

# EFFLUENTI LIQUIDI INDUSTRIALI

- L'estrema diversità degli effluenti industriali (sia in termini di composizione che di portata) richiede uno studio specifico per ogni possibile tipologia al fine di selezionare e ottimizzare i processi di trattamento
- Origine degli effluenti
  - Derivanti dal contatto delle acque di processo con gas, altri liquidi o solidi (anche per produzioni stagionali)
  - Destinati a trattamenti specifici finalizzati al recupero
  - Derivanti da servizi generali (acque di spurgo e di lavaggio impianti, trattamento per make-up)
  - Intermittenti (da perdite accidentali, lavaggio strutture etc.)
- Caratterizzazione degli effluenti
  - Tipo di produzione, capacità e ciclo produttivo, materie prime utilizzate
  - Composizione dell'acqua di make-up
  - Portata massima e media sia dell'effluente che degli inquinanti
  - Segregazione e possibilità di riciclo
  - Rischio di inquinamento secondario

- Fattori specifici di inquinamento
  - Sostanze insolubili separabili fisicamente con o senza flocculazione (solidi in sospensione e sostanze organiche in emulsione)
  - Sostanze organiche separabili per adsorbimento (coloranti, detergenti, composti macromolecolari, fenoli, nitroderivati, composti clorurati)
  - Sostanze separabili per precipitazione (cationi di metalli pesanti, solfuri, fosfati, solfati, solfiti, fluoruri)
  - Sostanze separabili per deaerazione o stripping ( $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ , fenoli, idrocarburi leggeri, composti clorurati)
  - Sostanze che richiedono reazioni redox (cianuri, cromati, bisolfuri, cloro, nitriti)
  - Acidi e basi minerali
  - Sostanze che possono essere concentrate per scambio ionico o per osmosi inversa (radionuclidi, sali di acidi e basi forti, composti organici ionizzati e non)
  - Sostanze organiche biodegradabili (zuccheri, proteine, tensioattivi ed altri specifici composti organici ed inorganici)

## ➤ Analiti

- ▶ Tutti i fattori di inquinamento di cui sopra
- ▶ COD (Chemical Oxygen Demand): tramite ossidazione con bicromato di potassio misura il contenuto di sostanze organiche e di sali minerali ossidabili
- ▶ BOD (Biochemical Oxygen Demand): misurato a 20°C e, di norma durante 5 giorni di incubazione, misura l'inquinamento da sostanze organiche biodegradabili

## ➤ Limiti allo scarico

- ▶ I fattori di inquinamento sono più numerosi per le acque industriali e vanno individuati caso per caso
- ▶ Nel fissare i limiti occorre considerare la sensibilità dei metodi analitici disponibili e le possibilità tecniche di trattamento
- ▶ Pretrattamenti possono essere necessari in caso di scarico nella rete fognaria ad evitare interferenze con gli impianti di trattamento biologico
- ▶ La normativa pone limiti alle concentrazioni degli inquinanti, ma più propriamente si dovrebbero limitare i flussi massimi e medi per unità di prodotto

# PRINCIPALI TRATTAMENTI FISICI, CHIMICI E CHIMICO-FISICI DI BASE

- Coagulazione-flocculazione
- Precipitazione chimica
- Sedimentazione
- Flottazione
- Filtrazione
- Separazione per mezzo di membrane
- Adsorbimento
- Scambio ionico
- Reazioni di ossido-riduzione

# COAGULAZIONE-FLOCCULAZIONE

- La sedimentazione per gravità non sempre è un metodo efficace di chiarificazione delle acque, come si può vedere dalla seguente tabella

---

---

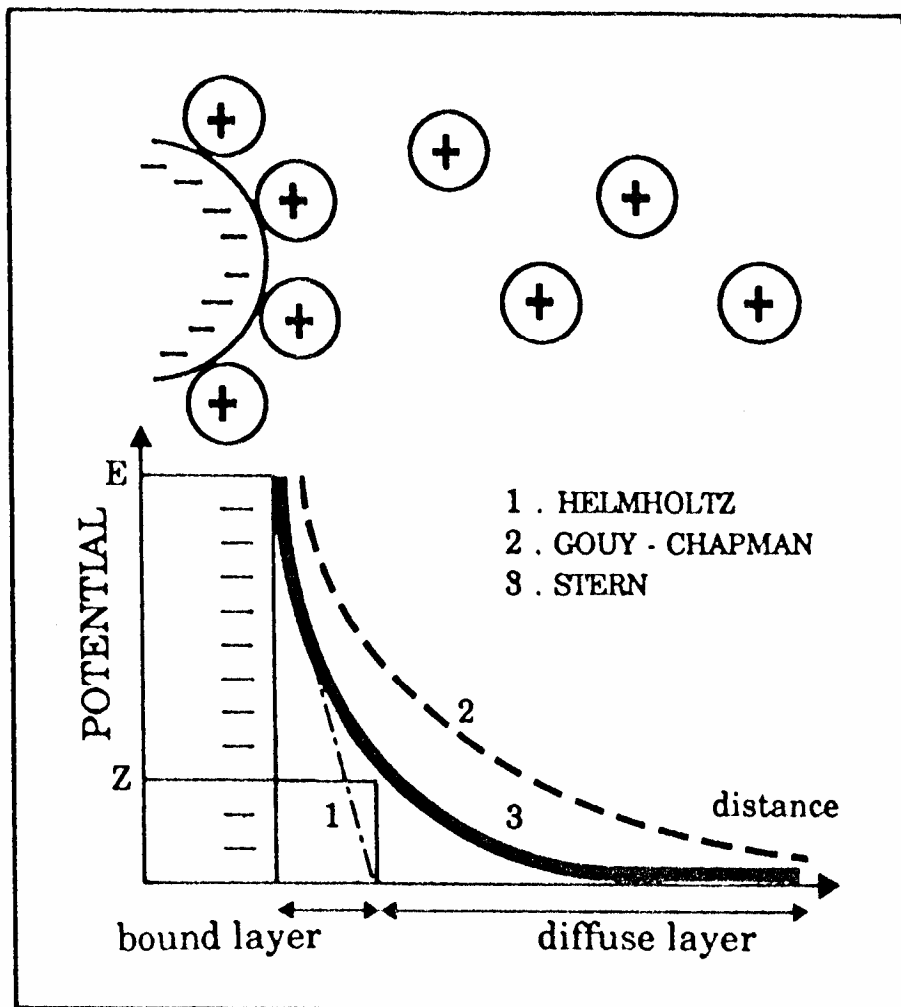
Tempi di sedimentazione attraverso 1 m di acqua per vari tipi di particelle (legge di Stokes)

---

Diametro, $\mu\text{m}$	Tipologia	Tempo
$10^4$	Ghiaia	1 s
$10^3$	Sabbia	10 s
$10^2$	Sabbia fine	2 min
10	Argilla	2 ore
1	Batteri	8 giorni
$10^{-1}$	Colloidi	2 anni
$10^{-2}$	Colloidi	20 anni
$10^{-3}$	Colloidi	200 anni

---

- In realtà, anche se teoricamente possibile, i solidi sospesi con dimensioni  $<10\mu\text{m}$  e i colloidi ( $10^{-1}\div 10^{-3}\mu\text{m}$ ) non sono sedimentabili naturalmente e possono essere rimossi per mezzo di un processo di coagulazione-flocculazione
- Questi sistemi sono stabilizzati da un doppio strato di cariche positive che circonda le particelle e neutralizza le cariche negative alla superficie



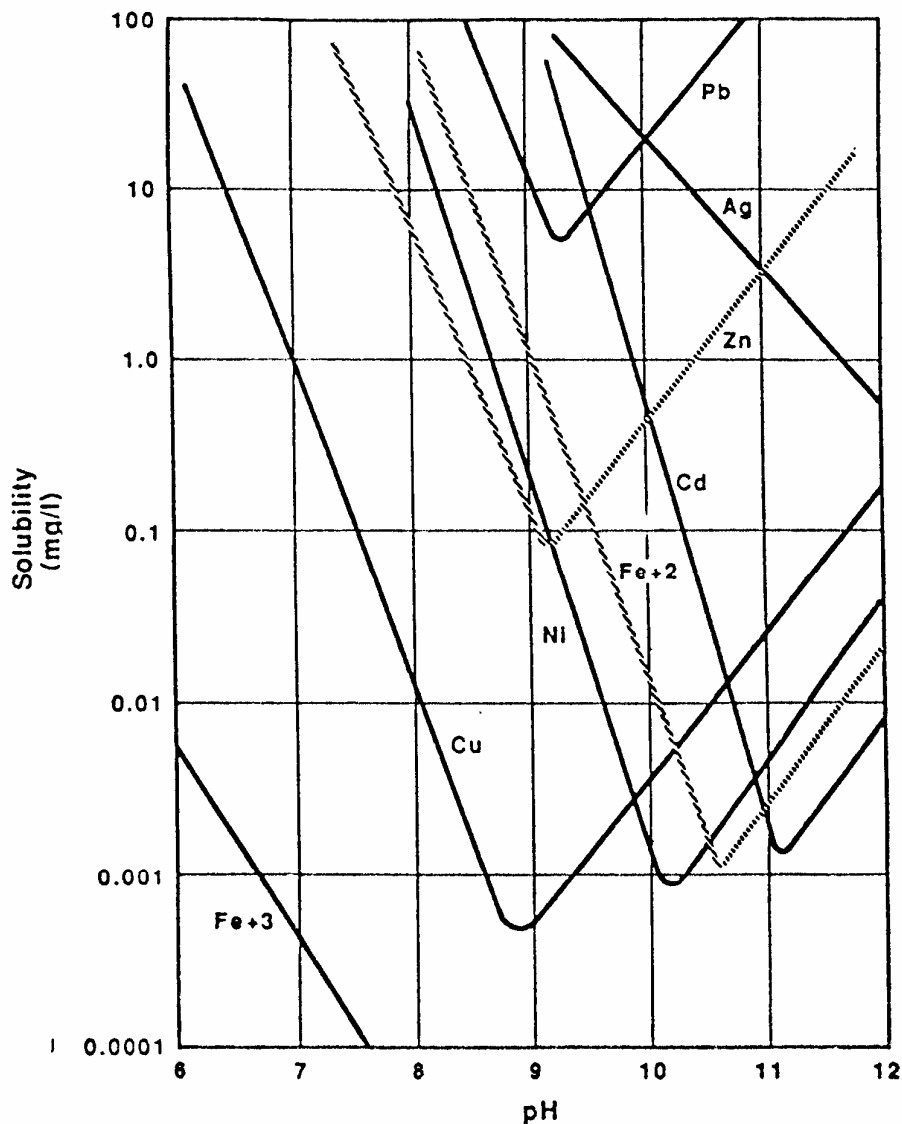
- Coagulazione: destabilizzazione della sospensione per mezzo di aggiunta di un coagulante; serve a neutralizzare l'eccesso di carica negativa alla superficie delle particelle e a favorirne l'aggregazione
  - Sali inorganici di cationi polivalenti
    - Solfato o cloruro di  $Al^{3+}$  a pH 6.0-7.4
    - Solfato o cloruro di  $Fe^{3+}$  a pH >5
    - L'idrolisi dei cationi metallici porta alla formazione di notevoli quantità di fanghi

- ▶ Polielettroliti cationici di natura organica: molecole di sintesi con peso molecolare di  $10^4$ - $10^5$  Da
  - Copolimeri melanina-formaldeide
  - Copolimeri epicloridrina-dimetilammina
  - Poli(diallil-dimetil ammonio cloruro)
  - L'uso di questi polielettroliti riduce notevolmente la formazione di fanghi
  
- Flocculazione: agglomerazione delle particelle destabilizzate con formazione iniziale di microflocchi. La successiva aggiunta di opportuni flocculanti favorisce la formazione di agglomerati sedimentabili (flocchi)
- ▶ Flocculanti: macromolecole organiche con peso molecolare di  $10^6$ - $10^7$  Da ottenute dalla polimerizzazione di monomeri di sintesi. Possiedono gruppi ionici o ionizzabili e sono classificati in base al carattere ionico
  - Anionici: copolimeri acrilammide-acido acrilico
  - Non ionici: poliacrilammidi
  - Cationici: copolimeri ottenuti da acrilammide e monomeri cationici come dimetil-amminoetil-metacrilato o dimetil-amminoetil-acrilato

- Flocculazione pericinetica: è determinata dai moti browniani, ha luogo soltanto quando le particelle da agglomerare hanno dimensioni inferiori a  $1 \mu\text{m}$  e induce formazione di microflocchi
- Flocculazione ortocinetica: è determinata dalla presenza di gradienti di velocità dovuti a dissipazione di energia meccanica e induce formazione di macroflocchi facilmente sedimentabili. L'intensità ottimale del gradiente di velocità è di circa  $100 \text{ s}^{-1}$ . Per valori superiori gli sforzi di taglio interni al fluido determinano distruzione dei macroflocchi

# PRECIPITAZIONE CHIMICA

- Metalli pesanti: presenti in acque generalmente acide provenienti da trattamenti di superficie o da processi idrometallurgici
  - Possono essere precipitati come idrossidi a seguito di neutralizzazione con calce



Solubilità di idrossidi in funzione del pH

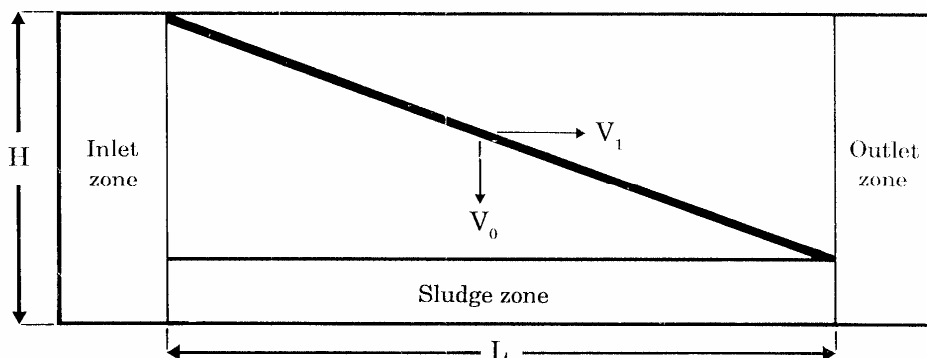
- Non esiste un unico pH di minima solubilità per tutti i metalli

- L'intervallo operativo di pH varia da 7 a 10.5 in dipendenza dai livelli di rimozione desiderati per i metalli più tossici
  - In alcuni casi, come per Pb, la precipitazione in forma di idrossicarbonati può ridurre ulteriormente le quantità residue in soluzione
  - I valori residui di concentrazione dei metalli in forma ionica può variare da 0.1 a 2 ppm in dipendenza dalla qualità della flocculazione
- Alternativamente i metalli possono essere precipitati come solfuri per aggiunta di  $\text{Na}_2\text{S}$  (la solubilità dei solfuri è generalmente inferiore e dipende poco dal pH)
- Solfati: precipitabili sotto forma di gesso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , per aggiunta di calce; la precipitazione è lenta e deve avvenire in presenza di un'elevata concentrazione di nuclei di cristallizzazione ottenuta con il ricircolo delle acque trattate; i valori residui di  $[\text{SO}_4^{2-}]$  variano da 1.5 a 3 g/L; un processo più costoso a base di  $\text{BaCl}_2$  determina la precipitazione di solfato di bario e consente di raggiungere valori residui di  $[\text{SO}_4^{2-}]$  inferiori a 20 ppm

- Fluoruri: presenti generalmente in effluenti da scrubbers di trattamento di fumi di combustione o dalla produzione di  $H_3PO_4$  o ancora dall'industria del vetro; precipitabili sotto forma di  $CaF_2$  per aggiunta di calce; i valori residui di  $[F^-]$  dipendono dal pH e dalla salinità residua delle acque e variano da 2 a 40 ppm
- Fosfati: presenti in effluenti da produzione di fertilizzanti e reflui urbani
  - Acque acide: precipitabili per aggiunta di calce sotto forma di  $Ca(H_2PO_4)_2$  a pH 6÷7 o di  $Ca_3(PO_4)_2$  a pH 9÷12; nel primo caso la concentrazione residua è di 130-300 ppm, mentre nel secondo si può arrivare a meno di 1 ppm
  - Acque non acide: precipitabili per aggiunta di sali di alluminio o ferro sotto forma di  $AlPO_4$  o  $FePO_4$ ; con elevati dosaggi dei sali si possono raggiungere valori residui di concentrazione inferiori a 1 ppm; il precipitato si ottiene in forma colloidale e quindi il processo richiede un ulteriore stadio di coagulazione-flocculazione

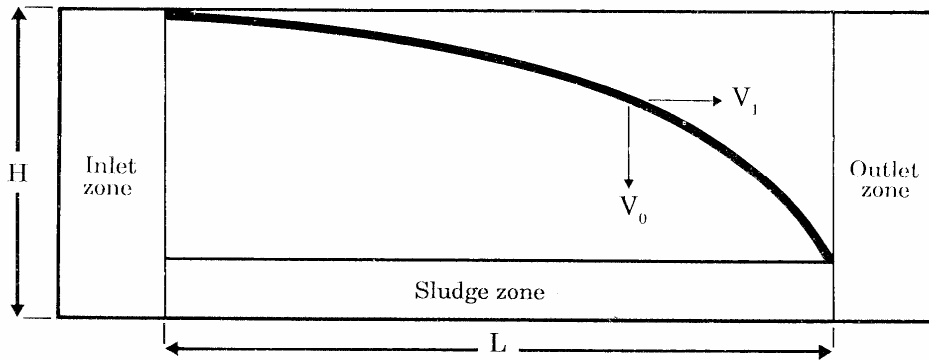
# SEDIMENTAZIONE

- Le particelle di solidi sospesi naturalmente sedimentabili sedimentano con velocità costante indipendentemente l'una dall'altra. La chiarificazione delle acque richiede l'uso di vasche con tempi di residenza facilmente calcolabili conoscendo le velocità di flusso e di sedimentazione



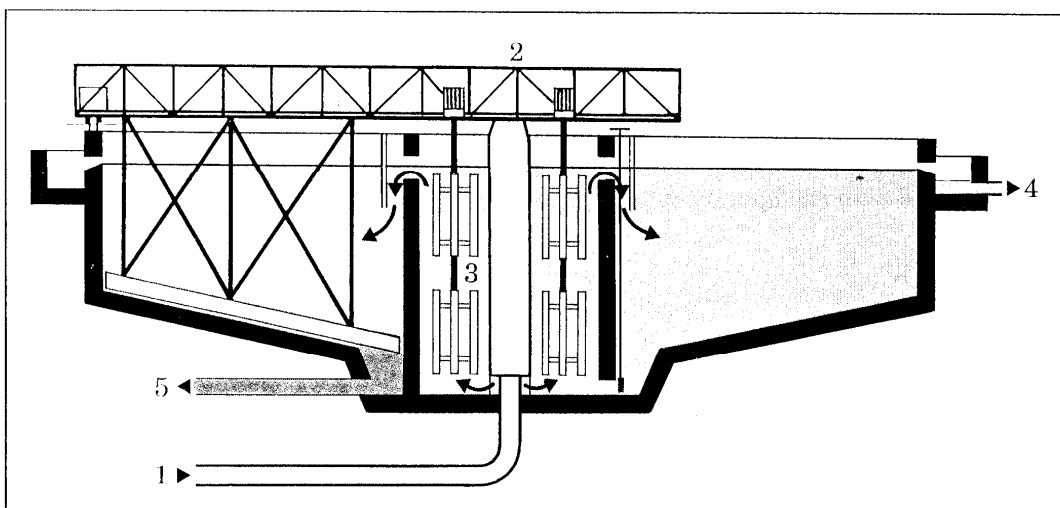
Schema di vasca di sedimentazione per particelle di dimensioni costanti

- Le particelle flocculate sedimentano con velocità variabile
  - Quando la concentrazione delle particelle è bassa (50-500 mg/L), la sedimentazione avviene a velocità crescente poiché le dimensioni dei fiocchi aumentano a causa dell'agglomerazione. Le traiettorie delle particelle non sono quindi rettilinee



Schema di vasca di sedimentazione per particelle flocculate

- ▶ Quando la concentrazione delle particelle è alta ( $>500$  mg/L), la sedimentazione viene ostacolata dal conseguente flusso di acqua verso l'alto (hindered settling). Si forma una chiara interfaccia fra il fango sedimentato e il liquido surnatante



Vasca di sedimentazione circolare con raschiatore di fondo  
 1-Ingresso acqua; 2-Braccio del raschiatore rotante;  
 3-Zona di flocculazione; 4-Uscita acqua chiarificata;  
 5-Uscita fango

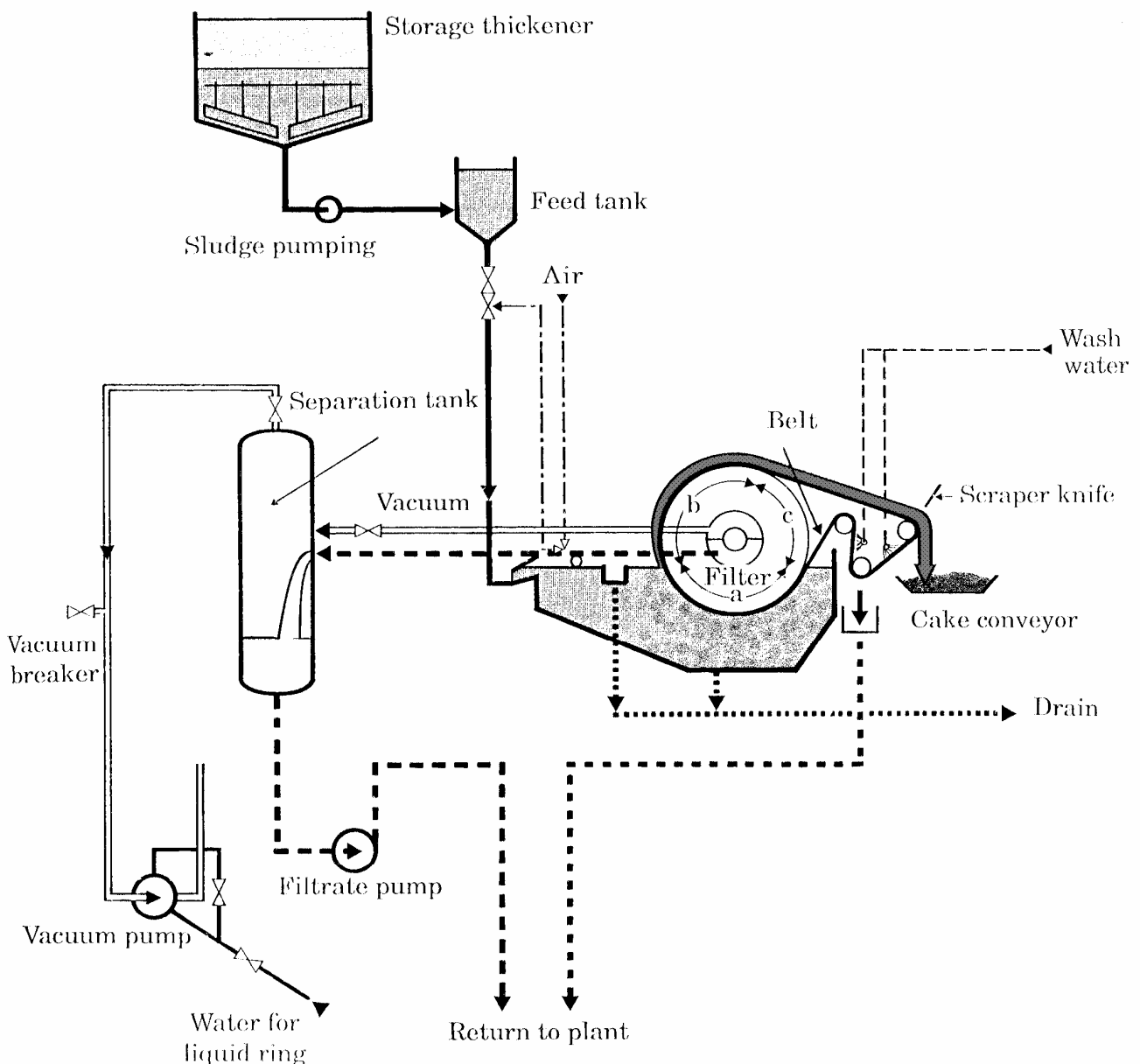
# FLOTTAZIONE

- Al contrario della sedimentazione, è un'operazione di separazione solido-liquido o liquido-liquido applicabile a particelle di densità inferiore a quella del liquido
  - Naturale: ha luogo quando la differenza di densità è sufficientemente alta da determinare la separazione senza particolari accorgimenti
  - Favorita: ha luogo quando si utilizzano mezzi che promuovono la separazione di particelle naturalmente flottabili; si ottiene insufflando aria sotto forma di bolle che facilitano la risalita delle particelle
  - Indotta: ha luogo quando le particelle sono di densità superiore a quella del liquido; richiede la formazione di microbolle per solubilizzazione di aria sotto pressione e successiva depressurizzazione; le microbolle sono in grado di aderire alla superficie delle particelle formando un insieme di densità inferiore a quella del liquido
  
- La flocculazione naturale viene generalmente utilizzata in processi preliminari di rimozione di sostanze oleose

- Nella flottazione favorita vengono utilizzate bolle d'aria del diametro di 2-4 mm principalmente per rimuovere particelle di sostanze grasse. Le dimensioni delle bolle sono tali da generare turbolenza e così promuovere l'adesione di altre particelle solide a quelle delle sostanze grasse. Per una separazione più spinta occorre disperdere l'aria sotto forma di bolle di diametro 0.5-1 mm
- La flottazione indotta viene principalmente utilizzata per separare i fiocchi provenienti da un processo di flocculazione. In questo caso è necessaria un'elevata concentrazione di microbolle da 40-70  $\mu\text{m}$  di diametro in modo da evitare turbolenze ed avere un'alta probabilità di collisione fra le particelle solide e le bolle stesse. L'aria viene solubilizzata sotto pressione di 3-6 atm

# FILTRAZIONE

- Viene generalmente effettuata la filtrazione continua su filtri a nastro applicando una differenza di pressione ai due lati del mezzo filtrante

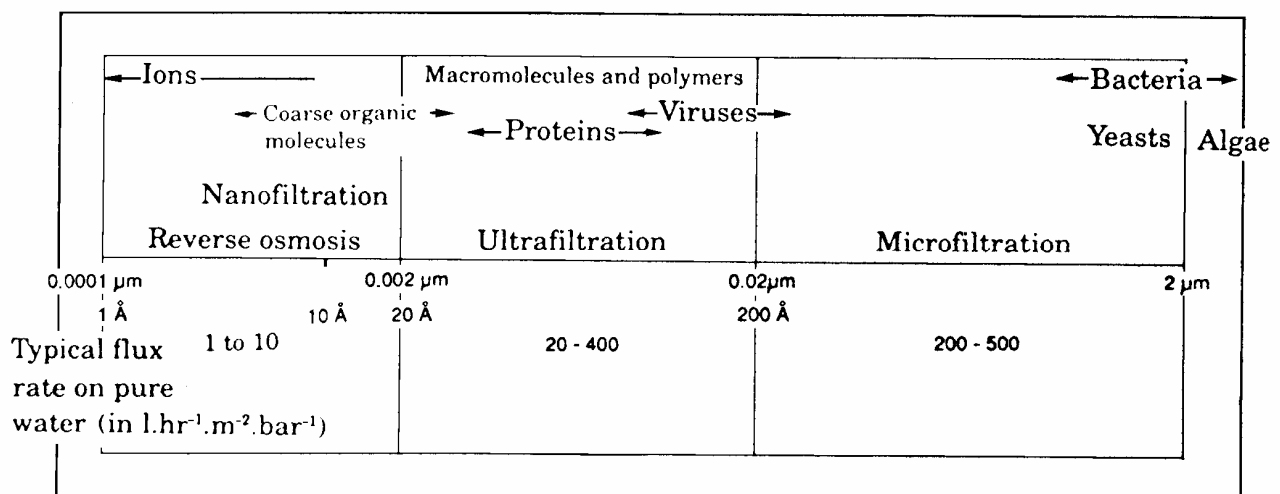


- Alternativamente possono essere utilizzate filtropresse (filtrazione discontinua)

# SEPARAZIONE PER MEZZO DI MEMBRANE

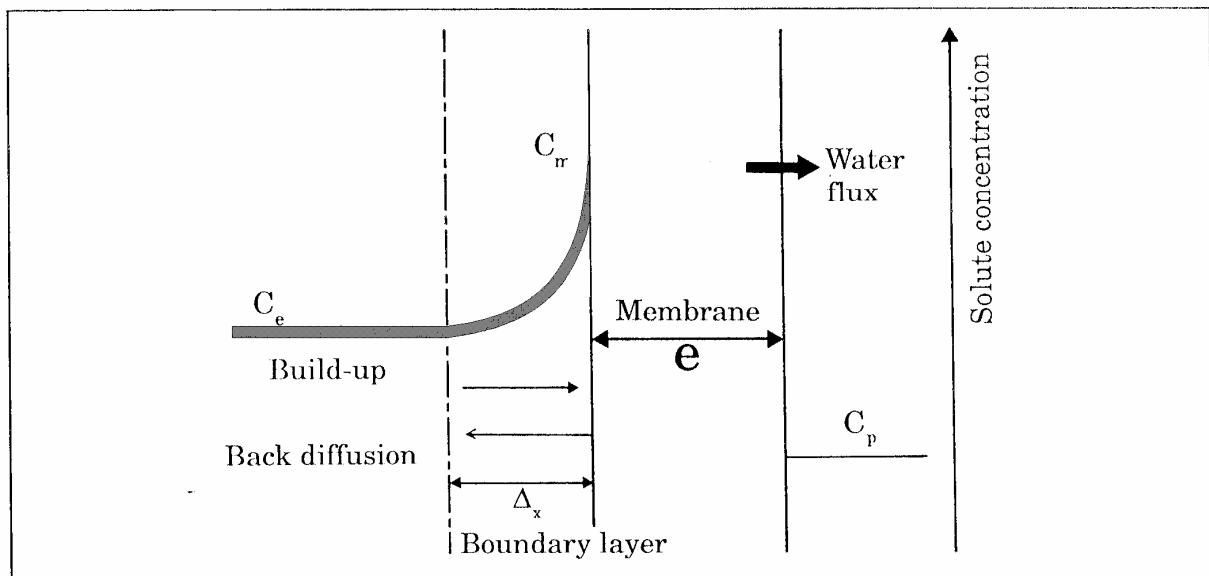
- Una membrana è un qualsiasi materiale in forma di parete sottile (spessore 0.05-2 mm) in grado di esercitare una resistenza selettiva al trasporto dei differenti costituenti di un fluido consentendo così la separazione del solvente dal soluto e/o dai solidi sospesi
- Le membrane possono essere di natura organica (vari tipi di polimeri) o inorganica (allumina, carbonio, carburo di silicio, zirconia) e si differenziano per la struttura
  - Omogenee: presentano fori pressoché cilindrici lungo l'intero spessore e resistenza al trasporto del solvente crescente all'aumentare dello spessore e al diminuire del diametro dei fori
  - Asimmetriche: sono costituite da un materiale unico diviso in uno strato permeabile selettivamente molto sottile (0.1-1  $\mu\text{m}$ ), per mantenere bassa la resistenza al trasporto del solvente, supportato da un altro strato di spessore molto maggiore (50-200  $\mu\text{m}$ ) e con pori di maggiore diametro che conferisce resistenza meccanica all'insieme senza introdurre elevata resistenza al trasporto del solvente

- ▶ Composite: sono costituite da un sottilissimo strato di un materiale permeabile selettivamente ( $0.05-0.5 \mu\text{m}$ ) posto su di una membrana di differente materiale (spesso asimmetrica)
- Attraverso le membrane possono aversi processi di microfiltrazione, ultrafiltrazione e osmosi inversa in dipendenza dalle dimensioni dei pori; questi processi richiedono l'applicazione di un gradiente di pressione



Nel campo dell'osmosi inversa la differenza di pressione che determina il flusso deve essere almeno due volte la pressione osmotica (5-30 atm per salamoia e 50-80 atm per acqua di mare)

- I valori del flusso di acqua che si realizzano in pratica sono molto inferiori a quelli indicati a causa dell'accumulo di soluto sulla superficie della membrana; questo fenomeno prende il nome di polarizzazione per concentrazione e determina un aumento della pressione osmotica in corrispondenza della membrana e la possibilità che possano aversi precipitati



# ADSORBIMENTO

- L'adsorbimento consiste nella capacità posseduta da molti materiali solidi di trattenere alla loro superficie molecole allo stato fluido che vengono a contatto con essa (sistema adsorbente-adsorbato)
- Può essere di tipo fisico quando i legami che lo determinano sono del tipo di van der Waals o di tipo chimico quando si instaurano veri e propri legami chimici fra gli atomi (o alcuni di essi) che si trovano alla superficie del solido adsorbente e le molecole dell'adsorbato
- La capacità adsorbente di un solido dipende dai seguenti fattori:
  - Natura del sistema: una differente affinità adsorbente-adsorbato può determinare grande differenza nelle capacità adsorbenti
  - Superficie specifica: può essere notevolmente incrementata rendendo il solido altamente poroso; si possono raggiungere valori dell'ordine di  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$
  - Temperatura: normalmente l'adsorbimento è un processo esotermico e quindi sfavorito ad alta temperatura

- Nel campo dei trattamenti delle acque, l'adsorbimento viene applicato quasi esclusivamente con carbone attivo per eliminare sostanze organiche non rimosse da altri processi e metalli pesanti in tracce
- L'adsorbimento è sempre un processo discontinuo e richiede l'uso di due unità in parallelo, l'una delle quali in operazione e l'altra in rigenerazione
  - Rigenerazione con vapore: viene applicata solo nel caso di adsorbimento di composti volatili
  - Rigenerazione termica: si ottiene per pirolisi e combustione delle molecole organiche adsorbite a temperature non superiori a 800°C in atmosfera controllata; richiede un'apposita fornace e provoca perdite di carbone attivo dell'ordine del 7÷10% (max 10÷14 cicli)
  - Rigenerazione con solventi: solventi fortemente alcalini possono essere usati a circa 100°C per rimuovere i composti adsorbiti; il recupero del solvente viene effettuato per distillazione

## SCAMBIO IONICO

- Questo processo è molto simile all'adsorbimento, ma ha luogo quando gli ioni scambiabili posseduti da un solido (scambiatore ionico) vengono scambiati con quelli di altra natura presenti nella soluzione con cui il solido stesso viene a contatto. La rigenerazione dello scambiatore ionico avviene per contatto con una soluzione concentrata dello ione originariamente presente nel solido
- Lo scambio ionico può essere realizzato utilizzando resine sintetiche ottenute per copolimerizzazione o alternativamente zeoliti
- In linea di principio qualunque catione o anione può essere rimosso con tale processo, ma applicazioni ad acque inquinate sono state sviluppate per la rimozione dello ione ammonio
- Un apposito studio ha recentemente dimostrato che la rimozione di metalli pesanti per mezzo di zeoliti naturali (polvere di tufo) può essere competitiva rispetto alla precipitazione chimica

# REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE

- Per mezzo di reazioni di ossido-riduzione alcuni componenti inquinanti possono essere:
  - Convertiti in forma precipitabile ( $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{Fe}^{3+}$ ) o gassosa (nitriti in  $\text{N}_2$ )
  - Demoliti in sostanze più semplici non inquinanti o biodegradabili (fenoli)
- Principali processi di ossidazione per reflui industriali
  - Con ossigeno o aria ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ )
  - Con ozono,  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{NaClO}$  ( $\text{CN}^-$ , fenoli, idrazina, nitriti)
- I processi di riduzione per reflui industriali sono limitati a quella del cromo esavalente con bisolfito sodico ( $\text{pH} < 2,5$ ) o con solfato ferroso ( $\text{pH} < 6$ )

# TRATTAMENTI DI EFFLUENTI LIQUIDI URBANI

- Il consumo di acqua per usi civili varia da meno di 150 a oltre 400 L al giorno per abitante
- Indicatori di inquinamento
  - Solidi sospesi: da 60 a 90 g al giorno per abitante (non includono il materiale grigliabile)
  - COD
  - BOD da 50 a 80 g al giorno per abitante
  - COD/BOD<sub>5</sub> da 2 a 2,5 nei reflui urbani
  - Nutrienti (azoto e fosforo)
  - Tensioattivi
  - Agenti patogeni (coliformi totali e fecali)

## SEQUENZA DEI TRATTAMENTI

- Grigliatura: grate a barre verticali (apertura da 5÷6 mm fino a 40 mm) rimuovono il materiale solido più grossolano per evitare il pericolo di danneggiamento o di riduzione di efficienza degli impianti a valle
- Preaerazione: ha lo scopo di contenere l'emissione di cattivi odori e allontanare oli, grassi e sabbie
- Decantazione primaria: ha lo scopo di allontanare le sostanze sedimentabili sotto forma di fanghi; l'efficienza viene migliorata riciclando parte dei fanghi biologici provenienti dalla sedimentazione secondaria
- Denitrificazione biologica: ha luogo nella prima sezione anossica dei bacini di ossidazione biologica (vasche rettangolari con riciclo)
- Ossidazione biologica: ha luogo nella seconda sezione dei bacini di ossidazione biologica a seguito di insufflazione di aria; il carico inquinante viene abbattuto con crescita della biomassa e si sviluppa il processo di nitrificazione per via biochimica

- Decantazione secondaria: necessaria per la chiarificazione delle acque trattate e la separazione dei fanghi (in parte riciclati al bacino di ossidazione biologica e alla sedimentazione primaria)
- Ispessimento dei fanghi: riduce il contenuto di acqua tramite filtrazione continua su filtri a nastro
- Trattamento dei fanghi
  - Digestione anaerobica: riduce sensibilmente la massa dei fanghi con produzione di biogas utilizzabile per le necessità energetiche dell'impianto
  - Digestione aerobica: i fanghi vengono mescolati con segatura e, a seguito di compostaggio accelerato in bioreattore seguito da maturazione in cumuli aerati, producono compost per uso agricolo