



Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile
Graduate School in Civil Engineering

Sede: Facoltà di Ingegneria - Università di Pavia - via Ferrata 1 – 27100 Pavia – Italy

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile V Nuova serie (XIX Ciclo)

**Pre-trattamento di rifiuti liquidi mediante
ossidazione ad umido**

Tesi di Dottorato
Ing. Sabrina Zanaboni

Relatore:
Prof. Ing. Giorgio Bertanza

Controrelatore:
Prof. Ing. Ugo Moisello

INDICE

INTRODUZIONE	1
--------------------	---

PARTE PRIMA STATO DELL'ARTE

1 – L'OSSIDAZIONE CHIMICA.....	7
---------------------------------------	----------

1.1 – L'ossidazione chimica come integrazione del processo biologico	7
1.2 – Ossidanti comunemente usati per il trattamento delle acque	10
1.2.1 – Ossigeno	12
1.2.2 – Ozono.....	14
1.2.3 – Perossido di idrogeno	15
1.2.4 – Permanganato di potassio	16
1.2.5 – Cloro e ipocloriti.....	16
1.2.6 – Biossido di cloro	17
1.3 – I processi avanzati di ossidazione chimica	18
1.3.1 – I raggi UV	21
1.3.2 – Processo ad ozono attivato con perossido di idrogeno	22
1.3.3 – Processo ad ozono attivato con UV	23
1.3.4 – Processo ad ozono attivato con UV e perossido di idrogeno	24
1.3.5 – Processo con perossido di idrogeno attivato con UV	24
1.3.6 – Processo Fenton	25
1.3.7 – Processo Fotofenton.....	29

2 – IL PROCESSO DI OSSIDAZIONE AD UMIDO	33
--	-----------

2.1 – Aspetti generali	33
2.2 – Meccanismi e cinetiche di reazione	35
2.3 – Effetto dei parametri di processo sui meccanismi di reazione	42
2.3.1 – Effetto della temperatura	43

2.3.2 – Effetto della pressione.....	44
2.3.3 – Effetto del tempo di reazione	46
2.3.4 – Effetto del pH.....	47
2.4 – Campi di applicazione.....	47
2.5 – Rassegna delle soluzioni brevettate più diffuse.....	50
2.5.1 – Processo Zimpro	50
2.5.2 – Processo Vetox.....	52
2.5.3 – Processo Vertech.....	54
2.5.4 – Processo Kenox.....	56
2.5.5 – Processo Oxyjet.....	57
 3 – L'OSSIDAZIONE AD UMIDO CATALITICA	59
3.1 – Tipologie di catalizzatori.....	59
3.1.1 – I catalizzatori eterogenei	62
3.1.2 – I catalizzatori omogenei	68
3.2 – Meccanismi e cinetiche di reazione.....	69
3.3 – Rassegna delle soluzioni brevettate più diffuse.....	77
3.3.1 – Sistemi catalici omogenei	77
3.3.1.1 – Processo WPO (<i>Wet Peroxide Oxidation</i>).....	78
3.3.1.2 – Processo Loprox	78
3.3.1.3 – Processo IT Enviroscience.....	80
3.3.1.4 – Processo Giba-Geigy	81
3.3.2 – Sistemi catalitici eterogenei	81
3.3.2.1 – Processo Nippon Shokubai Kagaku (NS-LC)	82
3.3.2.2 – Processo Osaka Gas.....	83
3.3.2.3 – Processo Athos	85

PARTE SECONDA MATERIALI E METODI

4 – METODOLOGIE DI ESECUZIONE DELLE PROVE DI OSSIDAZIONE	91
4.1 – Obiettivi della sperimentazione	91
4.2 – Descrizione dell'impianto pilota	93
4.3 – Modalità di esecuzione delle prove di ossidazione	97
4.4 – Metodiche per l'esecuzione delle analisi chimico e chimico-fisiche	98
4.4.1 – Misura del pH	99
4.4.2 – Misura del COD	99
4.4.3 – Misura del BOD (a 5 e 20 giorni)	105
4.4.4 – Misura del TOC	108
4.4.5 – Misura dei tensioattivi (MBAS e TAS)	109
4.4.6 – Misura del TKN	118
4.4.7 – Misura dell'ammoniaca	121
4.4.8 – Misura dei nitrati	123
4.4.9 – Misura dei nitriti	124
4.4.10 – Misura della conducibilità specifica	126
4.4.11 – Misura del potenziale di ossidoriduzione	127
4.4.12 – Misura del colore	128

PARTE TERZA RISULTATI SPERIMENTALI

5 – PRE-TRATTAMENTO DI RIFIUTI LIQUIDI MEDIANTE OSSIDAZIONE AD UMIDO: INFLUENZA DEI PARAMETRI DI PROCESSO	131
5.1 – Introduzione	131
5.2 – Caratteristiche del rifiuto	133

5.3 – Valutazione dell'effetto dei parametri operativi sull'efficienza del processo	134
5.3.1 – Effetto della pressione.....	136
5.3.2 – Effetto della temperatura.....	140
5.3.3 – Effetto del tempo di reazione	144
5.3.4 – Effetto del pH.....	147
5.4 – Approfondimenti analitici.....	149
5.4.1 – Rimozione del colore	150
5.4.2 – Rimozione dell'azoto.....	151
5.4.3 – Incremento della biodegradabilità.....	153
5.5 – Considerazioni riassuntive.....	154
 6 – RIMOZIONE DELL'AMMONIACA MEDIANTE OSSIDAZIONE AD UMIDO	 157
6.1 – Introduzione.....	157
6.2 – Caratteristiche del liquame e delle soluzioni utilizzate	159
6.3 – Effetto delle variabili di processo sul meccanismo di rimozione dell'ammoniaca	160
6.3.1 – Effetto del pH e della temperatura	161
6.3.2 – Effetto della pressione.....	163
6.3.3 – Effetto del tempo di contatto.....	165
6.4 – Effetto del dosaggio di NO_3^-	167
6.5 – Effetto dell'aggiunta di un catalizzatore.....	168
6.6 – Effetto della presenza di sostanza organica.....	171
6.7 – Considerazioni riassuntive.....	173
 7 – OSSIDAZIONE AD UMIDO CATALITICA DI RIFIUTI LIQUIDI.....	 175
7.1 – Introduzione	175
7.2 – Caratteristiche del rifiuto.....	176
7.3 – Effetto del dosaggio di catalizzatori sull'efficienza del	

processo.....	177
7.3.1 – Rimozione della sostanza organica.....	179
7.3.1.1 – Effetto del dosaggio di ferro.....	179
7.3.1.2 – Effetto del dosaggio di rame	180
7.3.1.3 – Effetto del dosaggio di manganese.....	181
7.3.1.4 – Confornto fra i diversi catalizzatori (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+})	182
7.3.2 – Rimozione dell’azoto.....	187
7.3.2.1 – Effetto del dosaggio di ferro.....	188
7.3.2.2 – Effetto del dosaggio di rame	190
7.3.2.3 – Effetto del dosaggio di manganese.....	192
7.3.2.4 – Confornto fra i diversi catalizzatori (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+})	193
7.3.3 – Effetto del dosaggio dei catalizzatori sulla biodegradabilità del liquame	196
7.4 – Effetto del dosaggio di KMnO_4	199
7.4.1 – Rimozione della sostanza organica.....	200
7.4.2 – Rimozione dell’azoto.....	202
7.5 – Considerazioni riassuntive	203

8 – CINETICHE DI RIMOZIONE DELLA SOSTANZA ORGANICA E DELL’AZOTO ORGANICO205

8.1 – Introduzione	205
8.2 – Caratteristiche del rifiuto	208
8.3 – Calcolo delle costanti cinetiche per la rimozione della sostanza organica.....	208
8.3.1 – Ossidazione ad umido non catalitica	210
8.3.2 – Ossidazione ad umido catalizzata con Fe^{2+}	214
8.3.3 – Ossidazione ad umido catalizzata con Cu^{2+}	216
8.3.4 – Ossidazione ad umido catalizzata con Mn^{2+}	218
8.3.5 – Confronto delle costanti cinetiche	220

8.4 – Calcolo delle costanti cinetiche per la rimozione dell’azoto organico	225
8.4.1 – Ossidazione ad umido non catalitica.....	228
8.4.2 – Ossidazione ad umido catalizzato con Fe^{2+}	231
8.4.3 – Ossidazione ad umido catalizzato con Cu^{2+}	232
8.4.4 – Ossidazione ad umido catalizzato con Mn^{2+}	234
8.4.5 – Confronto delle costanti cinetiche.....	235
8.5 – Considerazioni conclusive	236
CONCLUSIONI	239
BIBLIOGRAFIA	245

Introduzione

La presente tesi di dottorato ha riguardato lo studio del processo di ossidazione ad umido.

L'applicazione del processo di ossidazione ad umido (*wet oxidation*) nell'ambito dell'Ingegneria Sanitaria è iniziata in Svezia nel 1911, ma ha trovato un certo sviluppo su scala industriale solo a partire dal 1960 negli Stati Uniti. Adottato inizialmente per il trattamento degli scarichi dell'industria cartaria, il processo è stato successivamente applicato quale tecnica di condizionamento dei fanghi.

Di epoca ancora più recente è l'utilizzo di questa tecnologia nella depurazione degli scarichi industriali ad elevato contenuto di sostanza organica (COD).

La letteratura specialistica conviene, in definitiva, che la *wet oxidation* è un trattamento con validità tecnico-economica per substrati a concentrazione di COD compresa tra 20 e 200 g/L (Foussard *et al.*, 1989; Zerva *et al.*, 2002).

Naturalmente diversi fattori (quali ad esempio la non biodegradabilità dello scarico che rende inapplicabile il trattamento biologico o particolari problemi tecnologici) possono spostare questi limiti estendendo o restringendo il campo applicativo di tale processo.

Inoltre tale processo può essere applicato per il trattamento dei fanghi di depurazione e per la rigenerazione del carbone attivo esausto (Genç *et al.*, 2002).

Tuttavia, una delle applicazioni più interessanti dell'ossidazione ad umido riguarda senz'altro l'impiego come pre-trattamento di reflui poco o per nulla biodegradabili; scopo della *wet oxidation* diventa allora quello di migliorare la biodegradabilità del refluo in modo da poterne consentire un successivo trattamento biologico.

La grande potenzialità dell'ossidazione ad umido, che deriva dalla sua grande flessibilità operativa, la rende applicabile alle più svariate tipologie di

reflui in svariati contesti applicativi, ma probabilmente non è a tutt'oggi pienamente sfruttata. Sicuramente tra le cause che rallentano la diffusione ad ampia scala di questo sistema vanno annoverati l'elevato valore dell'investimento iniziale e la complessità impiantistica.

Importanti aspetti che rimangono ancora da chiarire e il cui approfondimento potrebbe portare ad una più ampia diffusione delle applicazioni dell'ossidazione a umido a livello industriale, riguardano:

- una maggiore conoscenza dei meccanismi e delle cinetiche di reazione, soprattutto quando vengano sottoposti a trattamento liquami reali (Debellefontaine e Foussard, 2000; Tang *et al.*, 2003);
- l'individuazione di catalizzatori a basso costo e la definizione delle condizioni di trattamento ottimali per il loro massimo sfruttamento;
- lo sfruttamento dell'ossidazione ad umido per la rimozione/trasformazione dell'azoto ammoniacale (possibilità finora verificata solo con l'impiego di catalizzatori: Huang *et al.*, 2001; Barbieri *et al.*, 2002; Deiber *et al.*, 1997; Inazu *et al.*, 2004; Ukropec *et al.*, 1999);
- i criteri di ottimizzazione del processo (condizioni operative), con l'obiettivo di ridurre i costi, per esempio sfruttando le sinergie derivanti dalla miscelazione di rifiuti diversi e valutando le possibilità di recupero energetico dalle reazioni ossidative esotermiche;
- la capacità di trasformazione di microinquinanti pericolosi in sostanze innocue.

La ricerca effettuata intende indagare alcuni di questi aspetti proprio nell'ottica di individuare campi o condizioni di applicazione non convenzionali potenzialmente adatti per l'impiego di questa tecnologia.

Le principali finalità della ricerca sono:

1. sottoporre ad ossidazione a umido liquami giudicati critici dal punto di vista della trattabilità biologica (in particolare caratterizzati da elevato contenuto di sostanza organica e tensioattivi), valutando l'effetto di diversi parametri (temperatura, pressione, tempo di reazione ecc.) sull'efficienza del processo.

In questa fase della ricerca si è cercato di chiarire, attraverso una serie di prove, l'effetto dei parametri operativi, al fine di individuare le "condizioni ottimali di trattamento" che permettevano di associare, alla rimozione dei tensioattivi, un buon rendimento di abbattimento della sostanza organica e un significativo incremento della biodegradabilità dell'effluente in vista di un successivo trattamento a fanghi attivi.

2. Verificare la possibilità di ossidare chimicamente l'ammoniaca e valutare l'effetto dei parametri di processo (temperatura, pH, pressione e tempo di contatto) sul meccanismo di ossidazione.

Nell'ambito di entrambe le linee di attività sopra evidenziate, si è cercato di valutare l'effetto di alcuni catalizzatori a basso costo (attivi in fase omogenea) sull'efficienza del processo ed è stata inoltre effettuata un'analisi delle cinetiche di degradazione dei composti "target", attraverso un'ipotesi di modello concettuale dei principali meccanismi di reazione e una stima del valore delle costanti cinetiche.

Il presente elaborato è stato suddiviso in tre parti:

- I. prima parte (capp. 1, 2, 3): dopo una breve introduzione riguardante la definizione del ruolo dei processi di ossidazione nel trattamento dei reflui industriali e una panoramica dei diversi processi di ossidazione sia di tipo convenzionale sia di tipo avanzato, viene delineato lo stato dell'arte sul processo di ossidazione ad umido in vari contesti applicativi. Vengono evidenziati sia gli aspetti ancora oggetto della ricerca scientifica sia gli ambiti di utilizzo industriale oggi in atto.
- II. Seconda parte (cap. 4): viene riportata una descrizione dell'impianto pilota utilizzato durante la sperimentazione e si definiscono le modalità di esecuzione delle prove di ossidazione e delle analisi.
- III. Terza parte (capp. 5, 6, 7, 8): vengono riportati e discussi i risultati ottenuti durante la sperimentazione.

Conclusioni

La presente tesi di dottorato ha riguardato lo studio del processo di ossidazione ad umido. Lo studio è stato condotto con la finalità di individuare campi o condizioni di applicazione non convenzionali potenzialmente adatti per l'impiego di questa tecnologia.

Il programma di ricerca svolto aveva come principali obiettivi:

1. la valutazione dell'effetto dei parametri di processo (temperatura, pressione, tempo di reazione ecc.) sull'efficienza di trattamento di liquami di origine industriale, caratterizzati in particolare da un elevato contenuto di sostanza organica e tensioattivi;
2. la verifica della possibilità di ossidare chimicamente l'ammoniaca e la valutazione dell'effetto dei parametri di processo (temperatura, pH, pressione e tempo di contatto) sui meccanismi di ossidazione;
3. la valutazione (nell'ambito di entrambe le linee di attività sopra evidenziate) dell'effetto di alcuni catalizzatori a basso costo (attivi in fase omogenea) sull'efficienza.
4. l'analisi delle cinetiche di degradazione dei composti *target*, attraverso la formulazione di un'ipotesi di modello concettuale dei principali meccanismi di reazione e una stima del valore delle costanti cinetiche.

Sono state condotte, allo scopo, circa un centinaio di prove di ossidazione ad umido con l'ausilio di un'autoclave pilota del volume 1,75 L in hastelloy,

presente nel laboratorio chimico di una azienda situata in provincia di Bergamo, nella quale opera anche un impianto a scala reale.

Nella **prima parte** della sperimentazione è stato sottoposto ad ossidazione un liquame reale giudicato critico dal punto di vista della trattabilità e caratterizzato da un elevato contenuto di sostanza organica (COD~50.000 mg/L) e di tensioattivi, con l'obiettivo di valutare l'effetto dei parametri di processo.

Dall'analisi dei risultati ottenuti nei diversi test è emerso che il parametro che influenza maggiormente l'efficienza del trattamento è la temperatura di reazione. La pressione parziale dell'ossigeno non influenza in modo significativo la resa del processo, se la quantità di ossigeno fornita è tale da garantire un residuo di ossigeno disciolto che non sia cineticamente limitante. Non è necessario adottare tempi di contatto molto elevati (> 30 min) perché, prolungando l'ossidazione, il beneficio che si ottiene in termini di rimozione del COD tende progressivamente a diminuire.

Sulla base delle considerazioni sopra riportate, sono state individuate le condizioni di esercizio ottimali che permettono di associare a buoni rendimenti di rimozione di COD e tensioattivi buoni incrementi della biodegradabilità (obiettivo fondamentale in vista di un successivo trattamento biologico).

Volendo estendere i risultati di tale sperimentazione ad impianti a scala reale funzionanti in continuo, le condizioni ottimali di esercizio prevederebbero una concentrazione di ossigeno disciolto attorno a 1,5 g/L (in modo che tale parametro non rappresenti un fattore limitante), un tempo di permanenza di 30 minuti, un pH prossimo alla neutralità (per limitare problemi di corrosione dei materiali) e una temperatura variabile fra i 225 °C e i 250 °C, potendo agire su quest'ultimo parametro per incrementare in modo sensibile le rese.

Nella **seconda parte** della ricerca è stata sottoposta ad ossidazione una soluzione sintetica di cloruro d'ammonio ($\text{N-NH}_4^+ = 1.000 \text{ mg/L}$) con l'obiettivo di verificare la possibilità di ossidare chimicamente l'ammoniaca e di valutare l'effetto dei parametri di processo (temperatura, pH, pressione e tempo di contatto) sul meccanismo di ossidazione.

Per quanto riguarda la rimozione dell'ammoniaca da soluzioni sintetiche (assenza di sostanza organica), si è evidenziato che l'ammoniaca può essere rimossa senza catalizzatore, a pH basico e temperatura non inferiore a 250 °C (50% di rimozione a 300°C, $p = 170$ atm e $t = 30$ minuti).

Al variare delle condizioni di trattamento i meccanismi di reazione possono mutare ottenendo come residui finali, in diverse proporzioni, nitriti, nitrati ed azoto in forma gassosa.

È stata, inoltre, sottoposta a trattamento una soluzione acquosa di cloruro d'ammonio, aggiungendo dapprima nitrato di potassio e successivamente nitrato di manganese.

Dall'analisi dei risultati è emerso che l'aggiunta di azoto nitrico contribuisce alla rimozione dell'ammoniaca, anche se non in modo significativo. Tuttavia all'aumentare del dosaggio di NO_3^- sembra che la reazione si fermi allo stadio intermedio di formazione degli NO_2^- , senza procedere verso la formazione di N_2 . L'aggiunta di catalizzatore (Mn^{2+}) favorisce l'ossidazione dell'ammoniaca ad NO_3^- piuttosto che ad N_2 .

Nella **terza parte** della sperimentazione è stato ossidato un liquame reale di origine industriale con l'impiego dei catalizzatori (Fe^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}).

Dal confronto fra i diversi catalizzatori (Fe^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}) è emerso un comportamento differente, in termini di rimozione del COD, a seconda del campo di temperatura in cui si opera. Per temperature superiori a 200 °C il rame è di gran lunga il più efficace (a 250 °C il COD rimosso è circa il 90%, mentre il TOC rimosso è circa l'80%); alla stessa temperatura il catalizzatore Mn^{2+} consente circa il 60% di rimozione del COD e circa il 40% di rimozione del TOC. Per temperature minori di 200°C il catalizzatore più efficace è il ferro.

È da sottolineare inoltre che il manganese sembra favorire la rimozione dell'azoto: a 250 °C per 30 minuti si è ottenuto, infatti, un rendimento di rimozione dell'azoto totale pari al 35%. L'utilizzo di Mn^{7+} comporta, a parità di condizioni di esercizio ($T=250^\circ\text{C}$, $t=30$ minuti, $p_{\text{O}_2, \text{iniziale}} = 21$ atm, $\text{pH}_{\text{iniziale}} = 5$), le stesse percentuali di rimozione della sostanza organica e dell'azoto totale ottenute dosando Mn^{2+} .

Nella **quarta parte della sperimentazione** si è cercato di approfondire i meccanismi di reazione implicati nel processo di ossidazione ad umido per quanto riguarda la sostanza organica e l'azoto.

Inizialmente sono stati identificati i modelli cinetici generalizzati aspecifici che descrivono i meccanismi di reazione. Sono stati quindi stimati i valori delle costanti cinetiche delle principali fasi di trasformazione della sostanza organica e dell'azoto in diverse condizioni di trattamento con e senza catalizzatori, utilizzando i dati sperimentali ottenuti nel corso della ricerca.

Queste valutazioni, da una parte, hanno fornito elementi utili per il dimensionamento degli impianti, essendo carenti in tal senso i dati di letteratura. Dall'altro lato, si è potuta avere una valutazione quantitativa del grado con cui le diverse fasi di trasformazione si verificano (ad esempio la velocità della trasformazione della sostanza organica "facilmente ossidabile" rispetto a quella difficilmente ossidabile; la velocità di idrolisi dell'azoto organico rispetto alla velocità di ossidazione dell'ammoniaca, ecc).

Inoltre, la valutazione delle costanti cinetiche ha consentito di verificare come i catalizzatori consentano di operare una ossidazione più energica, che si concretizza nella mineralizzazione della sostanza organica, piuttosto che nella formazione di composti intermedi refrattari.

In conclusione possiamo affermare che:

- l'ossidazione ad umido è applicabile efficacemente al trattamento di rifiuti liquidi caratterizzati dalla presenza di sostanza organica biorefrattaria, soprattutto se si considera il sistema inserito in uno schema che prevede il trattamento biologico a valle;
- se il trattamento fosse ottimizzato anche per l'ossidazione dell'ammoniaca si avrebbero forti vantaggi sia in termini di costi, sia in termini di efficienza globale del trattamento (sempre nell'ipotesi di utilizzare l'ossidazione ad umido come pre-trattamento a monte di un sistema biologico);
- vista l'efficacia dimostrata di catalizzatori quali Fe^{2+} e Cu^{2+} attivi in fase omogenea si potrebbe, per massimizzare l'efficienza e ridurre i costi,

utilizzare rifiuti liquidi caratterizzati dalla presenza di ioni metallici come catalizzatori;

- l'analisi dei meccanismi di reazione coinvolti nel processo ossidativo e il calcolo delle costanti cinetiche forniscono elementi utili per la progettazione degli impianti.

Infine, il lavoro effettuato, oltre all'approfondimento di aspetti tuttora oggetto di ricerca in campo scientifico, ha suggerito alcune direzioni in cui proseguire lo studio, come, ad esempio:

- definire criteri per l'ottimizzazione del processo per la rimozione dell'ammoniaca;
- individuare le condizioni ottimali per il massimo sfruttamento dei catalizzatori;
- studiare, visti i risultati ottenuti, la possibile sinergia derivante dalla miscelazione di diversi catalizzatori.

