

Trattamenti terziari di affinazione con ozono e carbone attivo

*Original*

Trattamenti terziari di affinazione con ozono e carbone attivo / Ferrero, Franco. - STAMPA. - (2000), pp. 74-90. (Convegno Riciclo delle acque nell'industria tessile Biella 18 Feb. 2000).

*Availability:*

This version is available at: 11583/1411803 since: 2020-05-15T19:57:10Z

*Publisher:*

Politecnico di Torino

*Published*

DOI:

*Terms of use:*

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

*Publisher copyright*

(Article begins on next page)

## Trattamenti terziari di affinazione con ozono e carbone attivo

Franco Ferrero

Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica  
Politecnico di Torino

### Trattamenti terziari delle acque reflue di tintoria

La concentrazione residua dei coloranti nelle acque reflue di tintoria dipende strettamente dalla classe, infatti è noto che le acque di tintoria dove si usano coloranti reattivi sono più inquinate dai coloranti medesimi rispetto ad acque di tintoria dove si usano coloranti diretti o acidi. La maggior parte dei reflui presenta ampie variazioni di pH e di colore nonostante si abbiano valori di COD e BOD contenuti. Oltre ai coloranti sono presenti tensioattivi e prodotti rilasciati dalle fibre: incollaggi, ensimaggi, biocidi, ecc.

I trattamenti biologici convenzionali spesso non sono abbastanza efficaci nella decolorazione di reflui tessili. Molti trattamenti terziari sono stati sperimentati a tal proposito [1]:

| Trattamento         | Decolorazione     | Velocità      | Costo di impianto | Altri effetti e conseguenze                                   |
|---------------------|-------------------|---------------|-------------------|---|
| Ossidazione chimica | Buona             | Media         | Elevato           | Formazione di sottoprodotti<br>Riduzione di COD               |
| Carbone attivo      | Ottima            | Lento         | Elevato           | Necessità rigenerazione                                       |
| Ultrafiltrazione    | Buona             | Elevata       | Elevato           | Pulizia e smaltimento   |
| Flocculazione       | Buona             | Media-elevata | Medio             | Smaltimento fanghi<br>Riduzione di COD                        |
| Biofiltrazione      | Buona in generale | Veloce        | Medio-elevato     | Buona affinità per coloranti reattivi, applicabile agli acidi |
| Riduzione           | Buona             | Media         | Medio             | Problemi di COD e solfati                                     |

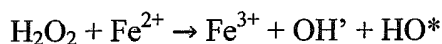
I processi di trattamento con ossidazione chimica comprendono: ossidazione con ipoclorito, acqua ossigenata, ozono, uso di radiazioni UV, gamma e fotocatalisi, incenerimento e processi ad umido. Nei processi ossidativi i coloranti subiscono in generale una scissione con formazione di molecole piccole incolori: anidride carbonica, acqua, azoto, aldeidi, acidi, solfati, ecc. in dipendenza della struttura molecolare e della severità del trattamento. I metalli presenti nei coloranti premetallizzati vengono rilasciati come ioni e non vengono eliminati. Inoltre i coloranti contenenti azoto, cloro o zolfo possono dare sottoprodotti più tossici delle molecole originarie.

L'ipoclorito di sodio, stabile a pH basico, viene talora usato per la decolorazione di coloranti diretti, acidi e reattivi, mentre non è efficace per i dispersi. Con tale reattivo si ottiene anche una consistente riduzione di COD, ma per contro si verifica un incremento indesiderato di AOX e si hanno problemi di corrosione.

L'acqua ossigenata invece non richiede particolari cautele nel trattamento ed è in grado di abbattere, oltre ai coloranti, anche gli incollaggi e gli ausiliari; la concentrazione dell'ossigeno disciolto viene aumentata e si ha riduzione di COD senza avere, a differenza dell'ipoclorito, tossicità nei confronti dei batteri attivi nel trattamento biologico. Tuttavia i tempi di trattamento richiesti sono piuttosto

lunghi, le apparecchiature ingombranti e costose, inoltre la decolorazione spesso risulta solo parziale.

Nonostante l'acqua ossigenata abbia un potenziale standard inferiore a quello dell'ozono, l'attività catalitica di ioni  $Fe^{2+}$  e di altri ioni metallici produce radicali  $HO^*$  che hanno potere ossidante superiore a quello dell'acqua ossigenata stessa e dell'ozono (vedi oltre). In particolare l'associazione di acqua ossigenata e sali ferrosi a pH acido è nota come reattivo di Fenton:



Esso è in grado di degradare completamente i coloranti, sebbene tale processo non sia necessario per la decolorazione, essendo sufficiente la rottura di doppi legami coniugati e di qualche anello aromatico. Poiché al trattamento deve seguire uno stadio di neutralizzazione con calce e precipitazione del ferro, anche i metalli pesanti vengono abbattuti e l'acqua risulta di qualità adatta al riutilizzo.

Il processo è soddisfacente dal punto di vista tecnico, economico e ambientale, ma presenta lo svantaggio di essere un trattamento ossidante e di flocculazione che aumenta notevolmente il volume dei fanghi da smaltire. Inoltre l'efficacia della decolorazione è legata alla specificità dei coloranti: mentre sono decolorati i diretti e i reattivi, i dispersi e i coloranti al tino richiedono dosaggi più elevati.

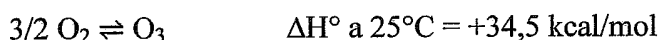
### Proprietà e produzione dell'ozono

L'ozono è uno stato allotropico dell'ossigeno di formula molecolare  $O_3$  ed è un gas di colore blu le cui caratteristiche principali sono:

|                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| peso molecolare           | 48 g/mol                    |
| densità a 0°C e 760 mmHg  | 2,143 kg/m <sup>3</sup>     |
| densità relativa all'aria | 1,66                        |
| punto di ebollizione      | -112°C (liquido blu scuro)  |
| punto di fusione          | -193°C (solido rosso scuro) |

L'ozono si forma naturalmente in atmosfera per effetto di scariche elettriche o per effetto fotochimico (raggi UV del sole in presenza di umidità). Nei generatori domestici e industriali viene prodotto di solito sfruttando l'*effetto corona*, che permette di ottenere, a parità di energia elettrica consumata, le più alte concentrazioni di ozono. Tale effetto si realizza sottoponendo un gas contenente ossigeno (aria od ossigeno puro) ad un campo elettrico di elevata intensità (10-20 kV) e frequenza. La scarica di corto circuito fra i due elettrodi metallici viene impedita interponendo un dielettrico di spessore e materiale adatto.

La reazione di formazione dell'ozono:



è una reazione di equilibrio ed è endotermica: la velocità della reazione inversa aumenta rapidamente oltre i 35°C. Il funzionamento di un generatore di ozono è quindi regolato da un parametro di estrema importanza: la temperatura del plasma (fluido in cui si genera l'ozono), infatti il basso rendimento energetico produce una grande quantità di calore che deve essere asportato per raffreddamento dall'esterno (con aria od acqua) per avere una produzione soddisfacente di ozono.

Nella scelta del gas di trasporto dell'ossigeno occorre considerare che:

- l'ossigeno puro è certamente più caro dell'aria, anche a causa della necessità di stoccaggio in stabilimento, ma presenta valori delle costanti cinetiche nettamente più favorevoli;
- l'aria, che rappresenta la soluzione più economica, porta, per effetto dell'elevata concentrazione di azoto, alla formazione di ossidi di azoto, inquinanti e disattivanti dei catalizzatori di decomposizione dell'ozono nei gas di coda.

L'ozono puro allo stato liquido esplose facilmente per urto. Anche le miscele ozono-ossigeno a concentrazione superiore al 20% possono esplodere per innesco causato da vari tipi di catalizzatori, da sostanze organiche, da scosse, da scintille o da variazioni improvvise di temperatura e pressione.

Allo stato gassoso l'ozono ha un tempo di semitrasformazione relativamente lungo (circa 12 ore in atmosfera), che però si abbrevia notevolmente in soluzione acquosa (10-30 min in acque di qualità standard, qualche ora in acqua bidistillata) [2]. Pertanto, a causa della sua instabilità, l'ozono non può essere commercializzato né allo stato gassoso né in soluzione, ma deve essere prodotto ed utilizzato in sito.

La tossicità dell'ozono è ben nota. L'esposizione a concentrazioni 0,1÷1 ppm provoca emicranie, irritazioni oculari e delle vie respiratorie. L'inalazione di gas di concentrazione 1÷100 ppm provoca asma, spossatezza e inappetenza; concentrazioni superiori a 100 ppm possono provocare emorragia ed edema polmonare. Le concentrazioni ritenute sopportabili, da non superare in ambienti chiusi, sono di 0,05 ppm in volume, pari a circa 0,1 mg/m<sup>3</sup>.

In conclusione, data la sua tossicità, l'uso dell'ozono in processi di trattamento richiede una unità di decomposizione dell'ozono ancora presente nei gas di coda.

### Reazioni dell'ozono

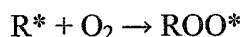
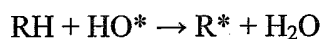
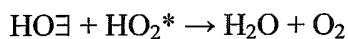
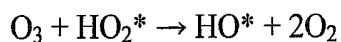
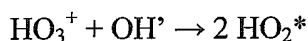
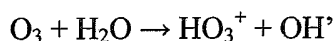
L'ozono è uno degli ossidanti più energici che si conoscano [3], infatti il suo potere ossidante viene subito dopo quello del fluoro e prima del cloro e di altri ben noti ossidanti, come si può dedurre dal confronto dei potenziali standard:

| Reazione elettrodica  | E° (Volt) |
|---|-----------|
| $F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^{\cdot}$                                | 3,03      |
| $O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$                         | 2,07      |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$                           | 1,77      |
| $MnO^{\cdot} + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$              | 1,67      |
| $HOCl_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HOCl + H_2O$                     | 1,56      |
| $HOCl + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_2 + H_2O$             | 1,49      |
| $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^{\cdot}$                              | 1,36      |
| $Cr_2O_7^{\cdot\cdot} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1,36      |
| $O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$                              | 1,23      |

L'ozono esplica la sua attività come ossidante mediante tre meccanismi principali:

- ossidazione diretta di sostanze organiche per addizione diretta su un substrato insaturo (ozonolisi);
- ossidazione diretta sul substrato per cessione di un atomo di ossigeno;
- ossidazione catalitica per effetto dell'ossigeno presente nel gas ozonizzato.

Le reazioni che avvengono in acqua in presenza di sostanze organiche sono le seguenti:



Valori elevati di pH e di temperatura accelerano la decomposizione dell'ozono nei radicali ossidrilici che sono dotati di reattività ancora più elevata dell'ozono stesso, come si desume dal potenziale standard della seguente reazione elettrodica:



Questa reazione spiega l'effetto catalitico dell'aggiunta di acqua ossigenata:



In conclusione, l'ozono a pH acidi reagisce primariamente come  $\text{O}_3$  in modo selettivo, ma piuttosto lento. A pH superiore ad 8 esso si decompone rapidamente nei radicali ossidrilici, che reagiscono velocemente, ma non selettivamente. Quindi l'alcalinità dell'acqua è un parametro chiave nei processi di ossidazione avanzata [4].

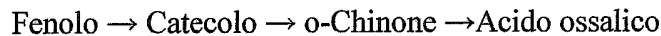
L'ossidazione di sostanze organiche porta alla formazione di acidi, specialmente bicarbossilici, di aldeidi e chetoni, con diminuzione del pH. L'ossidazione delle sostanze organiche produce una diminuzione di COD e spesso un aumento di BOD, giustificato dalla trasformazione di composti organici di una certa complessità molecolare, originariamente refrattari al trattamento biologico, in composti più facilmente biodegradabili.

La diminuzione di TOC avviene con tempi di trattamento lunghi e non sempre i composti organici vengono ossidati fino ad anidride carbonica ed acqua, in particolare nelle condizioni critiche di uno scarico industriale. Un altro fattore che deve essere considerato è la presenza degli ioni carbonato e bicarbonato che agiscono da "spazzatori" di radicali. Di conseguenza i processi di ossidazione avanzata sono incompatibili con pH decisamente alcalini (10÷14), tenendo presente che gli ioni carbonato sono 20÷30 volte più efficaci degli ioni bicarbonato come spazzatori dei radicali ossidrilici.

#### Degradazione ossidativa dei coloranti

L'azione dell'ozono nei confronti dei coloranti è altamente selettiva. L'azoto presente nei coloranti azoici è ossidato ad azoto elementare, inoltre è accertato che l'ozono non produce ammine aromatiche tossiche a partire da strutture azoiche. I gruppi amminici sono sensibili all'attacco dei radicali liberi, mentre i nitrogruppi sono ossidati a ioni nitrato. Di conseguenza la biodegradabilità dei composti di degradazione dei coloranti è strettamente connessa con la tipologia delle forme di azoto presente. Comunque non c'è finora alcuna prova che tra i prodotti di degradazione vi siano

sostanze tossiche. I fenoli formati per degradazione ossidativa di strutture aromatiche sono velocemente ossidati con rottura dell'anello:



I reflui tessili si diversificano alquanto per composizione e concentrazione di coloranti. Il trattamento con ozono è in grado di decolorare e ridurre la torbidità di acque a bassa concentrazione di coloranti, mentre ad alte concentrazioni la decolorazione non è accompagnata da riduzione né di torbidità né di COD. Infatti i prodotti polari originati dalla degradazione ossidativa formano aggregati a più alto peso molecolare, che possono anche dare precipitati. Inoltre i gruppi anionici, come i carbossili, danno sali poco solubili con gli ioni di metalli polivalenti normalmente presenti come calcio, magnesio, ferro, alluminio, manganese.

I coloranti solubili in acqua, come diretti, acidi, reattivi, e i disperdibili in acqua sono decolorati dall'ozono che è in grado di degradare i cromofori azoici, antrachinonici e ftalocianinici.

Altre sostanze presenti, come addensanti, sali e tensioattivi presentano interferenze di poca rilevanza sulla decolorazione, salvo il fatto che i tensioattivi provocano la formazione di schiume durante il trattamento e consumano ozono poiché vengono anch'essi degradati.

Un pretrattamento dei reflui con ozono prima del trattamento biologico convenzionale risulta efficace, ma un trattamento combinato non raggiunge livelli di abbattimento di COD sufficientemente elevati a causa dei solidi sospesi. E' stata quindi proposta la combinazione di ozonizzazione, flocculazione e trattamento a fanghi attivi, che risulta molto efficace nel caso di acque industriali. In effetti si è riscontrato che la decolorazione di reflui tessili con ozono abbinata alla flocculazione si completa in 10 min con una riduzione di COD del 70%.

In prove sperimentali di cinetica [5, 6]], effettuate sia su soluzioni acquose di coloranti specifici, sia su reflui di tintoria, si è osservato un transitorio iniziale in cui i valori di TOC risultano dapprima crescenti fino ad un massimo e poi decrescenti o costanti per almeno 15 min. Da misure colorimetriche effettuate in serie si è notato che in questo periodo la decolorazione è molto veloce e risulta praticamente terminata quando ha inizio la riduzione di TOC. Verosimilmente i prodotti della degradazione primaria risultano essere meno sensibili all'azione dell'ozono dei coloranti originari. Gli andamenti dei due tipi di degradazione sono confrontati in Fig. 1.

La rimozione del TOC da acque reflue di tintoria segue una cinetica di pseudo-primo ordine fino ad un valore limite di TOC residuo che dipende dal valore iniziale, a cui fa seguito un andamento asintotico indicante la non reattività di prodotti secondari (quali acidi carbossilici a basso peso molecolare, tranne il formico) formati nel corso dell'ossidazione. Alcuni dati cinetici sono diagrammati in Fig. 2, dove appare evidente la dipendenza della costante cinetica dal valore di TOC iniziale.

Altri fattori influenti sono:

- pH
- temperatura
- velocità di decomposizione dell'ozono.

Sperimentalmente si è dimostrato che i valori più elevati di abbattimento del TOC si ottengono a pH leggermente basico (circa 8) e che l'effetto della temperatura sulla cinetica di rimozione del TOC segue una legge tipo Arrhenius, come si osserva in Fig. 3.

Se si considera la resa finale in termini di g di ozono consumato per g di TOC rimosso si è notato che, pur essendo determinante la natura del refluo, i valori più interessanti (inferiori a 60 g O<sub>3</sub>/g TOC) si sono ottenuti ad una temperatura intermedia (40°C) tra l'ambiente e la massima (60°C) alla portata più elevata di ossigeno ozonizzato utilizzata nelle prove (54 L/ora).

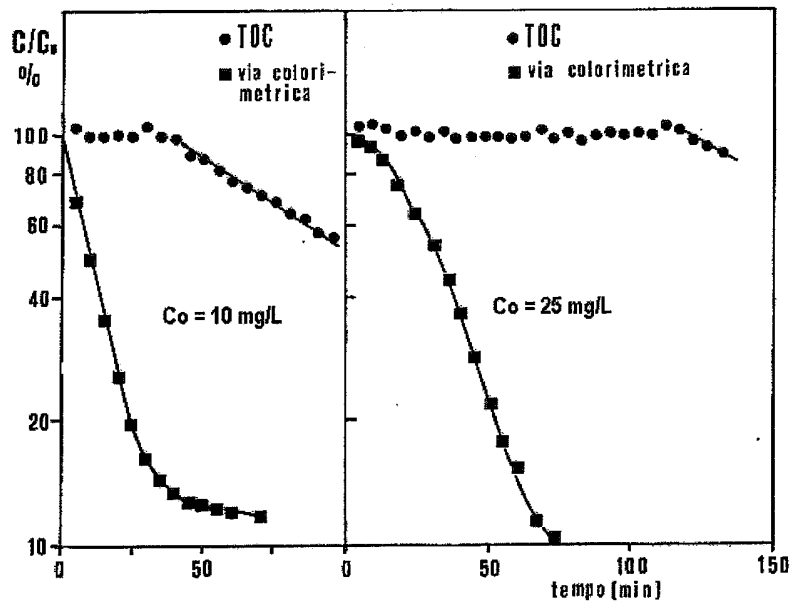


Fig. 1 – Confronto tra gli andamenti del TOC e della decolorazione a 662,5 nm per soluzioni di blu di metilene a parità di condizioni di trattamento con ozono (concentrazione: 5,3 mg/L di gas; portata ossigeno ozonizzato: 0,8 L/min; temperatura: 40°C; pH 8).

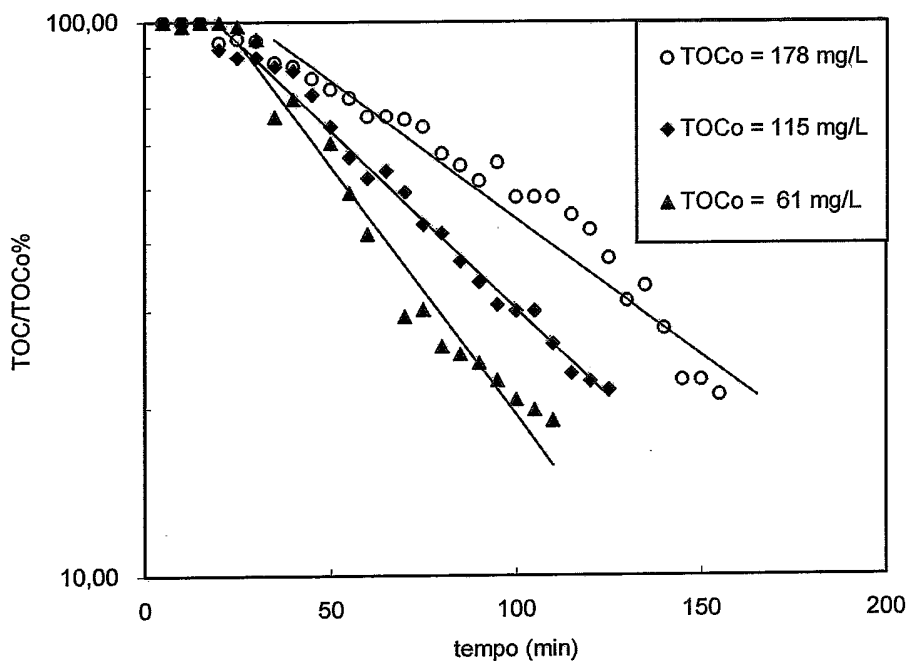


Fig. 2 – Frazione di TOC residuo in funzione del tempo di trattamento con ozono per reflui di tintoria a diverso valore di TOC iniziale. Concentrazione ozono: 62 mg/L di gas. Portata ossigeno ozonizzato: 54 L/ora. Temperatura: 60°C.

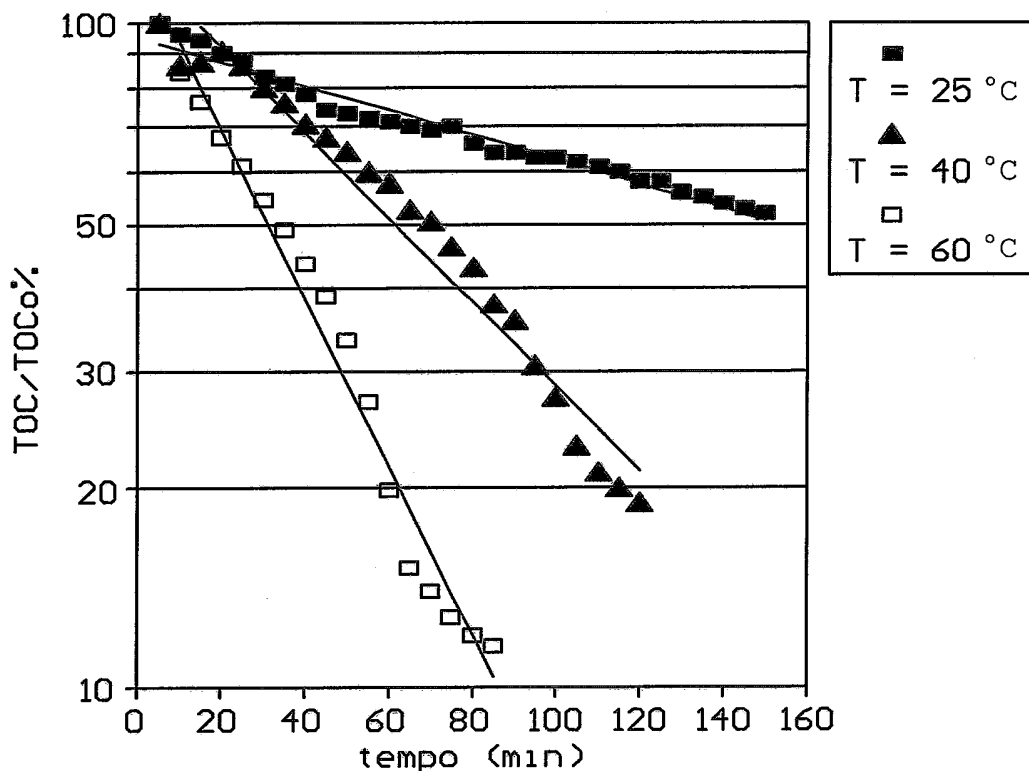


Fig. 3 – Influenza della temperatura sull’abbattimento del TOC per un refluo di tintoria con TOC iniziale di 53 mg/L. Concentrazione ozono: 62 mg/L di gas. Portata ossigeno ozonizzato: 54 L/ora. Temperatura: 60°C.

Appaiono pertanto determinanti gli aspetti legati alla solubilità dell’ozono in acqua e al trasferimento del medesimo dalla fase gassosa alla fase liquida.

Secondo uno studio dedicato all’ozonizzazione dei reflui di tintoria [7], un valore di efficienza superiore a 40 g O<sub>3</sub>/g TOC sarebbe economicamente sfavorevole e solo un processo multistadio potrebbe ridurre tale valore a circa 7 g O<sub>3</sub>/g TOC permettendo al trattamento di abbattimento del TOC mediante ozonizzazione di diventare competitivo con processi alternativi. Secondo un altro studio [8], relativo al trattamento di acque con basso carico di inquinanti organici (TOC circa 5 mg/L), un’efficienza accettabile di ozonizzazione si aggirerebbe sui 25 g O<sub>3</sub>/g TOC.

#### Solubilità e trasferimento di massa dell’ozono in acqua

L’ozono è circa 13 volte più solubile in acqua rispetto all’ossigeno; a temperatura ambiente la solubilità è di circa 800 ppm. Durante la fase di contatto la velocità di trasferimento di ozono dal gas al liquido è influenzata da vari parametri: viscosità dell’acqua, temperatura, concentrazione di sostanze che consumano ozono. Quanto più alta è la concentrazione di queste, tanto più veloce sarà il trasferimento dell’ozono nell’acqua e il suo consumo in fase liquida.

Per realizzare il contatto tra fase liquida e gas si possono adottare due tecniche:

- spruzzamento del liquido in forma di goccioline nella fase gas;
- dispersione del gas in forma di microbolle nel liquido per mezzo di diffusori porosi (più seguita).

E’ stato dimostrato [9] che la quantità N di ozono trasferita nell’unità di tempo è legata al diametro d delle bolle dalla relazione:

$$N \propto d^{-2,5}$$

Quanto maggiore è N tanto minore è la concentrazione di ozono che resta nei gas di coda; quindi, fissata una concentrazione minima di ozono nei gas di coda, esiste teoricamente un diametro medio delle bolle che permette di raggiungere questo risultato. Se da un lato, con la diminuzione di d, diminuisce la velocità relativa gas ozonizzato-acqua e quindi lo scambio, dall'altro aumentano sia la superficie che il tempo di contatto; il risultato è che N risulta molto favorito dalla diminuzione di d. D'altra parte occorre valutare l'energia per unità di volume di gas (E) necessaria per la formazione delle bolle che è data dalla relazione:

$$E = 6 (\sigma/d)$$

essendo  $\sigma$  la tensione superficiale del liquido, forza che si oppone allo sminuzzamento delle bolle. Per l'acqua si danno i seguenti valori:

| d (mm) | E (kWh/m <sup>3</sup> aria ozonizzata) |
|--------|--|
| 2,5    | 0,8                                    |
| 1      | 2                                      |
| 0,1    | 20                                     |

Quindi, sebbene teoricamente sarebbe conveniente ottenere diametri molto piccoli per avere una elevata efficienza di utilizzo dell'ozono, praticamente ciò non è conveniente per l'eccessivo consumo di energia.

La superficie massima sviluppata dalle bolle risulta essere verificata per un diametro medio delle bolle di circa 3÷4 mm, dimensione facilmente ottenibile con l'impiego dei diffusori porosi.

I reattori sono generalmente costituiti di due o più compartimenti di contatto (con tempi di contatto di almeno 30 min ognuno), da compartimenti intermedi per consentire l'inversione del flusso dell'acqua e da un compartimento finale di disaerazione dell'ozono disciolto. Diffusori porosi posti alla base di ciascun compartimento di contatto assicurano l'equiripartizione del gas ozonizzato e la sua suddivisione in microbolle. L'acqua da ozonizzare viene introdotta nelle camere dall'alto ed è convogliata verso il fondo. Si realizza così il contatto in controcorrente tra le due fasi che ottimizza il rendimento complessivo di dissoluzione.

Tutte le vasche sono coperte; l'ozono residuo in fase gas viene inviato alla decomposizione prima dello scarico in atmosfera o, in alternativa, si può realizzare il riciclo in testa all'impianto biologico. E' necessaria la misura e il controllo delle concentrazioni residue di ozono; questa misura valutata insieme con la portata di gas che giunge dal generatore dell'ozono e col volume del liquido trattato fornisce il dosaggio applicato di ozono. Uno schema è riportato in Fig. 4.

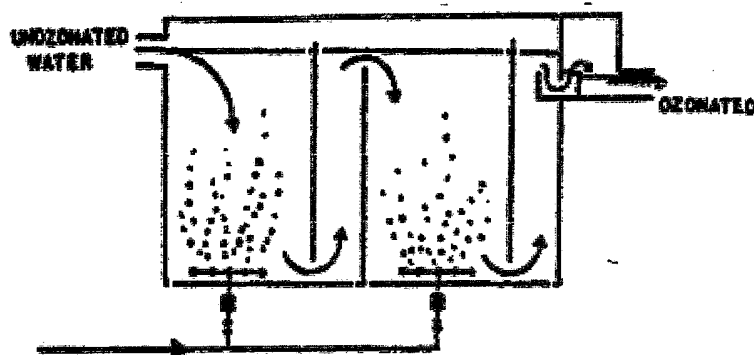


Fig. 4 – Schema di camere di contatto

Inoltre, per migliorare l'efficienza di utilizzo dell'ozono, conviene esaminare l'impiego di sistemi più sofisticati come eiettori ad alta potenza e processi sotto pressione. Un'alternativa finora poco utilizzata è rappresentata dai processi che, in analogia con la flottazione, sfruttano l'aumento di solubilità con la pressione e la formazione di bolle minutissime nella successiva espansione (vedi Fig.5). La reazione di ossidazione in soluzione è praticamente istantanea; per forti portate però la dimensione degli impianti e delle pompe risulterebbe proibitiva.

Una soluzione accettabile è anche il reattore a pozzo; per una portata di  $0,83 \text{ m}^3/\text{s}$  basterebbe un pozzo del diametro di un metro profondo 100 m per avere l'ossidazione completa. Con questo dispositivo tutto l'ozono viene utilizzato con una energia di pompaggio bassissima, in quanto l'energia dispersa è solo quella occorrente per la circolazione.

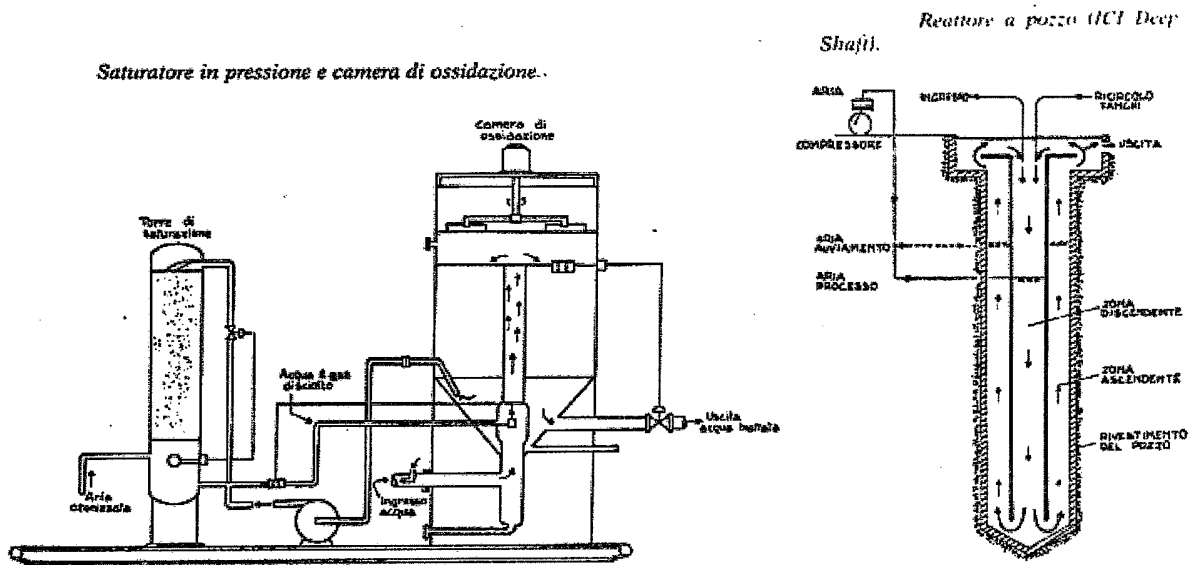


Fig. 5 - Schemi di reattori in pressione

### Schema di impianto

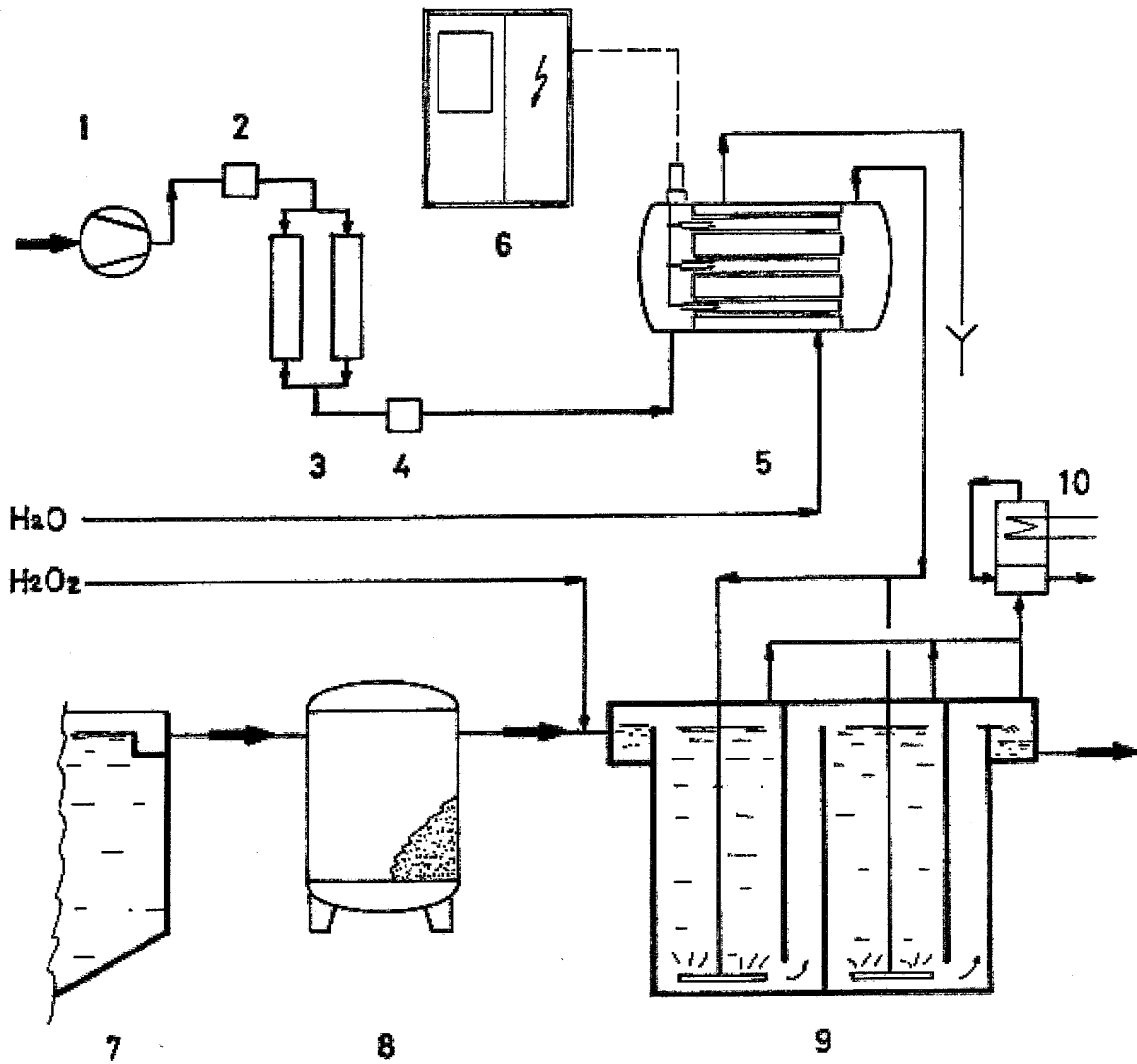
Uno schema di impianto tipico per un trattamento terziario con ozono è riportato in Fig. 6 [10]. Il dimensionamento di un impianto di questo tipo può essere effettuato considerando solo due concentrazioni di inquinanti in ingresso: COD e tensioattivi totali.

Con abbattimenti del colore dell'ordine del 95-96%, tempi di contatto di 80 min circa e dosaggi di 20-35 mg/L di ozono, si hanno abbattimenti del COD del 10-15%. Per sicurezza si può considerare che un dosaggio di 40 mg/L di ozono possa abbattere circa 30 g/L di COD e che tale abbattimento garantisca la degradazione praticamente completa dei coloranti originari.

Invece il dosaggio di ozono per l'abbattimento dei tensioattivi deve essere portato a circa 10 mg/mg di tensioattivi.

Pertanto si può ipotizzare che per trattare un refluo di tintoria che ha subito il trattamento biologico, con COD dell'ordine di 100 mg/L e 4 mg/L di tensioattivi siano necessari 80 mg/L di ozono. Il liquido in uscita dovrebbe avere un TOC di circa 70 mg/L e una concentrazione di tensioattivi di 1,5 mg/L. Per una portata di  $900 \text{ m}^3/\text{d}$  ( $37,5 \text{ m}^3/\text{h}$ ) un dosaggio di ozono di 80 mg/L comporta 3 kg/h di ozono. Il consumo di energia per alimentare l'ozonizzatore con aria è stimato di 12÷15 kWh/kg  $\text{O}_3$  con rendimenti 2÷4%.

## FLOW SHEET IMPIANTO DI OZONAZIONE



### LEGENDA

- 1. COMPRESSORE
- 2. FILTRO
- 3. SEPARATORE
- 4. FILTRO
- 5. GENERATORE

- 6. ALIMENT. ENERGIA
- 7. SEDIMENTATORE
- 8. FILTRO A SABBIA
- 9. VASCA CONTATTO
- 10. DISTRUTTORE OZONO

Fig. 6 - Schema di impianto di ozonizzazione

### Trattamento terziario mediante adsorbimento su carbone attivo

Nei trattamenti terziari delle acque, laddove si richiede una qualità in uscita molto spinta, è comune l'utilizzo dei carboni attivi [11]. Il refluo da depurare viene fatto passare attraverso un letto di carbone granulare o addizionato a carbone in polvere (PAC) e successivamente filtrato; quest'ultimo metodo presenta però degli inconvenienti e non viene quasi mai usato.

I carboni attivi granulari (GAC) espletano un'azione adsorbente, che realizza legami adsorbente-adsorbato paragonabili (come energie in gioco) a quelli di veri e propri legami chimici. La possibilità (e la resa) di rigenerare il carbone è legata alla reversibilità di tali legami. L'adsorbimento è un fenomeno di equilibrio e come tale è influenzato dal tempo di contatto. Questo comporta nella colonna la formazione di una zona nella quale il carbone attivo è in contatto con concentrazioni di inquinante nella fase liquida decrescenti. Tale zona (Mass Transfer Zone, MTZ) presenta un carbone attivo impiegato solo in modo parziale, si tratta inoltre di una porzione di colonna che si sposta durante la vita del letto dalla testa fino al fondo della massa adsorbente. L'equilibrio è influenzato dalla temperatura (descritto ad esempio dalle isoterme di Freundlich):

$$\frac{C_{in} - C_{out}}{M} = KC_{out}^{\beta}$$

dove:

$C_{in}$  = Concentrazione in ingresso, mg/L

$C_{out}$  = Massima concentrazione ammissibile in uscita, mg/L

$M$  = dosaggio di carbone attivo, g/L

$K, \beta$  = costanti da ricavare sperimentalmente in funzione di adsorbato, adsorbente e temperatura.

All'interno della colonna avvengono altri fenomeni; nel caso in cui la sezione di adsorbimento è posta a valle di un trattamento biologico può nascere al suo interno una forte attività biologica; questa in certe condizioni risulta un vantaggio contribuendo a rigenerare parzialmente i siti attivi del carbone, ma se essa arriva a ricoprire di biomassa i granuli di carbone attivo, questo rimane isolato dal liquido e non espleta più la sua funzione adsorbente.

Per tale motivo a monte serve, oltre ad un impianto di filtrazione, anche una sterilizzazione per limitare la flora batterica. Adeguato a tale scopo può essere un impianto di ozonizzazione.

I tensioattivi possono essere considerati le specie chimiche più affini al carbone attivo tra quelle presenti nello scarico da trattare. Questo comporta che essi vengano difficilmente desorbiti per scambio una volta trattenuti, ma che siano essi stessi a spostare eventuali altre molecole adsorbite.

Per il calcolo della durata dei carboni si utilizza la correlazione di Bohart-Adams [12]:

$$t = \frac{N_0}{C_{in} V_s} \left[ z - \frac{V_s}{N_0 K} \ln \left( \frac{C_{in}}{C_{out}} - 1 \right) \right]$$

dove:

$t$  = Tempo di lavoro, h

$N_0$  = Capacità di assorbimento del carbone, kg/m<sup>3</sup>

$K$  = Costante di assorbimento, m<sup>3</sup>/h/kg

$V_s$  = Velocità superficiale, m/h

$C_{in}$  = Concentrazione in ingresso, kg/m<sup>3</sup>

$C_{out}$  = Massima concentrazione ammissibile in uscita, kg/m<sup>3</sup>

$z$  = Altezza del letto di carbone attivo, m

E' possibile paragonare le rese dei carboni attivi tramite il seguente bilancio di materia:

$$\eta = \frac{Q(C_{in} - C_{out})}{N_0 V}$$

dove:

$Q$  = Portata, m<sup>3</sup>/h

$C_{in}$  = Concentrazione in ingresso, kg/m<sup>3</sup>

$C_{out}$  = Massima concentrazione ammissibile in uscita, kg/m<sup>3</sup>

$t$  = Tempo di lavoro, h

$N_0$  = Capacità di assorbimento del carbone, kg/m<sup>3</sup>

$V$  = Volume letto carbone attivo, m<sup>3</sup>

I costi di trattamento comportano due termini additivi: il costo gestione carbone ( $C_{gc}$ ) e il costo di pompaggio ( $C_{up}$ ). Il costo gestione carbone al m<sup>3</sup> viene calcolato con le seguenti relazioni:

$$V \cdot N_0 = \frac{Q \cdot (C_{in} - C_{out})}{1000} t \quad t = \frac{V \cdot N_0 \cdot 1000}{Q \cdot (C_{in} - C_{out})}$$

$$\text{Costo gestione carbone} = C_{gc} = \frac{V \cdot \rho \cdot C_c}{Q \cdot t} = \frac{V \cdot \rho \cdot C_c}{Q} \cdot \frac{Q \cdot (C_{in} - C_{out})}{V \cdot N_0 \cdot 1000} = \frac{\rho \cdot C_c \cdot (C_{in} - C_{out})}{N_0 \cdot 1000}$$

dove:

$V$  = Volume letto carbone attivo, m<sup>3</sup>

$N_0$  = Capacità di assorbimento del carbone, kg/m<sup>3</sup>

$C_{in}$  = Concentrazione in ingresso, kg/m<sup>3</sup>

$C_{out}$  = Massima concentrazione ammissibile in uscita, kg/m<sup>3</sup>

$\rho$  = densità in mucchio del carbone attivo, kg/m<sup>3</sup>

$Q$  = Portata, m<sup>3</sup>/h

$t$  = Tempo di lavoro, h

$C_c$  = Costo carbone, Lit/kg

Il costo di pompaggio al m<sup>3</sup> è dato dal consumo unitario di energia per il costo di un kWh, essendo il consumo unitario  $W$  dato da:

$$W = \frac{\rho_L \Delta P}{3600 \cdot \eta_p \cdot \eta_{El} \cdot 102}$$

dove:

$W$  = consumo unitario, kWh/m<sup>3</sup>

$\rho_L$  = densità liquido, kg/m<sup>3</sup>

$\Delta P$  = perdite di carico totali, m

$\eta_{El}$  = resa motore elettrico = 0,9

102 = fattore di conversione, kg m/kW/s

## Schemi di impianto

Nella Fig. 7 si riporta uno schema di impianto con 3 colonne in serie. Con questo schema risulta una diminuzione dei costi all'aumentare del diametro dell'apparecchiatura, ma tale guadagno diventa di scarsa rilevanza oltre i 3 m. Questo vantaggio può essere spiegato considerando i tempi di contatto: all'aumentare del diametro diminuisce la velocità superficiale e si riducono le perdite di carico. Si favorisce quindi il raggiungimento dell'equilibrio tra inquinante adsorbito e in soluzione: in definitiva si ha una considerevole diminuzione della MTZ con aumento delle rese.

Anche un aumento dell'altezza, pur in maniera più modesta, porta alla riduzione dei costi; infatti aumentando l'altezza della colonna le condizioni fluidodinamiche non mutano e quindi nemmeno lo spessore della MTZ che risulta però, in rapporto allo strato di carbone saturo, meno influente nel calcolo della resa. Si nota inoltre che le perdite di carico influenzano poco i costi di gestione, toccando solo in maniera superficiale i guadagni che si ottengono aumentando l'altezza della colonna.

Nel caso di una configurazione in serie, in assenza di problemi di spazio, si potrebbe optare per 3 colonne aventi diametro 3 m e altezza effettiva del letto di carbone attivo pari a 3 m; considerando che il letto per motivi di lavaggio e di distribuzione del flusso può essere ragionevolmente ipotizzato pari al 50% dell'altezza totale dell'apparecchiatura, ne deriva che l'altezza totale è pari a 6 m. Questa configurazione permetterebbe di ottenere un costo unitario di circa  $137 \text{ L/m}^3$  (costo carbone e spese pompaggio) e una rigenerazione, calcolata, delle 3 colonne ogni 12850 ore (con funzionamento di 24 ore al giorno per 230 giorni all'anno si hanno circa 2,3 anni di funzionamento). La resa di saturazione calcolata è dell'80%.

La configurazione a giostra, rappresentata in Fig.8, permette di svincolare il sistema dalla sua geometria, rendendo la resa, teoricamente del 100%, indipendente dall'altezza e dal diametro del letto adsorbente. I costi con tale sistema risultano legati alle sole perdite di carico che, come si è già accennato, non influiscono in maniera apprezzabile sui costi totali. Le dimensioni dell'apparecchiatura però influiscono sulla frequenza delle operazioni di rigenerazione, quindi non si può scendere a dimensioni troppo piccole senza pagare la scomodità di frequenti sostituzioni del letto di carbone attivo.

Per l'opzione a giostra si può optare per due colonne di m 2 di diametro per m 2 di altezza del letto (altezza singola apparecchiatura 4m) con un costo calcolato di  $122 \text{ Li/m}^3$  e una durata della singola colonna pari a circa 100 giorni. Quindi si ha un minor costo, rispetto al caso precedente, di  $15 \text{ Lit/m}^3$ , col beneficio della diminuzione dell'ingombro della sezione di adsorbimento.

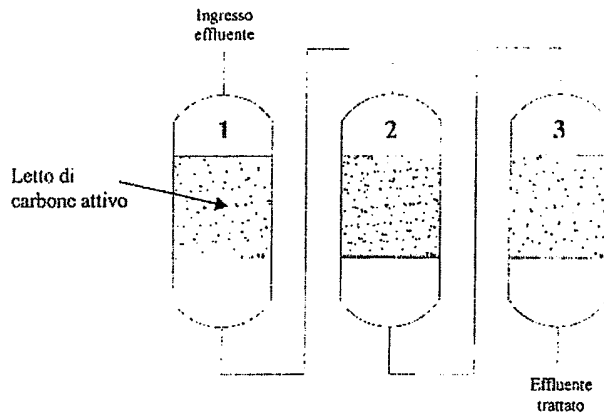
L'impianto dovrà però essere corredato di silos per lo stoccaggio del carbone fresco ed esaurito.

Tali costi di esercizio dovranno essere sommati ai costi di manodopera, stimati in  $45 \text{ L/m}^3$ , ai costi di analisi,  $33 \text{ Lit/m}^3$ , ai costi di manutenzione,  $55 \text{ Lit/m}^3$ , per cui i costi di esercizio possono essere stimati in  $270 \text{ Lit/m}^3$  per la configurazione a 3 colonne in serie e in  $255 \text{ L/m}^3$  per la configurazione a giostra.

## Bibliografia

- [1] A. Uygur, JSDC, **113**, 211, 1997.
- [2] R.G. Rice, L.J. Bollyky, W.J. Lacy, "Analytical Aspects of Ozone Treatment of Water and Wastewater", Lewis, Chelsea, Mi, 1986.
- [3] G. C. Riva, ICP (10), 52, 1987.
- [4] B. Fiala, B. Scholl, K. Villiger, Melliand Textilberichte, **61**, 743, 1980.
- [5] F.Ferrero, M. Iennaco, G. Rovero, Inquinamento **34** (4), 66, 1992.
- [6] F.Ferrero, A. Nano, Tecnologie Tessili **8** (3), 67, 1995.
- [7] F. Rakoczi, Ozone Science and Eng. **13**, 11, 1991.
- [8] F. DeWalle, W. Light , E. Chian , Environ. Sci. Technol. **16**, 741, 1982.
- [9] M. Onofrio, M.P. Prati Gaglia, ICP, (5), 47, 1984.
- [10] S. Gorini, Ozono Elettronica Internazionale, rapporto interno.
- [11] A. Giglio, Chimica e Industria, **54**, 59, 1972.
- [12] J. Dale, J. Malcolm, I. M. Klotz; Ind. Eng. Chem., **38**, 1289, 1946.

### Configurazione in serie



|  |  |
|--|--|
| $Q = 30 \text{ m}^3/\text{h}$                                    | $\text{densità liquido } (\rho_L) = 1000 \text{ kg/m}^3$           |
| $C_{in} = 10 \text{ mg/l}$                                       | $\text{viscosità liquido } (\mu_L) = 0,01 \text{ g/cm}^2/\text{s}$ |
| $C_{out} = 1 \text{ mg/l}$                                       | $\text{Costo carbone} = 2350 \text{ Lit/kg}$                       |
| $\text{capacità di assorbimento} = 68 \text{ kg/m}^3$            | $= 1,21 \text{ €/m}^3$   |
| $\text{costante di assorbimento} = 0,14 \text{ m}^3/\text{h/kg}$ | $\text{Sfericità } (\Phi) = 0,7 \text{ /}$                         |
| $\text{Porosità } (\epsilon) = 0,4 \text{ adim}$                 | $\text{resa pompe } (\eta_p) = 0,65 \text{ /}$                     |
| $\text{Densità } (\rho) = 350 \text{ kg/m}^3$                    | $\text{Costo elettricità} = 85 \text{ Lit/kwh}$                    |
| $\text{diametro particelle } (d_p) = 0,8 \text{ mm}$             | $= 0,04 \text{ €/m}^3$   |

Fig. 7 - Schema di impianto di adsorbimento a carboni attivi con 3 colonne in serie.

### Configurazione a giostra

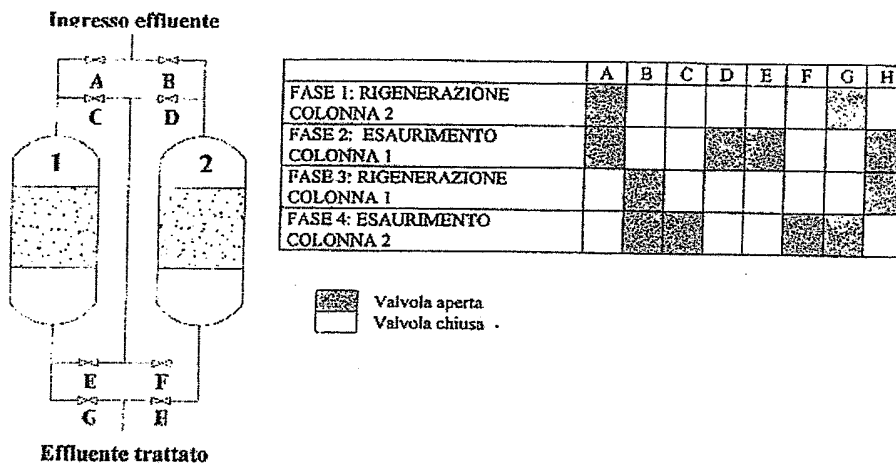


Fig. 8 - Schema di impianto a 2 colonne con configurazione a giostra