



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE

OSSIDAZIONE AD UMIDO CATALITICA DI REFLUI COMPLESSI

Ing. Daniele GOI

CORSO DI AGGIORNAMENTO: *Il Trattamento di reflui industriali e rifiuti liquidi*

Sessione III: Tecnologie e Processi di Trattamento

Firenze, 7 - 9 Marzo 2007

GENERALITA'

OSSIDAZIONE AD UMIDO: WET OXIDATION

Definizioni:

Ossidazione condotta in ambiente acquoso ad alta temperatura (150–350 °C) e pressione (0.5–20 MPa).

“Processo di trattamento termico e ossigenolisi nel quale composti organici ed inorganici si decompongono a temperature elevate inserendo ossigeno nella loro struttura”.

REFLUI COMPLESSI

Definizioni:

“Refluo/rifiuto liquido che per sue caratteristiche chimico-fisiche non può essere facilmente degradato a componenti semplici e/o stabili (CO_2 , H_2O , HCl , etc.) oppure trasformato in composti facilmente assimilabili e/o ulteriormente degradabili per via biologica”.

LA W.O. NELLE APPLICAZIONI AMBIENTALI

Stabilizzazione-condizionamento di fanghi

Rimozione di inquinanti tossici in fase acquosa

Trattamento di reflui pericolosi molto concentrati

Rigenerazione dei C.A.

Abbattimento di composti refrattari alla biodegradazione in reflui complessi

APPLICAZIONI IN AMBITO AMBIENTALE

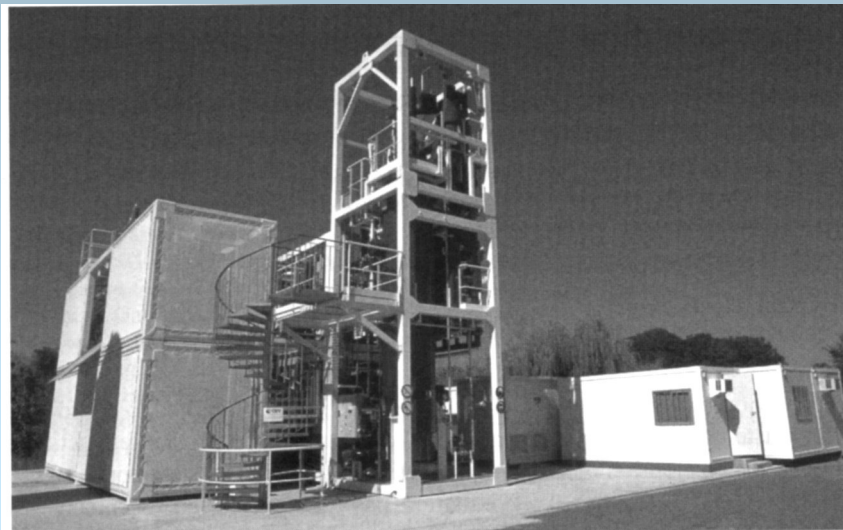
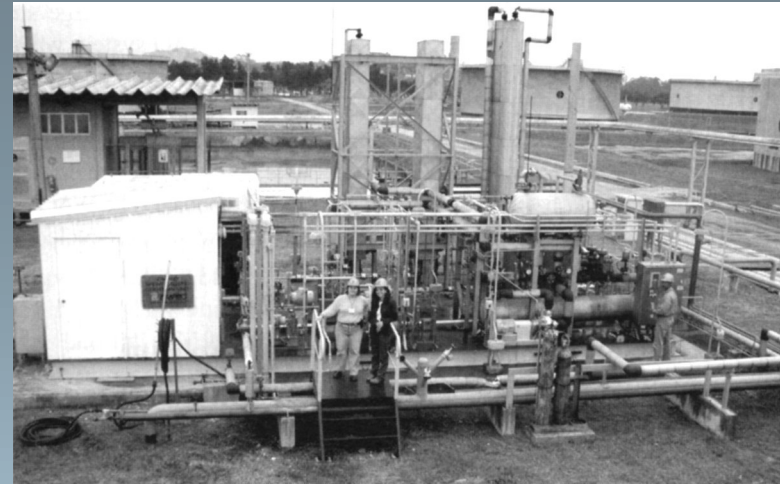
Applicazioni a scala pilota della W.O. storicamente datate 1911 (Strehlenert- Svezia)

Applicazioni a livello industriale dal 1960 negli USA (industria cartaria)

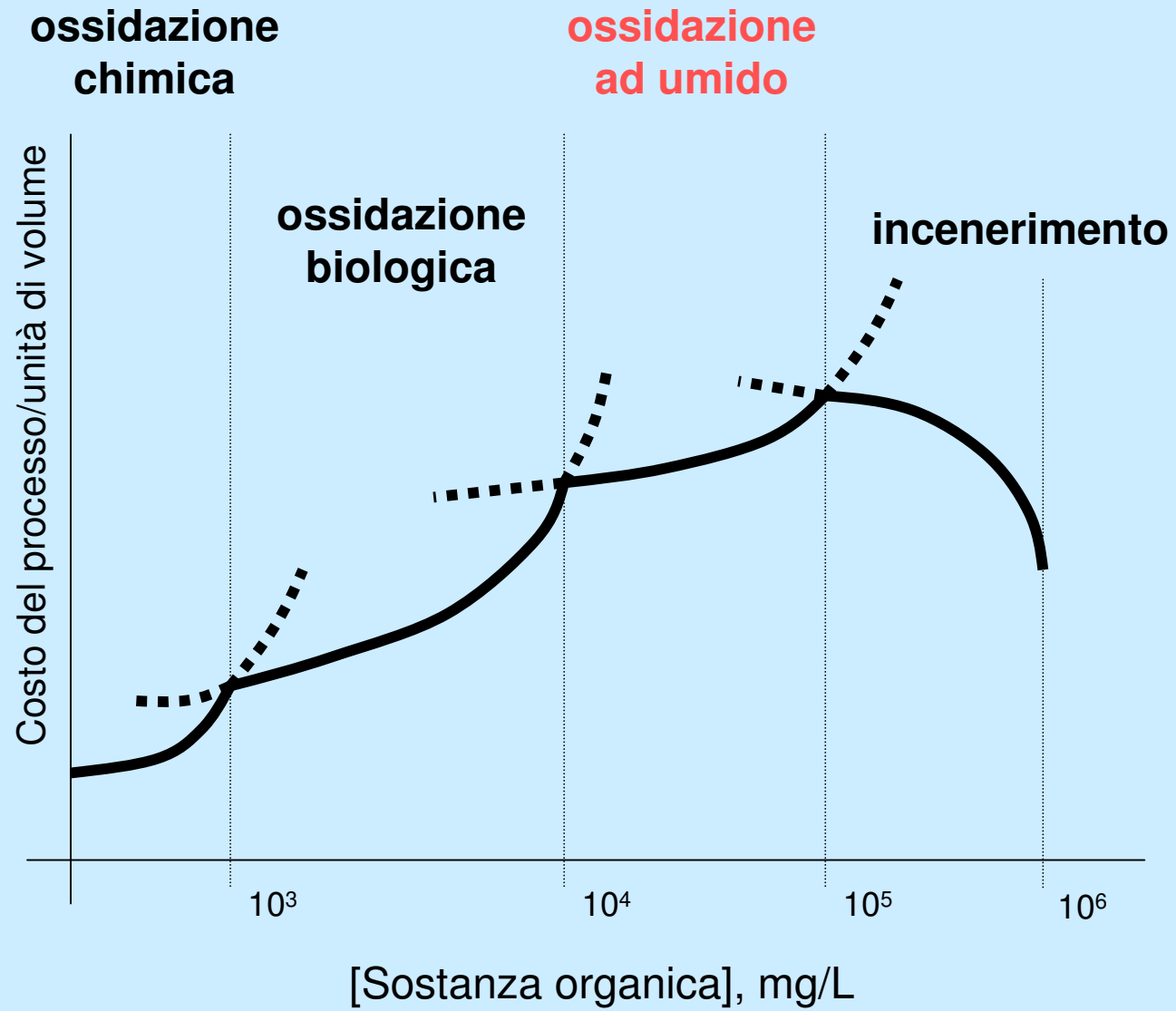
Dalla fine 1980 molte applicazioni per la rimozione di inquinanti pericolosi particolari

Recentemente viene usata come pretrattamento per ridurre gli effetti di refrattarietà negli impianti biologici

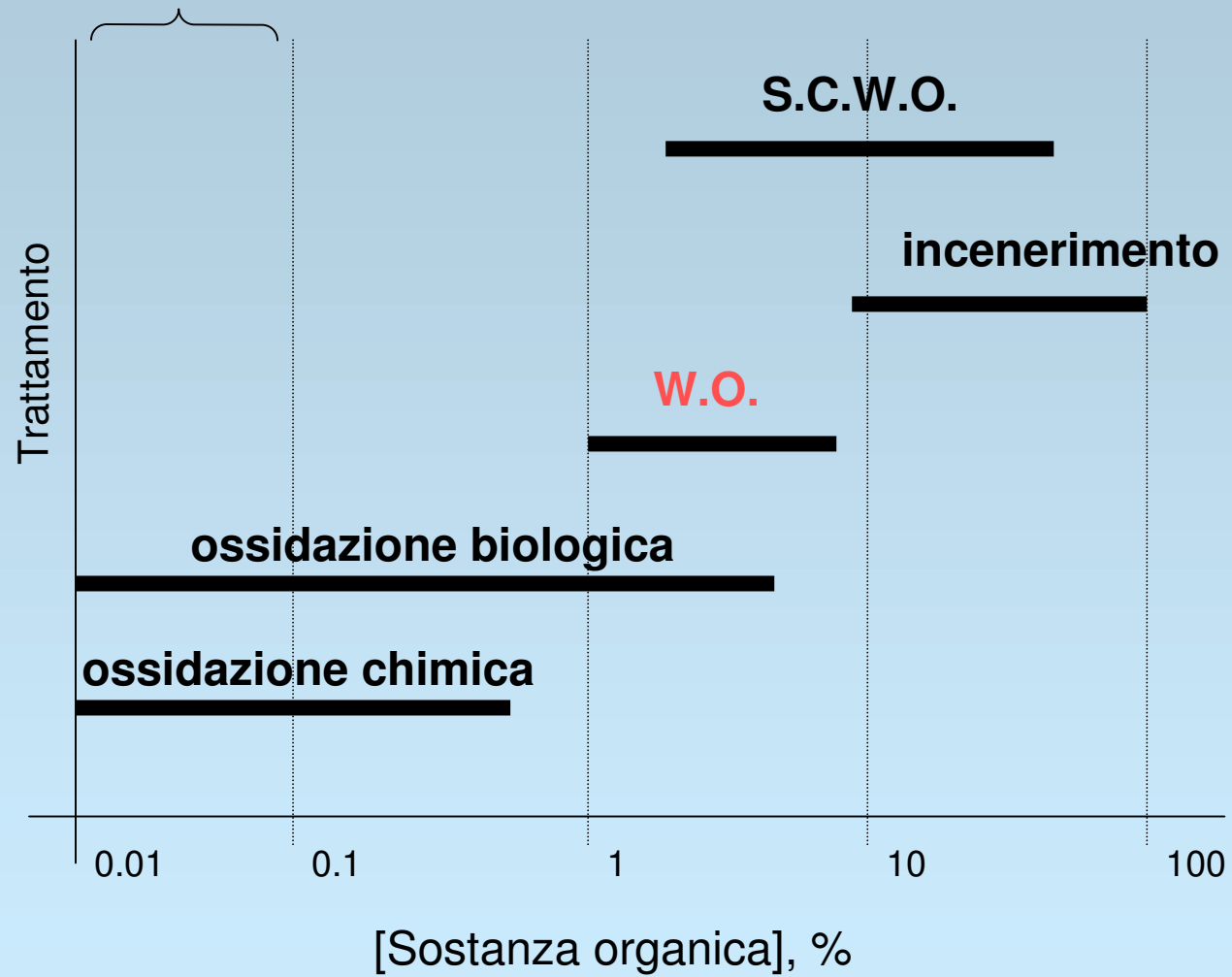
Impianto Wet Oxidation in
una raffineria in Brasile



Impianto Wet Oxidation
per il trattamento di fanghi
in Francia (ATHOS®)



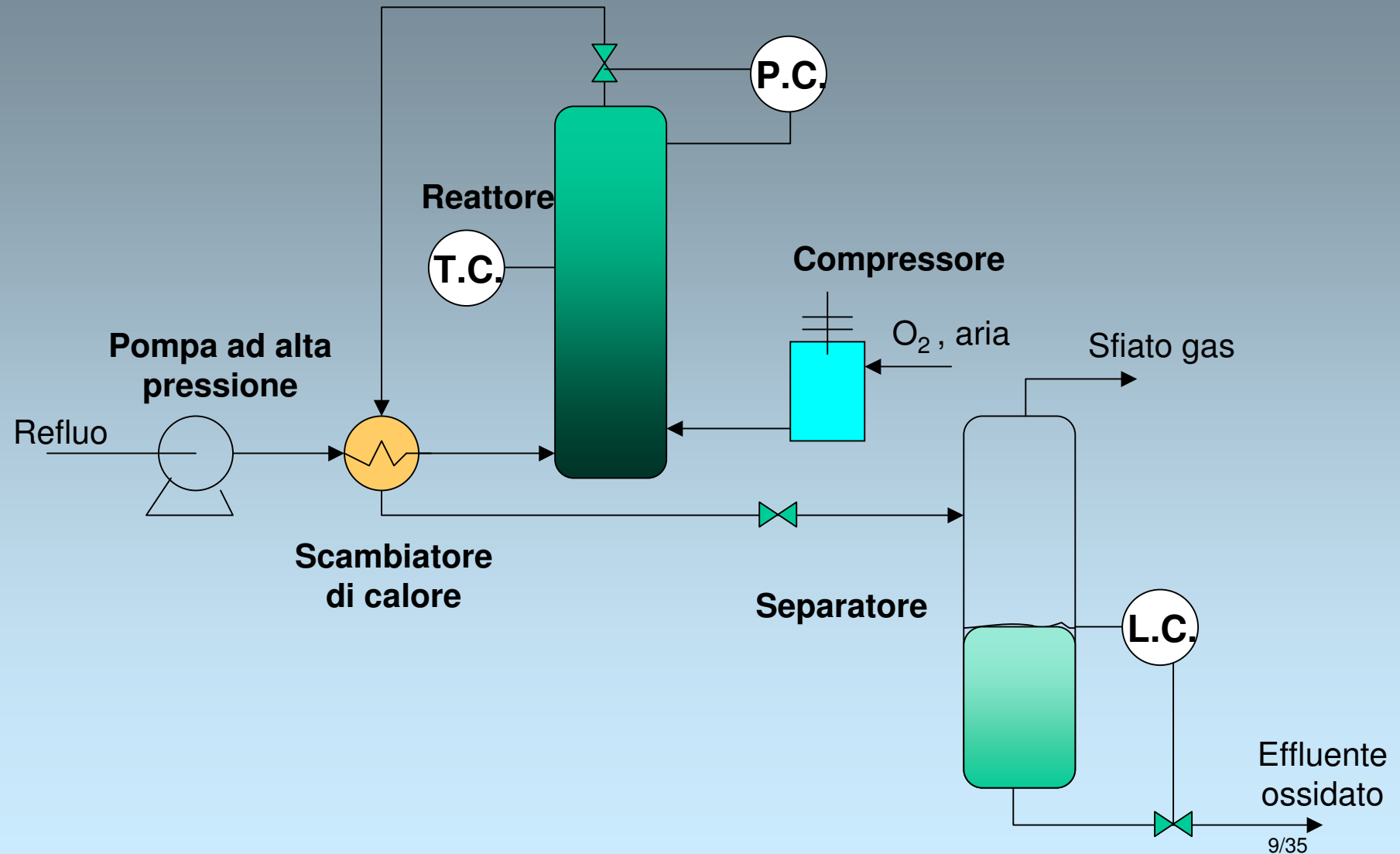
90% reflui industriali



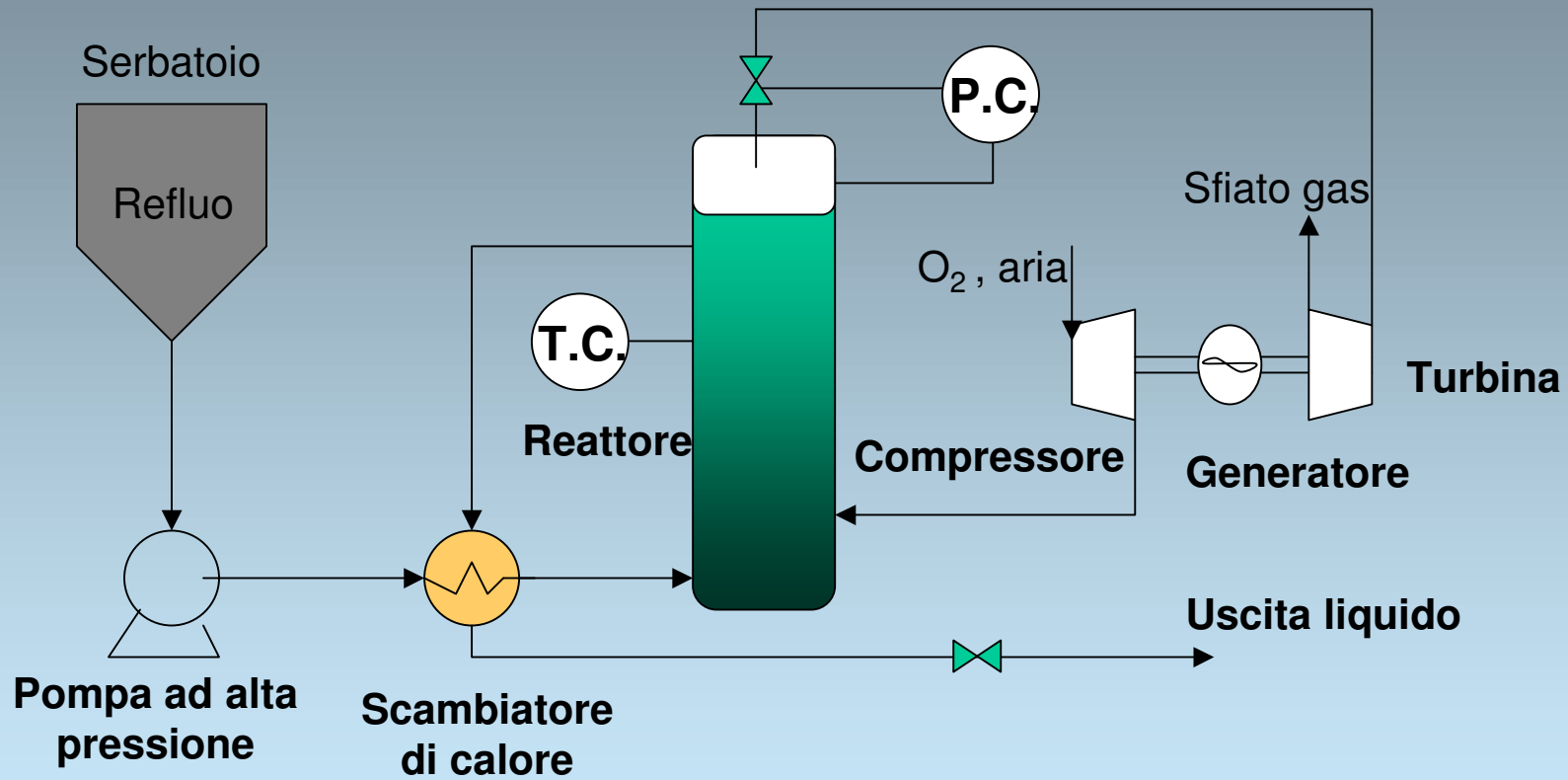
PROCESSI W.O. INDUSTRIALI

Rifiuti tossici	Fango urbano
Fanghi di cartiera	Refluo da pozzi neri
Effluenti industria esplosivi	Rigenerazione C.A.
Effluenti chimico-alimentare	Effluenti ind. acrilonitrile
Effluente industria gomma	Effluenti di cokeria
Fango da industria tessile	Effluenti da petrolchimica
Effluente di conceria	Recupero fibre di carta
Effluente da raffineria	Fanghi attivi industriali
Fanghi industriali	Effluenti lavorazione legno

IMPIANTI W.O.



IMPIANTI W.O.



TIPOLOGIE DI OSSIDAZIONE AD UMIDO

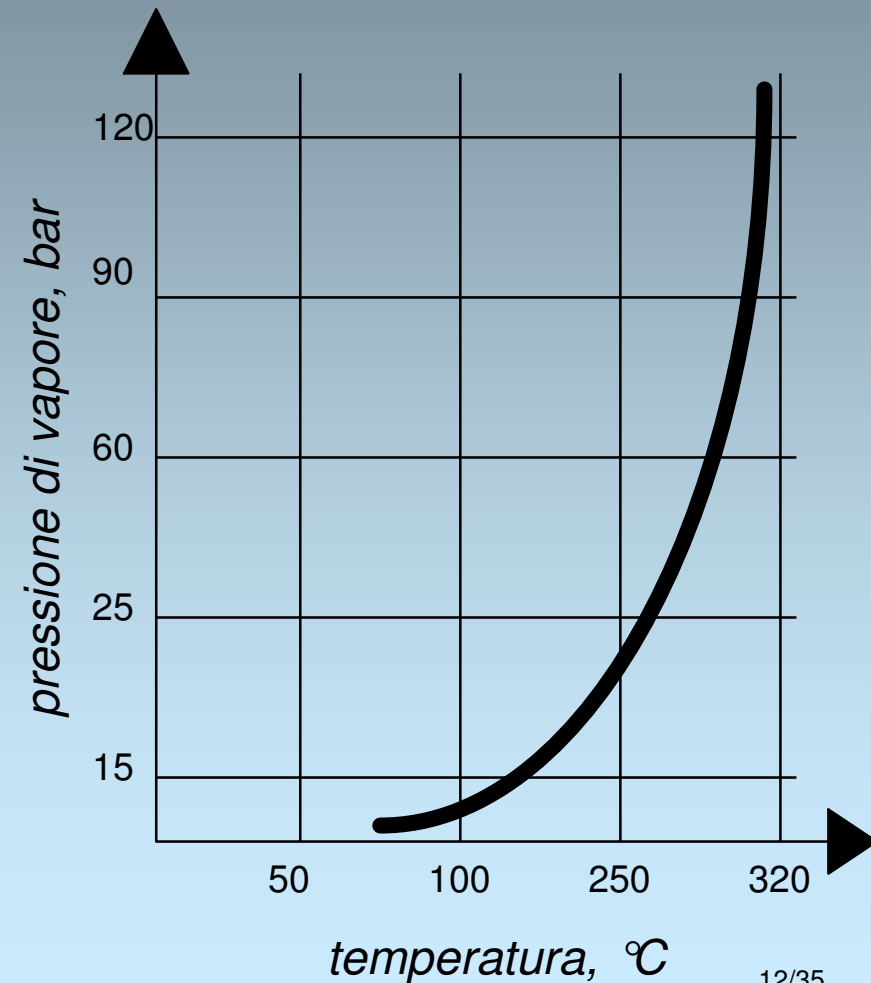
CONDIZIONI OPERATIVE	WO	SCWO	CWO
Temperatura (°C)	200-325	370-570	130-250
Pressione (bar)	20-210	220-270	20-50
Tempi reazione (min.)	10-90	1-10	10-60
Abbattimento (%)	80-99	99-99.999	90-98
Prodotti	<i>CO₂, H₂O, N₂, sali, ac. organici</i>	<i>CO₂, H₂O, N₂, sali</i>	<i>CO₂, H₂O, N₂, sali (dip. dal cat.)</i>

(Levec, 1997)

REAZIONE W.O. CATALITICA

Meccanismo complesso:

1. Mantenere fase umida
2. Fornire energia termica
3. Controllare esotermicità
4. Controllo gas scarico
5. Scelta catalizzatore

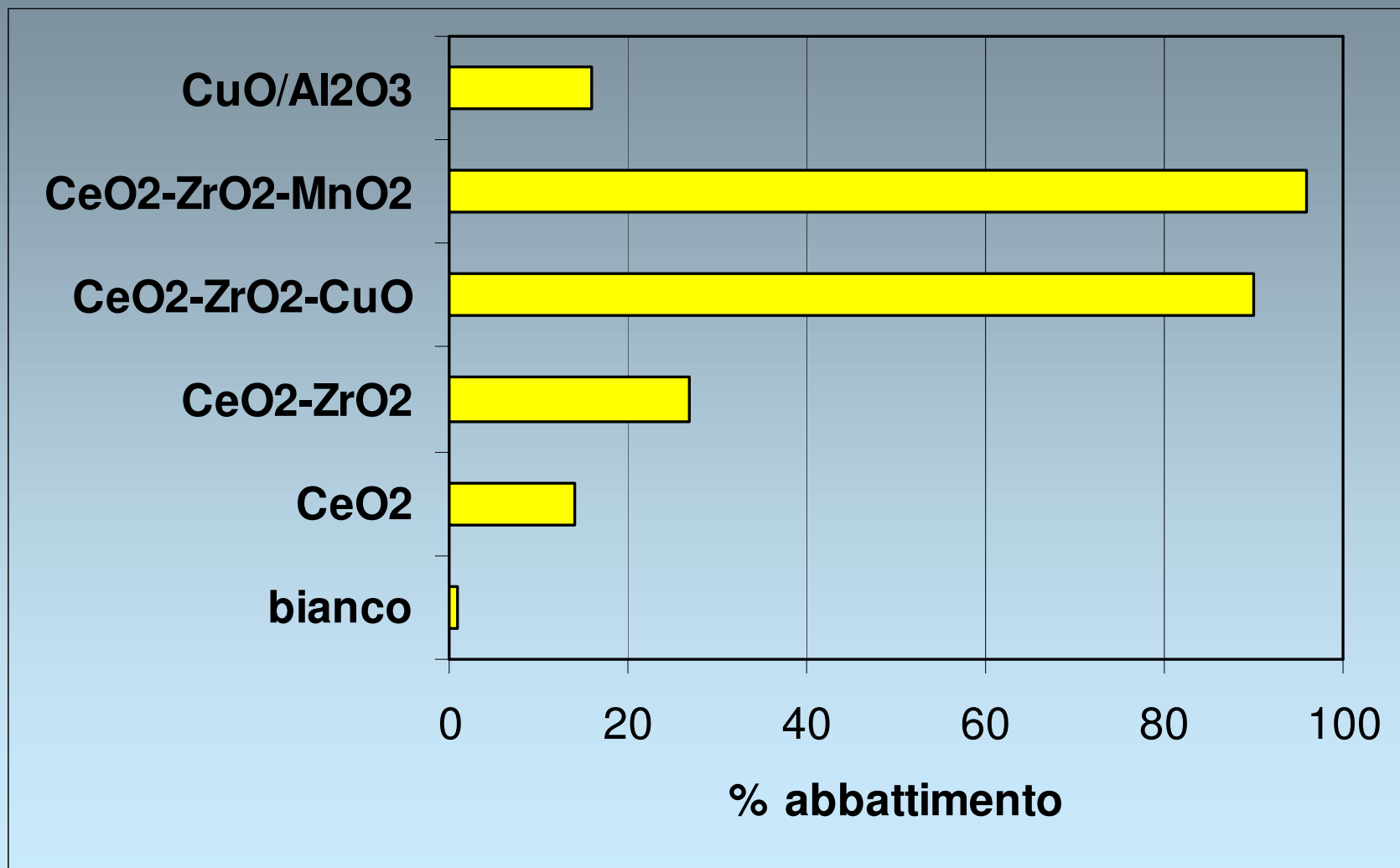


PROVE W.O. SU ACIDO ACETICO

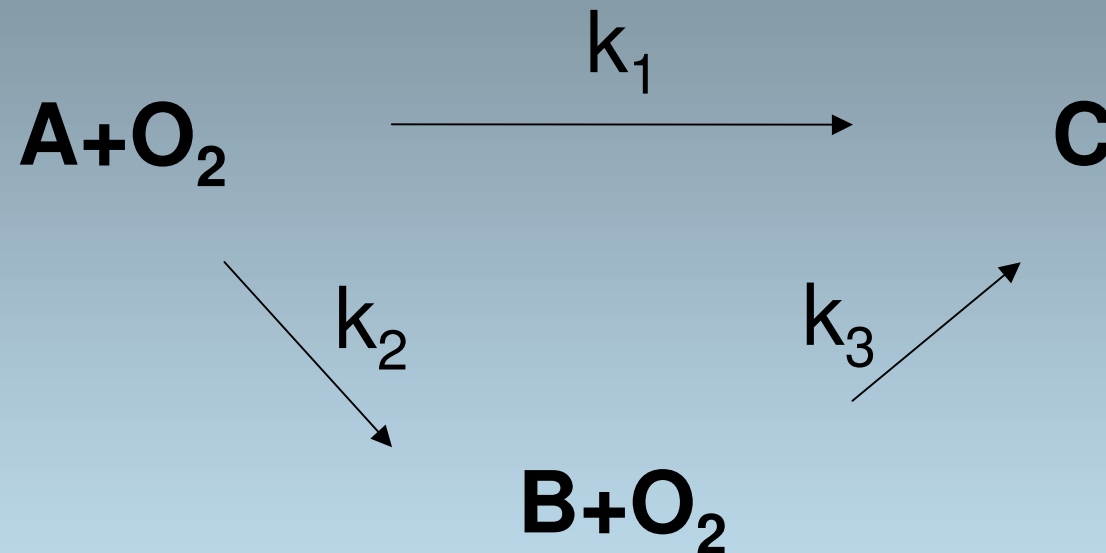
	T (°C)	Cat.	% abbatt.	Autore
CH ₃ COOH (6g/L; 1h)	280	Cu:Mn:La (1%; As=89 m ² /g)	80	Levec, 1976
CH ₃ COOH (5g/L; 1h)	248	Co:Bi (20mM; As=?)	67	Imamura, 1982
CH ₃ COOH (5g/L; 1h)	248	No	8.3	Imamura, 1982
CH ₃ COOH (5g/L; 1h)	180	Co:Bi (20mM; As=?)	2	Imamura, 1982
CH ₃ COOH (5g/L; 1h)	180	No	1	Imamura, 1982
CH ₃ COOH (2g/L; 7h)	190	Ce:Zr:Mn	96	de Leitenburg, 1996

PROVE W.O. SU ACIDO ACETICO

(7h, 190 °C)

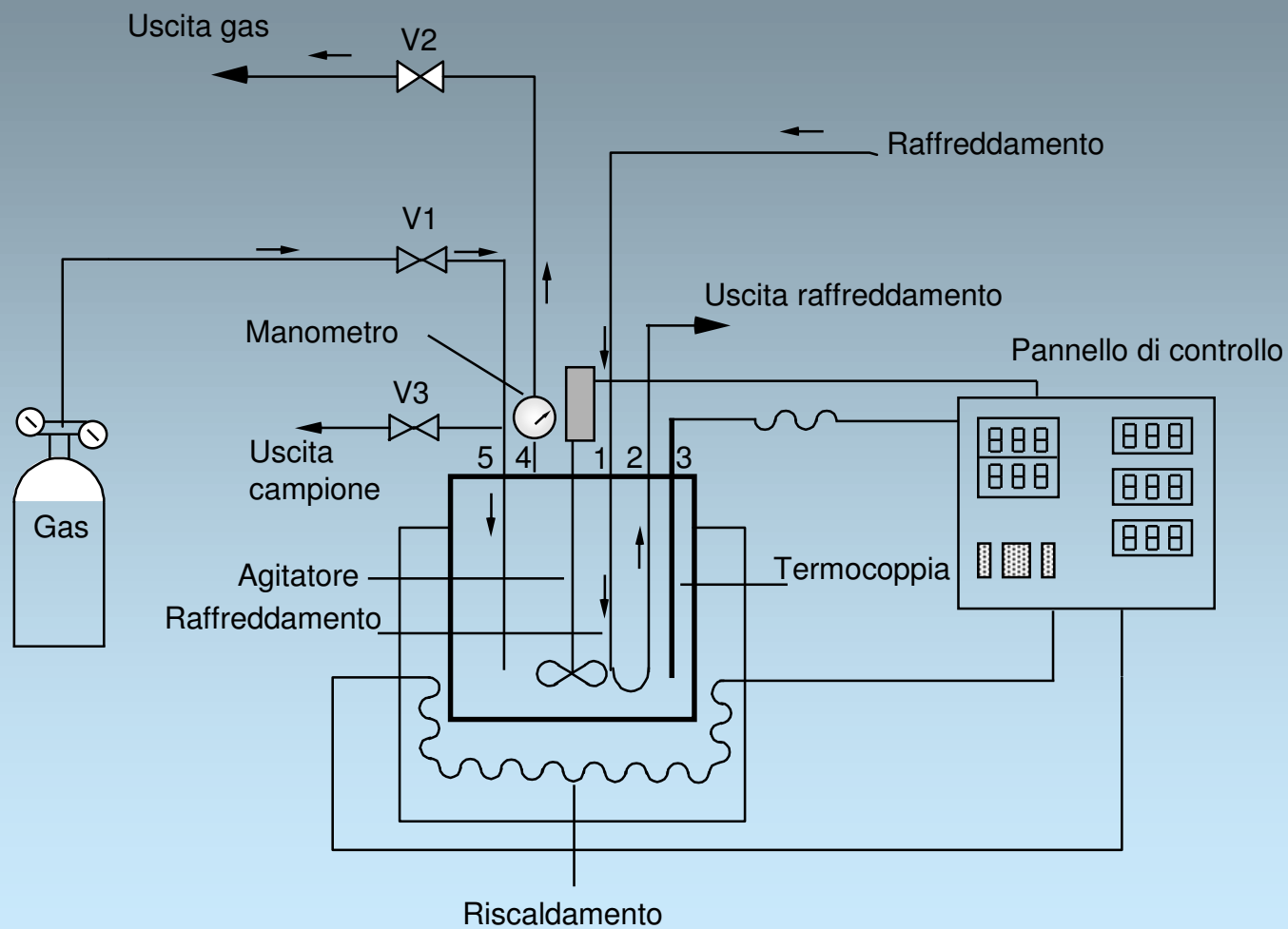


CINETICHE DI RIMOZIONE DELLA SOSTANZA ORGANICA

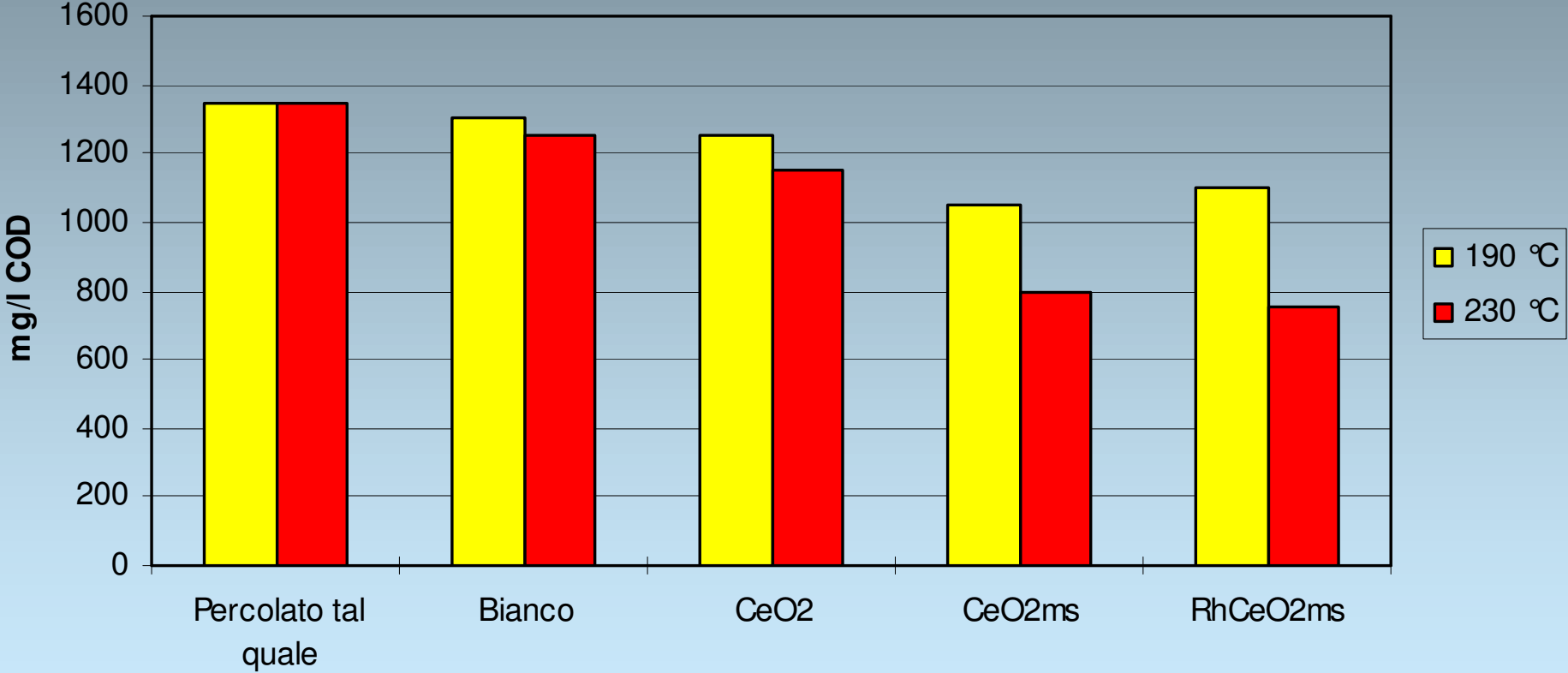


A= Composti organici nella soluzione eccetto l'acido acetico
B= Composti refrattari rappresentati dall'acido acetico
C= Prodotti di ossidazione (CO_2 , H_2O , HCl etc.)

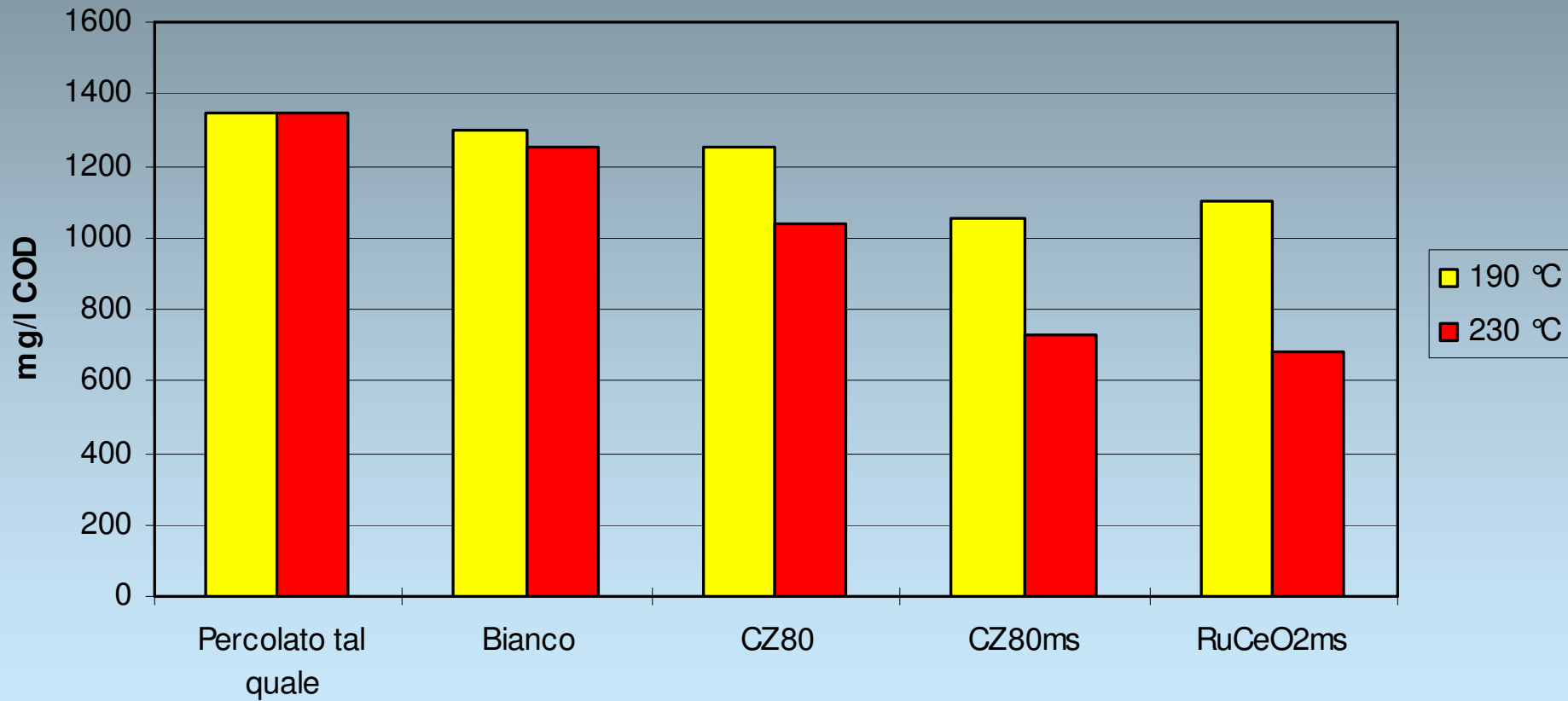
REATTORE BATCH W.O.



Andamento dell'abbattimento catalitico del COD



Andamento dell'abbattimento catalitico del COD



CATALIZZATORE	AREA SUPERFICIALE INIZIALE (m²/g)	AREA SUPERFICIALE FINALE (m²/g)
CeO ₂	73	non misurata
CZ80	84	30
CeO ₂ ms	235	149
CZ80ms	207	94
CeO ₂ Rhms	144	101
CeO ₂ Rums	108	96

REFLUO INDUSTRIALE COMPLESSO

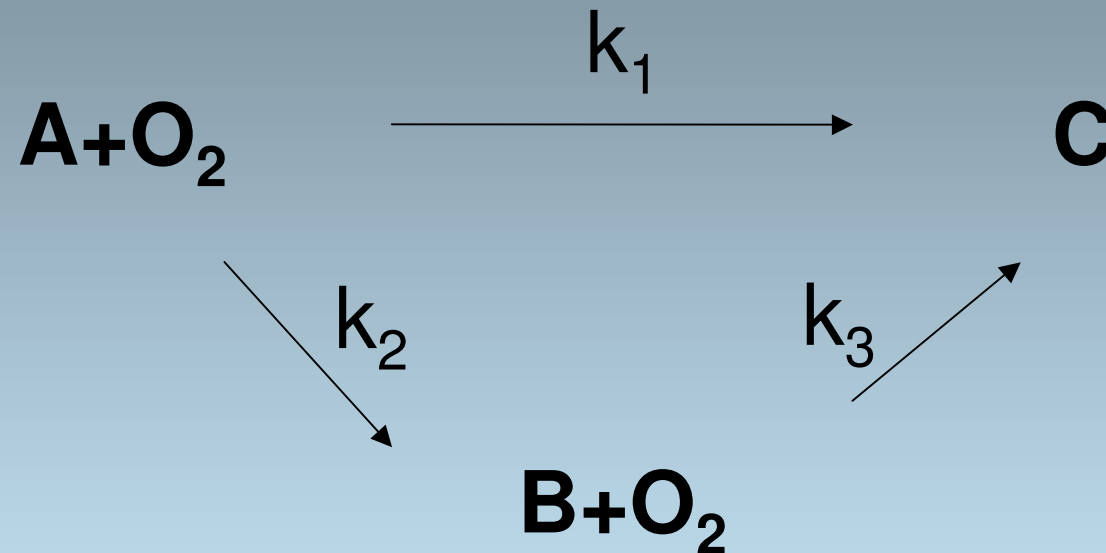
CARATTERISTICHE DEL REFLUO COMPOSTO

Tipo di refluo	<i>Acqua reflua industriale + percolato di discarica</i>
COD	<i>4500 mg/l</i>
AOX	<i>12 mg/l</i>

CONDIZIONI OPERATIVE

Reattore batch da 450 ml caricato con 150ml di refluo 1 g di CeO ₂ -Si5% $A_{sup.} = 197 \text{ m}^2/\text{g}$	
Pressione: 20-30-50 bar	Temperatura: 150-200-230 °C (430-470-500 K)
Agitazione: 600 rpm	Tempi di reazione: 5-120 min.

CINETICHE DI RIMOZIONE DELLA SOSTANZA ORGANICA



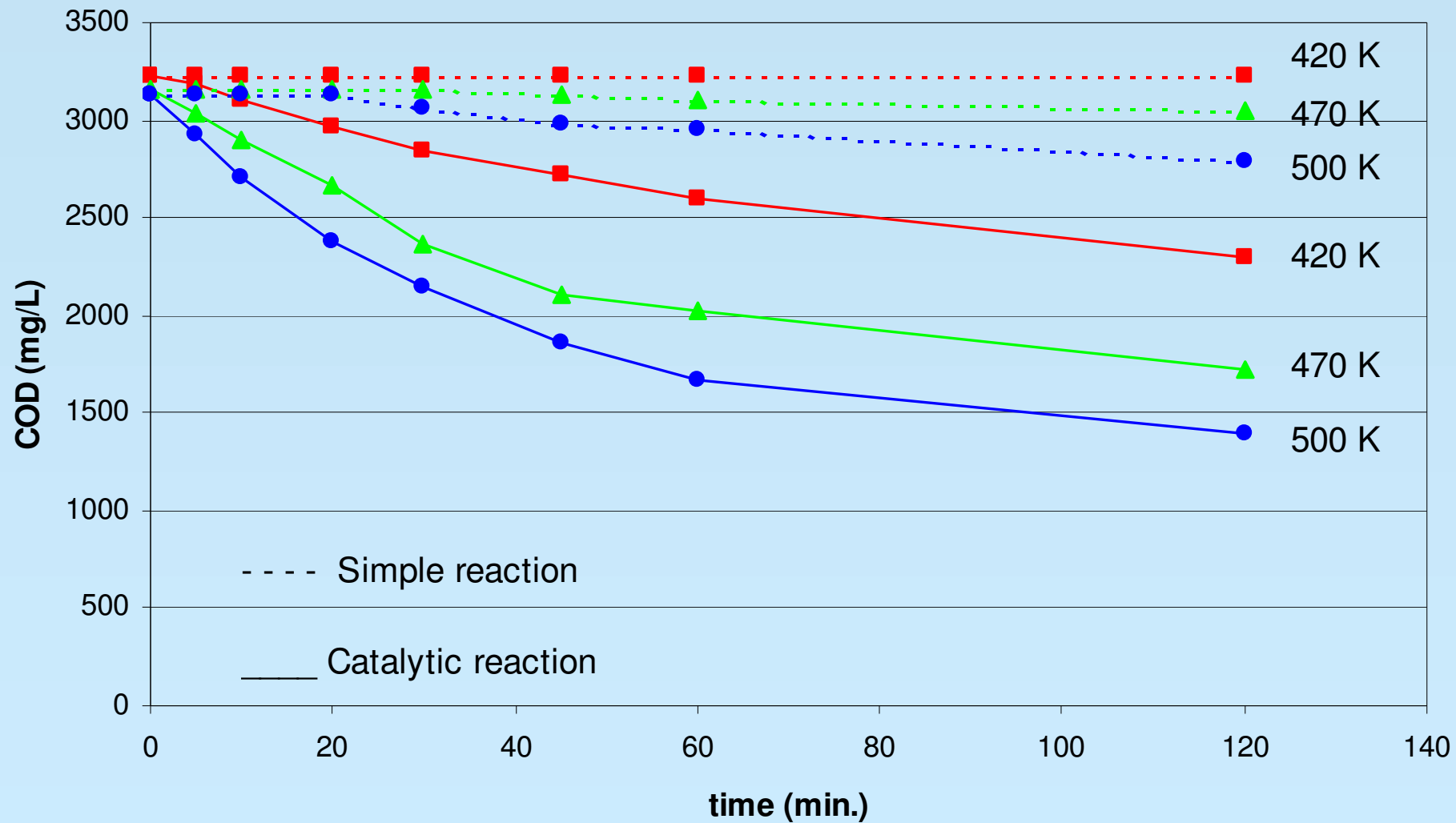
A= Composti organici nella soluzione eccetto l'acido acetico
B= Composti refrattari rappresentati dall'acido acetico
C= Prodotti di ossidazione (CO₂, H₂O, HCl etc.)

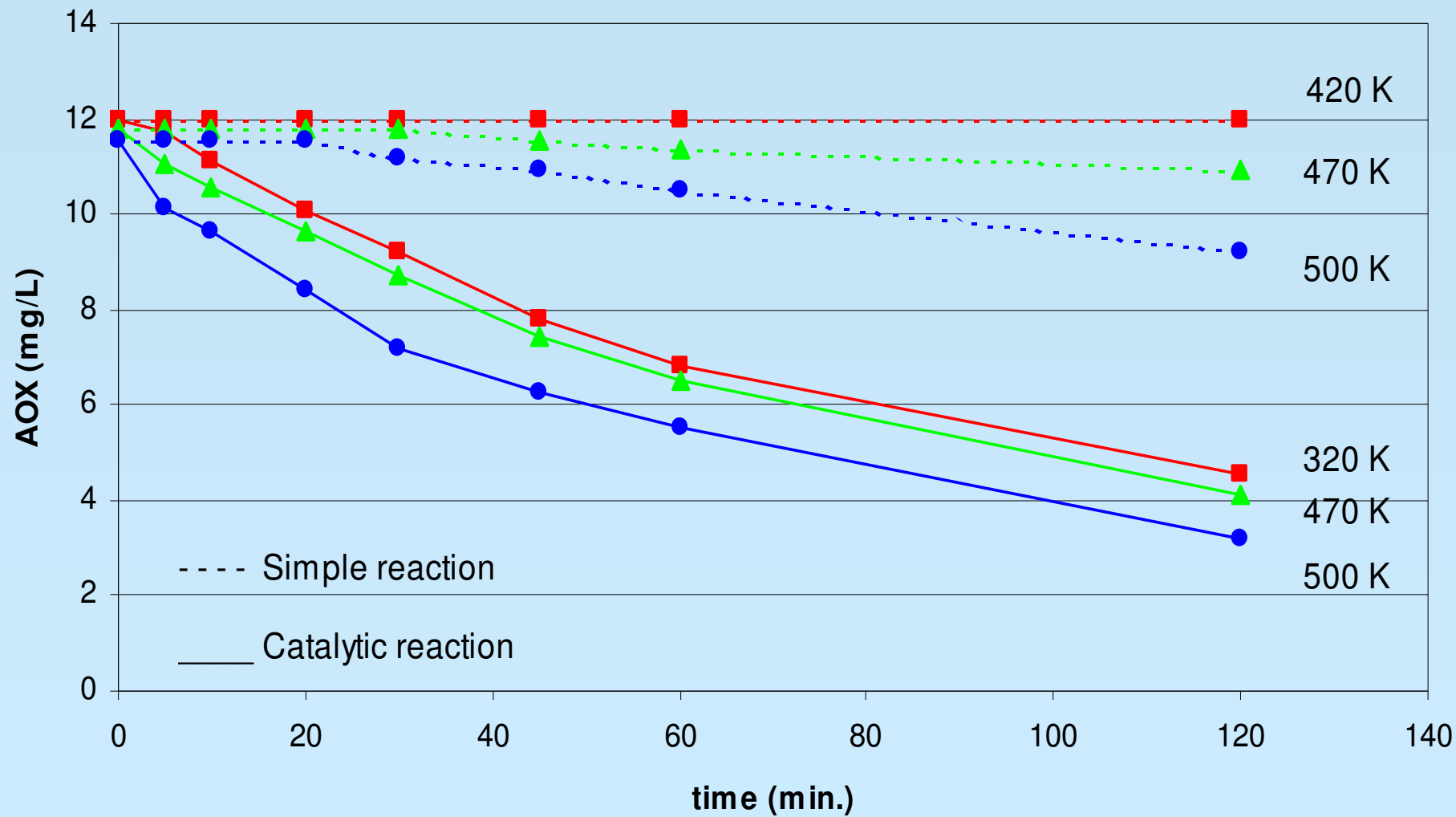
$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)}$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} [C] [O_2]^n [\text{Catalizzatore}]^p$$

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right) = -kt$$

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \left[\frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_1 - k_3}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1 + k_2)t} \right]$$





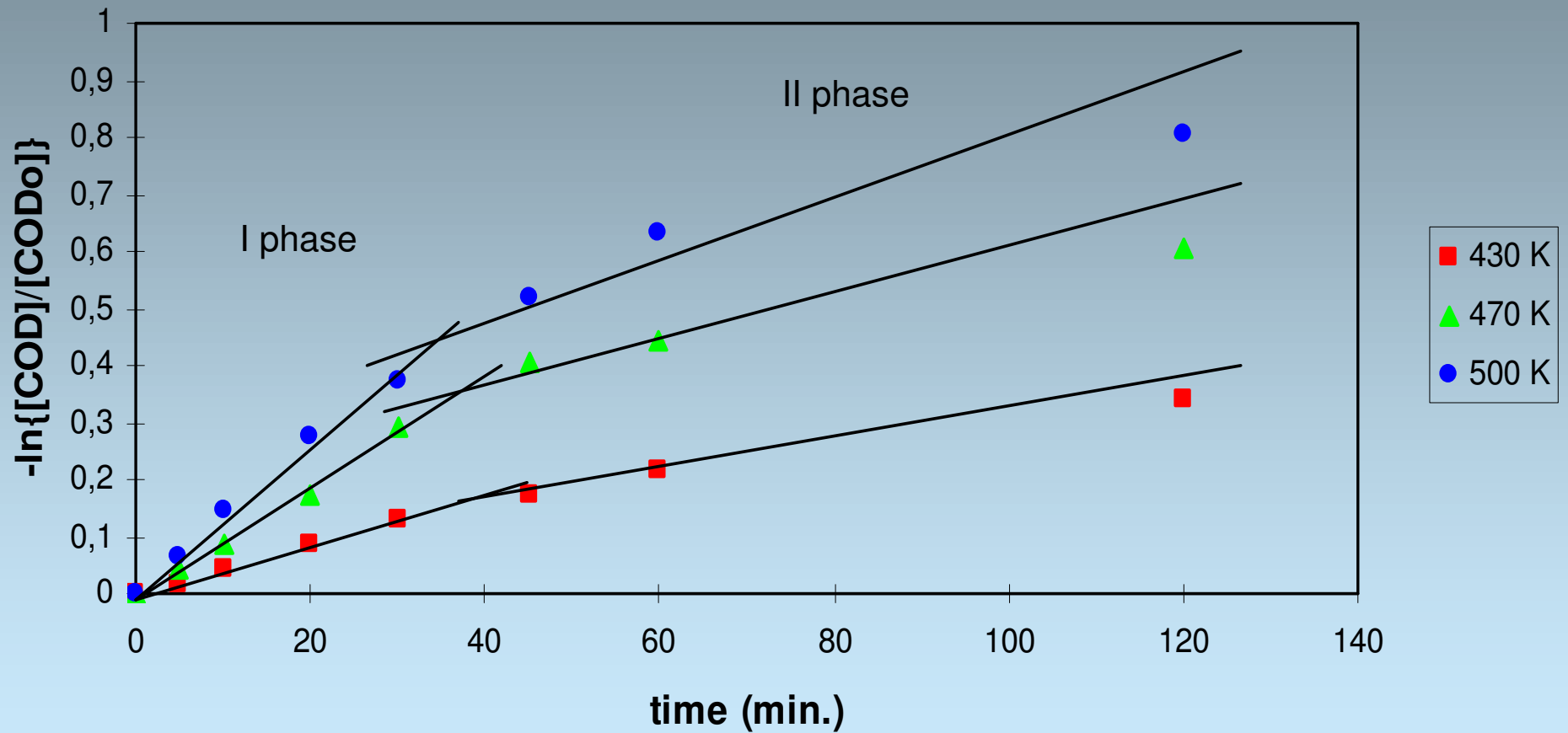
$$-\frac{d[\text{COD o AOX}]}{dt} = k[\text{COD o AOX}]$$

$$-\frac{d[\text{COD o AOX}]}{dt} = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} [\text{COD o AOX}]$$

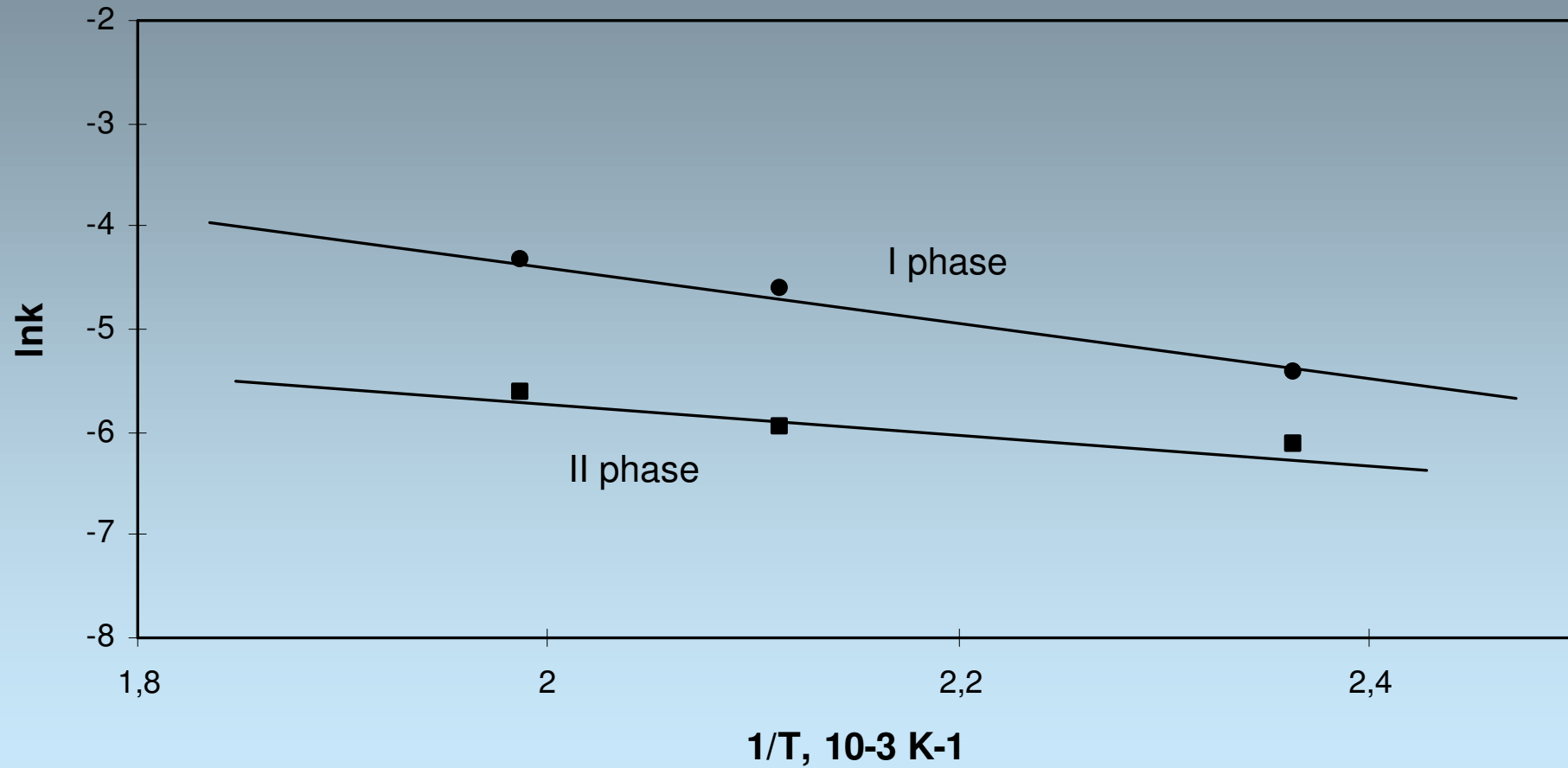
$$\ln \left\{ \frac{[\text{COD o AOX}]_0}{[\text{COD o AOX}]_t} \right\} = kt$$

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT} \right)}$$

1st order kinetic (COD)



Arrhenius curve coefficients (COD)



(COD)

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E}{R} \frac{1}{T}$$

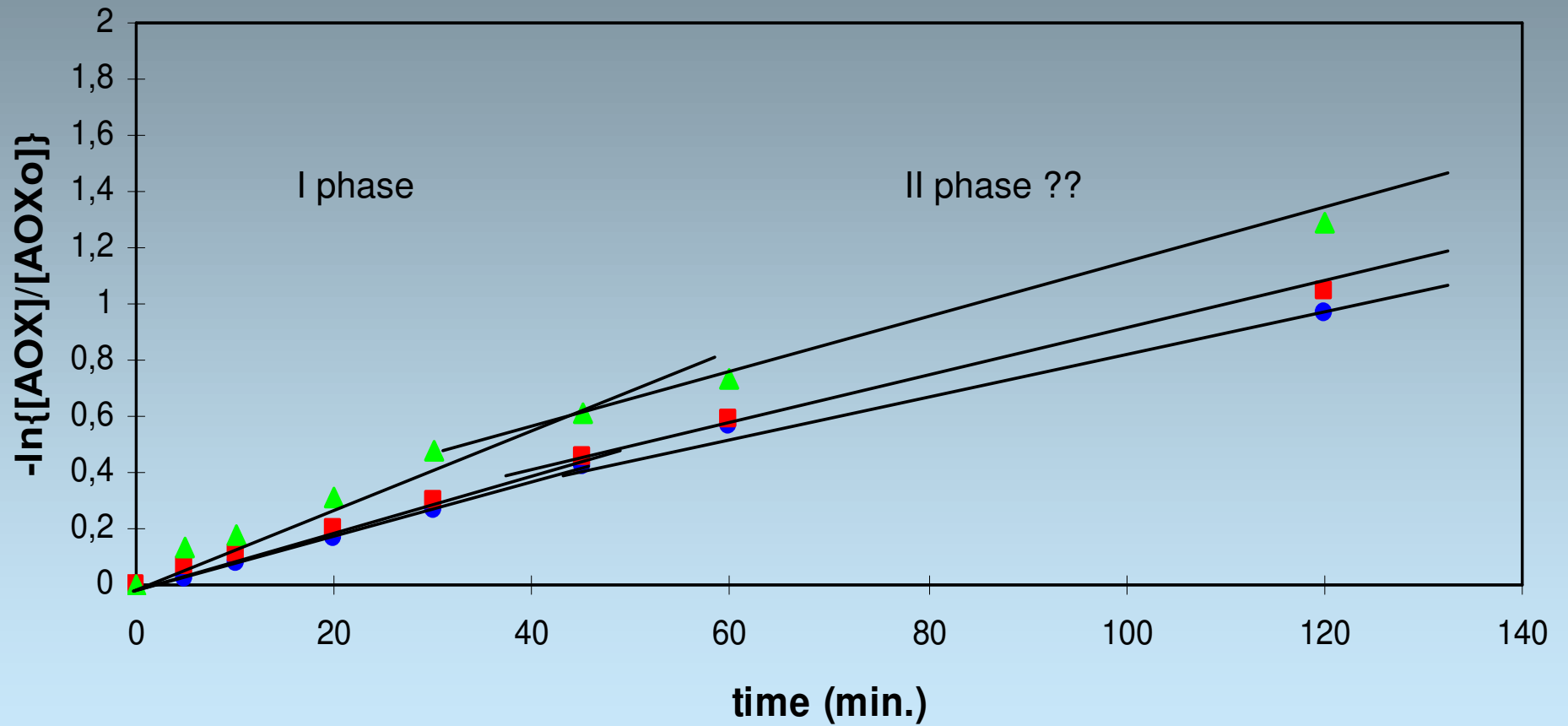
I phase

A (min. ⁻¹)	ΔE (KJ/mol)
5.36	24.9

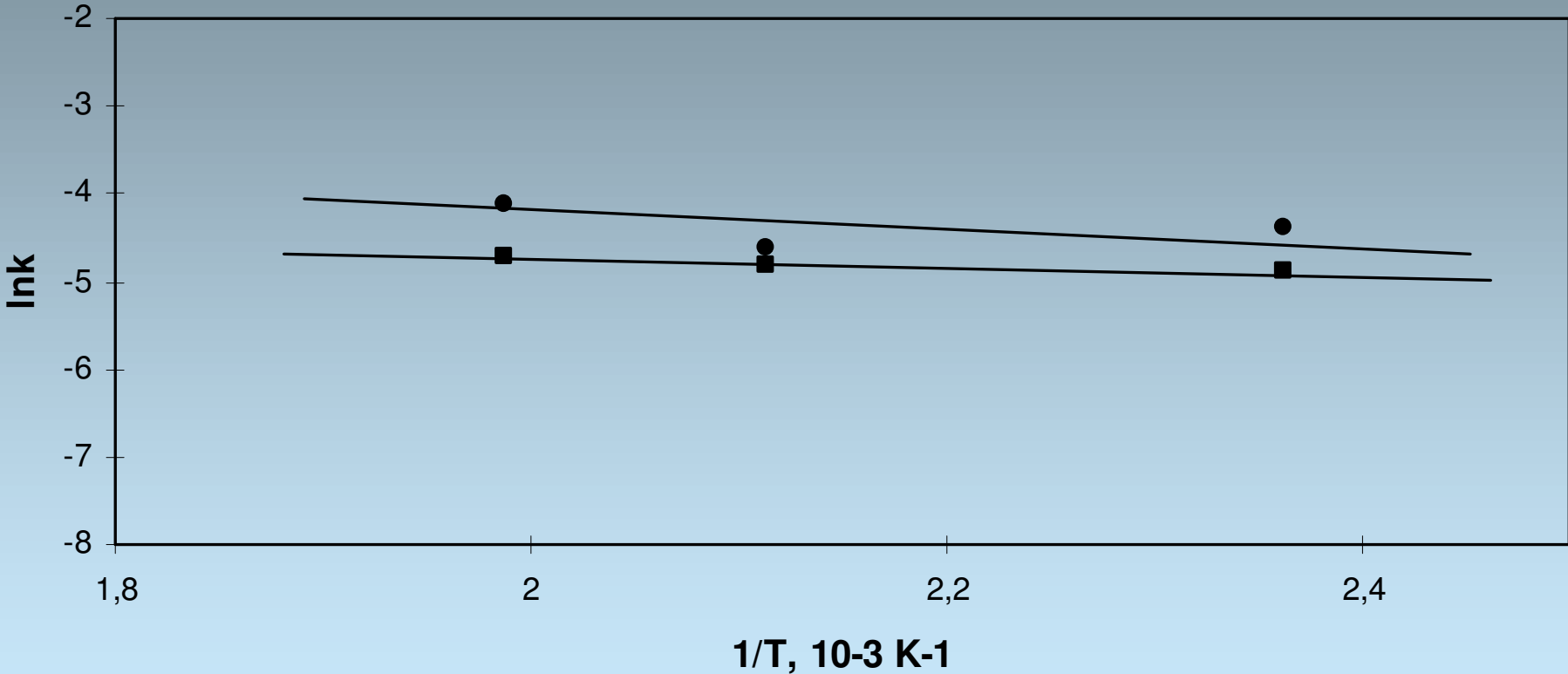
II phase

A (min. ⁻¹)	ΔE (KJ/mol)
0,038	10.1

1st order kinetic (AOX)



Arrhenius curve coefficients (AOX)



(AOX)

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E}{R} \frac{1}{T}$$

I phase

A (min. ⁻¹)	ΔE (KJ/mol)
0.31	12.9

II phase

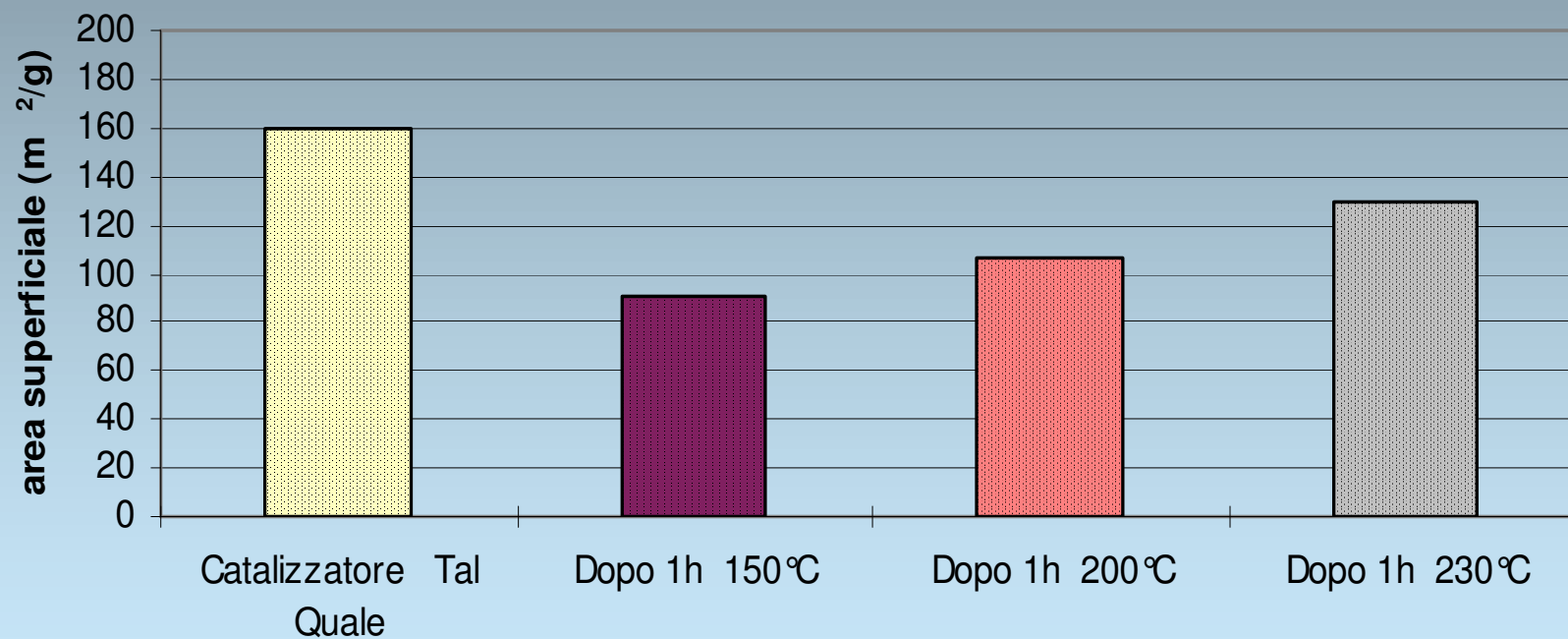
A (min. ⁻¹)	ΔE (KJ/mol)
0,02	0.35

CONFRONTI SU ΔE

Caratteristiche refluo	T (°C)	ΔE (KJ/mol)	Autore
Fango di depurazione	290	96.30	Ploos et al., 1973 (no Cat.)
Refluo di distilleria	200	45.38	Daga et al, 1986 (no Cat.)
Refluo di cartiera	270	51.96	Prasad et al, 1987 (no Cat.)
Refluo di birreria	200	71.43	Chowdhury et al, 1975 (Cat. Fe-H ₂ O ₂)
Refluo industria chimica	240	56.6	Lin, 1996
Acido acetico	248	105	Imamura et al, 1982 (Cat. Co-Bi)

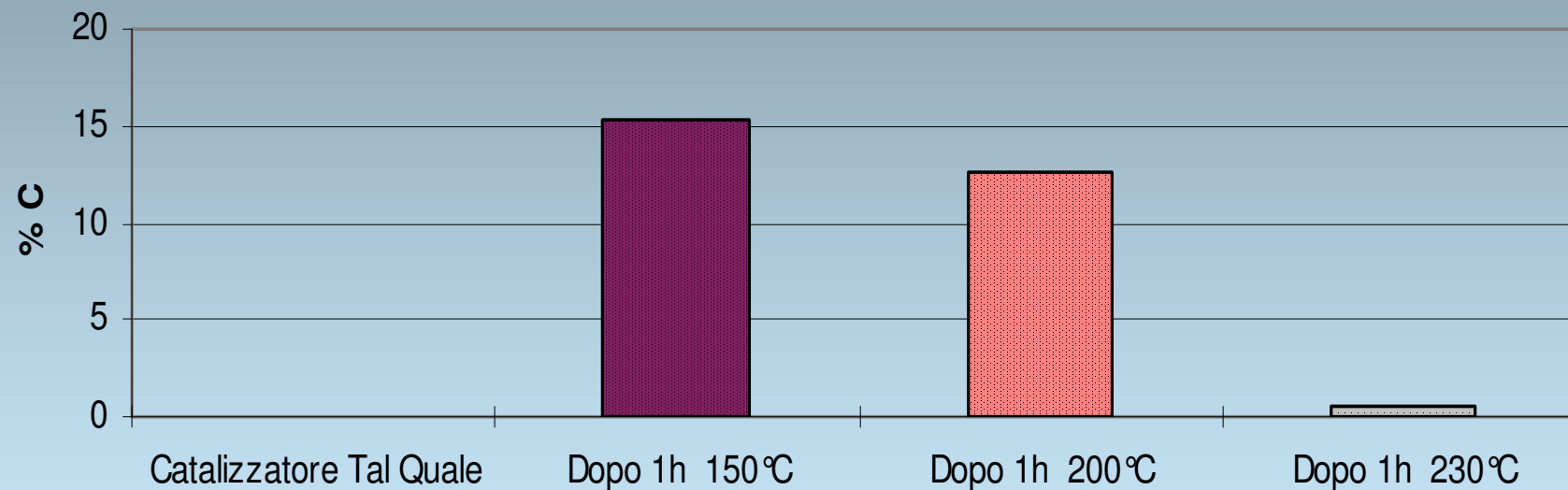
CONSIDERAZIONI SULLE AREE SUPERFICIALI

Aree superficiali dopo le reazioni



CONSIDERAZIONI SULLE AREE SUPERFICIALI

Analisi elementare del catalizzatore (contenuto di carbonio)



CONSIDERAZIONI SULLA BIODEGRADABILITÀ

