



IT03\$0023

ISSN/0393-6252



COMITATO NAZIONALE PER LA RICERCA E PER LO SVILUPPO
DELL'ENERGIA NUCLEARE E DELLE ENERGIE ALTERNATIVE

TRATTAMENTO DEI RIFIUTI TOSSICI E NOCIVI ORGANICI MEDIANTE IL PROCESSO DI OSSIDAZIONE AD UMIDO CON ACQUA OSSIGENATA A BASSA TEMPERATURA

T. PICCINNO, A. SALLUZZO, L. NARDI

ENEA - Dipartimento Ciclo del Combustibile, Centro Ricerche Energia Casaccia

M. GILI, A. LUCE, F. TROIANI

ENEA - Dipartimento Ciclo del Combustibile, Centro Ricerche Energia Saluggia

G. CORNACCHIA

ENEA - Dipartimento Ciclo del Combustibile, Centro Ricerche Energia Trisaia

RT/COMB/89/18

Testo pervenuto nel novembre 1989
Progetto ENEA: Interazione sistemi antropici ambiente (EC)

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA
rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'ente.

RIASSUNTO

L'ossidazione ad umido effettuata con aria o con ossigeno molecolare é un processo conosciuto già da molti anni. E' adatto ad ossidare diverse tipologie di rifiuti refrattari ai trattamenti convenzionali (ossidazione biologica, incenerimento, trattamenti chimico-fisici). Le severe condizioni operative di pressione e di temperatura con cui è stato inizialmente proposto ne hanno impedito un diffuso sviluppo industriale. Tuttavia negli ultimi anni, essendo stata dimostrata la possibilità di applicare il processo in condizioni operative assai meno severe (pressione atmosferica e temperatura di ebollizione dell'acqua) per mezzo di acqua ossigenata e catalizzatori metallici, si è rinnovato l'interesse nell'applicazione al trattamento di residui di origine nucleare (resine organiche, e solventi organici). Inoltre, sia pure con alcuni limiti, l'ossidazione ad umido con acqua ossigenata a bassa temperatura può essere applicata al trattamento di alcuni reflui tossici e nocivi.

Il presente rapporto tecnico riassume le attività sperimentali sviluppate, o in via di sviluppo, presso il Dipartimento Ciclo del combustibile dell'Enea dal gruppo di lavoro "Deox" costituito da specialisti delle divisioni Mepis, Eurex e Itrec, per verificare l'applicazione del processo di ossidazione ad umido al trattamento di rifiuti organici tossici e nocivi.

ABSTRACT

The wet oxidation process using air or molecular oxygen is a well-known process from long time. It is suitable to oxidize several types of waste refractory to the usual biological, thermal and chemical treatments. The drastic operating conditions (high pressures and temperatures) prevented its industrial development. In the last years a new interest was assigned to the process for the treatment of nuclear wastes (organic resins and exhaust organic wastes); the treatment is carried out at widely reduced operating conditions (atmospheric pressure and boiling temperature) by means of metallic catalysts and hydrogen peroxide. With some limits, the wet oxidation with hydrogen peroxide at low temperature can be applied to conventional waste waters containing toxic organic compounds.

In the present report are summarized the activities developed at Enea Fuel Cycle Department by the task force "Deox" constituted by laboratory and plant specialists in order to verify the application of the wet oxidation process to the treatment of the toxic wastes.

INDICE

1. PRIMA PARTE - Valutazioni generali tecnico-economiche	
1.1 Premessa	" 7
1.2 Introduzione	" 8
1.3 Descrizione del processo	" 9
1.4 Sviluppi storici del processo	" 11
1.5 Settore di applicabilità	" 15
1.6 Valutazioni economiche	" 21
1.7 Conclusioni	" 23
2. SECONDA PARTE - Risultati sperimentali	
2.1 Introduzione	" 25
2.2 Ossidazione fenoli	" 28
2.3 Ossidazione di solventi clorurati	" 30
2.4 Ossidazione di tensioattivi	" 34
2.5 Ossidazione di policlorodifenili	" 36
2.6 Ossidazione di acque di vegetazione	" 38
Bibliografia	" 49

ELENCO DELLE FIGURE E DELLE TABELLE

- Figura 1. Impianto di ossidazione ad umido in continuo-Schema di processo semplificato.
- Figura 2. Impianto di ossidazione ad umido con raggi U.V.-Schema di processo semplificato.
- Figura 3. Impianto di ossidazione ad umido a batch-Schema di processo semplificato.
- Figura 4. Decomposizione ossidativa di alcuni fenoli in funzione della quantità di H₂O₂ aggiunta.
- Figura 5. Andamento del pH durante l'ossidazione in funzione della quantità di H₂O₂ aggiunta (-◆-); concentrazione reale (-◇-) e teorica in assenza di reazione (linea tratteggiata) di H₂O₂ nella miscela di reazione.
- Figura 6. Abbattimento dei solventi clorurati in funzione dell'H₂O₂.
- Figura 7. Abbattimento del Tween 20 in funzione dell'H₂O₂ aggiunta.
- Figura 8. Composizione chimica percentuale (p/p) delle acque di vegetazione delle ulive.
- Figura 9. Abbattimento delle acque di vegetazione provenienti da un impianto di trattamento dell'Italia Meridionale.
- Figura 10. Grafici relativi rispettivamente alle prove sperimentali 1-6 di Tab. 8. -■- % mg COD residuo; -□- conc. H₂O₂ teorica; -✕- conc. H₂O₂ reale.
- Tabella 1. Elenco dei composti chimici demoliti col processo di ossidazione ad umido.
- Tabella 2. Campo di applicazione dell'ossidazione ad umido su reflui tipici.
- Tabella 3. Proprietà chimico-fisiche di H₂O₂.
- Tabella 4. Potenziali standard degli ossidanti più comuni.
- Tabella 5. Costanti cinetiche assolute a t.a. nell'addizione del radicale OH a sistemi insaturi.
- Tabella 6. Costanti cinetiche assolute a t.a. in reazioni di distacco di idrogeno.
- Tabella 7. Parametri delle acque di vegetazione e relativi limiti della legge Merli riferiti alle acque superficiali.
- Tabella 8. Condizioni sperimentali e metodologie per le prove di ossidazione ad umido con H₂O₂ a carico delle acque di vegetazione delle ulive.

1. PRIMA PARTE - VALUTAZIONI GENERALI TECNICO-ECONOMICHE

1.1 PREMESSA

Il Dipartimento Ciclo del Combustibile nell'ambito delle iniziative prese nel settore del trattamento dei rifiuti non nucleari ha costituito dei gruppi di lavoro interdivisionali al fine di trasferire alcune tecniche di trattamento e condizionamento dei residui radioattivi, già concretamente sviluppate presso il Dipartimento, al trattamento dei rifiuti industriali convenzionali tossici e nocivi.

Nel presente RT vengono sintetizzate le attività svolte a tutt'oggi dalla Task Force " DEOX " per la detossificazione dei rifiuti tossici e nocivi di natura organica mediante il processo di ossidazione catalitica ad umido per mezzo di acqua ossigenata.

Ai lavori della Task Force DEOX hanno partecipato i seguenti membri:

- Ing. Tommaso Piccinno	COMB-MEPIS	Coordinatore
- Dott. Antonio Salluzzo	" "	
- Dott. Luigi Nardi	" "	
- Ing. Giacinto Cornacchia	COMB-ITREC	
- Ing. Michele Gili	COMB-EUREX	
- Ing. Alfredo Luce	" "	
- Dott. Francesco Troiani	" "	

1.2 INTRODUZIONE

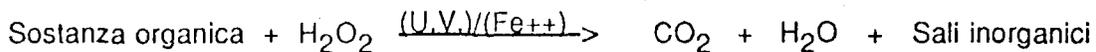
I rifiuti industriali tossici e nocivi prodotti nelle attività industriali hanno creato negli ultimi anni problemi di inquinamento ambientale estremamente gravi, in gran parte dovuti alla scarsa sensibilità degli operatori coinvolti ed alla insufficiente affidabilità degli usuali sistemi di trattamento rispetto alle bassissime concentrazioni richieste dalla legge per il riversamento nell'ambiente dei reflui trattati.

Infatti, alcuni rifiuti, in particolare quelli costituiti da sostanze organiche tossiche, quali, ad esempio, idrocarburi aromatici e clorurati, olii, fenoli, antibiotici, detergenti, coloranti, insetticidi, erbicidi, pesticidi, ecc., sono difficilmente biodegradabili e non si prestano ad uno smaltimento con i metodi chimico-fisici più usuali o con l'incenerimento, per le conseguenze negative riscontrabili sia a livello impiantistico che in relazione ai rilasci dei reflui secondari (aeriformi, liquidi e fangosi). In tali casi, pertanto, è opportuno adottare metodi di attacco chimico che trasformino le sostanze organiche tossico-nocive in prodotti innocui o facilmente smaltibili nell'ambiente. A tale scopo, particolarmente interessante è il metodo di decomposizione ossidativa ad umido: infatti esso può essere considerato una combustione a bassa temperatura e consente di trasformare le sostanze organiche (costituite essenzialmente da carbonio e idrogeno) in acqua e anidride carbonica nella forma di ossidazione più spinta oppure permette la loro trasformazione in composti di ossidazione intermedia più facilmente trattabili con altre tecniche quale, ad esempio, l'ossidazione biologica.

1.3 DESCRIZIONE DEL PROCESSO

Il processo di ossidazione ad umido si basa sul principio che ogni sostanza organica, fatta qualche eccezione, può essere demolita per mezzo di un' ossidazione in presenza di acqua, a temperatura e pressione più o meno alta a seconda del tipo di composto, usando un agente ossidante come comburente (acqua ossigenata), in presenza di catalizzatori (sali di ferro e/o raggi U.V.), dando luogo essenzialmente ad acqua, anidride carbonica e sali inorganici, che all' occorrenza possono essere recuperati per una loro utilizzazione.

Uno schema complessivo della reazione è il seguente:



Rispetto ai processi d'incenerimento, la demolizione ossidativa è effettuata a temperature molto inferiori alle temperature di combustione (spesso è sufficiente la temperatura ambiente), con drastica riduzione della pericolosità degli effluenti aeriformi. Il processo di ossidazione ad umido, come meglio descritto in seguito, si presta in modo particolare alla detossificazione di reflui acquosi di difficile trattabilità, scarsamente biodegradabili ed inceneribili. La temperatura di esercizio nel reattore di ossidazione può variare dalla temperatura ambiente, per sostanze organiche semplici, fino alle temperature massime di 150-200 °C per sostanze organiche con struttura molecolare particolarmente complessa. A temperature superiori a circa 100 °C, per reflui acquosi, occorre prevedere un sistema in pressione (massimo 20 atm) per consentire la presenza della fase liquida.

Lo schema più generale di funzionamento del processo di ossidazione ad umido effettuato in continuo è quello indicato nella Fig.1. L'ossidazione del rifiuto organico avviene nel reattore nel quale è prevista la correzione del pH con un sistema di iniezione esterna di soluzione acida o basica. Il preriscaldamento dell'alimentazione è opportuno per il recupero del calore dell'effluente e del calore di reazione (la reazione è infatti esotermica). La pressurizzazione del sistema, se necessaria, avviene mediante il riscaldamento della soluzione per mezzo dell'apposito riscaldatore e per effetto del gas sviluppato durante la reazione; la pressione è controllata da una valvola di sfioro posizionata sulla linea degli off-gas.

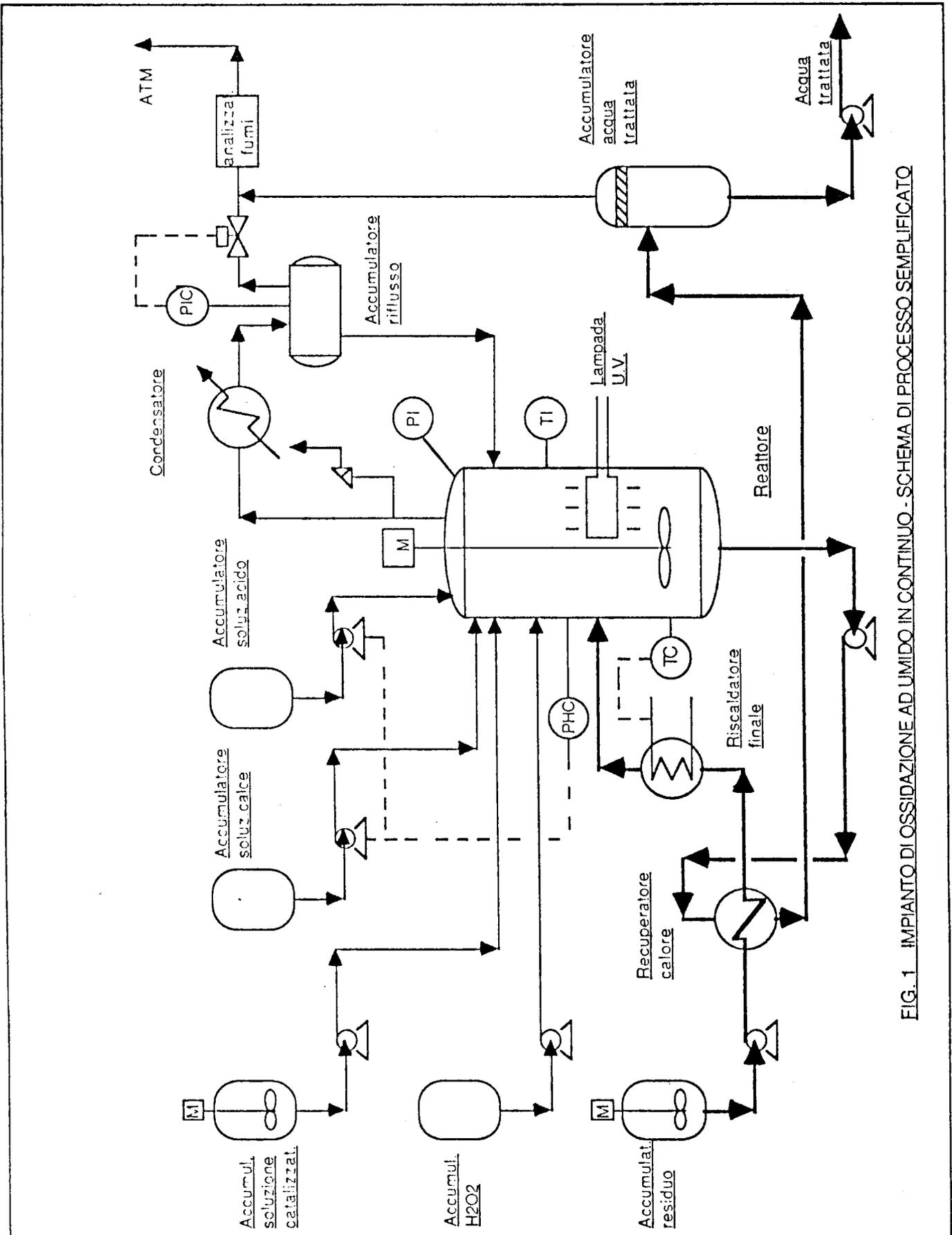


FIG. 1 IMPIANTO DI OSSIDAZIONE AD UMIDO IN CONTINUO - SCHEMA DI PROCESSO SEMPLIFICATO

1.4 SVILUPPI STORICI DEL PROCESSO

L' applicazione dell' ossidazione ad umido é iniziata in Svezia nel 1911, ma ha trovato un concreto sviluppo su scala industriale solo a partire dal 1960 negli Stati Uniti. Il processo utilizzava aria o ossigeno come mezzo ossidante in condizioni operative estremamente gravose sia di temperatura (superiore a 300 °C) che di pressione (fino a 250 bar). L' alta temperatura era richiesta per aumentare la cinetica di reazione, l'alta pressione per mantenere la fase liquida ed a favorire la diffusione dell'ossigeno. Tale processo possedeva una indubbia efficienza, avendo dimostrato di essere in grado di ossidare una vasta gamma di sostanze organiche contenute in effluenti industriali, come indicato in TAB.1, ma, a causa delle severe condizioni operative applicate, di fatto non si é, ad oggi, affermato come forma di trattamento di reflui industriali, con un suo preciso campo di applicazione, principalmente per i problemi ancora irrisolti di corrosione dei materiali e quindi per i conseguenti problemi di costo, di manutenzione e di sicurezza degli impianti.

Il processo, negli ultimi anni, data la sua alta efficienza ossidativa, é stato modificato ed applicato con soddisfacenti risultati, nel settore del trattamento dei rifiuti organici radioattivi, principalmente nella riduzione di volume delle resine a scambio ionico esauste, nel trattamento dei fanghi di filtrazione prodotti nel sistema di clean-up del condensato (processo ASEA ATOM) e per il trattamento dei solventi organici esausti provenienti dagli impianti di ritrattamento del combustibile (brevetto Giapponese). La principale modifica apportata, che ha consentito l' applicazione del processo al trattamento dei rifiuti radioattivi, é stata la drastica riduzione delle condizioni operative (pressione atmosferica e temperatura massima di ebollizione); tale modifica, infatti, ha permesso di eliminare gli inconvenienti tecnologici già riscontrati negli impianti ad alta temperatura e nello stesso tempo di poter realizzare un impianto semplice e soprattutto sicuro. La riduzione della temperatura e della pressione operativa é stata possibile grazie all'utilizzo, come agente ossidante, di acqua ossigenata che ha un potenziale di ossidazione molto più alto rispetto all'aria ed all'ossigeno impiegato nei precedenti impianti, ed all'impiego di catalizzatori metallici e/o raggi U.V..

Nella Divisione COMB-MEPIS, si é ritenuto opportuno verificare le prestazioni della ossidazione ad umido con acqua ossigenata per il trattamento del solvente esausto radioattivo stoccato nel centro Enea di Saluggia (Eurex). Sono quindi state effettuate

accurate prove sperimentali, con i relativi studi ingegneristici, per la verifica della fattibilità tecnica del trattamento ottenendo dei risultati positivi (1) e tali da giustificare, con opportuni sviluppi sperimentali, un eventuale impianto di ossidazione ad umido per il definitivo trattamento e condizionamento dei solventi esausti stoccati ad Eurex.

Le suddette attività sperimentali hanno apportato una più approfondita conoscenza dei meccanismi di ossidazione inducendo, di conseguenza, miglioramenti al processo convenzionale di ossidazione ad umido effettuato con aria o ossigeno; tali miglioramenti possono utilmente essere applicati per il trattamento dei rifiuti tossici e nocivi per i quali, sempre più spesso, sono necessari processi innovativi più efficienti; tuttavia l'utilizzo dell'acqua ossigenata induce anche problemi di ordine economico, a causa del costo del reattivo stesso, che limita, come sarà chiarito meglio in seguito, l'applicazione del processo a particolari tipi di reflui, principalmente acquosi e con limitato contenuto di sostanze organiche.

Tabella 1

(Elenco dei composti chimici demoliti col processo di ossidazione ad umido)

Composto	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Abbattimento specifico (%)	Abbattimento (%)
ACENAFTENE		275-320	100	
ACIDO ACETICO	90	165		36 (TOC)
LIQUIDI AMMONIACALI	20	250	99.9	93 (COD)
ACRILONITRILE	20	260	100	94 (COD)
AROCOR 1016	60	195		93 (TOC)
AROCOR 1254	120	250		95 (TOC)
AROCOR 1254	60	275		99.5
ACETONITRILE	60	275		98.4
ACROLEINA		275-320		99
ACIDO GLICOLICO	30	165	99	99 (TOC)
ACRILONITRILE		275		99
BLACK LIQUOR(solfiti)	20	330	100	98 (COD)
COLORANTI	20	270		99 (COLORE)
CIANURI	60	280	98.3	81.3 (COD)
TETRACLORURO DI C.		275	100	
CLOROFORMO		275	100	
2-CLOROFENOLO		275	95	
2-CLOROFENOLO		275	100	
2-CLOROFENOLO		320	100	
DIOSSINA	240	200		99 (TOC)
1,2 CLOROBENZENE	60	275	28-100	
1,2 CLOROBENZENE	120	320	74.6	
2,4 CLOROFENOLO	60	320	99.6	
DIMETILANILINA	60	280	99.9	
DIPROPILFORMAMMIDE	60	250	99.5	
DINITROBENZILAMMINA	120	285	91	
DINITROFENOLO	120	285	82.5	
DINITROCLOROBENZENE	120	285	100	
2,4-DICLOROANILINA		275	99.8	
DDT	60	275	100	
1,2-DICLOROETANO		275	100	
2,4-DIMETILFENOLO		275-320	100	
2,4-DINITROTOLUENE		275-320	100	
DIBROMOETILENE	60	165		94 (TOC)
1,2-DIFENILIDRAZINA		275-320	100	
1,2-DICLOROENZENE		275	3	
1,2-DICLOROENZENE		275	32	
1,2-DICLOROENZENE		320	69	
ERBICIDI		240-260	99	63-71 (TOC)
ESACLOCICLOPENTADI.		250-300	90-100	
FORMALDEIDE	20	330	88	
FTALIMMIDE	60	225	99	
FENOLO		275-320	100	
FENOLO	20	330	99	95 (COD)
FENOLO	60	280	99	81.3 (COD)
FENOLI IN SOLV. ALCAL.	60	280	97.6	
FENOLI	60-120	280-320	95-100	
KEPONE	360	250		93 (TOC)

TABELLA 1 (cont.)

Composto	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Abbattimento specifico (%)	Abbattimento (%)
KEPONE		280	31	
MALATIONE	60	165		99 (TOC)
MALATIONE		200-300	100	
MERCAPTANI	60	225	99.3	
N-NITROSODIMETILAMM	60	320	99.8	
3-NITROFENOLO	120	285	100	
4-NITROFENOLO		275-320	99.5	
ORTOCLOROFENOLI	20	232	65	41 (TOC)
ORTOCLOROFENOLI	20	232	96	71 (TOC)
ORTOCLOROFENOLI	20	205		48 (TOC)
PESTICIDI	60	300	94	
PESTICIDI (AZOTATI)	60	260	99.5	
PENTACLOROFENOLO	30	165		99 (TOC)
PENTACLOROFENOLO	60	275	100	
PROPIONITRILE	60	275	98.2	
PIRENE		275	100	
PROD.SINTESI ORGAN.	20	310		93 (COD)
SOLFITI E SOLFURI	20	330	100	98 (COD)
SOLFITI E SOLFURI	60	177-320	99	
SOLFOCIANURI		260-270	97-99	
TOLUENE	60	320	>90	
TOLUENE		275	100	
2-4-6 TRICLOROFENOLO	120	285	100	
2-4-6 TRICLOROANILINA	280	100		

COD : Chemical Oxygen Demand

TOC : Total Organic Carbon

1.5 SETTORE DI APPLICABILITA'

I rifiuti tossici e nocivi organici, in considerazione della loro particolare pericolosità e della loro complessità molecolare, richiederebbero per un corretto smaltimento, linee di trattamento sviluppate "ad hoc" per ogni tipologia di rifiuto, o quantomeno tecniche più complesse e costose rispetto a quelle utilizzate attualmente, le quali spesso non si prestano ad una efficace riduzione delle componenti tossiche a livelli compatibili con le concentrazioni ammesse dalla normativa di legge. Tale approccio è stato finora normalmente disatteso per ovvii motivi economici e per un limitato impegno nelle attività sperimentali dovuto principalmente alle scarse risorse umane e finanziarie impegnate. Negli ultimi anni comunque, una maggiore sensibilità verso i problemi ambientali, dovuta a controlli ed a normative più stringenti, ha spinto gli operatori a ricercare soluzioni tecnologiche sempre più sofisticate, indirizzando anche la ricerca verso trattamenti più complessi e costosi, come l'inertizzazione mediante inglobamento in matrici cementizie e polimeriche, la combustione ad altissima temperatura in forni ad arco-plasma, torce al plasma, la detossificazione microbica con particolari batteri, tecniche laser, processi chimico-fisici, quali distillazione, ultrafiltrazione, osmosi inversa, elettrodialisi, ecc..

Allo stato attuale l'ossidazione biologica è la tecnica di trattamento meno costosa, tuttavia essa ha delle forti limitazioni per la presenza, sempre più massiccia, nei reflui da trattare di componenti organiche tossiche e nocive (come fenoli, aromatici clorurati, ecc.) che provocano una ridotta biodegradabilità poiché diminuiscono o addirittura inibiscono l'attività della flora batterica, e per la presenza nei reflui di sali inorganici in concentrazione superiore al 2-3% che, come è noto, limitano l'attività dei microrganismi dei sistemi di depurazione biologica a causa dell'incremento della pressione osmotica cellulare. Reflui con componenti organiche tossiche non biodegradabili in presenza o meno di elevate concentrazioni saline si incontrano sempre più frequentemente negli scarichi di industrie chimiche.

L'incenerimento è il principale trattamento dei rifiuti organici, essendo essi dei combustibili; la sostanza organica presente viene distrutta e rimangono inalterati alcuni eteroatomi come zolfo, cloro, fosforo, ecc. che si ritrovano nei gas esausti; essi vanno pertanto abbattuti con sistemi di depurazione adatti, i cui costi si vanno ad aggiungere a quelli di incenerimento già notevoli. Una limitazione all'uso degli inceneritori deriva dalla presenza, in aggiunta ai residui secondari prodotti (off gas, ceneri, acque di lavaggio), di

massicce quantità di sali inorganici, specialmente solfato sodico, per l'effetto deleterio che essi provocano sul refrattario del combustore. Un sostanziale vantaggio della ossidazione ad umido rispetto all'incenerimento è rappresentato dalla possibilità di recuperare alcune sostanze pregiate presenti nel refluo (per es. cromo nell'industria della colla, recupero di fibre di cellulosa nell'industria della carta, recupero dell'argento negli effluenti dell'industria fotografica, recupero di sali inorganici nell'industria chimica, ecc.). La combustione convenzionale, infatti, lascia spesso il materiale organico in condizioni non idonee per il suo riutilizzo.

Il processo di ossidazione ad umido con acqua ossigenata si inquadra in quei processi innovativi che mirano all'abbattimento di specifiche sostanze tossiche e nocive per le quali i trattamenti convenzionali (chimico-fisici, biologici, termici) presentano evidenti limitazioni; tuttavia l'alto costo dell'ossidante limita il trattamento a reflui acquosi con concentrazioni limitate di composti organici (il consumo di acqua ossigenata è infatti proporzionale al contenuto di organico presente nel refluo) oppure a reflui con concentrazioni maggiori di carico organico ma adottando per il loro trattamento soluzioni impiantistiche più severe (temperature operative relativamente alte, circa 150 °C) per ottenere una maggiore efficienza ed utilizzando, almeno inizialmente, ossigeno o aria per una preliminare riduzione delle sostanze organiche più facilmente ossidabili. Inoltre, tenendo conto di una caratteristica molto peculiare del trattamento, che è quella di rendere biodegradabili reflui originariamente poco o per nulla trattabili biologicamente, il processo di ossidazione ad umido potrebbe avere una sua funzione importante come trattamento preliminare per una successiva ossidazione biologica.

Per la verifica della fattibilità del processo, finora applicato in scala laboratorio, sono stati individuati tre possibili sistemi impiantistici che sfruttando le diverse possibilità di produzione di radicali liberi (attraverso i quali l'acqua ossigenata esplica la sua azione ossidante) permette di effettuare trattamenti su reflui con caratteristiche assai diverse. Essi sono:

- trattamento per la potabilizzazione di acque di falda contaminate da sostanze organiche tossiche (pesticidi, idrocarburi clorurati, ecc.) o di reflui industriali con basso contenuto di sostanze organiche (trattamenti di finitura).
- trattamento di reflui acquosi non biodegradabili e non inceneribili con medie concentrazioni di sostanze organiche.

- trattamento di sostanze organiche pure, particolarmente tossiche (per es. PCB).

Il primo sistema può essere particolarmente adatto al trattamento delle acque di falda che, come alcune acque industriali con basso contenuto di carico organico, sono spesso caratterizzate dalla presenza di molti composti tossici e nocivi a livelli di concentrazione molto ridotta; esse richiedono trattamenti difficoltosi e molto costosi. I trattamenti convenzionali biologici, chimico-fisici sono spesso inefficaci per la rimozione delle sostanze organiche presenti in concentrazione così bassa ed i processi di "finitura", come l'adsorbimento su carboni attivi hanno forti limitazioni nel rimuovere molti composti biorefrattari e tossici. Pertanto per tali acque può utilmente essere applicato il processo di ossidazione ad umido con acqua ossigenata effettuato a temperatura ambiente, a pressione atmosferica e catalizzato con luce a raggi U.V., poiché l'uso di ossidi metallici provocherebbe un inquinamento indotto dell'acqua. Per la verifica di tale tecnica di trattamento è attualmente in via di installazione, nei laboratori del Comb-Mepis, un impianto pre-pilota con il quale si prevede di abbinare agli effetti di sterilizzazione dei raggi U.V., di un comune reattore commerciale, l'effetto catalizzante che essi hanno nella produzione di radicali liberi durante la decomposizione dell'acqua ossigenata. Tale tecnica di trattamento rappresenta un sistema promettente per la eliminazione di composti organici tossici dalle acque di falda, come risulta dalle attività sperimentali riportate in letteratura e dalla sperimentazione effettuata da alcune società come la Peroxidation System Inc. negli Stati Uniti che ha ottenuto dei buoni risultati oltre che sulle acque potabili anche nel trattamento di reflui civili e industriali con bassi contenuti di sostanze organiche.

In FIG.2 è rappresentato lo schema di processo semplificato del sistema sperimentale in via di attuazione.

Per il trattamento dei reflui acquosi con concentrazioni della componente organica non biodegradabile e non inceneribile relativamente alta (reflui con tali caratteristiche si incontrano di frequente nelle industrie chimiche, come ad esempio le acque di scarico delle industrie che producono caprolattame) si è ritenuto opportuno incrementare la temperatura operativa allo scopo di avere delle cinetiche di ossidazione più veloci e nel contempo ridurre il consumo di acqua ossigenata. E' stato pertanto prevista l'installazione di due sistemi operanti a diverse condizioni operative con l'utilizzo per entrambi di catalizzatori metallici, il primo da realizzare nel centro Enea di Saluggia con temperature massime di ebollizione a pressione atmosferica, per il quale sono state previste prove di ossidazione sui solventi organici radioattivi oltre che sui rifiuti tossici e nocivi convenzionali, il secondo da realizzare nel centro Enea della Trisaia con temperature operative di 150-180 °C ed a pressione di circa 16 atm. In FIG.3 è rappresentato uno

schema semplificato dell'impianto prepilota in fase di realizzazione nel centro della Trisaia; tale impianto funzionerà a batch per avere, in questa fase, una maggiore semplicità operativa, ma una sua applicazione in scala reale richiederebbe un suo funzionamento in continuo (come indicato in FIG.1) per poter recuperare sia il calore residuo dell'effluente sia il calore di ossidazione e per rendere, nello stesso tempo, più agevole la sua gestione.

Il trattamento dei composti organici puri, come per esempio il PCB, è attualmente in via di sperimentazione in scala laboratorio, per essi si sta sviluppando una tecnica di ossidazione specifica che prevede la presenza di particolari cosolventi per poter effettuare la reazione in fase omogenea con rendimenti molto alti e quindi con ridotti consumi di acqua ossigenata.

La realizzazione degli impianti prepilota suddetti permetterà di effettuare prove di ossidazione su diversi tipi di reflui industriali e civili, sia tal quali sia pretrattati, allo scopo di verificare la fattibilità tecnica dell'ossidazione ad umido in scala significativa e soprattutto di determinare il costo di trattamento per ogni rifiuto e nel contempo di trovare la sua collocazione ottimale in sistemi centralizzati e più complessi, quali possono essere le piattaforme di trattamento di rifiuti tossici e nocivi.

In Tab.2 sono indicati alcuni reflui tipici adatti potenzialmente ad essere trattati con il processo di ossidazione ad umido.

Tabella 2: Campo di applicazione dell'ossidazione ad umido su reflui tipici.

- Effluenti da industrie di fibre artificiali
 - Effluenti da cokeria
 - Effluenti da industria petrolchimica
 - Effluenti da lavorazione legno
 - Reflui di cartiera
 - Effluenti di industria di esplosivi
 - Effluenti da industria chimico-alimentare
 - Effluenti da industrie farmaceutiche
 - Effluente da industria della gomma
 - Reflui da industria tessile
 - Reflui di tintoria
 - Effluenti da conceria
 - Reflui di verniciatura
 - Effluente da raffineria di petrolio
 - Acque di vegetazione
 - Acque di falda
 - Percolato da discarica
-

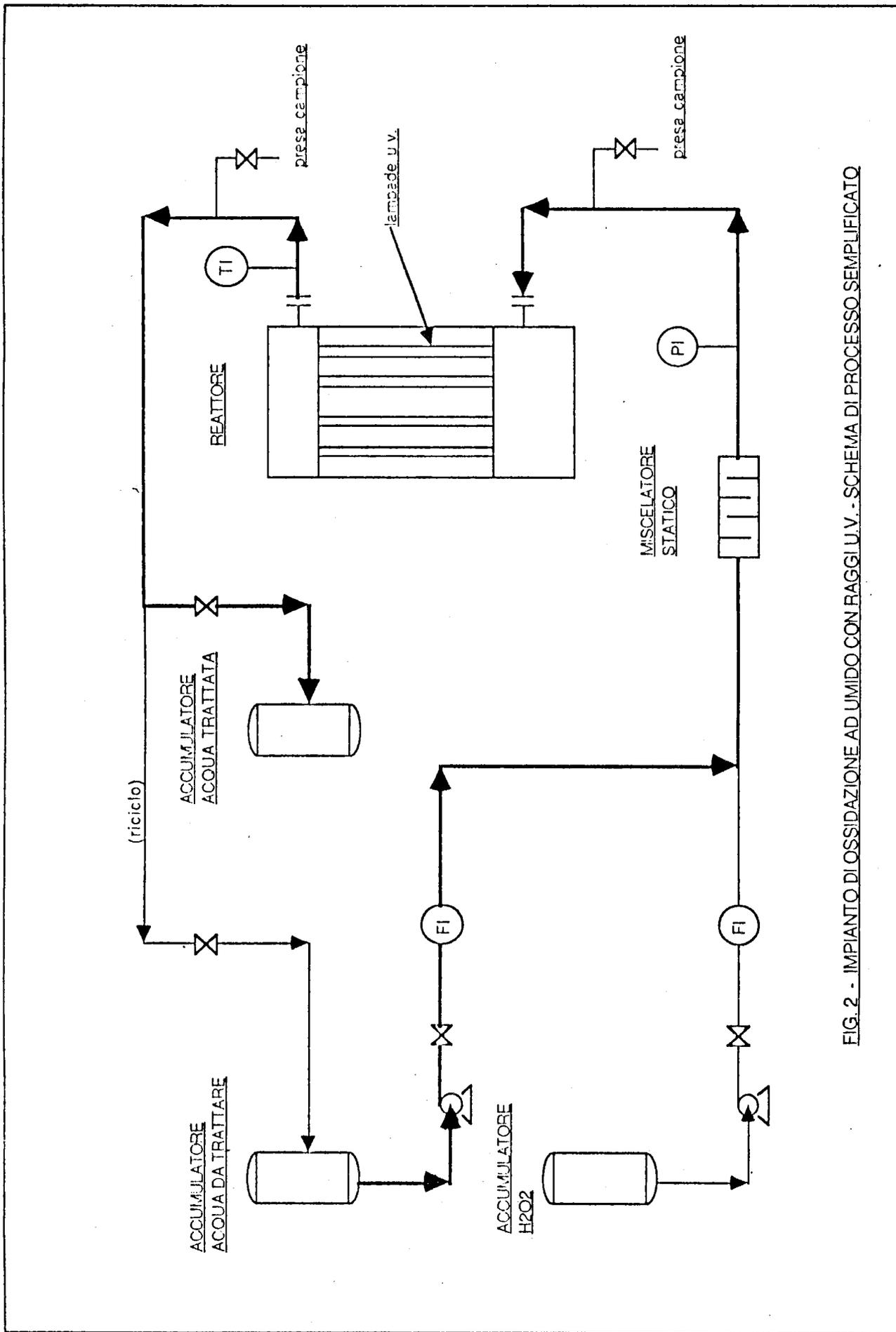


FIG. 2 - IMPIANTO DI OSSIDAZIONE AD UMIDO CON RAGGI U.V. - SCHEMA DI PROCESSO SEMPLIFICATO

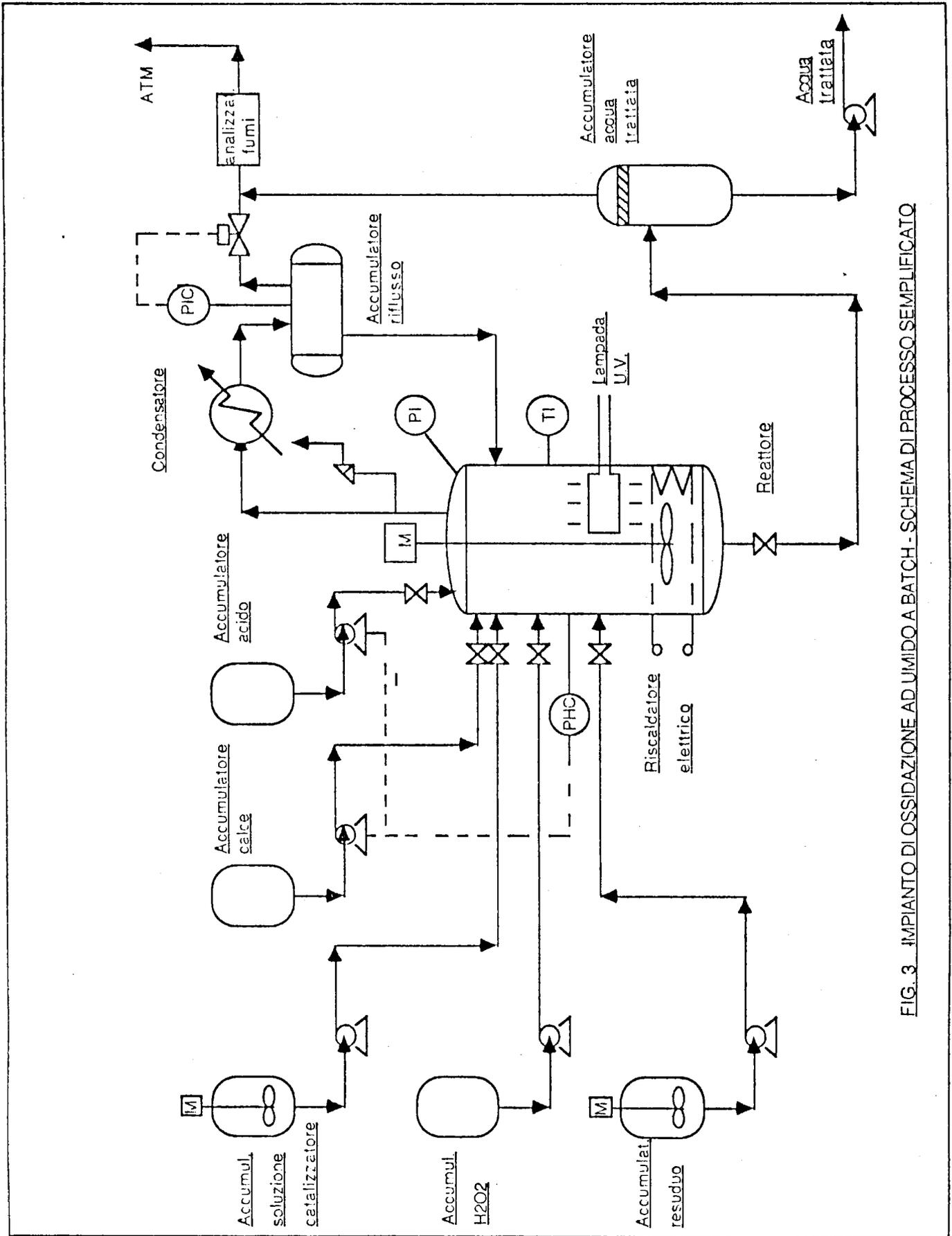


FIG. 3 IMPIANTO DI OSSIDAZIONE AD UMIDO A BATCH - SCHEMA DI PROCESSO SEMPLIFICATO

1.6 VALUTAZIONE ECONOMICA

Le attività sperimentali finora sviluppate hanno permesso di definire alcuni parametri utili ad effettuare una prima valutazione sulla fattibilità economica del processo, la quale ha tra l'altro consentito una definizione della tipologia di rifiuti trattabili. E' evidente che questo tipo di trattamento deve confrontarsi (sia per i risultati ottenibili che per i costi) con i processi concorrenti che, nel campo del trattamento dei reflui poco o non biodegradabili, sono essenzialmente quelli chimico-fisici e l'incenerimento, ipotizzando per essi una validità applicativa che non sempre è effettiva, come per esempio i reflui con alta concentrazione di sali inorganici per i quali non è applicabile l'incenerimento. Per quanto riguarda gli aspetti economici dei trattamenti concorrenti, si può fare riferimento ai costi di mercato. Da essi risulta che gli oneri usualmente chiesti dalle ditte specializzate per lo smaltimento di reflui organici acquosi sono compresi tra 300 e 1000 lire al Kg a secondo della concentrazione della sostanza organica (COD da 30 a 100 g/l). Il costo di trattamento con il processo di ossidazione ad umido con acqua ossigenata è in larga parte da attribuire al consumo dell'acqua ossigenata stessa, il cui costo industriale è di circa 850 lire al Kg (concentrazione al 36%). Dalle prove sperimentali effettuate risulta che mediamente il quantitativo di acqua ossigenata consumato per ossidare le sostanze organiche presenti nel refluo è di circa 10 grammi di acqua ossigenata per ogni grammo di sostanza organica presente; tale rapporto è ancora assai elevato rispetto al teorico stechiometrico, il che fa ritenere che con opportune ottimizzazioni del processo sia possibile una sua ulteriore diminuzione. La suddetta valutazione di massima permette, in prima approssimazione, di considerare che il costo di trattamento è di circa 8500 lire per Kg di sostanza organica pura ossidata.

Con un costo così alto è evidente che l'applicazione del processo di ossidazione con acqua ossigenata può avere interesse applicativo solo per una tipologia di rifiuti costituita da soluzioni acquose con limitata concentrazione di sostanza organica (processi di finitura), oppure per reflui i quali, pur avendo un'alta concentrazione di sostanza organica, necessitano di un prettrattamento per modificare la "qualità" del contenuto organico rendendo così idonei trattamenti successivi meno costosi, come l'ossidazione biologica.

Con valutazioni di carattere del tutto generali e qualitative considerando, ad esempio, un refluo acquoso non biodegradabile con una concentrazione di sostanza organica di 50 g/l si

ha un costo di trattamento con acqua ossigenata di circa 425 £/litro; tale costo è concorrenziale con quelli dei processi alternativi. Considerando inoltre, che una applicazione assai promettente del processo è quella di pretrattare reflui al solo scopo di aumentare la biodegradabilità affidando alla successiva ossidazione biologica (che ha costi di trattamento molto più bassi, dell'ordine di 10-20 £/Kg) il raggiungimento delle concentrazioni richieste per lo scarico, si può ritenere che il costo complessivo possa essere anche più favorevole rispetto ai trattamenti alternativi.

D'altra parte considerazioni generali di carattere economico per reflui acquosi con bassissime concentrazioni di sostanza organica (COD dell'ordine di poche decine a qualche centinaio) non possono essere fatte se non caso per caso; tuttavia considerando che il consumo di acqua ossigenata è *proporzionale alla concentrazione iniziale della sostanza organica*, si può ritenere che tale trattamento possa essere competitivo con i trattamenti alternativi, come ad esempio l'adsorbimento su carboni attivi, i quali peraltro spesso sono inefficaci per rimuovere alcune sostanze organiche tossiche e nocive (ad esempio i composti alifatici polari).

Valutazioni economiche per il trattamento di composti organici puri (come il PCB) allo stato attuale delle attività sperimentali non possono ancora essere effettuate; considerazioni di costo, che per il trattamento dei rifiuti convenzionali assumono importanza assai rilevante rispetto al settore nucleare (tale tecnica è stata sviluppata per i solventi esausti radioattivi puri) per il quale, invece, si privilegia il fattore sicurezza, hanno indotto, per tali reflui, a sperimentare tecniche che permettano di utilizzare minori quantitativi di acqua ossigenata e di migliorare l'efficienza globale del processo mediante l'uso di cosolventi, come già precedentemente accennato. Tuttavia anche se tale linea di sviluppo appare fin d'ora costosa, occorre tener presente che i processi alternativi (inceneritori ad altissime temperature, ossidazioni a temperature supercritiche, processi chimici, ecc.) sono anch'essi in fase sperimentale e non sembra attualmente ipotizzabile che possano avere un basso costo di trattamento.

1.7 CONCLUSIONI

Dall'analisi preliminare tecnico-economica effettuata e dai risultati sperimentali ottenuti, seppure non ancora in forma esaustiva, è possibile trarre alcune conclusioni:

- a) Il sistema di ossidazione ad umido è una tecnica molto promettente per la distruzione di composti tossico-nocivi organici in alternativa alle tecniche convenzionali (incenerimento, ossidazione biologica, ecc) e nei casi in cui tali tecniche risultassero non idonee per motivi sia tecnici che economici.
- b) l'alto costo del reattivo limita l'applicazione dell'ossidazione ad umido a reflui acquosi con concentrazione medio basse della componente organica; tale tecnica ossidativa può essere estesa a reflui con concentrazione più alta se per essi non esistono trattamenti che offrano adeguate garanzie (ad esempio i PCB).
- c) L'ossidazione ad umido può essere inserita, come trattamento finale o come pretrattamento, in piattaforme polifunzionali.
- d) Particolarmente significativo è l'aumento della biodegradabilità dei reflui trattati con l'ossidazione ad umido; pertanto una preliminare ossidazione del rifiuto acquoso con una successiva ossidazione biologica consente di migliorare l'efficienza globale riducendo nel contempo il costo del trattamento.

Alle suddette considerazioni va aggiunto l'interesse mostrato dagli operatori del settore ecologico verso quelle tecniche tendenti alla completa distruzione dei composti organici tossico-nocivi, per il trattamento dei quali spesso si hanno a disposizione solo limitati strumenti impiantistici che non danno una sufficiente flessibilità operativa al trattamento di qualsivoglia rifiuto organico tossico e nocivo (basti pensare al PCB, acque potabili inquinate da pesticidi, composti non biodegradabili, ecc.). Tale limite è ancora più marcato per la necessità di avere a disposizione tecniche che permettano di raggiungere le bassissime concentrazioni ammesse dalla legge per il riversamento verso l'ambiente dei composti organici tossici. In considerazione delle suddette necessità e delle prerogative di flessibilità offerte dalla ossidazione ad umido, le attività del gruppo di lavoro "Deox" saranno sviluppate e mirate alla definizione applicativa del processo mediante la ottimizzazione dei parametri operativi, soprattutto per una riduzione dei costi di esercizio dovuti in gran parte al consumo di acqua ossigenata. In particolare si dovranno approfondire i seguenti aspetti:

- a) effetto dell'aumento della temperatura sulla cinetica di reazione;
- b) scelta dei materiali a temperature di circa 200°C in presenza di acqua ossigenata;
- c) decomposizione dell'acqua ossigenata a temperature operative di 200°C e velocità di formazione dei radicali ossidrilici;
- d) effetto sinergico tra ossigeno puro e acqua ossigenata a temperature inferiori a 200°C.
- e) effetto sinergico tra raggi U.V. e sali di ferro per la produzione di radicali ossidrilici;
- f) utilizzo di particolari cosolventi per una reazione in fase omogenea.

L'approfondimento degli aspetti suddetti sarà effettuato per mezzo degli impianti prepilota in via di realizzazione, su di essi verranno sperimentati reflui reali, pretrattati o tal quali, provenienti dalla industria, allo scopo di avere informazioni per una analisi di fattibilità tecnica ed economica attendibile del processo.

Se il processo confermasse la sua fattibilità, le informazioni ottenute dalla campagna sperimentale permetterebbero di individuare con una certa precisione il segmento applicativo del processo di ossidazione ad umido a temperatura di esercizio medio-bassa (massimo 180 °C) ed inoltre fornirebbero i parametri necessari alla stesura di un progetto per la realizzazione di un impianto dimostrativo.

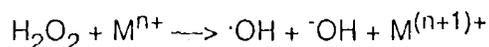
2. SECONDA PARTE - RISULTATI SPERIMENTALI

2.1 INTRODUZIONE

Prima di entrare in merito ai risultati delle prove sperimentali fin qui' eseguite, sia su rifiuti reali che a carico di determinate classi di composti organici tossico-nocivi, ci sembra opportuno accennare brevemente a quelle che sono alcune proprietà chimico-fisiche dell'H₂O₂ e al meccanismo radicalico con il quale essa interviene nel processo di ossidazione ad umido.

L'acqua ossigenata è dotata di una elevata versatilità in quanto può agire sia da elettrofilo che da nucleofilo e attraverso meccanismi ossido-riduttivi. In particolare la capacità di produrre reazioni a catena è legata alla possibilità di generare radicali ossidrilici (OH·) essenzialmente in due maniere:

- l'omolisi del legame -O-O- relativamente debole (Tab.3) ottenibile per via fotochimica, termica o radiolitica secondo l'equazione: HO-OH = 2 HO· ;
- attraverso un meccanismo ossidativo facilitato da un elevato potenziale redox (Tab.4) per reazione con una grande varietà di sali metallici riducenti secondo l'equazione:



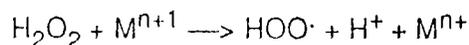
Tab. 3 : Proprietà chimico-fisiche di H₂O₂

Densità a 25°C (sol. 35%):	1,122	Kg/l
Peso molecolare:	34,0	g/mol
Temperatura di ebollizione (sol. 100%)	150	°C
Energia libera normale per 2 H ₂ O ₂ =2 H ₂ O+O ₂	ΔG=-55	Kcal
Potenziale elettrico standard per 2H ₂ O=H ₂ O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ :	E°=-1,76	V
Energia di legame -O-O- :	51	Kcal/mol

Tab.4 : Potenziali standard degli ossidanti più comuni

Fluoro	2,87 V
Radicali ossidrilici	2,80 V
Ossigeno singoletto	2,42 V
Ozono	2,07 V
Acqua ossigenata	1,76 V
Radicali perossidrilici	1,70 V
Permanganato	1,68 V
Cloro	1,36 V
Dicromato	1,33 V
Ferro(III)	0,77 V

Allo stesso modo l'acqua ossigenata può fungere anche da riducente con sistemi metallici più ossidanti (Ag^{2+} , Co^{3+} , Ce^{4+} , etc.), originando, in questo caso, il radicale idroperossile secondo l'equazione:



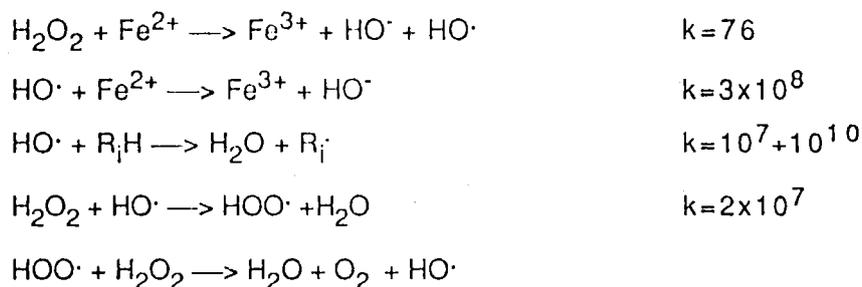
Una volta originatosi, il radicale ossidrilico reagisce con velocità elevatissime, spesso limitate solo dalla diffusione, con la maggior parte delle molecole organiche secondo tre meccanismi fondamentali (15):

- 1) processo di trasferimento di elettroni: il radicale ossidrilico è, dopo il fluoro, il più potente tra gli ossidanti comunemente utilizzati (Tab.4).
- 2) processo di addizione a sistemi insaturi: il gruppo OH si lega ai doppi e tripli legami portando alla sintesi dei corrispondenti substrati ossidati. In Tab.5 sono elencate le costanti cinetiche relative ad alcune reazioni di questo tipo (16).
- 3) processo di distacco di idrogeno atomico con produzione di radicali alchilici che a loro volta continuano a reagire con un tipico meccanismo a catena. In Tab.6 sono elencate alcune di queste reazioni con le relative costanti cinetiche (16).

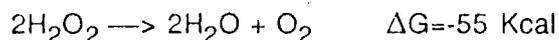
Tabella 5: Costanti cinetiche assolute a t. a. nella addizione del radicale OH a sistemi insaturi

	k ($\text{M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$)
Benzene	$3,5 \times 10^9$
Toluene	$3,0 \times 10^9$
Fenolo	$7,0 \times 10^9$
Idrochinone	$1,2 \times 10^{10}$
Etilene	$4,1 \times 10^9$

Lo schema successivo, nella versione modificata di Merzt e Waters (17), riassume il complesso delle reazioni quando si usa il reattivo di Fenton quale sistema ossidante: H_2O_2 in presenza di sali di Fe (II) quale catalizzatore metallico. A fianco di ogni reazione sono specificate, quando conosciute, le relative costanti cinetiche ($\text{M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$) ricavate da dati di letteratura (18):



La terza reazione rappresenta una delle possibili strade seguite dal radicale ossidrile che, in questo caso, coincide con il processo di estrazione d'idrogeno ma che, comunque, a seconda del substrato molecolare presente, potrebbe essere uno qualunque dei tre meccanismi sopra riportati. Le ultime due reazioni, invece, se sommate, costituiscono il competitivo processo di autodecomposizione (accelerato, tra l'altro, dagli stessi catalizzatori della reazione di ossidazione) che portano ad un collaterale consumo di H₂O₂:



Sebbene la velocità con cui il radicale ossidrile strappa un protone all'acqua ossigenata è inferiore di uno, due, fino a tre ordini di grandezza rispetto a quelle con cui lo stesso radicale reagisce con composti organici (Tab.5 e Tab.6), una quantità non definita dell'equivalente ossidativo teorico non è disponibile per l'ossidazione. Ciò comporta un conseguente consumo non indifferente dell'ossidante (maggiore in ogni caso dell'equivalente stechiometrico) soprattutto quando si voglia arrivare ad una distruzione totale fino a CO₂ ed H₂O delle molecole organiche presenti.

Tabella 6: Costanti cinetiche assolute a t. a. in reazioni di distacco di idrogeno

R-H	k (M ⁻¹ x s ⁻¹)
HOO-H	2,7 x 10 ⁷
HOOCH ₂ -H	1,4 x 10 ⁷
CH ₃ COCH ₂ -H	6,0 x 10 ⁷
HOC(CH ₃) ₂ CH ₂ -H	3,0 x 10 ⁸
OHCH ₂ -H	5,0 x 10 ⁸
(CH ₃) ₂ COH-H	1,3 x 10 ⁹
RS-H	3,0 x 10 ⁹

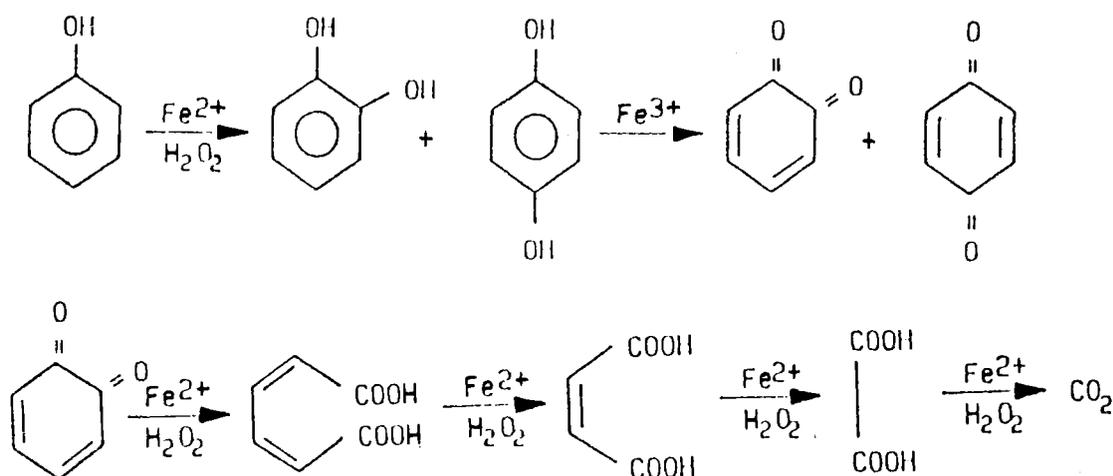
Le prove sperimentali fin qui eseguite sono state, di conseguenza, parallelamente indirizzate su due fronti:

a) verificare la fattibilità chimica del processo su classi di composti tossico-nocivi, con soluzioni simulate, quali fenoli, inquinanti organici alogenati volatili (solventi clorurati), tensioattivi non ionici e policlorobifenili.

b) cercare di minimizzare il consumo di H_2O_2 con una serie di sperimentazioni, diversificate sia nelle modalità procedurali che nei valori assegnati alle variabili in gioco (temperatura, concentrazione del catalizzatore, concentrazione di H_2O_2 , pH, etc.), a carico per il momento di un solo rifiuto reale, le acque di vegetazione dei frantoi, etichettabile come tipico refluo acquoso non biodegradabile nè inceneribile.

2.2 Ossidazione di fenoli

I fenoli costituiscono una delle classi di inquinanti chimici che più spesso si ritrovano nelle acque di scarico di diverse industrie quali raffinerie, acciaierie, fabbriche di pitture, tessili, resine, etc. Il limite di concentrazione massima ammissibile negli scarichi in corpi d'acqua superficiali si riferisce al tenore di "fenoli totali" ed è pari a 0,5 mg/l. L'ossidazione del fenolo con acqua ossigenata è molto efficace e procede mediante la formazione di radicali liberi, il precursore dei quali è il radicale ossidrite $\cdot\text{O H}$ ottenibile per reazione di H_2O_2 o con ioni metallici riducenti come Fe^{2+} o con luce U.V. Il meccanismo di tale reazione è ben conosciuto e porta inizialmente alla formazione di intermedi di natura chinonica (19, 20) che, successivamente, vengono ulteriormente ossidati fino a CO_2 e H_2O (21, 22) come esemplificato nel seguente schema:



I fenoli da noi studiati per verificare l'applicabilità di un processo di ossidazione ad umido a tali sostanze organiche sono stati:

- Fenolo (su cui sono state eseguite le prove preliminari)
- Resorcina (1,3-diidrossibenzene)
- β -Naftolo (2-idrossinaftalene)
- Timolo (2-isopropil-5-metilfenolo)
- 2,6-Diterbutilfenolo
- 2,5-Diterbutilidrochinone

Solubilità in acqua e metodo analitico

Alla luce della necessità di valutare l'efficienza della ossidazione ad umido in soluzione omogenea, da noi, per altro, fin ad ora studiata in condizioni eterogenee (1), è stato indispensabile preparare soluzioni sottosature (a temp. amb.) dei fenoli indicati e mettere a punto un metodo analitico in grado di rivelare i singoli fenoli in matrici acquose. La tecnica che più si è adattata alle nostre esigenze è stata l'HPLC con colonna C18 monomerica e eluente CH₃OH/H₂O 85/15 v/v. La rivelazione è stata effettuata per assorbimento U.V. alla lunghezza d'onda di 210 nm.

I dati quantitativi di solubilità indicano che resorcina, β -naftolo e timolo sono solubili nell'ordine di alcune centinaia di mg/l, mentre la solubilità dei fenoli terbutilati scende a valori molto inferiori a quella del fenolo propriamente detto. Quest'ultimo è stato impiegato per lo studio preliminare per la messa a punto dei parametri di ossidazione. Da questa fase è emerso che, utilizzando H₂O₂ al 7% p/v e un rapporto molare substrato fenolico/Fe²⁺ di 50/1, il substrato è facilmente e totalmente ossidabile, anche a temperatura ambiente, con modeste quantità di acqua ossigenata.

Operativamente si mescolano insieme catalizzatore e substrato; si aggiunge sotto agitazione H₂O₂ a portata costante di 2 + 3 ml/h, si lascia reagire a t.a. e si analizzano per HPLC le frazioni campionate durante la prova.

Risultati

Si riportano i risultati quantitativi ottenuti a carico di 300 ml di una soluzione contenente resorcina (258 mg/l), β -naftolo (286 mg/l), timolo (257 mg/l) e tracce non valutate di

fenoli terbutilati. Il catalizzatore era costituito da $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, aggiunto in ragione di 75 μl di una soluzione del sale pari a 0,1 mg/l. L'acqua ossigenata veniva aggiunta come soluzione al 21,6 % p/v, in ragione di 2,36 ml/h.

La fig. 4 riporta rispettivamente il percento di conversione del timolo, della resorcina e del β -naftolo in funzione del volume di acqua ossigenata inviata al reattore. Le curve di decadimento mostrano che per i 300 ml iniziali di soluzione di fenoli sono sufficienti 2 ml di acqua ossigenata per eliminare totalmente il carico fenolico.

La fig.5 riporta l'andamento del pH durante l'ossidazione (linea tratteggiata) e la concentrazione reale dell'acqua ossigenata in seno alla miscela omogenea in reazione (linea continua). Quest'ultimo dato è stato ottenuto per titolazione iodometrica con tiosolfato secondo il metodo di Kingett modificato da Kollhoff (23). La linea punteggiata rappresenta l'aumento teorico della concentrazione dell'acqua ossigenata in assenza di reazione. I dati di concentrazione confermano che i primi ml di reattivo sono i più efficaci. Infatti dopo 3 ml aggiunti non si osserva sostanzialmente più consumo di reattivo.

Va ricordato che il colore della soluzione fenolica in reazione passa da trasparente-incolore a marrone scuro fin dal primo contatto con l'acqua ossigenata e non migliora col tempo. D'altra parte, il valore di COD della miscela (ottenuto secondo le modalità descritte nei quaderni dell'I.R.S.A.) scende, dopo l'aggiunta di 13 cc di H_2O_2 , dai 1331 iniziali a 781 indicando che, in realtà, la scomparsa dei substrati riscontrata in HPLC, in queste condizioni, è da attribuire in massima parte alla sintesi di prodotti di ossidazione intermedi. Sebbene resti da caratterizzare i prodotti ottenuti a tale punto della reazione, che, d'altronde non dovrebbero differire notevolmente da quelli del fenolo stesso, è dimostrato che già a temp. amb. bastano piccolissime quantità di ossidante per ottenere la scomparsa dei fenoli di partenza in quanto tali, con conseguente aumento della biodegradabilità dei reflui che li contengono.

2.3 Ossidazione di solventi clorurati

In molte aree agricole e industriali attualmente si registra un grave stato di contaminazione delle falde acquifere dovuto principalmente alla presenza di idrocarburi clorurati tipo cloroformio, percloroetilene, etc., nonché di pesticidi ed erbicidi quali atrazina, simazina, bentazone, etc.

Risulta, quindi, giustificata la scelta di verificare l'applicabilità del processo di ossidazione ad umido con acqua ossigenata su tali classi di sostanze organiche.

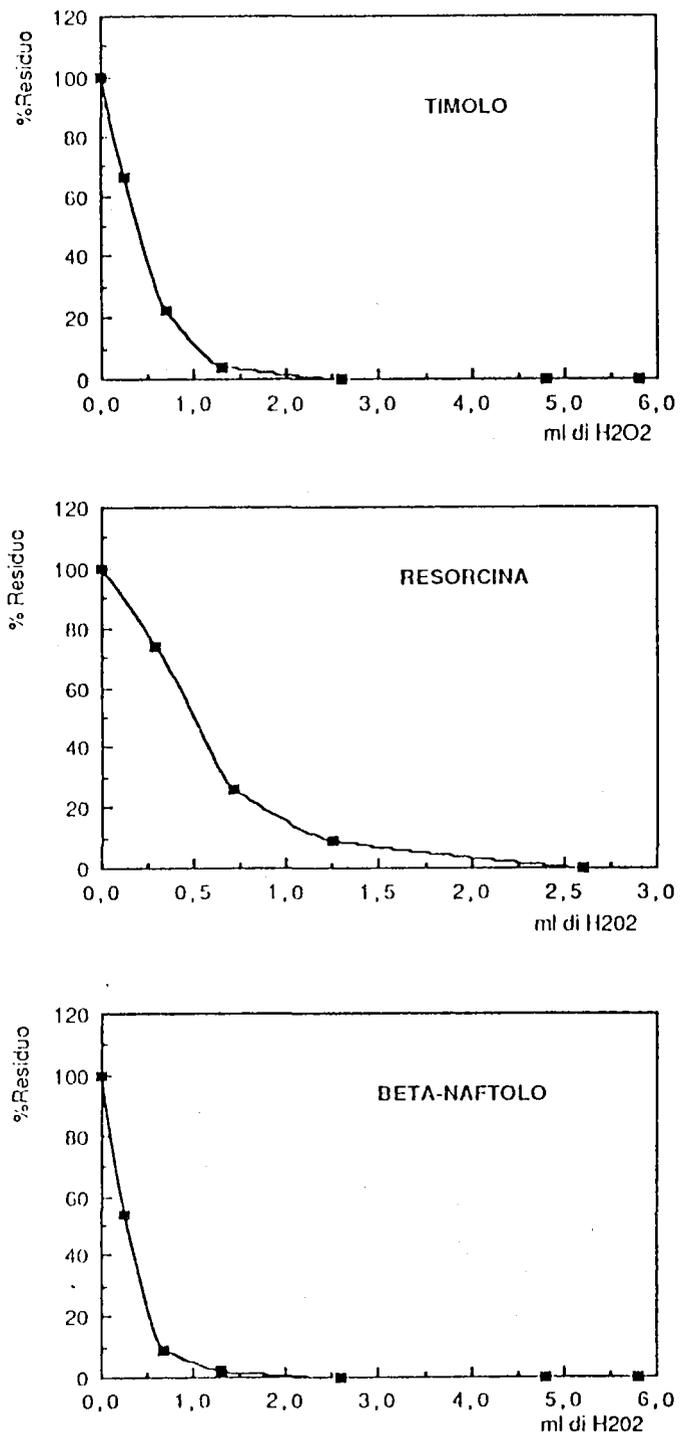


Fig. 4 Decomposizione ossidativa di alcuni fenoli in funzione della quantità di H₂O₂ aggiunta.

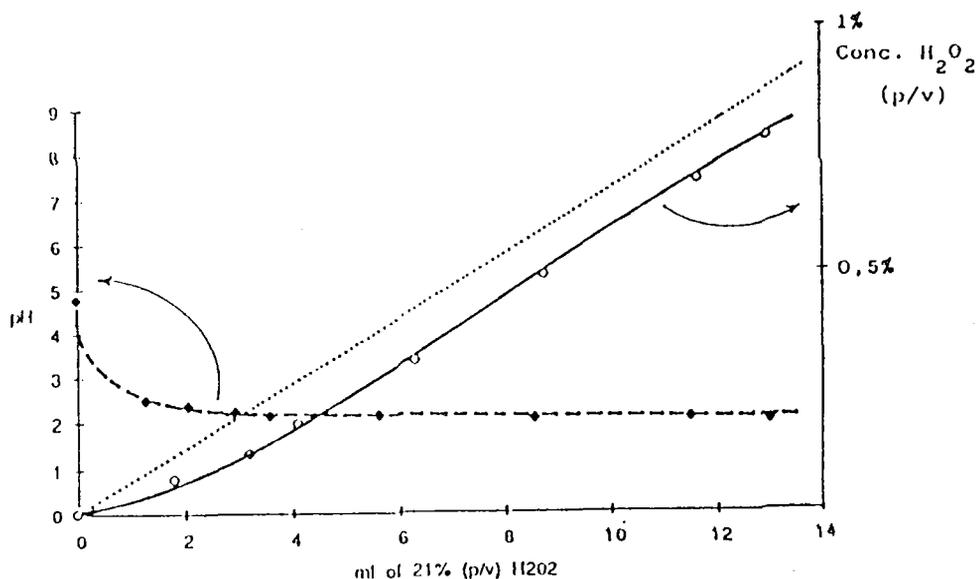


Fig. 5 Andamento del pH durante l'ossidazione in funzione della quantità di H₂O₂ aggiunta (-♦-); concentrazione reale (-◇-) e teorica in assenza di reazione (linea tratteggiata) di H₂O₂ nella miscela di reazione.

In questo paragrafo sono riportati i risultati delle prove sperimentali a carico di specifici solventi clorurati, mentre le prove sperimentali su i pesticidi e erbicidi sono ancora in via di attuazione.

I solventi clorurati presi in considerazione sono stati:

- diclorometano
- 1,1,2-tricloroetano
- o-diclorobenzene
- 1,1,2-triclorobenzene
- 1,2-dicloroetano

Solubilità in acqua e metodi analitici

Anche in questo caso si è rivelato indispensabile determinare, innanzitutto, la solubilità in H₂O di tali idrocarburi e quindi di mettere a punto un metodo analitico in grado di separare e rivelare i singoli composti clorurati in matrici acquose. Ciò è stato realizzato per HPLC con una colonna RP-C18 3μ ad un flusso di 1,5 ml/min e utilizzando come eluente

CH₃OH/H₂O 1:1 (v/v). Il diclorometano, il 1,2-dicloroetano e il 1,1,2-tricloroetano sono stati rivelati per indice di rifrazione mentre i rimanenti per spettrofotometria U.V. a 210 nm. Le modalità operative sono state del tutto analoghe a quelle utilizzate per gli esperimenti precedenti tranne per la concentrazione di partenza dell'acqua ossigenata (18 %) e la portata costante della stessa pari a 10 ml/h. La miscela di partenza aveva un volume di 50 ml ed era costituita da 195 ppm di 1,1,2-tricloroetilene, 32,5 ppm di o-diclorobenzene e 1500 ppm di ciascuno degli altri. L'esperimento è stato effettuato unicamente a temperatura ambiente.

Risultati

In fig.6 sono riportate le percentuali di conversione dei singoli componenti in funzione del volume di acqua ossigenata aggiunta. Dall'andamento delle curve si possono estrapolare le seguenti considerazioni.

Come era naturale attendersi, in generale i solventi clorurati si sono rivelati più stabili all'ossidazione dei fenoli.

In particolare il 1,1,2-tricloroetilene e l'o-diclorobenzene, che presentano delle insaturazioni, sono i composti più suscettibili di attacco da parte dell'acqua ossigenata. Già dopo 70 ml di H₂O₂, infatti, si registra la loro completa scomparsa dalla miscela di reazione laddove, invece, il diclorometano è presente ancora per il 40% e il 1,1,2-tricloroetano e il 1,2-dicloroetano per circa il 90%.

Quest'ultimi due, inoltre, solo dopo 150 ml di H₂O₂ scendono a valori residui di circa il 70% e non diminuiscono ulteriormente anche per successive aggiunte di ossidante.

Il cloro, presente strutturalmente nei substrati organici, si ritrova, alla fine della reazione, in soluzione per circa l'80% sotto forma di sali di cloruri (il dato è stato determinato col metodo titrimetrico di Volhard).

Le evidenti differenze di comportamento da composto a composto che sono state riscontrate in tale esperimento sono state ancora di più avvalorate da precedenti prove eseguite a più basse concentrazioni di ossidante e/o più bassi flussi di entrata. I risultati di tali prove hanno evidenziato cinetiche di reazione più lente per i composti che presentano insaturazioni e nessun abbattimento significativo per i rimanenti (dati non mostrati). L'efficacia della reazione è notevolmente più bassa rispetto a quella a carico delle altre classi di composti prese in considerazione. L'abbattimento di 79 mg di idrocarburi clorurati ha richiesto l'aggiunta di 12,5 g di H₂O₂ (158 g/g di substrato), una quantità

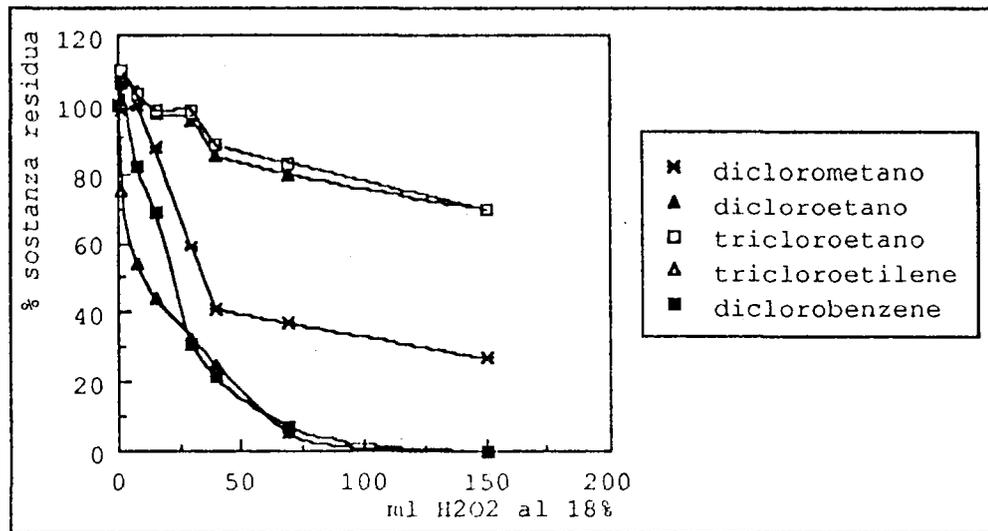


Fig. 6. Abbattimento dei solventi clorurati in funzione dell'H₂O₂ aggiunta

cioè complessivamente 100 volte maggiore rispetto alla stechiometria delle singole reazioni. E', comunque, da sottolineare che a tale risultato negativo contribuiscono notevolmente le lente cinetiche osservate per i solventi saturi. Se quindi risulta chiaro che il processo di ossidazione ad umido con H₂O₂ non è economicamente realizzabile, in queste condizioni, per i componenti prescelti, è altrettanto chiaro che lo potrebbe diventare per alcuni di essi, e, in particolare, per quelli che presentano siti d'insaturazione o ramificazione, variando le condizioni sperimentali del processo, ad esempio la temperatura. Prove di laboratorio verranno in futuro fatte a tale scopo.

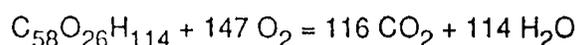
2.4 Ossidazione di tensioattivi

Nella depurazione delle acque di scarico, molte aziende hanno il problema della rimozione dei tensioattivi. Mentre i tensioattivi ionici vengono abbattuti con processi economici e pratici, nel caso di quelli non ionici si pone il problema della loro distruzione in quanto non degradabili completamente per via anaerobica.

Un sistema alternativo agli attuali processi di abbattimento, quali l'adsorbimento su carbone attivo, peraltro di costo elevato, potrebbe per questo risultare l'ossidazione con acqua ossigenata in quanto, a nostro avviso, essi sono strutturalmente attaccabili da tale reattivo. Per verificare ciò, sono state fatte due prove a temperature diverse (temp. amb. e 100 °C) utilizzando come molecola tipo di tensioattivi non ionici il poliossietilene(20)sorbitan-mono-laurato (Tween 20). Le modalità operative degli esperimenti sono state del tutto analoghe alle precedenti. La mix di partenza era una soluzione 15 mM in Tween 20 (50 ml) a cui si aggiunge il catalizzatore ferroso in ragione di 5 mg/l. La diminuzione del carico organico nella soluzione era in questo caso seguita misurando il COD della miscela a volumi diversi di H₂O₂ aggiunti. Il COD della mix di partenza era pari a 30000 mg /l.

Risultati

Come evidenziato in fig.7 l'aumento della temperatura porta ad un apprezzabile miglioramento del processo di abbattimento. Dopo l'aggiunta di 25 ml di acqua ossigenata, infatti, a 100 °C si ottiene una diminuzione del COD fino ad un valore pari al 10% di quello iniziale, mentre a temperatura ambiente il COD si stabilizza dopo 15 ml di ossidante intorno ai 10000 ppm e non mostra significative diminuzioni in seguito a successive aggiunte del reattivo. L'efficienza del processo a 100 °C vista come la quantità in moli di ossidante necessaria per l'abbattimento di 1 ppm di COD è pari a 131,25 mmol/26928 ppm di COD abbattuti e cioè 4,87 µmol/COD. Ora, tenendo in considerazione che secondo l'equazione:



occorrono 1,92 g di O₂ per abbattere 1g di Tween e che l'equivalente molare in ossigeno dell'acqua ossigenata è di 1:2, si può calcolare che per ottenere la totale scomparsa di 638 mg di sostanza sono occorsi 4,46 g di ossidante , circa il doppio di quelli teoricamente richiesti (2,59 g). Quindi, tenuto conto di ciò e della stechiometria della reazione, in definitiva per ogni grammo di Tween 20 abbattuto vengono consumati, operando in queste condizioni circa 7 g di H₂O₂.

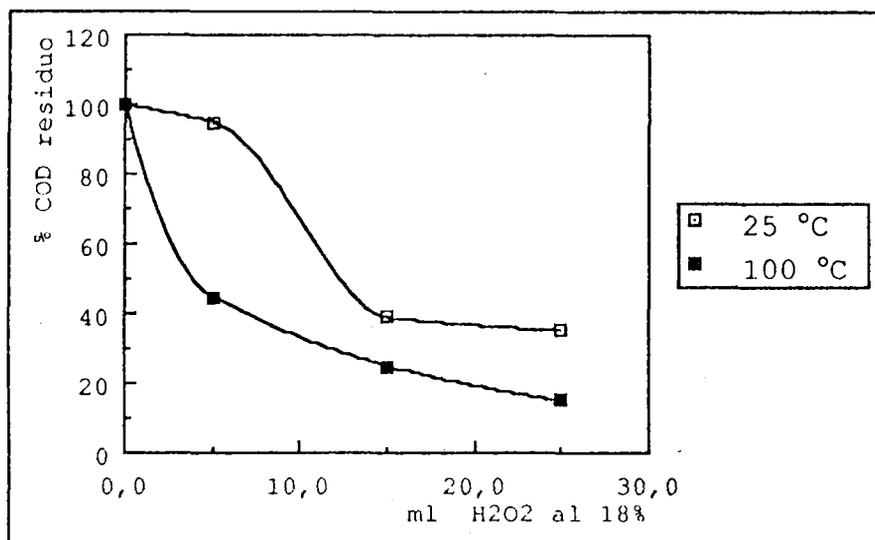


Fig. 7 Abbattimento del Tween 20 in funzione dell'H₂O₂ aggiunta

2.5 Ossidazione di policlorodifenili

Lo studio di degradazione ossidativa mediante il metodo dell'ossidazione ad umido di policlorodifenili (PCBs) con acqua ossigenata e catalizzatore ha avuto come soggetto una miscela commerciale (olio Askarel per trasformatori), costituita da PCBs e da policlorobenzene.

Poiché le proprietà chimiche e fisiche delle miscele di PCBs dipendono dal contenuto ponderale alogenico, è stato innanzitutto effettuato il riconoscimento della frazione policlorodifenilica dell'Askarel, frazione ottenuta dal prodotto t.q. come residuo di distillazione sotto vuoto (1 torr). Dall'analisi è risultato che il residuo, costituente circa il 55% in peso dell'Askarel t.q., corrispondeva esattamente alla composizione policlorobifenilica descritta in letteratura come Aroclor 1260, il quale è costituito principalmente dai congeneri contenenti 5, 6 e 7 atomi di cloro.

Dallo studio di ossidazione umida condotta sui residui organici contaminati simulati (1), è risultato che gli idrocarburi aromatici (alchilarilici e benzene) sono totalmente decomponibili mediante tale reazione condotta nel sistema bifasico organico da trattare/ H₂O₂ conc.+ cat.

Si è, quindi, pensato di verificare se un tale semplicissimo sistema di degradazione chimica potesse essere applicato anche ai PCBs (209 isomeri, denominati congeneri)

potendo prevedere che almeno per i congeneri meno clorurati, quelli cioè contenenti uno o due atomi di cloro per nucleo difenilico, la suscettibilità all'ossidazione ad umido fosse analoga agli idrocarburi aromatici. Per i congeneri più clorurati (caso dell'Askarel), invece, è stato sperimentalmente evidenziata una resistenza notevolissima alle condizioni ossidative messe a punto per il trattamento degli organici contaminati (1).

Per stabilire se la riscontrata inerzia dei PCBs dell'Askarel fosse dovuta alla struttura difenilica si è sottoposta a reazione una soluzione in n-alcane di difenile. I risultati positivi ottenuti da tale reazione nonché da altre condotte sulla frazione volatile dell'Askarel hanno evidenziato che le sostanze esaminate sono totalmente decomponibili mediante ossidazione ad umido bifasica.

E' quindi risultato evidente che l'inerzia dei PCBs, contenuti nella formulazione dell'Askarel per trasformatori, è dovuta alla forte disattivazione chimica degli atomi di cloro-nelle molecole policlorodifeniliche.

Poichè sperimentalmente si è osservato che il rendimento delle ossidazioni ad umido bifasiche condotte su tali campioni non dipendeva dalla quantità di Fe(II) usato come catalizzatore e neppure dalla composizione della soluzione ossidante si è ritenuto che tali reazioni condotte in sistemi bifasici fossero in ogni caso inefficaci verso i PCBs, sostanze altamente refrattarie, per la distruzione delle quali sono necessarie condizioni ossidative più drastiche. La procedura applicata successivamente ha fatto perciò uso di diverse sostanze cosolventi che permettesero di procedere in fase omogenea.

Sono stati studiati i seguenti cosolventi:

- acido acetico
- anidride acetica
- dimetilformammide

Tutti si sono rivelati adatti a rendere la ossidazione ad umido efficace verso i PCBs, per i quali si sono valutate rese di conversione medie >95% pur operando in condizioni non ottimizzate sotto il profilo delle rimanenti condizioni operative (quantità di catalizzatore, acidità, temperatura, concentrazione dell'acqua ossigenata, agitazione ecc.).

E' stato ancora una volta riscontrato che i PCBs più clorurati sono più stabili dei meno clorurati tuttavia, operando in sistemi monofasici, possono essere decomposti con buone rese.

La descrizione dettagliata delle prove sperimentali eseguite e delle principali

caratteristiche dei policlorodifenili sono oggetto di un rapporto tecnico in corso di completamento.

2.6 Ossidazione delle acque di vegetazione

Lo smaltimento delle acque di vegetazione delle olive risulta a tutt'oggi uno dei problemi di più difficile soluzione nel settore dell'industria agro-alimentare per i seguenti motivi:

- i) gli elevati volumi in gioco (da 0,5 a 1 L per Kg di olive);
- ii) l'estrema dispersione dei frantoi molti dei quali di tipo artigianale e operanti solo pochi mesi l'anno;
- iii) il forte carico inquinante (COD =100000 mg/l, BOD= 50000 mg/l);

I metodi fin qui proposti, riferiti in letteratura (10,11,12), che vanno dall'evaporazione naturale a metodi chimico-fisici (ultrafiltrazione, osmosi inversa, precipitazione, etc.), dalla fermentazione aerobica o anaerobica all'incenerimento, non sono risultati efficienti o perlomeno non ancora compatibili con i costi di produzione dell'olio. Per queste ragioni le acque di vegetazione rappresentano, in base alle indagini tecnico-economiche preliminari, un esempio di rifiuto tipico per il trattamento col processo di ossidazione ad umido con H₂O₂.

Tabella 7: Parametri delle acque di vegetazione e relativi limiti della legge Merli riferiti alle acque superficiali

Parametri	Valori Medi	Limiti di accettabilità
pH	4,69-6,5	5,5-9,5
odore	acido e/o fermentato	inodore
materiali sedimentabili	10-50 ml/l	0,50 ml/l
B.O.D. ₅ mg/l	15000-120000	40
C.O.D. mg/l	30000-150000	160

In Tab.7 sono riassunti alcuni parametri medi relativi alle acque di vegetazione comparati con i valori limite di accettabilità delle legge Merli. La composizione chimica, evidenziata

in fig.8, espressa come percento in peso, rivela come l'elevato potere inquinante di tali reflui trae origine dal carico organico presente, superiore in genere del 10% in peso. E' da sottolineare la presenza di notevoli quantità di specie fenoliche sia semplici (ne sono state individuate più di 50 (27)) che di natura polimerica. Tra quest'ultime, in particolare, è stata accertata la massiccia presenza (all'incirca il 47% in peso della sostanza organica complessiva (28)) di una frazione costituita da alcuni pigmenti colorati, responsabili tra l'altro del colore marrone scuro del refluo. Il suo costituente principale, il pigmento bruno, risulta formato da strutture macromolecolari del tipo catecolaminico, contenenti frazioni glucidiche più o meno complesse, originate, probabilmente durante le operazioni di lavorazione meccanica delle olive, per polimerizzazione di sostanze aventi funzioni o-difenoliche libere come l'oleocianina massicciamente presente nella polpa. Non è improbabile che tali pigmenti siano i maggiori responsabili dell'azione antagonista nei confronti della flora batterica alla base della scarsa efficacia del processo di fermentazione per lo smaltimento di tali reflui (29).

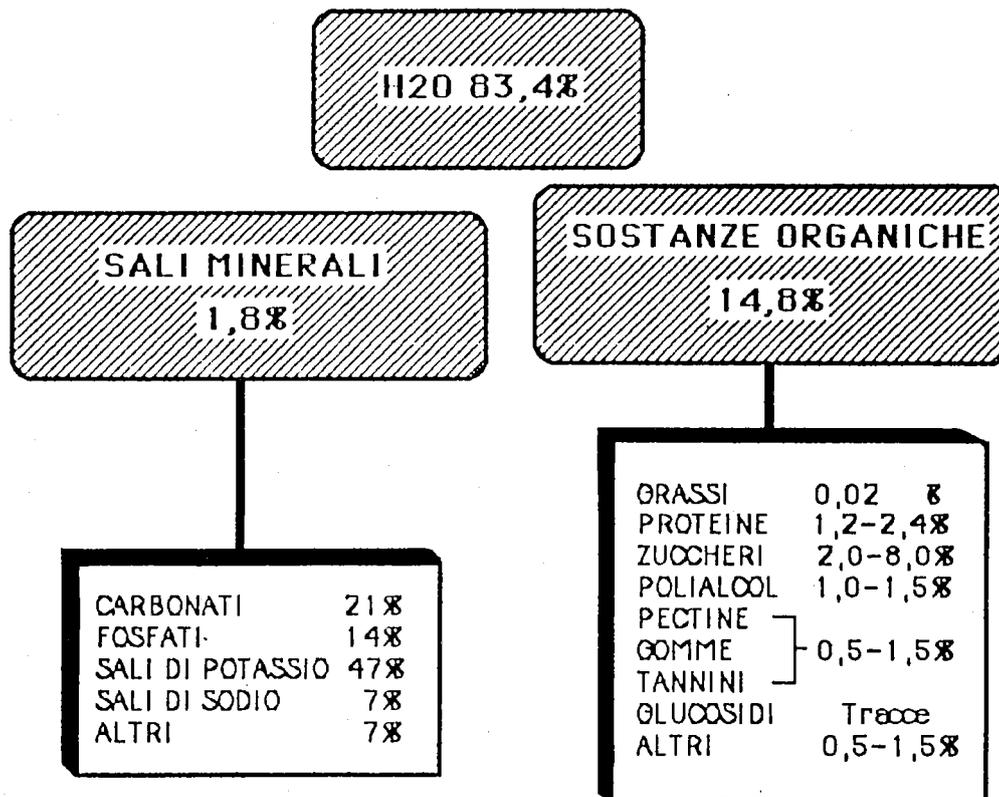


FIG. 8 Composizione chimica percentuale (p/p) delle acque di vegetazione delle olive

Metodi sperimentali e risultati analitici

Uno studio preliminare sull'applicabilità del processo di ossidazione ad umido con acqua ossigenata per il trattamento delle acque di vegetazione dei frantoi è stato fatto utilizzando dei campioni provenienti da un impianto di smaltimento situato nell'Italia Meridionale. L'impianto opera un pretrattamento con calce per l'abbattimento iniziale del COD ed un trattamento di tipo biologico anaerobico, con produzione di gas combustibile con p.c. di circa 6000 Kcal/Nmc. Da tale stabilimento sono stati prelevati tre campioni: iniziale, intermedio dopo trattamento con calce e finale aventi le seguenti caratteristiche:

	<u>Campione iniziale</u>	<u>Campione intermedio</u>	<u>Campione finale</u>
COD	120000 mg O ₂ /l	30000 mg O ₂ /l	8000 mg O ₂ /l
BOD	50000 mg O ₂ /l	20000 mg O ₂ /l	3500 mg O ₂ /l
pH	5,5	7,0	7,0
colore	marrone scuro	marrone scuro	marrone scuro

E' evidente dai dati riportati come i trattamenti operati da tale impianto siano insufficienti a ridurre il carico inquinante nei limiti consentiti ed occorra un trattamento terziario, il quale non può che essere un trattamento chimico.

In laboratorio sono state eseguite prove di ossidazione sul 2° e 3° campione con risultati tecnici soddisfacenti. In fig.9 sono riportati i risultati relativi alle due prove sperimentali fatte, l'una a temperatura ambiente (3° campione) e l'altra alla massima temperatura di ebollizione (2° campione). In entrambi i casi il volume del campione utilizzato era di 100 ml. La concentrazione di H₂O₂ iniziale era del 18% p/v mentre la portata costante, con la quale essa viene aggiunta nel reattore, era di 5 ml/h. Il catalizzatore utilizzato era Fe(SO₄)₂·7H₂O in ragione di 25 µl di una soluzione pari a 0,1 mg/µl in modo che nella miscela vi sia una concentrazione in ioni Fe²⁺ pari a 5 ppm. Indipendentemente dalle differenti caratteristiche dei campioni di partenza, dal confronto delle due sperimentazioni si può comunque evidenziare il notevole miglioramento delle prestazioni del processo dovuto all'aumento della temperatura. Le curve di abbattimento del COD dimostrano, infatti, che, mentre a temp. amb. occorrono almeno 35 ml di H₂O₂

per ottenere un abbassamento dei valori pari al 50%, a 100°C dopo solo 5 ml si ottiene un prodotto avente un COD pari al 15% di quello iniziale. A tempi più lunghi il carico molecolare della miscela tende a stabilizzarsi, raggiungendo valori di COD residuo pari all'11% nel primo caso e al 5% nel secondo, naturalmente con consumi minori di ossidante. C'è da sottolineare che l'aspetto della soluzione iniziale cambia notevolmente quando si opera a 100°C e in particolare il colore diventa da marrone-scuro a trasparente con un corpo di fondo bianco. L'efficienza delle due reazioni evidenzia ancora di più il notevole effetto cinetico dovuto alla temperatura. Nel primo caso l'abbattimento di 783 mg di COD ha richiesto 420 mmol di ossidante mentre, nel secondo esperimento, 3072 mg di COD sono stati distrutti da 136 mmol di H₂O₂. Di conseguenza, a t.a., per il campione 3 sono necessari circa 18 g di ossidante per grammo di COD, mentre alla massima temperatura ne occorrono soltanto 1,5 per il campione 2. Tali risultati, ottenuti peraltro utilizzando campioni diversi tra loro e dal refluo originario, sono stati ampliati e confermati da sperimentazioni successive operate a carico di acque di vegetazione che non avevano subito pretrattamenti di sorta. Le condizioni sperimentali nonché le metodologie utilizzate in tali prove sono schematizzate in Tab.8. In particolare, in alcuni esperimenti, a differenza di quanto fatto fin ora, il campione acquoso veniva aggiunto nel reattore in continuo e non a batch. In questa maniera, alla luce delle caratteristiche della reazione messe in evidenza nell'introduzione, si è voluto provare quale fosse il miglior modo di

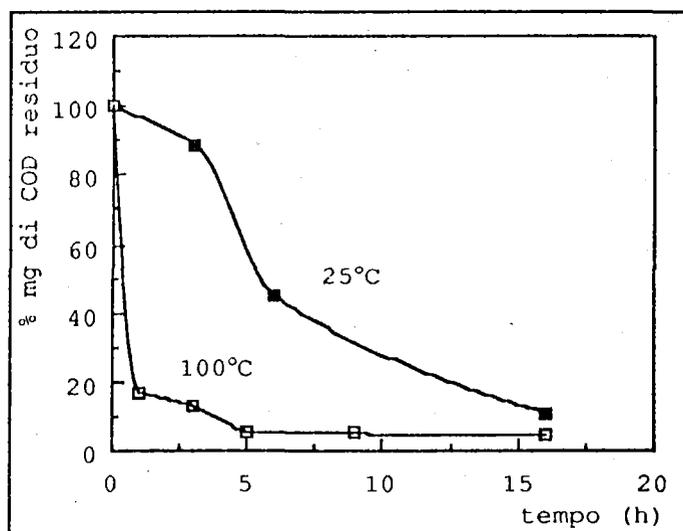


Fig. 9 Abbattimento delle acque di vegetazione provenienti da un impianto di trattamento dell'Italia meridionale

operare, per minimizzare i consumi, tra i seguenti possibili:

- a) aggiunta contemporanea dell'ossidante e del substrato fin dall'inizio nel reattore;
- b) aggiunta in continuo dell'ossidante al substrato già presente nel reattore;
- c) aggiunta contemporanea in continuo sia dell'ossidante che del campione;

Tutte le prove erano fatte alla massima temperatura di ebollizione, mentre il pH, laddove specificato, veniva aggiustato con H₂SO₄ concentrato. Le concentrazioni operative di ioni Fe²⁺ nelle diverse prove erano quelle di partenza del refluo. Massicce quantità di sali contenenti ferro sono state, infatti, riscontrate in tali campioni mediante analisi all'ICP e, in particolare, in ragione di circa un centinaio di ppm di cui l'80 % come Fe²⁺ (la distinzione tra Fe (III) e Fe (II) è stata fatta per analisi colorimetrica con o-fenantrolina). Laddove, invece, si verificava l'allontanamento di tali sali in seguito a trattamenti preliminari del refluo, il catalizzatore metallico veniva aggiunto come Fe(SO₄)₂·7H₂O in quantità tali da avere una concentrazione costante nella mix di reazione pari a 100 ppm. Le fig.10 a,b,c,d,f,e mostrano le cinetiche di abbattimento del COD e l'andamento nel tempo della concentrazione di H₂O₂ sia effettiva che teorica, quest'ultima calcolata in base al suo flusso di entrata e alle quantità precedentemente consumate, rispettivamente degli esperimenti 1, 2, 3, 4, 5 e 6 di Tab.8. In Tab.9, invece, sono elencati i risultati di tali esperimenti espressi sia come per cento di COD abbattuto che come grammi di COD abbattuti per mole di H₂O₂ aggiunta e, infine come grammi di acqua ossigenata occorrenti per grammo di COD. Questi ultimi due parametri si rendono necessari laddove si voglia avere un'idea più precisa dell'efficienza solo della reazione di ossidazione indipendentemente dall'effetto determinato dall'inevitabile diluizione del campione, in alcuni casi notevole, dovuta all'aggiunta dell'ossidante.

Prima di passare all'analisi comparativa delle curve sperimentali ottenute, occorre aggiungere ulteriori considerazioni a quelle fatte in precedenza. Nell'introduzione si è accennato all'indesiderata reazione di autodecomposizione dell'acqua ossigenata come possibile reazione collaterale a quella di ossidazione con conseguenti consumi maggiori di reattivo di quanto siano in realtà stechiometricamente richiesti. Indipendentemente da altri fattori, un importante ruolo nel favorire un certo tipo di reazione rispetto all'altra è evidentemente giocato, in ogni istante, dal rapporto relativo tra le concentrazioni di substrato e quella di H₂O₂ effettivamente presenti nella mix di reazione. Ciò in quanto, mentre la velocità della reazione di ossidazione è in generale del primo ordine rispetto al substrato organico e all'acqua ossigenata, lo è invece rispetto a quest'ultima del secondo ordine nella reazione di autodecomposizione. Lo scopo, quindi, di effettuare delle

TAB. 8

Condizioni sperimentali e Metodologie utilizzate per le prove di ossidazione ad umido con H₂O₂ a carico delle acque di vegetazione delle olive.

EXP	[H ₂ O ₂]	Flusso di entrata di H ₂ O ₂	Flusso di entrata del refluo	Volume iniziale di refluo	Volume totale di refluo aggiunto	pH iniziale	pH finale	Aspetto finale della soluzione	Modalità operative
1	10,5	5,1 ml/h	—	100 ml	—	5,4	8,0	trasparente con corpo di fondo bianco	
2	"	5,1 ml/h	—	100 ml	—	2,0	4,0	" " "	
3	"	5,0 ml/h	15,0 ml/h	10 ml	90 ml	5,4	10,2	" " "	
4	"	17 ml/h	47,1 ml/h	10 ml	90 ml	5,4	9,8	" " "	Dopo 1h 45' viene interrotta la erogazione di H ₂ O ₂ e si lascia reagire in queste condizioni nelle successive 3h e 15'. Quindi si ripristina l'aggiunta di ossidante allo stesso flusso iniziale per altre 2h.
5	"	31 ml/h	89,0 ml/h	10 ml	90 ml	2,0	3,2	" " "	Dopo 1h 45' viene interrotta l'erogazione di H ₂ O ₂ e si lascia reagire in queste condizioni fino alla fine della reazione.
6	10,2	10 ml/h	50 ml/h	50 ml	—	2,0	3,0	" " "	Dopo 1h viene interrotta l'erogazione di acqua ossigenata e si lascia reagire in queste condizioni per le successive 6h.

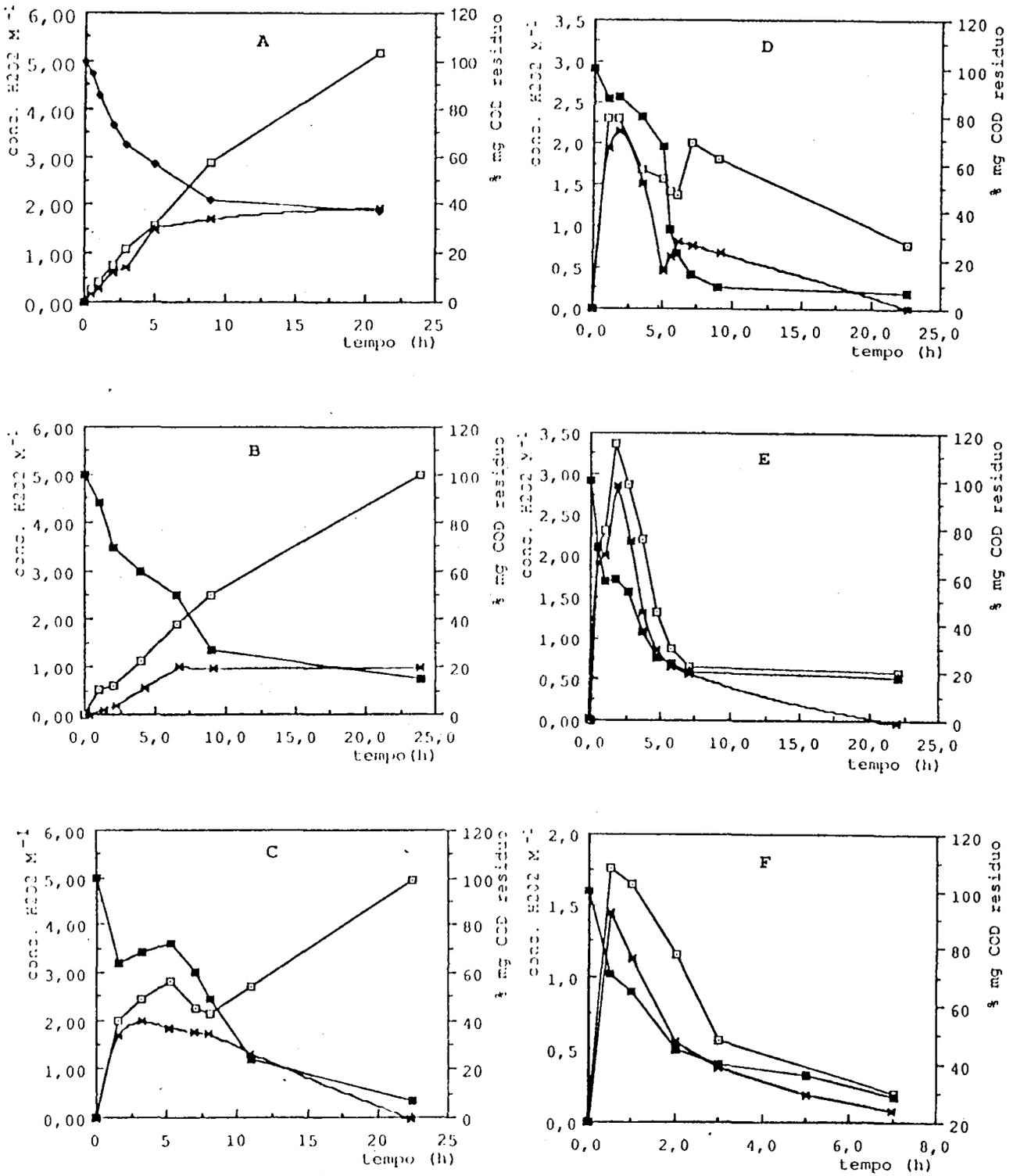


Fig. 10 Grafici relativi rispettivamente alle prove sperimentali 1-6 di Tab. 8.
 ■ $\% \text{ mg di CCD residuo}$; □ $\text{conc. H}_2\text{O}_2 \text{ teorica}$; ✕ $\text{conc. H}_2\text{O}_2 \text{ reale}$.

sperimentazioni che si differenziassero tra loro non solo nei valori parametrici ma anche nelle modalità operative è stato quello di verificare l'effettiva importanza di tale fattore finalizzando il tutto al raggiungimento dei consumi minori di reattivo necessari per il maggior abbattimento di organico possibilmente ottenibile con tale processo, in tempi accettabili.

L'effettivo ruolo negativo giocato dalla collaterale reazione di auto-ossidazione nel consumo complessivo di acqua ossigenata risulta evidente già dalla comparazione dei risultati ottenuti dall'EXP. 1 e EXP. 2. Mentre nel primo caso si arriva ad un abbattimento del quantitativo organico presente non superiore al 65%, nella seconda prova, con all'incirca lo stesso numero di moli di reattivo, si ottiene una miscela finale contenente solo il 10% del carico inquinante iniziale. L'effetto, quindi, positivo registrato in seguito all'abbassamento iniziale del pH è spiegabile se si prende in considerazione il fatto che

Tab. 9 : Risultati quantitativi degli esperimenti descritti in tabella 8.

	COD iniziale	COD finale	% COD abbattuto	% mg COD abbattuto	g COD/ mol H ₂ O ₂	g H ₂ O ₂ / g COD
EXP. 1	118566	22446	81	63	13,3	2,56
EXP. 2	105879	7529	93	85	15,7	2,17
EXP. 3	130293	4480	97	93	17,1	1,99
EXP. 4	107165	5453	95	93	15,0	2,27
EXP. 5	107821	13648	87	82	15,3	2,22
EXP. 6*	68540	39840	42	42	---	---
EXP. 6°	39840	11620	71	71	13,2	2,57

* processo di abbattimento mediante adsorbimento-precipitazione con CaO

° processo di ossidazione ad umido con H₂O₂

durante la reazione si verifica un aumento della concentrazione di ioni OH⁻ e che la velocità di autodecomposizione è notevolmente accelerata in soluzioni alcaline (30).

I consumi più o meno equivalenti di ossidante registrabili dopo le prime ore sono evidentemente da attribuire in maggior parte alla reazione di autodecomposizione nel primo caso e ad un processo ossidativo effettivamente ancora operante nel secondo. L'aggiunta di H_2SO_4 , quindi, non solo porta ad un effetto catalizzatore nei confronti della cinetica della reazione ma funge da tampone all'aumento del pH che si registrerebbe naturalmente partendo del refluo in quanto tale. E' comunque chiaro che la reazione collaterale assume una notevole importanza solo a tempi lunghi ed è direttamente proporzionale sia all'aumento della concentrazione di ioni OH^- che alla diminuzione del carico organico presente nella miscela di reazione.

Un miglioramento del processo, ancora più netto di quello ottenuto mediante la variazione iniziale del pH, si è ottenuto procedendo alla diversificazione delle condizioni operative iniziali (EXP. 3). L'aggiunta in contemporanea, almeno nei primi istanti della reazione, sia dell'ossidante che del refluo porta evidentemente a due risultati: il mantenimento di concentrazioni essenzialmente costanti del substrato organico e soprattutto al fatto che le concentrazioni di H_2O_2 effettivamente presenti nel reattore sono in ogni istante maggiori di quelle registrabili quando si opera secondo le modalità precedenti essendo, a parità di flussi, minore l'inevitabile diluizione. Le curve riportate nella fig. 10c sono una riprova di quanto detto. Risulta subito evidente come nei primi minuti si registri un abbattimento di COD molto più netto di quanto non lo sia agli stessi tempi nei due esperimenti precedenti. Tale parametro, peraltro, rimane costante o quasi a tali valori per tutto il periodo in cui viene mantenuto il flusso costante del refluo. Quando quest'ultimo, poi, viene interrotto, il COD incomincia a diminuire con una cinetica più o meno simile a quelle registrate in precedenza. Il risultato finale è un abbattimento di organico, con lo stesso quantitativo di ossidante, di complessivamente quasi il doppio rispetto alla prima prova. Evidentemente, operando in tal modo, si sfrutta al massimo la maggiore iniziale efficienza della reazione, e questo, probabilmente, perchè si accelera il processo di ossidazione ad umido sfruttando le alte concentrazioni iniziali di H_2O_2 senza che contemporaneamente venga accelerata la collaterale reazione di autodecomposizione che, in questo caso, risulta importante solo a processo ormai concluso.

Nei successivi esperimenti si è voluto verificare l'eventuale effetto apportato al processo aumentando i flussi di entrata sia del refluo che dell'ossidante ma mantenendone costante il rapporto relativo. Il risultato più evidente che scaturisce dall'analisi dei risultati dell'EXP. 4 di Tab. 8 è una significativa diminuzione nei tempi del processo confermata d'altra parte anche nell'esperimento successivo (EXP. 5) realizzato aumentando ulteriormente i flussi di entrata fino a valori circa sei volte maggiori di quelli dell'EXP. 3.

Le cinetiche della reazione di ossidazione sono, in questo caso, notevolmente accelerate rispetto alle precedenti: nell'EXP.5 dopo 1h l'abbattimento del COD raggiunge valori pari ad il 60% contro appena il 30% dell'EXP. 3. La reazione può considerarsi conclusa dopo circa sei ore con l'ottenimento di una soluzione finale avente un carico organico ossidabile pari a circa il 10% di quello iniziale. E, comunque, da sottolineare che il minore abbattimento registrato in quest'ultimo caso rispetto agli EXP. 3 e EXP. 4 è da attribuire al minor quantitativo di H₂O₂ aggiunto complessivamente (53 ml contro i 65 sia dell'EXP. 4 che dell'EXP. 5) e che probabilmente si sarebbe arrivato agli stessi risultati ma con tempi molto più brevi aggiungendo le medesime quantità di ossidante.

Analizzando i dati contenuti nell'ultima colonna della Tab.9, relativi alle efficienze complessive della reazione nei diversi esperimenti effettuati espresse come grammi di H₂O₂ necessari per l'abbattimento di un grammo di COD del refluo, si nota come queste ultime siano sostanzialmente indipendenti dal modo di operare. Si può, quindi, ritenere che esso giochi un ruolo importante sostanzialmente su due fattori fra l'altro collegati tra loro: i tempi della reazione e di conseguenza l'abbattimento finale risultante dipendente a sua volta dal negativo contributo della reazione di autoossidazione al consumo dell'acqua ossigenata. Gli esperimenti fin qui eseguiti indicano che il migliore modo di operare è quello dell'aggiunta contemporanea dei reagenti e che la minima quantità di ossidante necessaria per ottenere, a tali temperature, il maggior abbattimento possibile si aggira, in volume, intorno ai 60 ml della soluzione al 35% per 100 ml del refluo con un COD iniziale intorno a 120000 ppm. Minori consumi di ossidante, a parte ulteriori affinamenti del processo che potrebbero scaturire ad esempio dall'ottimizzazione del rapporto dei due flussi, potranno essere ottenuti trattando il refluo a temperature operativamente più elevate (150 °C) e di conseguenza a pressioni maggiori di quella atmosferica. E' ciò che verrà verificato prossimamente in seguito all'installazione di un impianto pre-pilota capace di operare a temperature di 150-180 °C .

Per verificare, infine l'efficacia di tale processo come trattamento preliminare o intermedio per una successiva ossidazione biologica è stato effettuato un'esperimento preliminare in cui un campione di acque di vegetazione veniva prima sottoposto ad un processo di precipitazione-adsorbimento con calce e quindi successivamente trattato con acqua ossigenata secondo le modalità operative descritte in Tab.8 (EXP. 6) e i cui risultati sono evidenziati in fig. 10 f e Tab. 9 (EXP. 6* e EXP. 6°).

Studi preliminari condotti per definire i valori parametrali da assegnare per raggiungere la maggior efficienza dal trattamento preliminare di adsorbimento-precipitazione hanno portato a concludere che tale processo porta al massimo a circa il 50 % di abbattimento dei

valori iniziali di COD e che le quantità di CaO necessarie per raggiungere tale risultato sono di 8,0 g per litro di refluo. Operativamente, la calce viene aggiunta sotto forma di ossido di calcio un pò alla volta al refluo mantenuto in moderata agitazione. Dopo 15', si allontana il precipitato (200 g per Kg di refluo) per decantazione e si riaggiusta il pH, in un primo momento, fino a pH=8 con CO₂ (in questo modo si elimina l'eccesso di calcio come carbonato) e, successivamente, fino ai valori desiderati con H₂SO₄ conc. (nel nostro caso pH=2). Prima del trattamento con H₂O₂, infine, poichè durante il processo di adsorbimento si verifica la quasi totale precipitazione come idrossido del ferro presente inizialmente, al campione viene aggiunto Fe(SO₄)₂·7H₂O in quantità tali che la concentrazione finale di ioni Fe²⁺ nel refluo trattato sia pari ad un centinaio di ppm.

Complessivamente i due processi accoppiati portano ad un abbattimento finale del carico organico ossidabile pari all' 83 % con un consumo di H₂O₂ di soli 10 ml della soluzione al 35 % per 70 ml di refluo iniziale e la produzione di 15 g di fanghi.

Il prodotto finale ha ancora circa il 10 % del carico inquinante iniziale e può presumibilmente essere completamente decontaminato in seguito ad un successivo trattamento biologico, avendo il processo ossidativo intermedio eliminato dalla soluzione i fenoli, maggiori responsabili della scarsa efficienza dei metodi fermentativi a carico del refluo in quanto tale.

Tutto ciò sarà in futuro oggetto di verifica mediante studi atti a dimostrare l'aumento della biodegradabilità dei reflui e in particolare delle acque di vegetazione delle olive in seguito a trattamenti ossidativi preliminari con H₂O₂ e catalizzatori metallici.

BIBLIOGRAFIA

- 1) L. NARDI- Enea Dipart. Comb Mepis - "Use of gas chromatography in the study of the oxidative decomposition of spent organic solvents from reprocessing plants" - Journal of chromatography, 463 (1989).
- 2) BISHOP, STERN, FLEISCHMAN, MARSHALL- "Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste water", Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev. 1,110,1968.
- 3) DEBELLAFONTAINE, HADDOUD, FOUSSARD, BESOMBES - Dep. de Génie des Proc. Ind. Toulouse (France) - "Catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide under high temperature" - Confer. "Chemistry for protection of the environment" Torino, 1987.
- 4) BRETT, GURNHAM - Illinois Inst. Technol. - "Wet air oxidation of glucose with hydrogen peroxide and metal salt" - J. appl. Chem. Biotec. 1973,23,239-250.
- 5) SUNDSTROM, KLEI, NALETTE, REIDY, WEIR - Dep. of Chem. Eng. Univ. Connect.- "Destruction of halogenated aliphatics by ultraviolet catalyzed oxidation with hydrogen peroxide"- Hazardous waste & hazardous materials, vol.3, no 1 (1986).
- 6) MALAIYANDI, SADAR, LEE, O'GRADY - Bureau of Chem. Hazards, Ottawa, Ontario, Canada - "Removal of organics in water using hydrogen peroxide in presence of ultraviolet light" - Water Res. vol.14,1131-1135 (1980).
- 7) G.H. TELETZKE - Zimpro Div. Sterling Drug Inc. - "Wet air oxidation"- Chemical Eng.Prog., Jan. 1964.
- 8) BALDI, BERBENNI, BISSOLOTTI, COLLIVIGNARELLI, FORTINA - Dip. Idraulica Univ. Pavia - "L'ossidazione a umido come trattamento di reflui idrici" - Inquinamento No. 7-8, 1985.

- 9) AGAMENNONE, PIERONI - "Ossidazione ad umido di reflui non biodegradabili" - Ingegneria Ambientale, Maggio 1987.
- 10) COLLIVIGNARELLI, BISSOLOTTI - "Esperienze nel trattamento di reflui mediante ossidazione ad umido: fattibilità tecnico-economica" - Ing. Ambient. No 10, Ottobre 88
- 11) ICHIHASHI, HASEGAWA, UNOKI, MATSUURA, MITSUZUKA - Nippon Atomic Ind. Group (NAIG) - "Oxidative decomposition of spent organic solvent from reprocessing plants".
- 12) OKI, SAIDA, SUNAGAWA, YAMAKAWA, SHIBATA, OBARA, HOSHIRO - Toyo Eng. Corp. - "Volume reduction of flame resisting radioactive wastes".
- 13) YAMANAKA, et al. - United States Patent N° 4,624,792 (Nov.25,1986) - "Method for treating radioactive organic wastes".
- 14) G. HEDIN - Asea Atom, Sweden - "Wet oxidation and volume reduction system for reactor waste" - Presented at ENC 1986, GENEVE, June 1986.
- 15) F. MINISCI - "Reattività nucleofila e radicalica dell'acqua ossigenata" - Presentato al Convegno su "L'uso dell'acqua ossigenata in chimica organica, Milano, 11 marzo 1983 La Chimica e l'Industria, V.65, N.7-8, Lug.-Ago. 1983.
- 16) M. AUBOR et al. - Inter. J. Appl. Radiation Isotopes, 18, 493, 1967.
- 17) J. H. MERTZ and W. A. Waters - Discuss. Faraday Soc., 2, 179, 1947.
- 18) C. WALLING - "Fenton's Reagent Revisted" - Accounts of Chemical Research, V.8, 125-131, 1974.
- 19) E. KEATING et al. - Ind. Wat. Eng., 15 (7), 22-27, 1978.
- 20) J. LAND and J. ELLIS - Water Research, 16, 1136-45, 1982.

- 21) P. MAGGIONI and F. MINISCI - La Chimica e l'Industria, 59, 4 Aprile 1977.
- 22) M. BELLAND - Interlox Chemicals Development Laboratory Report IE 102, feb. 1978.
- 23) I. M. KOLTHOFF - Chem. Weekblad, 17, 197, 1920.
- 24) G. ANDRICH ET al. - "Composizione e trattamento delle acque di vegetazione delle olive" - Agricoltura Italiana, (5/6), 1-13, 1986.
- 25) C. CAROLA et al. - "Lo smaltimento delle acque di vegetazione provenienti dagli impianti di estrazione dell'olio dalle olive e studio della loro possibile utilizzazione" Riv. It. Sost. Grasse, 52, 335-340, 1975.
- 26) E. RACANELLI, V. COAS - "Studio preliminare su una ipotesi di trattamento degli scarichi di piccoli frantoi" - Riv. It. Sost. Grasse, 57, 301-303, 1980.
- 27) E. CAMURATI et al. - Riv. Ital. Sost. Grasse, 61, 283, 1984.
- 28) E. RAGAZZI et al. - "Ricerche sui costituenti idrosolubili delle olive. Nota II. Pigmenti e polisaccaridi" - Ann. Chimica, 57, 1398-1413, 1967.
- 29) L. PARONETTO - "Polifenoli e tecnica enologica" - Edagricole, Bologna (1971).
- 30) O. SPALEK et al. - " Kinetics of Decomposition of Hydrogen Peroxide in Alkaline Solutions" - J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 78, 2349-2359, 1982.

**Edito a cura dell'ENEA, Direzione Centrale Relazioni.
Viale Regina Margherita, 125 - Roma
Finito di stampare nel mese di dicembre 1989**

**Fotoriproduzione e stampa
a cura della Sped S.p.A.
Via del Pago Triopio, 39 - Roma**

Questo fascicolo è stato stampato su carta riciclata