

Premessa:

Questa relazione illustra i risultati preliminari ottenuti durante lo studio della possibilità di impiegare la tecnologia ad ozono nel trattamento delle acque reflue di bordo. I risultati che vengono descritti sono di prima approssimazione e tendono a fornire indicazioni di fattibilità generale per valutare la prosecuzione dello studio relativo al trattamento di acque reflue di bordo.

L'obiettivo di questa fase preliminare è quello di definire una serie di indagini sperimentali per comprendere la fattibilità e potenzialità di un sistema di trattamento ad ozono su reflui di bordo diluiti con acqua di mare.

Il lavoro di analisi dei composti interferenti è stato effettuato all'interno del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'università degli Studi di Udine, utilizzando la strumentazione ordinaria del laboratorio ambientale.

Le prove su impianto pilota sono state effettuate presso la Ditta General Services srl, in località Monfalcone, impiegando strumentazione da campo che è stata allestita presso la ditta stessa.

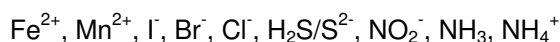
Le procedure utilizzate nella sperimentazione e i metodi di analisi di riferimento sono stati scelti tra quelli più adatti per il controllo semplice delle prove che si sono messe in opera. Vengono tralasciate per brevità nella presente relazione le descrizioni integrali dei metodi di analisi che possono essere verificati facilmente nei testi e riferimenti del settore.

Per il completamento del lavoro previsto nel primo punto della convenzione sono state individuate due fasi di intervento. Per effettuare le prove analitiche-sperimentali preliminari si è proceduto come di seguito riportato.

Prima fase: caratterizzazione dell'acqua

Individuazione delle caratteristiche tipiche dell'acqua (prima fase: acqua di mare fornita direttamente dalla ditta General Services s.r.l.), in particolare analisi dei parametri potenzialmente interferenti nel processo di ozonizzazione.

Le principali interferenze che si possono rinvenire sono quelle dovute a particolari sostanze, presenti nelle acque di mare oggetto dello studio, con le quali l'ozono reagisce, tra queste in primo luogo:



Esse intervengono nel processo di ozonizzazione in modo immediato ancora prima che l'ozono cominci ad espletare le sue azioni ossidative sulle sostanze organiche e sulla carica batterica.

Ferro (Fe²⁺)

Fe²⁺ nelle condizioni normali di pH viene ossidato velocemente a Fe(OH)₂, a basso pH manifesta una bassa velocità di reazione e in presenza di sostanza organica può dare origine a varie specie con consumo di O₃. Questa ossidazione dipende fortemente dalla natura dell'acqua dalla temperatura e dal pH ma in generale l'O₃ consumato varia intorno a 0,4 mgO₃/mgFe.

Manganese (Mn²⁺)

Mn²⁺ viene ossidato nelle forme MnO(OH)₂ con velocità di reazione elevata, l'intorno di pH ottimale per l'ossidazione è 5,5-7 (molti autori propongono 8), la presenza di sostanza organica modifica le costanti di reazione per questo l'ossidazione del Mn dipende molto dalle concentrazioni di quest'ultima. In prima approssimazione la dose di O₃ necessaria per l'ossidazione del manganese varia in un intorno di 0,8 mgO₃/mgMn.

Ioduro (I⁻)

Lo ioduro (I⁻) presente nelle acque (anche nel caso di acque di mare) reagisce molto velocemente con l'O₃ per dare iodio in forma acquosa (la reazione viene utilizzata per la determinazione del O₃ gassoso. Altre forme che si possono generare nella ozonazione sono HOI/OI⁻, IO₃⁻.

Bromuro (Br⁻)

Lo ione bromuro (Br⁻) reagisce con velocità moderate a formare HOBr/BrO⁻, BrO₃⁻, i tempi di reazione dipendono dalla concentrazione del Br⁻. Nelle acque di mare (concentrazioni usualmente elevate) dopo l'ossidazione di tracce di I⁻, l'ossidazione del Br⁻ restringe i tempi di reazione del O₃ con formazione di BrO⁻ che viene convertito lentamente in BrO₃⁻.

Cloruro (Cl⁻)

Le reazioni di ozonazione che coinvolgono lo ione cloruro (Cl⁻) sono poco rilevanti, in effetti si sviluppa una lentissima reazione (velocità vicino allo zero) che porta alla formazione di HOCl. Gli effetti di interferenza con altre reazioni di ozonazione sono molto contenute.

Nitriti (NO₂⁻)

I nitriti sono ossidabili velocemente dall'O₃, la reazione porta a nitrato (NO₃⁻) che è abbastanza stabile. La presenza di quantità grosse di NO₂⁻ toglie O₃ attivo alla soluzione.

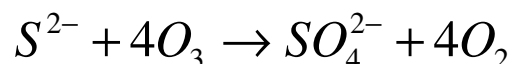
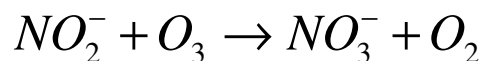
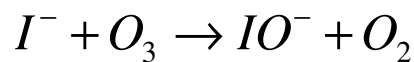
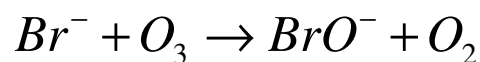
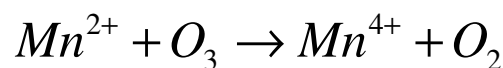
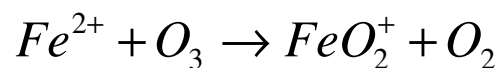
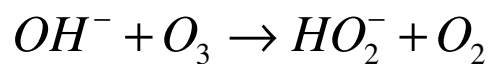
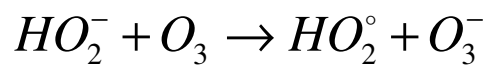
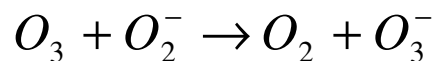
Ammoniaca/ammonio (NH₃/NH₄⁺)

L'ammoniaca reagisce (molto lentamente a pH<9, più velocemente a pH>9) con l'O₃ per dare NO₃⁻, le reazioni tipicamente non causano grosse interferenze.

Solfuri (H_2S/S^{2-})

I solfuri non sono presenti in concentrazioni consistenti in acque di mare con discreta ossigenazione, mentre in acque stagnanti e anossiche possono raggiungere concentrazioni misurabili e anche elevate. Attraverso l' O_3 i solfuri (S^{2-}) vengono ossidati a solfati (SO_4^{2-}) con reazioni mediamente veloci.

Per avere un'idea di quali sono le principali reazioni di ozonizzazione che possono avvenire all'interno di una soluzione acquosa con presenza di sostanze inorganiche (caso acque di mare) è necessario ricordare alcune delle reazioni principali dirette dell'ozono molecolare:



Per valutare le interferenze possibili sul processo si sono analizzati campioni di acqua rappresentativi della miscela di diluizione che in seguito sarà utilizzata nelle prove pilota. I risultati delle analisi assieme alle procedure e apparecchiature usate sono riportati nella relazione completa.

Alcune considerazioni

Considerando i valori delle concentrazioni medie sopra descritte si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- a) Il problema principale nel processo di ozonazione delle acque analizzate è legato alla presenza di composti interferenti che reagiscono molto velocemente con l'O₃. Dalle analisi effettuate si è verificata la presenza di concentrazioni minime di S²⁻, Fe e Mn, dato il valore esiguo riscontrato queste sostanze possono interferire solo marginalmente con l'attività ossidativa.
- b) L'effetto del Cl⁻ (presente ovviamente in grosse quantità in acque di mare) in linea teorica non dà interferenze con l'ozonazione. In questo caso specifico si procederà ad una eventuale verifica sperimentale sul impianto pilota.
- c) La presenza consistente di ioni Br⁻ e I⁻ fa ipotizzare una interferenza di questi composti. In effetti quando concentrazioni elevate di Br⁻ e I⁻ sono presenti nelle acque da trattare con ozono si producono Br₂ libero assieme a HOBr e BrO⁻, I₂ libero e HOI assieme a IO⁻ e IO₃⁻. Alcuni di questi composti sono ancora in qualche modo attivi e reagiscono con le sostanze in soluzione per dare altri sottoprodotti, altri sono sufficientemente stabili e provocano solo un consumo superiore di O₃.
- d) Va osservato che le concentrazioni di Cl⁻ e Br⁻ trovate nei campioni di acqua di mare analizzati (forniti direttamente dalla ditta) sono risultate moderatamente inferiori rispetto ai valori standard per acque di mare (probabilmente dovute ad effetti diluitivi). Questo implica che le prove di ozonazione dovranno tenere conto della presenza di effetti interferenti più contenuti (in particolar modo per i Br⁻).

In definitiva l'acqua da trattare contiene composti interferenti in concentrazioni tali da non compromettere del tutto l'azione battericida-ossidativa di base nel processo di ozonizzazione, va peraltro osservato che le stesse attività di interferenza nella miscela ozonizzata sono molto dipendenti dal sistema di diffusione.

Per le verifiche sul sistema di diffusione è necessario affrontare delle prove sperimentali sull'impianto pilota, tali prove sono descritte nelle parti seguenti.

Seconda fase: prove preliminari sul impianto pilota

La sperimentazione su impianto pilota è volta a determinare elementi utili per valutare la capacità ossidativa-battericida dell'ozono su acque reflue di bordo eventualmente diluite con acque di mare. A questo scopo è necessario valutare le potenzialità di ozonizzazione dell'impianto pilota in relazione ai volumi, ai sistemi di diffusione dell'ozono in acqua e ai flussi della miscela aria-ozono.

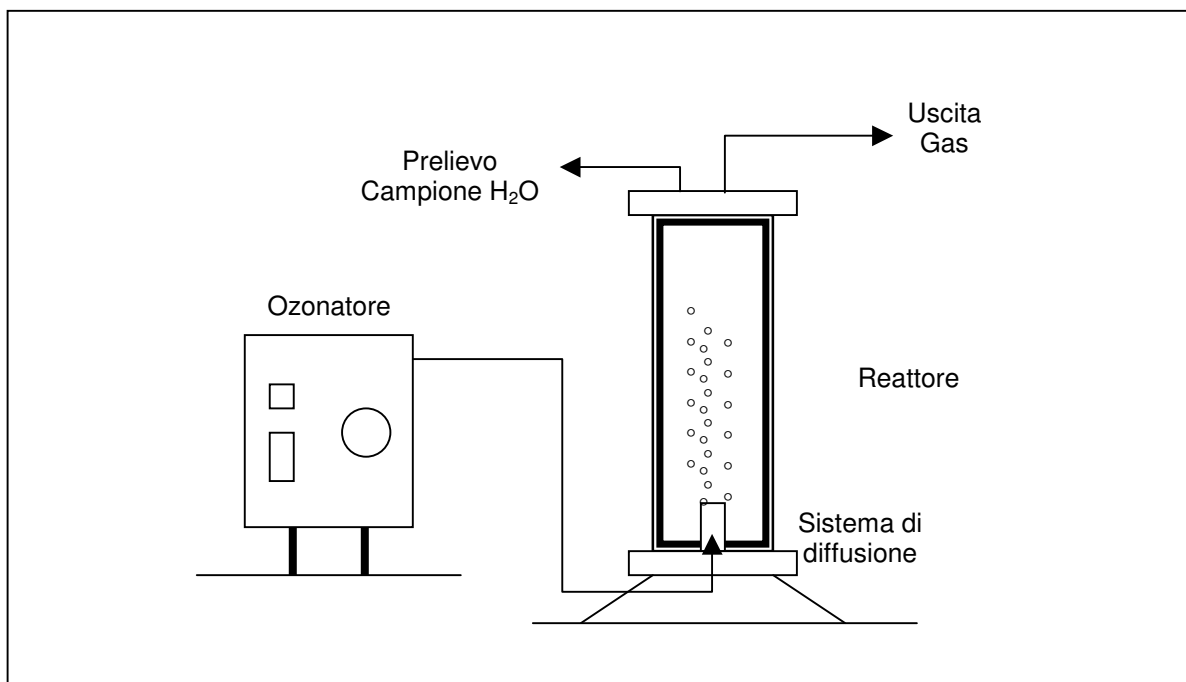
In questa seconda fase si sono esaminate le capacità di base dell'impianto pilota di creare un effetto ossidativo spinto in vari ambienti acquosi analizzando in prima approssimazione le condizioni e la capacità di diffusione dell'ozono in acqua del sistema pilota a disposizione.

Per fare questo le esperienze e le misure sono state condotte direttamente sulla struttura dell'impianto pilota cercando di simulare il più possibile le condizioni di un impianto simile alle ipotesi di progetto (fornite dalla ditta). La configurazione scelta per l'impianto pilota è di tipo semi-batch (il liquido viene caricato in modo discreto e il gas in modo continuo) perché nella prima versione dell'ipotesi di progetto si prevede un sistema di questo tipo. Le sperimentazioni batch (molto più veloci e semplici) vengono

usualmente utilizzate per indagare in prima approssimazione gli effetti e le tendenze di influenza che può avere un certo parametro all'interno del processo. Uno dei principali vantaggi dell'uso di sistemi batch è quello di poter affrontare la prova con quantità di soluzione minore. Nel caso specifico le dimensioni del reattore sono sufficientemente elevate da consentire una valutazione molto vicina a quella della realtà dell'impianto a scala reale (gli effetti idrodinamici avversi rimangono contenuti anche se si effettuano dei campionamenti durante le prove).

La procedura di base per effettuare prove batch su un impianto è quella di riempire di soluzione il reattore, ozonizzare la miscela e analizzare gli effetti prima di eliminare il contenuto del reattore (ogni prova deve essere fatta con soluzione fresca).

Il reattore è costituito da un cilindro in materiale plastico trasparente con diametro di circa 20 cm e di altezza di circa 80 cm, il volume di acqua ozonizzata è di circa 25 litri. L'impianto è dotato di un diffusore cilindrico sul fondo, di una valvola e di un sistema per il campionamento del gas e acqua dislocato in testa. L'ozonatore è un sistema Argentox GmbH GLX 5 in grado di fornire ozono ad un flusso e pressione definita, dotato di dispositivi di controllo della pressione, del flusso e della percentuale di ozono fornita.



Le prime prove effettuate possono essere classificate in due tipologie:

1. Prove di dissoluzione dell'ozono in condizioni controllate su acqua pura (potabile).
2. Prove di dissoluzione dell'ozono in condizioni controllate su acqua di mare.

Mediante queste prove è stato possibile valutare la capacità ossidativa di base del processo nell'impianto preso a modello.

Il problema fondamentale è quello di ricondursi nelle condizioni più simili alla realtà dell'impianto di progetto minimizzando i problemi di diffusione dell'ozono in acqua (il diffusore adottato nell'impianto

forma bolle dell'ordine dei 2-5 mm). La parte critica della sperimentazione pilota e della progettazione rimane il sistema di diffusione della miscela di gas nel liquido, per questo motivo un miglioramento della diffusione può far seguire un miglioramento della efficienza di tutto il trattamento.

La finalità principale del lavoro di sperimentazione è quella di verificare sull'impianto pilota-modello la disponibilità di O₃ in soluzione durante diversi tempi e concentrazioni di gorgogliamento.

Data la potenzialità teorica dell'ozonatore, nelle prove preliminari sono state verificate le condizioni reali del sistema ozonatore-pilota a disposizione (dati nella relazione completa).

Alcune osservazioni conclusive

Il lavoro eseguito ha consentito di definire alcune priorità nella stesura di una ipotesi progettuale di impianto di trattamento di acque reflue di bordo con la tecnologia ad ozono.

Le prove realizzate hanno permesso di analizzare il sistema pilota a disposizione ed hanno posto le basi per le eventuali altre prove di dimensionamento del sistema. Inoltre rappresentano una valutazione di massima sulla possibilità di intervenire con la tecnologia di ossidazione ad ozono nel trattamento di reflui particolari come quelli di bordo.

Il lavoro preliminare oggetto della presente relazione, è stato impostato in modo da ottenere delle indicazioni specifiche sulla possibilità di utilizzare l'impianto pilota a disposizione per ulteriori indagini volte alla progettazione di impianti per acque reflue di bordo.

Lo studio effettuato ha portato alle seguenti conclusioni:

- a) l'impianto pilota ha dimensioni sufficienti per effettuare le prove pilota da cui ricavare lo scale-up per la progettazione.
- b) il sistema diffusivo (sebbene sufficientemente efficace per le prove) deve essere rivisto per poter eliminare problemi nella dissoluzione dell'ozono in acqua.
- c) i composti interferenti presenti in acqua di mare sono in concentrazioni prevedibili per le acque di mare.
- d) la sperimentazione su acqua di mare è possibile, ma dipende fortemente dalla capacità di fornire al reattore flussi con concentrazioni elevate di ozono (superiori a quelle date dall'ozonatore a disposizione). A questo scopo sarà necessario rivedere la potenzialità dell'ozonatore oppure i tempi di permanenza del refluo nelle vasche di ozonazione.