



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

**DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA**

**TESI DI LAUREA IN  
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI  
MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Processi Industriali)

**USO DELL'OZONO NEL TRATTAMENTO  
DI PERCOLATO DI DISCARICA**

*Relatore: Ch.mo Prof. Lino Conte*

*Tutor aziendale: Dott. Daniele Zanirati*

*Laureando: Giacomo Domenicali*

Anno accademico: 2010-2011



<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1 – PERCOLATO DI DISCARICA</b> .....	<b>3</b>
1.1 GENERALITÀ .....	3
1.2 NORMATIVA ITALIANA VIGENTE .....	4
1.3 STATO DELL’ARTE TECNOLOGICO .....	5
1.4 ANALISI DEI COSTI.....	11
1.5 SCOPO DEL LAVORO .....	12
<b>CAPITOLO 2 - REATTIVI</b> .....	<b>13</b>
2.1 OZONO .....	13
2.1.1 Generalità.....	13
2.1.2 Sistemi di produzione.....	15
2.2 BAUXSOL™ .....	18
2.2.1 Generalità.....	18
2.2.2 Sistemi di produzione.....	19
<b>CAPITOLO 3 – PARTE SPERIMENTALE</b> .....	<b>21</b>
3.1 FASI PRELIMINARI E OPERATIVE .....	21
3.2 MECCANISMI DI REAZIONE DELL’OZONO.....	31
3.3 VALUTAZIONE DEI COSTI.....	33
<b>CONCLUSIONI</b> .....	<b>37</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	<b>39</b>



# Introduzione

Il presente elaborato è il risultato del lavoro di tirocinio svolto presso l'azienda "Aslan s.r.l.", sita a Padova in corso Stati Uniti 18/B.

La società "Aslan s.r.l." nasce nel 2007 da una lunga esperienza di professionisti nell'ambito della ricerca e dell'innovazione, anche in collaborazione con Enti di ricerca universitaria ed aziende italiane ed estere. L'azienda produce e commercializza generatori di ozono e fornisce assistenza ai clienti sugli usi dello stesso, sfruttando al meglio e in assoluta sicurezza le sue caratteristiche in svariate aree di applicazione. Tra queste si ricordano quella sanitaria, l'agroalimentare e il trattamento delle acque. Quest'ultimo è l'ambito che ha interessato l'esperienza di tirocinio in seguito descritta.

Nello specifico, la ditta "Ecolio s.r.l." ha commissionato alla società "Aslan s.r.l." uno studio di fattibilità di un impianto per il trattamento del percolato di discarica con ozono e Bauxsol<sup>TM</sup> (quest'ultimo messo a disposizione per tale scopo dall'azienda "Virotec Italia s.r.l.") per valutare la convenienza di questo sistema rispetto a quello in uso.



# Capitolo 1

## Percolato di discarica

Nel presente capitolo verranno esposte, in linea generale, le caratteristiche del percolato di discarica. A queste si aggiungeranno le normative che stanno alla base della gestione di tale refluo ed i relativi impianti preposti al suo trattamento, per i quali si valuteranno i costi corrispondenti. Accanto alle predette valutazioni, saranno trattate nello specifico quelle relative all'impianto della società "Ecolio s.r.l.", che ha chiesto collaborazione alla ditta "Aslan s.r.l."

### 1.1 Generalità

Il percolato è un refluo complesso e altamente inquinato che proviene da discariche controllate. Tale inquinante è il risultato di una serie di processi biologici, chimici e fisici che avvengono nella stessa discarica.

Le caratteristiche del percolato sono, in linea generale, influenzate da fattori esterni quali l'apporto idrico (a sua volta distinguibile in meteorico, superficiale e sotterraneo) e da fattori interni come l'umidità iniziale dei rifiuti e la produzione e consumo di acqua durante la biodegradazione degli stessi [1]. A questi si sommano fattori di natura progettuale come ad esempio la copertura finale della discarica.

Dal punto di vista qualitativo, invece, il percolato può avere una composizione chimica altamente variabile in funzione di una serie di parametri, fra cui il tipo di rifiuto che l'ha prodotto, l'età della discarica e la variabilità delle condizioni biologiche in essa esistenti. In tale ambiente, infatti, l'andamento nel tempo delle reazioni biologiche e chimico-fisiche, assieme alla composizione dei rifiuti, fa sì che le caratteristiche qualitative del percolato siano fortemente mutevoli. Questa variabilità temporale dei parametri del refluo rende complicata la scelta di un trattamento idoneo per la gestione della discarica.

I meccanismi che regolano il trasferimento di massa dai rifiuti all'acqua percolante, da cui si origina il refluo, sono l'idrolisi della sostanza organica, la degradazione biologica e la solubilizzazione dei sali. A sua volta, la degradazione biologica comprende due tipologie di trasformazione, che si differenziano per il tipo di metabolismo che ne è alla base. Questo può essere infatti aerobico oppure anaerobico.

La fase di degradazione aerobica è limitata nel tempo in funzione della disponibilità di ossigeno per i batteri. In questa fase i carboidrati sono convertiti a CO<sub>2</sub> e acqua, i grassi idrolizzati ad acidi grassi e glicerolo e ulteriormente degradati ad acidi volatili, la cellulosa degradata a glucosio e a sua volta a CO<sub>2</sub> e acqua. Lo stadio aerobico è solitamente breve e non vi è sostanziale produzione di percolato, cosa che invece si realizza nella degradazione anaerobica, la quale si divide in tre fasi: acidogenica, intermedia e metanigena. In quella iniziale (acidogenica) vi è la formazione fermentativa di acidi grassi volatili e la produzione di CO<sub>2</sub>, con conseguente diminuzione del pH. Si hanno elevate concentrazioni di ioni inorganici (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>) per la lisciviazione di materiale facilmente solubile e la diminuzione dei solfati che diventano solfuri metallici di ferro, manganese o altri metalli pesanti, solubilizzati nella fermentazione acida. Le caratteristiche del percolato in questa fase sono: alti valori di BOD<sub>5</sub> (> 10000 mg/l), alti rapporti BOD<sub>5</sub>/COD (> 0,7)<sup>1</sup>, pH in campo acido (5-6) e la presenza di ammoniaca (500-1000 mg/l) derivante dall'idrolisi e dalla fermentazione dei composti proteici. Nella fase intermedia vi è la lenta crescita dei batteri metanigeni che potrebbe essere inibita da eccessi di acidi volatili (6000-16000 mg/l). Aumenta inoltre la produzione di metano, cala quella di idrogeno e CO<sub>2</sub> e si alza il pH. Quest'ultimo effetto porta ad una diminuzione della solubilità dei metalli e del calcio. L'NH<sub>3</sub> viene lisciviata perché non è convertita in ambiente anaerobico (la nitrificazione si ha solo in condizioni aerobiche). Il percolato avrà quindi valori di BOD<sub>5</sub> inferiori, così come il rapporto BOD<sub>5</sub>/COD (0,5-0,3) e una crescita del pH. Nella fase metanigena i batteri metanigeni continuano la degradazione della sostanza organica con la produzione di metano. Il pH si assesta a condizioni di neutralità. Le caratteristiche del percolato in questa fase sono quindi un pH attorno alla neutralità, basse concentrazioni di acidi volatili e di solidi disciolti che si traduce in bassi valori di BOD<sub>5</sub>/COD (< 0,2). L'ammoniaca continua ad essere rilasciata per le condizioni anaerobiche ancora presenti.

## 1.2 Normativa italiana vigente

Come affermato in precedenza, il problema dello smaltimento del percolato risulta molto complesso; per far fronte alle numerose difficoltà, il trattamento di tale refluo è regolato da apposite normative, alle quali vengono apportate periodicamente delle modifiche.

---

<sup>1</sup> Il BOD<sub>5</sub>, acronimo dell'inglese Biochemical Oxygen Demand (in italiano letteralmente "domanda biochimica di ossigeno"), rappresenta una misura indiretta del carico organico inquinante biodegradabile.

Il COD, acronimo dell'inglese Chemical Oxygen Demand (in italiano letteralmente "domanda chimica di ossigeno"), rappresenta invece una misura indiretta del carico organico inquinante totale, biodegradabile e non.



A questo proposito, l'Italia ha recepito la Direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti, emanando il Decreto Legislativo n. 36 del 13 Gennaio 2003. In Tabella 1.1 si riporta un estratto degli articoli ed allegati di tale Decreto ritenuti più significativi:

**Tabella 1.1.** Estratto di alcuni articoli ed allegati del D.Lgs. 36/2003 [2]

<p>Art. 8: Domanda di autorizzazione per la costruzione e l'esercizio di una discarica</p> <p>Deve contenere una serie di informazioni aggiuntive rispetto a quanto precedentemente previsto. Fra queste spiccano la richiesta di inserimento di metodi e misure per prevenire l'infiltrazione di acqua all'interno del corpo discarica e la conseguente formazione di percolato e il Piano di Sorveglianza e Controllo (PSC), il cui fine è prevenire l'inquinamento e in particolare l'infiltrazione di refluo nel terreno.</p>
<p>Art. 11: Procedure di ammissione</p> <p>Per la collocazione dei rifiuti il detentore deve fornire precise indicazioni sulla composizione, sulla capacità di produrre percolato, sul comportamento a lungo termine e sulle caratteristiche generali dei rifiuti da collocare in discarica.</p>
<p>Art. 13: Gestione operativa e post-operativa</p> <p>Per tutta la durata della vita di una discarica devono essere garantiti analisi e controlli del percolato.</p> <p>Si richiede inoltre una Relazione Annuale in cui si esplica l'andamento dei flussi e del volume di percolato e relative procedure di trattamento e smaltimento.</p>
<p>Allegati</p> <p>Deve essere assicurato un efficiente sistema di raccolta del percolato.</p> <p>La gestione di detto sistema deve minimizzare il battente idraulico di percolato sul fondo della discarica al minimo compatibile con i sistemi di sollevamento e di estrazione.</p> <p>Si devono fornire indicazioni per la progettazione del sistema di raccolta del percolato.</p> <p>Si richiede un monitoraggio del sistema di raccolta al fine di proteggere terreno ed acque.</p> <p>È necessario mantenere al minimo il livello di percolato all'interno dei pozzi di captazione del biogas.</p>

### 1.3 Stato dell'arte tecnologico

Sulla base delle predette normative, sono stati messi a punto diversi sistemi volti al trattamento del refluo preso in considerazione.

Nel progetto di un impianto di trattamento del percolato bisogna tener conto, oltre alle caratteristiche del refluo stesso, anche di altri aspetti, come:

- la produzione di schiume nelle sezioni aerobiche;
- la sedimentazione di solidi e composti che possono ostruire parti dell'impianto;

- le basse temperature raggiunte dal percolato per la lunga permanenza nelle vasche biologiche;
- la bassa concentrazione di fosforo presente nei percolati;
- la bassa concentrazione di BOD<sub>5</sub> e alta di ammoniaca nei percolati vecchi;
- la presenza di composti refrattari.

Le possibili procedure si distinguono essenzialmente in trattamenti di tipo biologico e di tipo chimico-fisico.

I trattamenti biologici consistono in processi a basso costo in cui la matrice organica è convertita a CO<sub>2</sub>, acqua e biomassa. In linea generale risultano meno costosi di quelli chimico-fisici, per cui, se possibile, si effettuano tali interventi. Se però, come capita nella maggior parte dei casi, con il solo procedimento di natura biologica non si riescono a raggiungere gli standard di legge, è necessario realizzare un processo integrato. La trattabilità biologica del percolato dipende dal rapporto BOD<sub>5</sub>/COD (> 0,5) e dalla presenza più o meno significativa di sostanze che possono inibire l'attività batterica (metalli, solfuri, cloruri, fenoli, cianuri).

I processi biologici atti a trattare il percolato possono essere di natura aerobica o anaerobica.

Fra i processi aerobici si citano i più importanti:

- il lagunaggio aerobico: è un sistema semplice, economico e affidabile. Tale processo può portare a rendimenti di abbattimento del 98-99% per BOD<sub>5</sub> e COD e > 90% per NH<sub>3</sub>. I lunghi tempi di ritenzione (dai 15 ai 20 giorni) garantiscono uno sviluppo batterico anche a basse temperature e la rimozione anche di sostanze difficilmente biodegradabili;
- trattamento a fanghi attivi: ha tempi di ritenzione inferiori (da 1,5 a 6 ore in base alla composizione del liquame in ingresso e al tipo di impianto) per la maggior concentrazione di fango che comunque necessita di una successiva sedimentazione. Anche in questo caso ci sono i vantaggi della rimozione sensibile di BOD<sub>5</sub> e NH<sub>3</sub>, la quale è un parametro molto importante all'invecchiare della discarica;
- impianti a dischi biologici e a letti percolatori: richiedono minori consumi energetici e sono più efficienti per la nitrificazione in presenza di biomassa adesa. In questi casi la temperatura può non interferire poiché normalmente tali impianti sono coperti.

Per quanto concerne i trattamenti biologici anaerobici si citano i seguenti processi:

- lagunaggi anaerobici: sono considerati buoni pre-trattamenti del percolato, essendo in grado di influire positivamente sui successivi trattamenti che in questo caso sono necessari. Garantiscono una buona rimozione del COD (80-90%), ma sono completamente inefficaci nella rimozione dell'azoto ammoniacale;
- digestori anaerobici: sono stati negli ultimi anni oggetto di studio e si è dimostrato come temperature attorno ai 25°C consentano buone velocità di degradazione. Tali

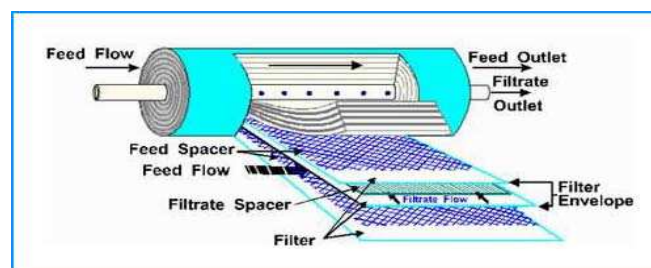
sistemi permettono rendimenti di abbattimento del COD intorno al 90% con percolati giovani in ingresso aventi 10000-20000 mg COD/l.

Il vantaggio principale di un trattamento anaerobico è la bassa richiesta di energia. L'effluente di questi processi ha comunque residui ancora troppo elevati di BOD<sub>5</sub>/COD (> 0,3) e COD (1000-4000 mg/l) che spesso richiedono un successivo trattamento.

Ai trattamenti biologici si aggiungono altri processi di natura chimico-fisica, agenti principalmente sulla separazione e concentrazione degli inquinanti. Il concentrato che si ottiene al termine di tali operazioni deve essere ulteriormente trattato: a volte viene incenerito, altre depositato in discarica. È necessario in questo caso tenere conto che in alcune regioni del nostro Paese (fra le quali ad esempio il Veneto), lo scarico della fase concentrata in discarica non è permesso dalla normativa vigente. Questo è uno dei problemi principali che ha spinto alla ricerca di nuove tipologie di trattamenti che non generassero come prodotto un concentrato da dover riciclare. In generale, comunque, non esiste un trattamento che da solo sia efficace nel raggiungere gli obiettivi di scarico. Qui di seguito si citano i più importanti processi chimico-fisici attualmente in uso:

- flocculazione: processo di precipitazione chimica che prevede l'aggiunta di agenti flocculanti quali calce, sali di ferro o di alluminio. La rimozione di COD risulta scarsa in presenza di sostanze organiche a basso peso molecolare (in linea approssimativa, inferiore a 5000 g/mol) quindi, nello specifico, in presenza di percolati in fase acida (con conseguente presenza di acidi organici, aventi appunto basso peso molecolare). Risulta migliore il trattamento di percolati vecchi (COD ridotto del 40-60%), ma non si ha comunque un trattamento efficace della componente ammoniacale. Tutto questo porta alla conclusione che la flocculazione debba essere utilizzata in combinazione con altri trattamenti;
- adsorbimento: processo che è stato indicato come il più idoneo nel trattare il percolato, garantendo rimozioni del COD superiori all'85%. In realtà ciò è effettivamente possibile per percolati vecchi e precedentemente trattati. Il processo di adsorbimento è strettamente legato alle dimensioni delle molecole. Se troppo piccole (acidi grassi volatili) non vengono intrappolate, se troppo grandi (acidi umici) ostruiscono i pori diminuendo la capacità adsorbente. Sono quindi necessarie combinazioni con trattamenti biologici o di precipitazione chimica per diminuire il carico di acidi volatili e composti umici contenuti nel refluo;
- ossidazione chimica: gli ossidanti più adatti sono il perossido d'idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) accoppiato a raggi UV come catalizzatori, oppure l'ozono (O<sub>3</sub>). Si tratta di un processo estremamente efficace per la rimozione del COD. Non raggiunge comunque l'ossidazione completa, ma riduce notevolmente la frazione biorefrattaria, favorendo un successivo trattamento biologico;

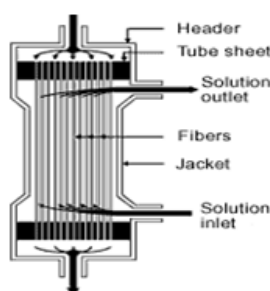
- ossidazione ad umido: processo operante ad alte temperature (150-360°C) e alte pressioni (30-250 bar) per consentire il contatto tra sostanza da ossidare e l'ossigeno. Si ottengono rapporti BOD<sub>5</sub>/COD fino a 0,9, in misura indipendente dal rapporto in ingresso;
- osmosi inversa: processo col quale sono stati ottenuti buoni rendimenti di rimozione del COD (fino al 98%) e dell'azoto ammoniacale (circa 80%) su percolati in fase metanigena. Tuttavia, le molecole organiche di piccole dimensioni non riescono ad essere trattenute; ciò richiede un successivo trattamento biologico. Lo svantaggio più evidente dell'osmosi inversa consiste nell'ottenere un concentrato che solitamente (laddove risulta possibile) è ricircolato in discarica. Per questa procedura si è soliti utilizzare membrane a spirale avvolta, Figura 1.1:



**Figura 1.1.** Membrana a spirale avvolta, che trova impiego nei trattamenti ad osmosi inversa [3]

- evaporazione: processo usato per la separazione della fase liquida dalle sostanze solide e delle sostanze organiche e inorganiche. È un processo estremamente interessante per la compattezza e l'indipendenza dalle caratteristiche del percolato. Tuttavia, a causa degli ingenti costi derivanti da tale procedura, nel corso degli anni sono stati sviluppati processi all'insegna del risparmio alla voce costo energetico di esercizio. Questo è stato possibile trovandosi in presenza di impianti di cogenerazione che utilizzano ad esempio il biogas prodotto dalla discarica per produrre energia elettrica, la quale viene ceduta in rete. In pratica per ogni kW messo in rete c'è la necessità di smaltire circa 1,5-1,8 kW termici che si recuperano dal raffreddamento dei motori a biogas e della torcia e possono essere convertiti in acqua calda da utilizzare come fluido intermedio per l'evaporazione (sotto vuoto) del percolato, con un recupero che può essere molto significativo sui costi di esercizio;
- stripping: processo utilizzato per il passaggio dell'ammoniaca dalla fase liquida a quella gassosa. Tale trattamento è posto a valle dei processi inefficaci per la rimozione della stessa NH<sub>3</sub>. Lo svantaggio principale è la necessità di spostare il pH a valori di 11-12 con l'aggiunta di calce e quindi si richiede un attento controllo nella gestione. Applicando tale trattamento a casi reali, si è notato che lo stesso genera grossi inconvenienti rispetto ai trattamenti biologici.

A tutti questi trattamenti se ne aggiungono continuamente di nuovi. Fra i più innovativi, si cita quello a microonde. Tale processo prevede l'ingresso del percolato in un reattore a pressione (digestore), dove avviene una digestione acida in ambiente ossidante sotto irraggiamento di microonde. Normalmente il digestore è posto all'interno di un impianto complesso che prevede, oltre a tale fase, altri step per il trattamento del percolato, quali ad esempio l'osmosi inversa e la microfiltrazione, che in combinazione fra loro danno vita ai cosiddetti processi a membrana. Tali trattamenti permettono di ottenere acqua di elevata qualità, accompagnata dal vantaggio di integrale riutilizzo delle membrane stesse, le quali sono una barriera altamente selettiva verso le sostanze indesiderate. Queste infatti, attuando separazioni a livello molecolare, consentono di depurare e riciclare i reflui, poiché permettono di ottenere l'acqua con la qualità desiderata. Una membrana rappresenta essenzialmente una barriera fisica selettiva, che consente il passaggio di alcune specie e ne impedisce il passaggio di altre. Questa sua peculiarità è sfruttata negli impianti di trattamento del percolato per realizzare processi combinati a membrane. Per la microfiltrazione si impiegano solitamente membrane a fibra cava, Figura 1.2:



**Figura 1.2.** Membrana a fibra cava, impiegata nel trattamento di microfiltrazione [4]

Durante il normale funzionamento di tali fibre sommerse, la filtrazione avviene dall'esterno verso l'interno delle fibre. I solidi separati si depositano sulla parete esterna mentre nel canale interno viene raccolto il permeato. Durante il lavaggio della membrana, invece, i flussi cambiano direzione: l'acqua pulita o il detergente vengono immessi all'interno delle fibre.

I processi a membrana, che ultimamente vengono riconosciuti come tecniche d'avanguardia, oltre agli aspetti vantaggiosi precedentemente illustrati, presentano una serie di aspetti negativi quali l'elevato costo di acquisto e manutenzione dei macchinari preposti a svolgere tali operazioni.

Da quanto detto si evince come spesso gli impianti di trattamento del percolato siano progettati con una combinazione di diversi processi unitari. La Figura 1.3 riporta uno schema dei possibili accoppiamenti e la Figura 1.4 un esempio concreto di impianto per il trattamento del percolato:

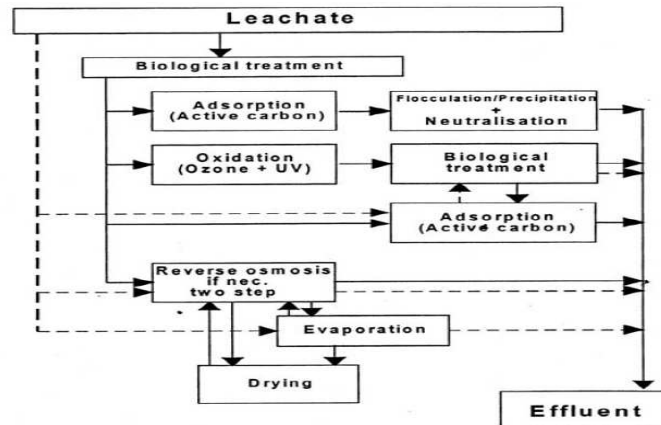


Figura 1.3. Schema di possibili combinazioni per il trattamento del percolato [1]

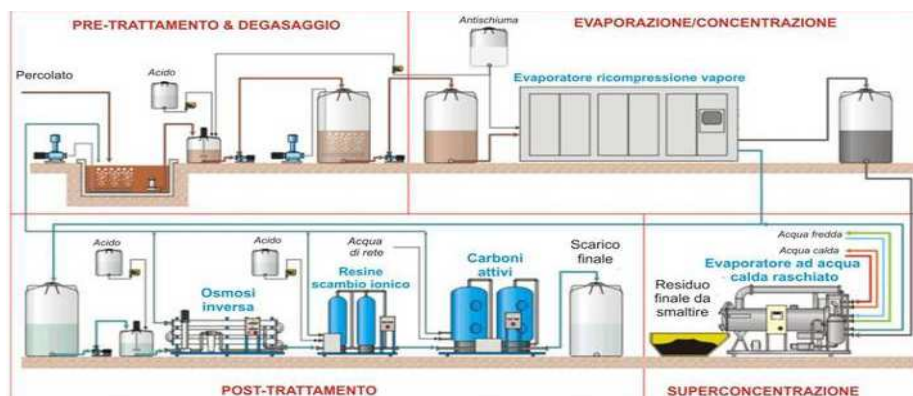


Figura 1.4. Esempio reale di impianto per il trattamento del percolato [5]

Nel caso specifico della società “Ecolio s.r.l.”, l’impianto di trattamento del percolato di discarica prevede tre linee che lavorano complessivamente  $500 \text{ m}^3/\text{giorno}$  mediante un sistema di evaporatori sottovuoto a doppio stadio. A questo proposito è bene precisare il principio di funzionamento di tali apparecchiature e i motivi che stanno alla base di una loro eventuale scelta.

In generale, un sistema a più stadi (detti effetti), utile a ridurre i consumi energetici rispetto a un evaporatore semplice, sfrutta il fatto che il solvente evaporato, ricondensando, cede una quantità di calore circa uguale a quella ricevuta in fase di evaporazione. Inviando quindi i vapori di solvente ad un lato di uno scambiatore di calore, si potrà riscaldare nell’altro lato il liquido di processo, che quindi evaporerà, e così via, proseguendo per un numero prefissato di passaggi (nel caso in esame, gli stadi di evaporazione sono due).

Ritornando al caso particolare della società “Ecolio s.r.l.”, il percolato viene prelevato dalla stessa ditta da una discarica di reflui industriali e, in seguito al processo di evaporazione, il prodotto concentrato (circa il 5-10% del refluo in ingresso) viene trasferito a una discarica di rifiuti speciali.

## 1.4 Analisi dei costi

Nel paragrafo precedente è stato chiarito come nella maggior parte dei casi un impianto che preveda il trattamento di percolato richieda una combinazione di processi di natura diversa. Per la valutazione dei relativi costi, si considerano tre possibili impianti, ciascuno dei quali prevede uno stadio di osmosi inversa, preceduto in un caso da una semplice filtrazione a sabbia, in un altro da un'ultrafiltrazione e nell'ultimo caso da un'evaporazione. Per tutti questi processi si riportano la valutazione dei costi di investimento, di esercizio e specifici, distinguendo in aggiunta i casi di impianti a medio-bassa potenzialità (10000 m<sup>3</sup>/anno trattati) e altri a media potenzialità (15000 m<sup>3</sup>/anno trattati).

In Tabella 1.2a sono riportati in euro i costi di investimento per impianti che trattano 10000 e 15000 m<sup>3</sup>/anno di percolato e che prevedono le diverse modalità di trattamento sopra enunciate:

**Tabella 1.2a.** Costi d'investimento (in €) relativi a impianti tipici per il trattamento di percolato [6]

m <sup>3</sup> /anno trattati	10000	15000
Filtro a sabbia + osmosi inversa	150'000	220'000
Ultrafiltrazione + osmosi inversa	250'000	360'000
Evaporatore + osmosi inversa	450'000	680'000

In Tabella 1.2b sono riportati in euro/anno i costi di esercizio per gli stessi impianti:

**Tabella 1.2b.** Costi di esercizio (in €/anno) relativi a impianti tipici per il trattamento di percolato [6]

m <sup>3</sup> /anno trattati	10000		15000	
	energia	manutenzione	energia	manutenzione
Filtro a sabbia + osmosi inversa	71'280	25'000	95'040	30'000
Ultrafiltrazione + osmosi inversa	106'920	10'000	154'440	12'000
Evaporatore + osmosi inversa	178'200	15'000	261'360	20'000

In Tabella 1.2c sono riportati in euro/m<sup>3</sup> i costi specifici riferiti ai medesimi impianti:

**Tabella 1.2c.** Costi specifici (in €/m<sup>3</sup>) relativi a impianti tipici per il trattamento di percolato. L'ammortamento è considerato su 7 anni di esercizio [6]

m <sup>3</sup> /anno trattati	10000			15000		
	esercizio	ammortamento	totale	esercizio	ammortamento	totale
Filtro a sabbia + osmosi inversa	9,6	2,4	12	8,3	2,3	10,6
Ultrafiltrazione + osmosi inversa	11,7	3,9	15,6	11,1	3,8	14,9
Evaporatore + osmosi inversa	19,3	7,1	26,4	18,8	7,1	25,9

Dalle tabelle si osserva che sono elevati i costi energetici e d'investimento che accompagnano gli impianti standard trattanti tale refluo. L'aspetto economico, i lunghi tempi di trattamento richiesti dai processi ritenuti invece più economici, quale ad esempio il lagunaggio aerobico e l'eccessivo ingombro impiantistico delle soluzioni più complesse, spingono ad effettuare un attento studio di possibili interventi migliorativi, che garantiscano una riduzione degli inconvenienti sopra esposti.

Per quanto riguarda l'analisi dei costi sostenuti dalla società "Ecolio s.r.l.", è necessario considerare i costi d'impianto di un sistema evaporativo a doppio stadio. A questi si aggiungono le spese energetiche, che ammontano a 22 €/m<sup>3</sup> e quelle relative allo smaltimento del percolato concentrato trasportato alla discarica di rifiuti speciali, pari a 70 €/t (corrispondenti a 3,5-7 €/m<sup>3</sup> di percolato grezzo prelevato dalla "Ecolio s.r.l."). A tali oneri vanno sottratti i ricavi della società per il ritiro dalla discarica di reflui industriali del percolato formatosi nella stessa, che ammontano a 35 €/m<sup>3</sup>.

## 1.5 Scopo del lavoro

Per far fronte al problema del trattamento del percolato sono state progettate diverse tipologie di impianti, ma tale sforzo non ha ancora portato al raggiungimento di risultati ottimali, che assicurino minori complessità impiantistiche, una riduzione netta dei costi (sia di investimento che di esercizio) ed accorciamento dei tempi di trattamento del refluo.

A questo proposito, il presente elaborato prevede la presentazione del caso specifico della società "Ecolio s.r.l." la quale, alla ricerca di idee innovative, ha contattato l'azienda "Aslan s.r.l.". Scopo di tale collaborazione è verificare la fattibilità di un sistema di trattamento del percolato che preveda l'azione combinata di ozono e Bauxsol<sup>TM</sup> (quest'ultimo fornito dall'azienda "Virotec Italia s.r.l."), valutando se il processo complessivo risulti più conveniente rispetto a quello già in uso.



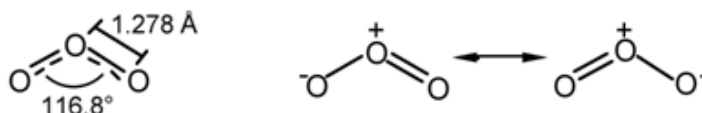
# Capitolo 2

## Reattivi

### 2.1 Ozono

#### 2.1.1 Generalità

L'ozono ( $O_3$ ) è una molecola metastabile prodotta a partire dall'ossigeno elementare, costituita da tre atomi di ossigeno legati secondo una struttura simmetrica diamagnetica, con un angolo di  $116,8^\circ$ ;



Si presenta, in condizioni normali, come un gas incolore, ma che concentrato tende al bluetto, dal caratteristico odore pungente ed estremamente reattivo [7]. In Tabella 2.1 sono riportate alcune caratteristiche dell'ozono:

**Tabella 2.1.** *Principali caratteristiche dell'ozono*

Peso molecolare	48 g/mol
Punto di ebollizione (a 1 atm)	161,5 K
Punto di fusione (a 1 atm)	80,6 K
Densità (a 1 atm, 273,15 K)	2,14 kg/m <sup>3</sup>
Valore massimo in ambiente consentito	0,1 ppm (0,2 mg/m <sup>3</sup> d'aria)
Soglia di percezione odore	0,01 ppm
Potenziale redox	2,07 V

È un potente ossidante, secondo solo al fluoro e maggiore rispetto al cloro; ciò rende l'ozono l'agente disinfettante più energetico disponibile in commercio.

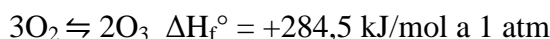
In Tabella 2.2 sono riportati i potenziali redox di alcune specie:

**Tabella 2.2.** *Potenziali redox per i più importanti agenti ossidanti*

Fluoro	2,87 V
Ozono	2,07 V
Ipoclorito	1,49 V
Cloro	1,36 V
Biossido di cloro	1,27 V
Ossigeno molecolare	1,23 V

La sua elevata reattività lo rende non conservabile, perciò deve essere prodotto sul posto dove è necessario impiegarlo.

La reazione di formazione dell'ozono a partire dall'ossigeno molecolare è endotermica:



Rispetto all'ossigeno mostra un'elevata reattività e basse energie di attivazione. Nei confronti delle sostanze organiche agisce rapidamente dando luogo a numerose reazioni chimiche. In particolare, forte è la reattività rispetto al doppio legame C=C delle sostanze organiche insature, processo che è comunemente definito ozonolisi.

Per via delle sue peculiarità, l'ozono trova largo impiego in diversi settori industriali. Tra gli usi di tale gas si annoverano i seguenti:

- disinfezione dell'acqua negli acquedotti;
- disinfezione dell'acqua delle piscine;
- disinfezione dell'acqua destinata all'imbottigliamento;
- disinfezione di superfici destinate al contatto con gli alimenti;
- disinfezione dell'aria da spore di muffe e lieviti;
- disinfezione di frutta e verdura da spore di muffe e lieviti;
- ossidazione di inquinanti chimici dell'acqua (ferro, arsenico, acido solfidrico, nitriti e complessi organici);
- ausilio alla flocculazione di fanghi attivi nella depurazione delle acque;
- pulizia e sbiancamento dei tessuti;
- abrasione superficiale di materie plastiche e altri materiali per consentire l'adesione di altre sostanze o per aumentarne la biocompatibilità;
- invecchiamento accelerato di gomme e materie plastiche per verificarne la resistenza nel tempo;
- disinfestazione delle derrate alimentari e del legno.

Non lasciando alcun residuo chimico, l'ozono è assolutamente ecologico. A provare questa affermazione è la definizione di agente sicuro "GRAS" (Generally Recognized As Safe)

assegnata dall'Ente statunitense "Food and Drug Administration" (FDA), sebbene il suo impiego sia assoggettato a leggi e prescrizioni di sicurezza.

### 2.1.2 Sistemi di produzione

L'ozono non è stabile sul lungo periodo e non viene pertanto prodotto e commercializzato in bombole come gli altri gas industriali; viene, infatti, preparato al momento dell'utilizzo attraverso apparecchi detti ozonizzatori. Il principio di generazione dell' $O_3$  prevede, secondo diverse modalità, la dissociazione dell'ossigeno molecolare e la formazione intermedia di radicali di ossigeno, che reagiscono con l' $O_2$ . Le principali modalità di formazione dell' $O_3$  sono:

- radiazione UV (via fotochimica);
- per via elettrolitica;
- per effetto di una scarica elettrica (effetto corona);
- mediante la tecnologia del "plasma freddo".

Nel primo caso, sin dai primi anni del 1900 si osservava la formazione di ozono a partire da ossigeno esposto ad una radiazione UV compresa tra 140 e 190 nm. Tale principio di formazione riprende ciò che accade naturalmente nella stratosfera, dove l' $O_3$  si genera, in piccole quantità e con basse concentrazioni, per effetto della radiazione ultravioletta, alla lunghezza d'onda di 185 nm. L'energia solare, in forma di radiazione UV, separa la molecola diatomica di  $O_2$ , liberando così atomi capaci di generare la forma triatomica propria dell'ozono. Tuttavia, tale tipologia di generazione produce solitamente delle piccole quantità di  $O_3$ , per cui tale soluzione si rivela di bassa valenza commerciale.

La generazione di ozono per via elettrolitica ha invece un ruolo importante nella storia dello stesso gas, perché le sperimentazioni condotte da Schönbein sulla generazione artificiale di  $O_3$  prevedevano la sua formazione a partire dall'elettrolisi dell'acido solforico.

Attualmente, la produzione di ozono per via elettrolitica si realizza a partire dall'elettrolisi dell'acqua. A questo proposito, applicando una differenza di potenziale che superi quello di decomposizione della stessa acqua, si ha un passaggio di corrente tra i due elettrodi e si osserva la scissione della molecola nei suoi elementi. Successivamente, per produrre  $O_3$  si ha un'elettrocatalisi dell'anodo (in questo caso un metallo del gruppo 10, cioè palladio, platino o nichel). Aumentando il potenziale dell'elettrodo oltre i 2,3 V, si ha produzione di ossigeno atomico, che reagisce rapidamente con la forma molecolare per dare l'ozono.

Questa soluzione presenta il vantaggio di richiedere apparecchiature abbastanza semplici, per cui può essere presa in considerazione per piccole produzioni. I vantaggi che potenzialmente si possono riscontrare sono notevoli: si utilizza corrente continua a bassa tensione, sono

richieste poche e semplici apparecchiature e l'ozono si genera direttamente nel fluido (acqua) da trattare. Per contro, i principali svantaggi sono la bassa capacità di produzione e la potenziale corrosione ed erosione degli elettrodi.

I processi più importanti per la produzione di ozono sono basati comunque sui generatori ad effetto corona e sui sistemi a "plasmi freddi".

Le celle ozonogene ad effetto corona sfruttano il principio da cui prendono il nome<sup>2</sup>. Sono costituite da un elettrodo centrale collegato ad un generatore di media tensione (7000-30000 V); attorno ad esso c'è una intercapedine di 0,8-1,5 mm in cui scorre aria oppure ossigeno [8]. Attorno vi è un tubo di materiale dielettrico, ordinariamente vetro borosilicato oppure ceramica, rivestito all'esterno di un film conduttivo metallico, collegato a terra (in certi casi tali collegamenti possono essere invertiti). La frequenza operativa di questa cella può variare dai 50 agli oltre 1000 Hz, mentre la pressione di esercizio oscilla tra quella atmosferica e 3 bar. Si tenga presente che la formazione di ozono dall'ossigeno avviene con diminuzione del numero di moli, e dunque è favorita dalla pressione. Giacché una quota variabile tra l'85% ed il 95% dell'energia che alimenta le celle viene trasformata in calore, quest'ultimo deve essere rimosso tramite un opportuno sistema di raffreddamento, ad aria oppure ad acqua. Per la produzione di 1 g/h di ozono sono, ad esempio, necessari circa 2,5 l/h d'acqua di raffreddamento a 15 °C. Ozonizzatori operanti sino a 5÷10 g/h possono anche essere raffreddati ad aria, ma sopra tali potenze il raffreddamento ad acqua è indispensabile. L'ozono può essere prodotto a partire da ossigeno oppure da aria: nel primo caso la concentrazione di O<sub>3</sub> raggiungibile è circa doppia di quella che si ha partendo da aria. Utilizzando aria si arriva a concentrazioni di ozono del 6% (p/p), 76,8 g/Nm<sup>3</sup> (la maggior parte dei generatori industriali dà una concentrazione di O<sub>3</sub> di 25 g/Nm<sup>3</sup>), con rese di 0,028 g/kJ. Si ha una minore produzione di calore, con meno necessità di raffreddamento forzato della cella ed un certo risparmio sui costi di esercizio, dato che si lavora con aria atmosferica. Le concentrazioni di ozono raggiungibili con ossigeno possono superare il 20% (p/p), 286 g/Nm<sup>3</sup>, con rese di 0,069 g/kJ. La produzione di calore, essendo collegata alla quantità di O<sub>3</sub> formata, è più intensa.

È assai importante che l'aria impiegata nel processo di produzione dell'ozono sia assolutamente secca: il punto di rugiada non deve essere superiore a -50 °C. Questo aspetto è molto importante in quanto l'azoto nell'aria, per effetto delle scariche elettriche generate nell'ozonizzatore, può portare alla formazione di NO<sub>x</sub> che, in presenza di tracce di umidità, hanno la possibilità di generare acido nitrico, che attacca profondamente la cella e gli organi a valle di essa. Oggi tale grado di essiccazione può essere ottenuto abbastanza facilmente tramite membrane oppure con essiccatori ad adsorbimento. La miscela in ingresso deve essere anche completamente priva di nebbie d'olio dai compressori, per cui è opportuno impiegare

---

<sup>2</sup> Si tratta di un fenomeno per cui una corrente elettrica fluisce tra un conduttore a potenziale elettrico elevato ed un fluido neutro circostante.

compressori non-lubrificati. Depositi di olio nella cella favoriscono il generarsi di archi che la danneggiano gravemente, sino a perforarla. Altro punto essenziale è la perfetta stabilità dell'alimentazione elettrica; i circuiti del generatore d'ozono devono essere in grado di sopprimere gli eventuali archi che si possono produrre nelle celle che, date le differenze di potenziale in gioco, porterebbero all'immediata perforazione dell'elettrodo. In definitiva risulta evidente che un impiego di ossigeno puro come alimentazione di un ozonizzatore ad effetto corona risulta più sicuro in quanto si evita la formazione di  $\text{HNO}_3$ , vista l'assenza di azoto.

Negli ultimi anni si sta affermando una tecnologia innovativa per generare ozono dall'ossigeno molecolare, il "plasma freddo", così chiamato perché il plasma impiegato ha temperatura prossima a quella ambiente. Questa tecnica prevede l'esposizione dell'ossigeno puro a un plasma creato da DBD (acronimo di Dielectric Barrier Discharge). Quest'ultimo consiste sostanzialmente in un condensatore ad elettrodi piani e paralleli oppure coassiali, tra i quali si trovano uno strato cavo, riempito dal gas dove avviene la scarica (discharge gap) ed (almeno) uno strato dielettrico (la "barriera"), generalmente interposto tra l'elettrodo e il gap, per prevenire la formazione di archi [9]. Il processo normalmente si realizza usando corrente alternata ad alto voltaggio, in un range che solitamente va dalle radiofrequenze a quelle proprie delle microonde. Il gap, dello spessore di qualche mm, è riempito con un gas raro o con una miscela gas raro-alogenuri a pressione atmosferica. I materiali comunemente impiegati per realizzare il dielettrico sono il quarzo, il vetro, ceramici e polimeri. Date le basse temperature mantenute dal plasma, non è necessario un sistema di raffreddamento ad acqua o ad aria. La concentrazione di ozono che si arriva ad ottenere è intorno al 5%. Se comparato al sistema di generazione di  $\text{O}_3$  mediante raggi UV, produce una maggior quantità di gas nello stesso intervallo di tempo.

I benefici portati dalla tecnologia a "plasma freddo" hanno spinto la società "Aslan s.r.l." ad impiegare tale sistema nei loro ozonizzatori. Un ozonizzatore "Aslan" prevede una bocca di aspirazione dell'aria dall'atmosfera a cui è collegato un compressore; l'aria passa quindi su un sistema a setacci molecolari che trattengono l'azoto. La corrente di ossigeno è inviata al sistema di generazione di ozono. La miscela  $\text{O}_2/\text{O}_3$  viene poi trasferita alla soluzione da trattare attraverso un opportuno diffusore, per favorire il contatto con il liquido. Nel contesto di un impianto industriale, dove la produzione di ozono è notevole e non tutto il gas reagisce con le sostanze in soluzione, è necessario disporre a valle del trattamento di un sistema di abbattimento dell' $\text{O}_3$  non reagito, prima dello scarico in atmosfera. Per tale scopo è impiegato ioduro di potassio, in polvere o in soluzione acquosa.

## 2.2 Bauxsol™

### 2.2.1 Generalità

Il prodotto Bauxsol™ di base è una miscela ottenuta, dopo opportuni trattamenti, dai “fanghi rossi” residui della produzione di allumina, costituita prevalentemente da minerali quali ematite, boemite, gibbsite e, in minor misura, da sodalite, idrocalumite, idrotalcite, cancrinite, brucite, aragonite, calcite, quarzo e altri [10]. Tale produzione standard viene poi specializzata, mediante aggiunta di specifici additivi chimici, in un’ampia gamma di prodotti commerciali ottimizzati per le diverse applicazioni. In generale, il Bauxsol™ mantiene, reagendo, un pH compreso fra 8,2 e 8,6. Può inoltre essere fornito in diverse forme fisiche, in funzione dell’applicazione. Di norma il prodotto è reso disponibile come polvere secca e in tale forma viene usato sui suoli, sui residui solidi, sui fanghi e per il trattamento delle acque acide.

In alternativa, può anche essere fornito come:

- sospensione acquosa (30-50% in peso di solido), stabilizzata con additivi per il controllo della viscosità e per ritardare la sedimentazione delle particelle inorganiche. Tale formulazione facilita il dosaggio controllato in acque di scarico;
- granuli o pellets. Il Bauxsol™ può essere trattato con vari additivi chimici e con materiali cementizi, per produrre materiali porosi, per trattamenti di filtrazione delle acque. Questa applicazione può trovare interesse nel trattamento passivo di acque contaminate da metalli.

Il Bauxsol™ è impiegato in svariati casi di contaminazione da metalli:

- depurazione di acque reflue;
- stabilizzazione di residui da conferire a discarica per ridurre il rilascio di metalli;
- industrie di elettrodeposizione di metalli (galvanica);
- industrie di lavorazione di minerali metalliferi e ambienti minerari inquinati;
- industrie della concia delle pelli (rimozione del cromo e di altri metalli);
- acque di falda contaminate (da arsenico o altri metalli);
- stabilizzazione dei metalli in terreni, fanghi e residui contaminati.

La caratteristica basilare di tale prodotto è l’elevata capacità di neutralizzare gli acidi (2.5-7.5 moli/kg Bauxsol™) e di intrappolare metalli pesanti (diverse decine di grammi di metallo per kg di prodotto): agisce cioè da chelante. Nel trattamento delle acque, il prodotto ottenuto è stabile ed il rilascio dei metalli precedentemente catturati è quasi nullo, anche nelle condizioni ambientali più sfavorevoli.

Nel trattamento di suoli o residui solidi o fanghi, il Bauxsol™ viene mescolato al materiale da trattare, in percentuali che dipendono dal livello di inquinamento, e ingloba i metalli

impedendone il rilascio. Nonostante le dimensioni ridotte (90% sotto i 10 micron), le particelle della miscela non sono disperdibili in aria e si depositano rapidamente dalle sospensioni acquose. Il Bauxsol<sup>TM</sup> ha infatti notevoli proprietà flocculanti.

La capacità del Bauxsol<sup>TM</sup> di neutralizzare gli acidi è dovuta alla presenza di specie minerali quali carbonati, idrossidi, e idrossi-carbonati.

In relazione al tipo di metalli, 1 kg di chelante riesce a rimuovere circa 1000 meq di metallo presente nell'acqua trattata.

Inizialmente, gli elementi metallici in soluzione sono adsorbiti sullo strato superficiale alcalino. Questo processo risulta particolarmente efficiente per via dell'elevato rapporto superficie/volume. Il solo adsorbimento, tuttavia, non può spiegare la capacità di trattenere stabilmente i metalli pesanti. Test di de-adsorbimento condotti con reagenti specifici che catalizzano lo scambio sul chelante saturo di metalli hanno mostrato che persino in tali condizioni estreme solo il 5% degli elementi metallici catturati (meno del 20% per Mn e Zn) è stato rilasciato dal prodotto. È bene precisare che tali condizioni di prova sono molto più restrittive di quelle previste dalle leggi nazionali e comunitarie e certamente non riscontrabili in situazioni ambientali reali. Appare pertanto chiaro che dopo una fase iniziale di adsorbimento, gli elementi metallici bloccati dal Bauxsol<sup>TM</sup> diventano parte integrante dei reticoli cristallini di nuove fasi minerali a bassa solubilità (in particolare carbonati, idrossidi e idrossido-carbonati).

L'efficacia del materiale non viene modificata dall'eventuale salinità dell'acqua da trattare, e la quantità necessaria è funzione del contenuto di contaminanti ed è in relazione agli obiettivi del trattamento delle acque e dei suoli.

### *2.2.2 Sistemi di produzione*

Come è stato precedentemente riportato, il Bauxsol<sup>TM</sup> è prodotto dalla lavorazione dei "fanghi rossi" che si ottengono dagli impianti di produzione dell'allumina. La trasformazione di tali fanghi nel prodotto finale è un procedimento in cui la composizione chimica e la superficie delle particelle originarie vengono modificate in maniera controllata e ripetibile, in funzione delle proprietà richieste allo stesso Bauxsol<sup>TM</sup>. Questa procedura viene realizzata con l'impiego di sali e di altri reagenti chimici specifici per ogni applicazione.

Il processo di produzione del Bauxsol<sup>TM</sup> prevede:

- il trattamento chimico di trasformazione dei fanghi rossi mediante l'uso di composti chimici particolari, tali da conservare la capacità dei fanghi di tamponare gli acidi, e per favorire la formazione di idrocalumite, idrotalcite, cancrinite, brucite, aragonite e calcite;

- l'arricchimento con specifici reagenti per produrre miscele con caratteristiche mirate;
- il trattamento fisico e l'eventuale processo di lavaggio, di stabilizzazione della sospensione, o di essiccamento e di macinatura in polvere o la formattazione in pellet, a seconda della forma finale del prodotto.



# Capitolo 3

## Parte sperimentale

In questo capitolo vengono descritte le prove svolte presso la società “Aslan s.r.l.”, aventi come finalità lo studio di fattibilità di un nuovo sistema di trattamento del percolato, commissionato dalla società “Ecolio s.r.l.”. Verranno esposte le operazioni di trattamento di un campione di percolato e si discuterà il dimensionamento di massima del possibile nuovo impianto e un’analisi dei relativi costi. Infine, mediante il confronto con l’impianto già esistente, si valuterà la scelta migliore: mantenere la situazione attuale oppure procedere alla progettazione in dettaglio del nuovo assetto.

### 3.1 Fasi preliminari e operative

Come già riportato, il presente elaborato ha come obiettivo lo studio di fattibilità di un impianto per il trattamento del percolato di discarica mediante l’impiego combinato di ozono e Bauxsol<sup>TM</sup>. Committente di questa analisi è la ditta “Ecolio s.r.l.”, la quale dispone attualmente di un impianto di trattamento di percolato basato su un sistema di evaporazione a doppio stadio sottovuoto. Per verificare la possibilità di sostituire l’attuale processo con la nuova procedura proposta dalla società “Aslan s.r.l.”, è stata condotta preliminarmente una prova di trattamento su piccola scala di un campione di 10 litri di percolato. Lo stesso è stato prelevato dal silos D102-B della ditta “Ecolio s.r.l.”, contenente reflui che provengono da discariche di rifiuti industriali.

In Tabella 3.1 è riportata l’analisi del campione prelevato dal silos D102-B, con evidenziate le voci di maggior interesse:

**Tabella 3.1.** *Analisi del campione D102-B prelevato*

pH	adim	7,61
COD	mg/l	65000
CONDUCIBILITÀ ELETTRICA SPECIFICA (25°C)	μS/cm	92350
RESIDUO (105°C)	g/l	231,18
AZOTO NITRICO (come N)	mg/l	< 0,001
AZOTO NITROSO (come N)	mg/l	2,454
AZOTO AMMONIACALE (NH <sub>4</sub> )	mg/l	220,8172

FOSFORO TOTALE	mg/l	221,11
CLORURI	mg/l	24794,75
FENOLI	mg/l	2,62
ARSENICO	mg/l	0,43
ALLUMINIO	mg/l	2,2
FERRO	mg/l	33
CROMO TOTALE	mg/l	5,7
BARIO	mg/l	8,9
SOLVENTI CLORURATI		
Tricloroetilene	mg/l	< 0,1
Cloroformio	mg/l	0,5342
SOLVENTI AROMATICI		
Benzene	mg/l	< 1
Toluene	mg/l	5,9314
Etilbenzene	mg/l	< 1
Xileni	mg/l	< 1
Stirene	mg/l	< 1
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI		
Benzo (a) pirene	mg/l	< 0,01
Benzo (a) antracene	mg/l	< 0,01
Benzo (b) fluorantene	mg/l	< 0,01
Benzo (k) fluorantene	mg/l	< 0,01
Benzo (g,h,i) perilene	mg/l	< 0,01
Crisene	mg/l	< 0,01
Dibenzo (a,h) antracene	mg/l	< 0,01
Dibenzo (a,e) pirene	mg/l	< 0,01
Dibenzo (a,l) pirene	mg/l	< 0,01
Dibenzo (a,i) pirene	mg/l	< 0,01
Indeno (1,2,3-c,d) pirene	mg/l	< 0,01
Pirene	mg/l	< 0,01
Acenaftene	mg/l	< 0,01
Acenaftilene	mg/l	< 0,01
Fluorene	mg/l	0,0101
Fenantrene	mg/l	0,0124
Antracene	mg/l	< 0,01
Fluorantene	mg/l	< 0,01

Si può notare che il campione, a pH praticamente neutro, è caratterizzato da un elevato contenuto di metalli (in particolare ferro) e di azoto ammoniacale. Il COD, seppur non eccessivamente elevato, è pur sempre significativo, mentre i fenoli sono presenti in misura ridotta. Al contrario, la presenza di toluene non è marginale.

Il campione ha subito un trattamento con ozono della durata di 24 ore, ripartite in tre giorni distinti (8 ore ciascuno). L'ozono è stato prodotto dall'ozonizzatore "Aslan Air Ossigen 6"

che è in grado di produrre 6 g/h di  $O_3$ , diluito in ossigeno alla concentrazione dello 0,7% in peso. I principi di funzionamento del generatore sono quelli già enunciati nel capitolo precedente, relativamente ai generatori “Aslan”. Per una migliore immissione dell’ozono, è stato impiegato un diffusore a piastra porosa “Chigi44<sup>®</sup>”, costruito in materiale ceramico con pori di 19 micron [11].

In Figura 3.1 è riportato il diffusore:



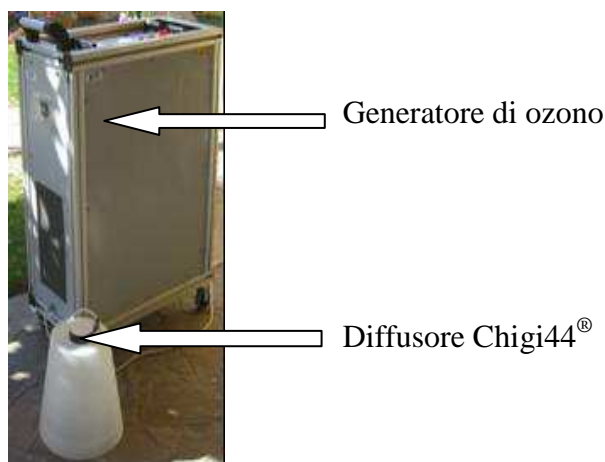
**Figura 3.1.** Diffusore “Chigi44<sup>®</sup>”

Grazie alle ridotte dimensioni dei pori, il diffusore genera bolle microscopiche: viene così favorito il contatto tra il gas ed il liquido. Minore dimensione delle bolle significa:

- maggiore superficie di contatto e quindi maggiore quantità di gas in contatto con il liquido;
- minore velocità di risalita delle stesse, quindi maggiore tempo di contatto gas/liquido.

L’effetto combinato dei fenomeni sopra descritti, fa del diffusore “Chigi44<sup>®</sup>” una soluzione tecnica ottimale per il caso in esame.

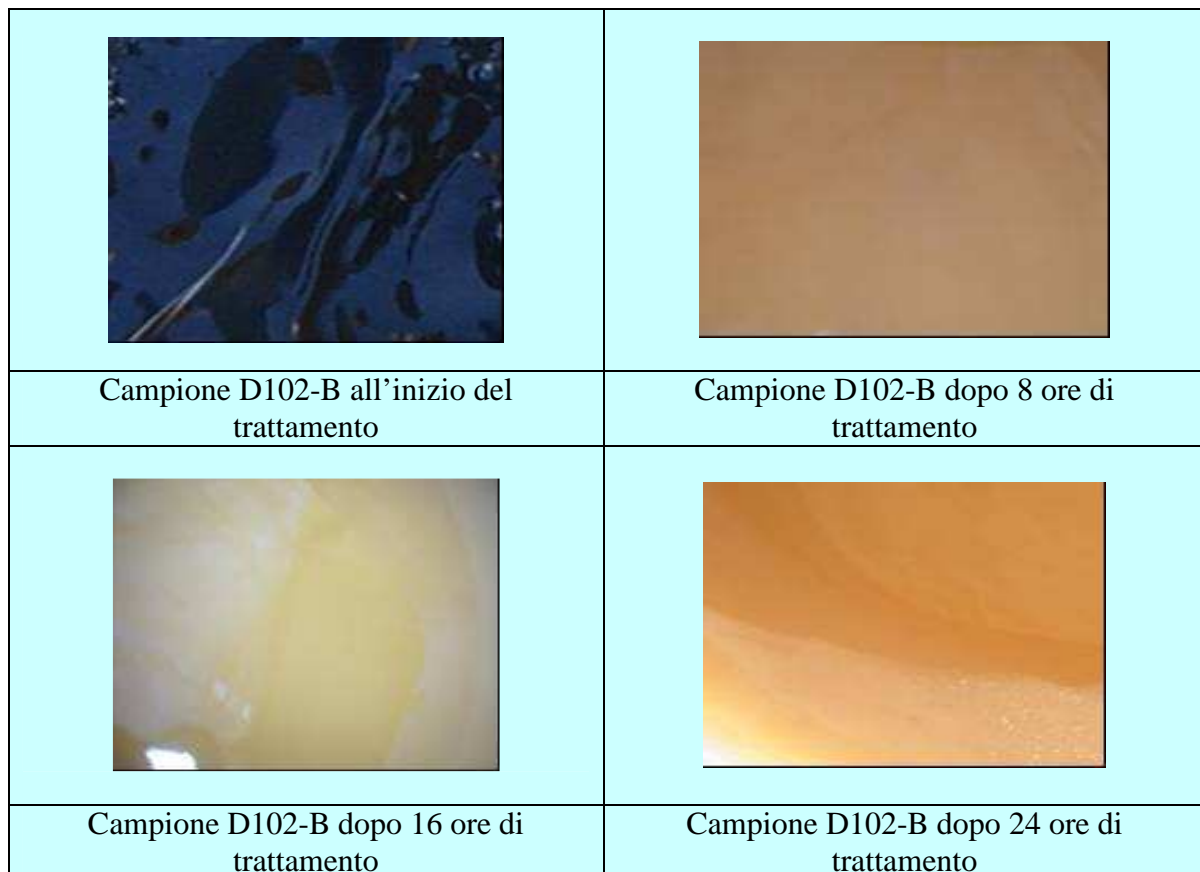
In Figura 3.2 è riportata l’immagine fotografica dell’ozonizzatore “Aslan Air Ossigen 6” a cui è collegato il predetto diffusore:



**Figura 3.2.** Ozonizzatore “Aslan Air Ossigen 6” con annesso il diffusore “Chigi44<sup>®</sup>”

Al termine di ogni giornata del test, corrispondente ad otto ore di trattamento, sono state effettuate delle fotografie al campione per evidenziare qualitativamente i cambiamenti.

In Figura 3.3 sono riportate le immagini del campione D102-B nel corso del trattamento con ozono:



**Figura 3.3.** Immagini del campione D102-B nel corso del test

La Figura 3.4 riporta un confronto qualitativo del campione tra inizio e termine del test:



**Figura 3.4.** Confronto tra il campione D102-B all'inizio ed al termine del trattamento

Appare evidente la variazione cromatica del campione, passato da una tonalità opaca e scura a una più chiara tendente al rossastro. Tale aspetto può essere interpretato come una possibile flocculazione del ferro contenuto nel percolato sotto esame. Tale metallo è uno dei componenti del refluo che maggiormente ha suscitato interesse nel corso dei diversi test condotti, a causa del suo alto contenuto nel campione trattato.

In Tabella 3.2 si riporta il confronto tra le analisi pre e post trattamento con O<sub>3</sub> relative al campione D102-B:

**Tabella 3.2.** Analisi pre e post trattamento con O<sub>3</sub> del campione D102-B

		CAMPIONE INIZIALE	CAMPIONE FINALE
pH	adim	7,61	6,5
COD	mg/l	65000	92000
CONDUCIBILITÀ ELETTRICA SPECIFICA (25°C)	μS/cm	92350	104900
RESIDUO (105°C)	g/l	231,18	330,78
AZOTO NITRICO (come N)	mg/l	< 0,001	5,4
AZOTO NITROSO (come N)	mg/l	2,454	< 0,02
AZOTO AMMONIACALE (NH <sub>4</sub> )	mg/l	220,8172	< 0,05
FOSFORO TOTALE	mg/l	221,11	4176,5
CLORURI	mg/l	24794,75	617
FENOLI	mg/l	2,62	82,7
ARSENICO	mg/l	0,43	1,91
ALLUMINIO	mg/l	2,2	2,78
FERRO	mg/l	33	44,3
CROMO TOTALE	mg/l	5,7	9,15
BARIO	mg/l	8,9	6,44
SOLVENTI CLORURATI			
Tricloroetilene	mg/l	< 0,1	< 0,1
Cloroformio	mg/l	0,5342	< 0,1
SOLVENTI AROMATICI			
Benzene	mg/l	< 1	< 1
Toluene	mg/l	5,9314	< 1
Etilbenzene	mg/l	< 1	< 1
Xileni	mg/l	< 1	< 1
Stirene	mg/l	< 1	< 1
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI			
Benzo (a) pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Benzo (a) antracene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Benzo (b) fluorantene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Benzo (k) fluorantene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Benzo (g,h,i) perilene	mg/l	< 0,01	< 0,01

Crisene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Dibenzo (a,h) antracene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Dibenzo (a,e) pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Dibenzo (a,l) pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Dibenzo (a,i) pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Indeno (1,2,3-c,d) pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Acenaftene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Acenaftilene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Fluorene	mg/l	0,0101	< 0,01
Fenantrene	mg/l	0,0124	< 0,01
Antracene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Fluorantene	mg/l	< 0,01	< 0,01

Dal confronto si osserva una riduzione del pH che accompagna tipicamente l'azione dell'ozono nei riguardi del percolato. L'O<sub>3</sub> ha infatti la tendenza ad acidificare le soluzioni. Prova di tale affermazione è la riduzione ad acidi dei composti organici.

Tale risultato, assieme agli altrettanto previsti abbattimenti di toluene ed azoto ammoniacale, è tuttavia accompagnato da una serie di effetti non spiegabili, fra i quali spiccano l'aumento di COD, di tutti i metalli (ad eccezione del bario) e dei fenoli.

Contattata la ditta "Ecolio s.r.l.", si è venuti a conoscenza che le analisi non sono state eseguite sul campione di percolato al momento del prelievo dal silos, ma in un periodo antecedente su un campione analogo proveniente dallo stesso serbatoio. Pertanto il campione fornito non aveva la composizione dichiarata, poiché nello stesso silos pervengono reflui di natura diversa a seconda del momento e della ditta da cui provengono. Gli stessi, inoltre, lasciano dei residui che possono aver modificato la composizione del percolato estratto per il test.

Infine si è valutata la possibilità che il contenitore in polietilene, nel quale è stato versato il campione, abbia rilasciato nel percolato sostanze che possono aver alterato la composizione del campione stesso; ciò normalmente non avviene, ma potrebbe essersi verificato nel caso in cui fossero stati presenti nel campione solventi promotori di tale rilascio.

Pertanto si è preso in considerazione il fatto di effettuare una nuova prova su un campione di percolato analizzato al momento del prelievo. Lo stesso è stato prelevato dal silos D102-A, contenente reflui che provengono da discariche di RSU (rifiuti solidi urbani) e trasferito in un contenitore di vetro, per prevenire la contaminazione. Le modalità di gestione della prova sono del tutto analoghe alle precedenti.

In Tabella 3.3 è riportata l'analisi del campione prelevato dal silos D102-A:

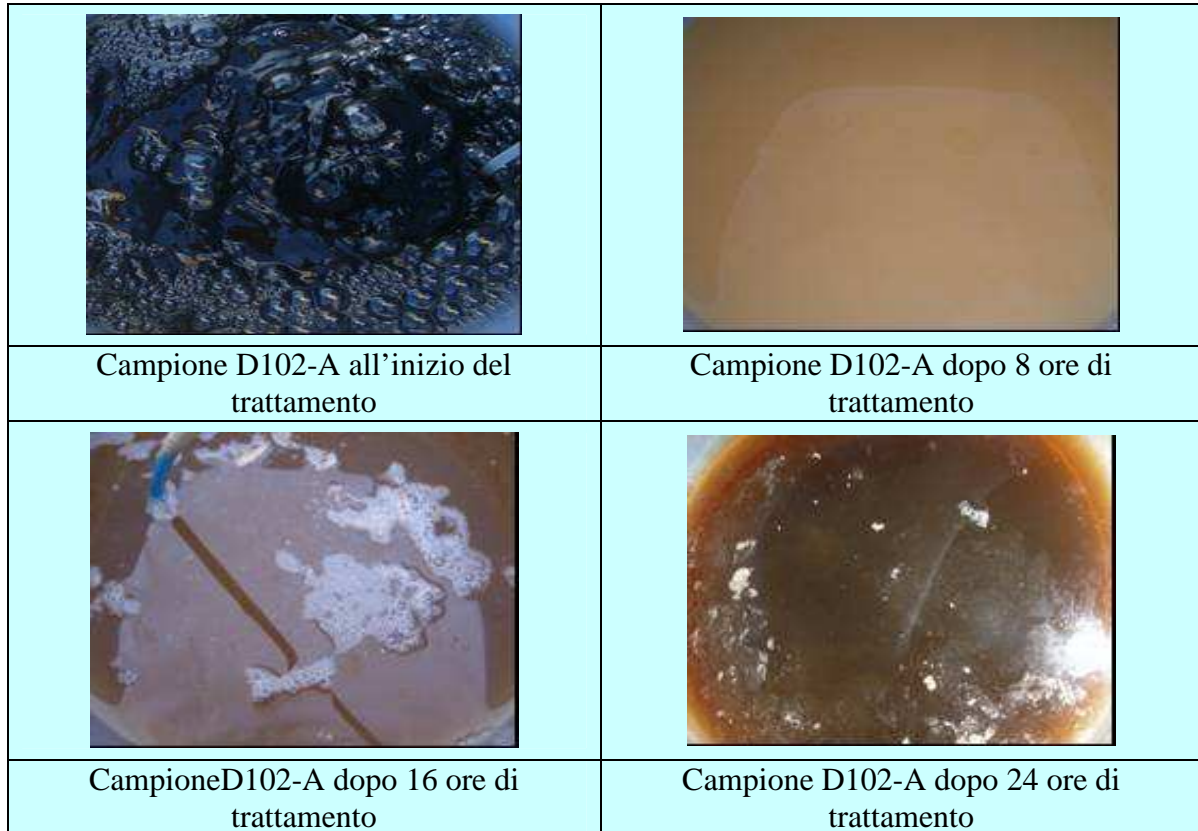
**Tabella 3.3.** Analisi del campione D102-A prelevato

pH	adim	7,36
COD	mg/l	299000
AMMONIACA	mg/l	1390
FERRO	mg/l	88
<b>IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI</b>		
Benzo (a) pirene	mg/l	< 0,01
Benzo (a) antracene	mg/l	< 0,01
Benzo (b) fluorantene	mg/l	< 0,01
Benzo (k) fluorantene	mg/l	< 0,01
Benzo (g,h,i) perilene	mg/l	< 0,01
Crisene	mg/l	< 0,01
Dibenzo (a,h) antracene	mg/l	< 0,01
Dibenzo (a,e) pirene	mg/l	< 0,01
Dibenzo (a,l) pirene	mg/l	< 0,01
Dibenzo (a,i) pirene	mg/l	< 0,01
Indeno (1,2,3-c,d) pirene	mg/l	< 0,01
Pirene	mg/l	< 0,01
Acenaftene	mg/l	< 0,01
Acenaftilene	mg/l	< 0,01
Fluorene	mg/l	< 0,01
Fenantrene	mg/l	< 0,01
Antracene	mg/l	< 0,01
Fluorantene	mg/l	< 0,01
<b>SOLVENTI AROMATICI</b>		
Benzene	mg/l	< 1
Toluene	mg/l	< 1
Etilbenzene	mg/l	< 1
Xileni	mg/l	< 1
Stirene	mg/l	< 1
<b>FENOLI</b>	<b>mg/l</b>	<b>49</b>

Le analisi hanno evidenziato la presenza nel percolato di contenuti elevati di sostanze che rendono necessario il trattamento di tale refluo per poterlo smaltire. In particolare, il campione, a pH pressoché neutro, è caratterizzato da alti valori di COD, ferro, ammoniaca e fenoli (parametri evidenziati nella tabella stessa).

Anche nel corso del test effettuato sul campione D102-A, sono state effettuate delle fotografie per evidenziare qualitativamente i cambiamenti.

In Figura 3.5 sono riportate le immagini del campione D102-A nel corso del trattamento con ozono:



**Figura 3.5.** Immagini del campione D102-A nel corso del test

La Figura 3.6 riporta un confronto qualitativo del campione D102-A tra inizio e termine del test:



**Figura 3.6.** Confronto tra il campione D102-A all'inizio ed al termine del trattamento

Anche in questo caso si osserva una variazione cromatica del campione, dovuta probabilmente alla flocculazione del ferro contenuto nel percolato.

In Tabella 3.4 si riporta il confronto tra le analisi pre e post trattamento con  $O_3$  relative al campione D102-A:

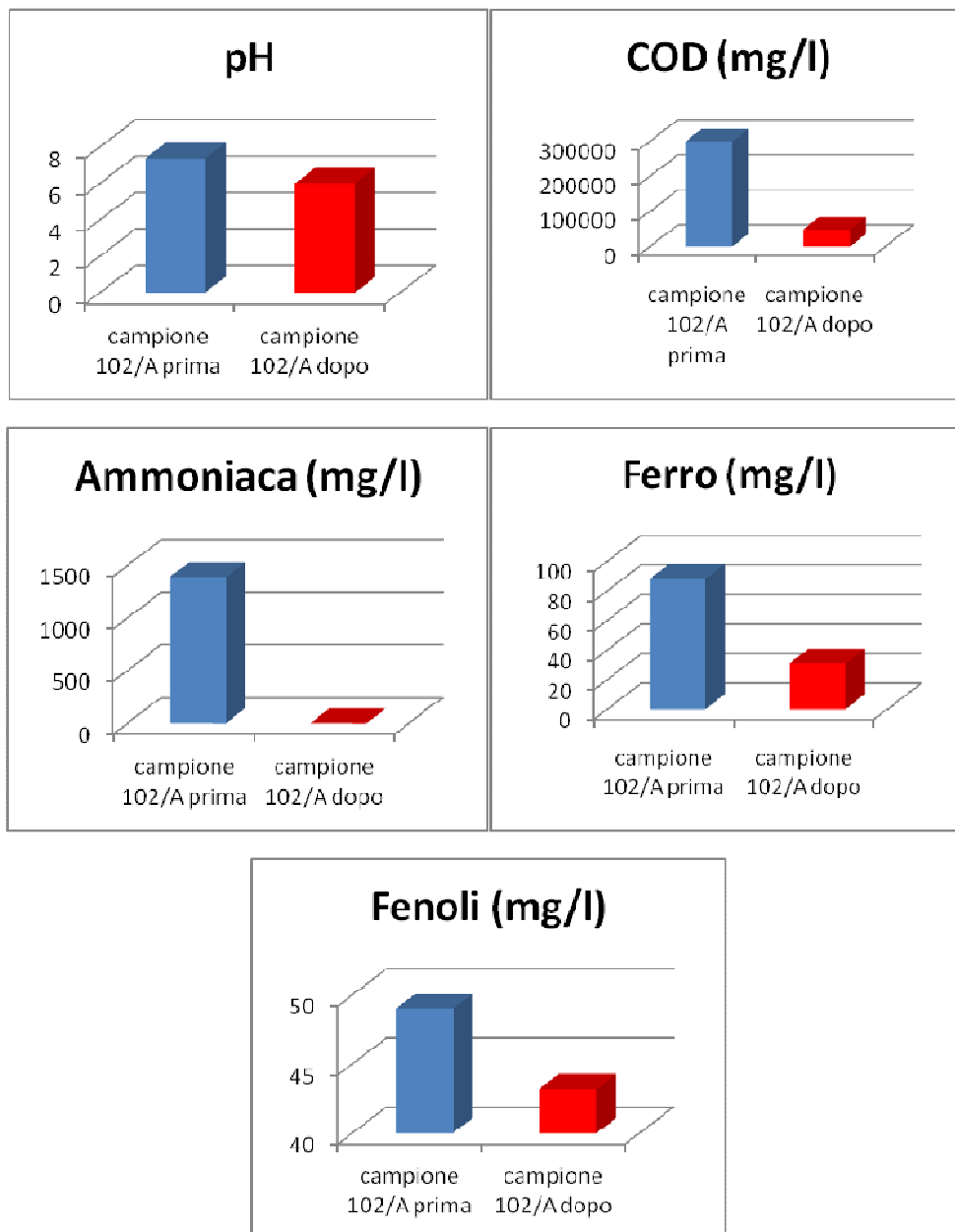


**Tabella 3.4.** *Analisi del campione D102-A prima e dopo il trattamento con ozono*

		CAMPIONE INIZIALE	CAMPIONE FINALE
pH	adim	7,36	6
COD	mg/l	299000	48500
AMMONIACA	mg/l	1390	< 0,05
FERRO	mg/l	88	30,9
<b>IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI</b>			
Benzo (a) pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Benzo (a) antracene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Benzo (b) fluorantene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Benzo (k) fluorantene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Benzo (g,h,i) perilene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Crisene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Dibenzo (a,h) antracene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Dibenzo (a,e) pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Dibenzo (a,l) pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Dibenzo (a,i) pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Indeno (1,2,3-c,d) pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Pirene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Acenaftene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Acenaftilene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Fluorene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Fenantrene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Antracene	mg/l	< 0,01	< 0,01
Fluorantene	mg/l	< 0,01	< 0,01
<b>SOLVENTI AROMATICI</b>			
Benzene	mg/l	< 1	< 1
Toluene	mg/l	< 1	< 1
Etilbenzene	mg/l	< 1	< 1
Xileni	mg/l	< 1	< 1
Stirene	mg/l	< 1	< 1
<b>FENOLI</b>	<b>mg/l</b>	<b>49</b>	<b>43,2</b>

Le analisi sono relative al campione dopo 24 ore di trattamento.

Per avere un confronto più immediato, si riportano di seguito i grafici che evidenziano le variazioni dei parametri più significativi, in seguito al trattamento con ozono:



Le analisi confermano una drastica riduzione dei parametri precedentemente messi in risalto: alla lieve acidificazione della soluzione, si aggiungono l'ossidazione di sostanze organiche quali i fenoli, l'abbattimento del COD e dell'ammoniac e l'attacco nei confronti di un metallo pesante quale il ferro.

Il campione D102-A, l'unico considerato idoneo per proseguire l'analisi oggetto di studio, è stato successivamente trattato con 40 g di Bauxsol<sup>TM</sup> (4 g/l). Si è lasciato agire il reattivo per un periodo di 12 ore, quindi sono state effettuate le analisi.

In Tabella 3.5 si riportano i risultati ottenuti per i parametri ritenuti più significativi in questo trattamento:

**Tabella 3.5.** *Analisi pre e post trattamento con Bauxsol™ dei parametri più significativi*

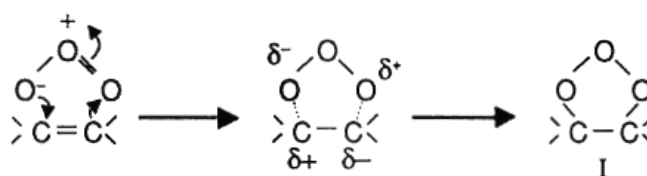
	CAMPIONE DOPO TRATTAMENTO CON O <sub>3</sub>	CAMPIONE DOPO TRATTAMENTO CON BAUXSOL™
COD	48500 mg/l	19530 mg/l
FERRO	30,9 mg/l	1,8 mg/l

Come si evince il trattamento con Bauxsol™ garantisce risultati tali da poter essere considerato un ottimo complemento al trattamento con ozono: infatti il COD ed il ferro si riducono rispettivamente di un ulteriore 60% e 94%.

### 3.2 Meccanismi di reazione dell'ozono

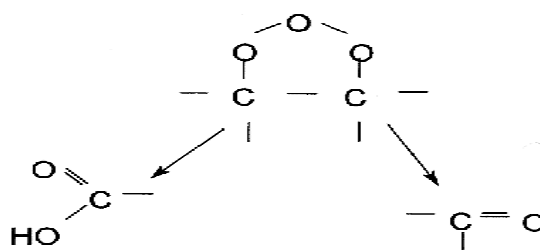
In seguito al trattamento con ozono, il percolato ha subito in particolare la drastica riduzione di tre sostanze in esso contenute: fenoli, ammoniaca e ferro.

Per quanto riguarda le molecole organiche, la reazione tra l'ozono e i loro doppi legami avviene secondo il "meccanismo Criegee", in cui l'O<sub>3</sub> attacca un doppio legame C=C comportandosi come un elettrofilo, con conseguente scissione del legame stesso [12]. Ciò conduce alla formazione di un composto detto ozonide:



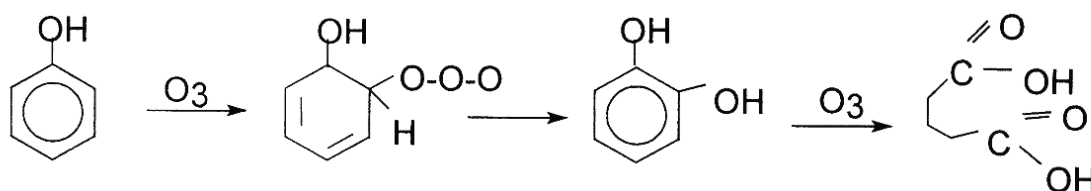
*Meccanismo Criegee*

In un solvente protico come l'acqua, l'ozonide primario si può trasformare in un'aldeide, un chetone o uno zwitterione, con formazione finale di composti carbossilici e acqua ossigenata.



*Decomposizione di un ozonide*

Se però andiamo a considerare il caso specifico del fenolo, abbandonando il meccanismo generale che compete a tutte le molecole organiche dotate di doppio legame C=C, si osserva come tra tale composto organico e l'ozono si può innescare una reazione elettrofila. Infatti, le specie aromatiche che contengono gruppi elettron-donatori hanno un'alta densità elettronica in posizione para e orto e, in tali posizioni, il fenolo reagisce attivamente con l'ozono.



Reazione tra fenolo e ozono

A seguito dell'ozonizzazione del fenolo, possono generarsi, con meccanismi più o meno complessi, diversi composti organici, secondo lo schema riportato in Figura 3.7:

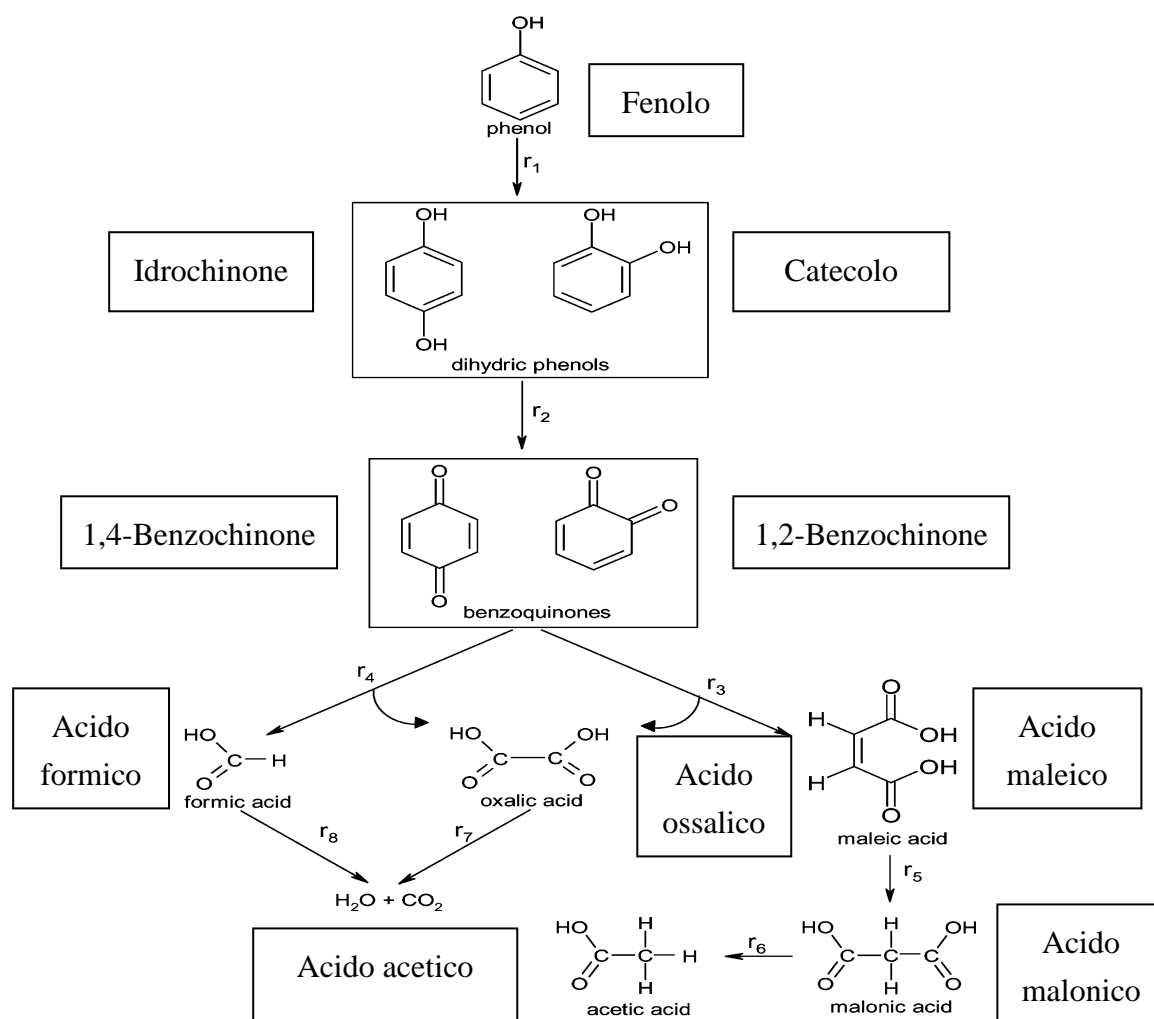
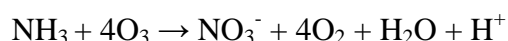


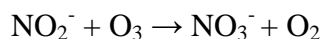
Figura 3.7. Schema semplificato dei possibili meccanismi di reazione relativi all'ozonizzazione del fenolo [13]

Dallo schema si evince come l'ozonizzazione del fenolo possa condurre, attraverso differenti meccanismi di reazione, a diversi composti organici più semplici e più facilmente biodegradabili rispetto alla specie di partenza; se il grado di avanzamento del processo risulta elevato, i prodotti finali possono persino ridursi semplicemente ad acqua ed anidride carbonica. Tutto ciò viene ulteriormente confermato dal test condotto sul campione D102-A, che ha ravvisato una drastica diminuzione del COD.

Relativamente all'ammoniaca disciolta nel percolato, l'ozonizzazione può portare alla reazione di nitrificazione chimica; tale processo, che normalmente si realizza a velocità relativamente basse, si può schematizzare come segue:

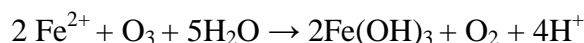


Il nitrito è ossidato dall'ozono secondo lo schema:



convertendosi completamente in nitrato, il quale rimane disciolto nel refluo [14]. L'azione dell'ozono nei riguardi dell'ammoniaca si traduce in definitiva in una reazione di nitrificazione chimica, che prevede la trasformazione di  $\text{NH}_3$  e ioni ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ) in ioni nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e successivamente ioni nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Conseguenza di tale fenomeno è l'abbattimento praticamente completo dell'ammoniaca nel campione di percolato, come confermano le analisi successive al trattamento con  $\text{O}_3$ .

La rimozione del ferro si basa sull'ossidazione del ferro disciolto ( $\text{Fe}^{2+}$ ) nella sua forma ossidata ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e successiva precipitazione come  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , secondo la reazione [15]:



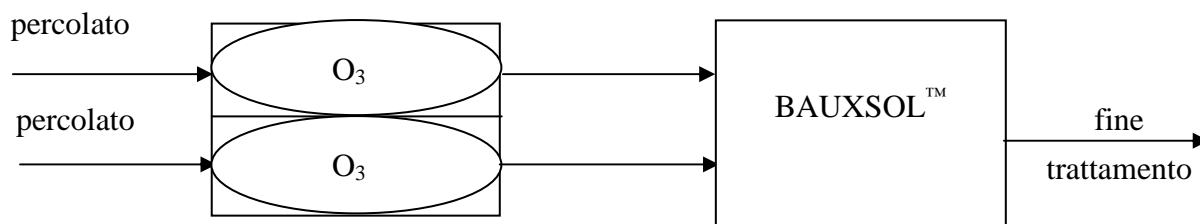
Questa ossidazione chimica per mezzo dell' $\text{O}_3$  ha quindi portato alla precipitazione del ferro stesso, generando quel vistoso cambiamento cromatico del campione di percolato che, come spiegato in precedenza, era stato qualitativamente osservato.

### 3.3 Valutazione dei costi

A questo punto, sulla base delle esperienze effettuate e dei risultati ottenuti, si può procedere con il dimensionamento di massima dell'impianto per il trattamento del percolato di discarica con ozono e Bauxsol<sup>TM</sup>.

Per procedere in tal senso si tradurranno in scala industriale le operazioni condotte in scala ridotta sul campione del refluo. A questo proposito è bene ricordare che il test prevedeva un'ozonizzazione di 10 litri di percolato per mezzo di un generatore da 6 g di  $O_3/h$ , seguita dal trattamento con Bauxsol<sup>TM</sup>.

Sviluppando in scala il processo, si può proporre la seguente soluzione impiantistica, Figura 3.8:



**Figura 3.8.** Schema a blocchi di impianto per trattamento di percolato con ozono e Bauxsol<sup>TM</sup>

Essa consta di due linee in ciascuna delle quali vengono trattati  $10\text{ m}^3$  di percolato, che staziona per un tempo prestabilito in una vasca di ozonizzazione; in seguito il refluo viene inviato allo stadio finale dove si alimenta il Bauxsol<sup>TM</sup>. Al termine del trattamento, se il percolato ha raggiunto la composizione ottimale, viene scaricato nelle acque superficiali e solo il Bauxsol<sup>TM</sup> impiegato necessita dello smaltimento in discarica. Nel rispetto delle proporzioni da mantenere nel passaggio dal processo su piccola scala a quello su scala reale, risulta chiaro che per ogni  $\text{m}^3$  di percolato sarà necessario un trattamento con un generatore di  $O_3$  da 600 g/h. Per quanto concerne la durata del trattamento con ozono per ciascuna linea dell'impianto, è bene precisare che, al fine di ottenere i medesimi risultati conseguiti nel test condotto sul campione D102-A, sarebbe necessario effettuare un'ozonizzazione da 24 ore per ogni carico da  $10\text{ m}^3$  di percolato. Tuttavia, questo stazionamento così prolungato nelle vasche potrebbe portare ad un eccessivo rallentamento della procedura, con un drastico crollo delle potenzialità dell'impianto. A questo proposito si è pensato di ridurre a meno della metà la sosta del percolato nella linea di ozonizzazione, passando da 24 a 10 ore. A compensare il minor tempo di stazionamento in ogni linea provvede un più efficace trattamento con ozono, avvalendosi di generatori più "potenti", da 800 g/h per  $\text{m}^3$  di percolato. Ciascuna vasca sarà perciò dotata di questo sistema di ozonizzazione, il quale, in tutto il tempo di ritenzione del percolato, inietterà complessivamente per ogni  $\text{m}^3$  di refluo circa 8 kg di  $O_3$ . Sulla base delle condizioni imposte, in una giornata si potranno trattare circa  $35\text{ m}^3$  di refluo.

Per quanto riguarda i costi, si considerano innanzitutto gli oneri legati ai consumi energetici. I generatori di ozono richiedono infatti una spesa di energia elettrica che ammonta a 144 kWh per ogni  $\text{m}^3$  di percolato trattato per 10 ore con  $O_3$ . Ciò deriva dal fatto che il consumo energetico che accompagna la produzione di ozono con il sistema a plasmii freddi adottato

dalla società “Aslan s.r.l.” ammonta a 18 kWh/kg di O<sub>3</sub> prodotto e, come detto, gli ozonizzatori adoperati nell’impianto lavorano iniettando 8 kg di O<sub>3</sub> per ogni m<sup>3</sup> di refluo che staziona in vasca per 10 ore. Poiché il costo dell’energia elettrica ammonta a circa 0,12 €/kWh, si deduce che il costo energetico associato al trattamento completo (10 ore) di un m<sup>3</sup> di refluo ammonta a 17,28 €.

Per quanto concerne la valutazione dei costi da sostenere per l’installazione dell’impianto, un sistema che produce 8 kg/h di ozono per ciascuna linea dell’impianto stesso costa circa 350’000 € se alimentato con ossigeno, 450’000 € se alimentato ad aria. Un ammortamento di tale costo in 5 anni (periodo tipico per questi investimenti) porta nel bilancio annuale una spesa di 70’000 € per il sistema di ozonizzazione alimentato a O<sub>2</sub> e 90’000 € per quello che produce O<sub>3</sub> dall’aria. Un impianto, normalmente funzionante 360 giorni all’anno, tratterebbe nelle condizioni di lavoro sopra esposte 12600 m<sup>3</sup> di percolato. Ad ogni m<sup>3</sup> di refluo sarebbero quindi associati 5,6 € di costi di investimento se l’ozonizzatore fosse alimentato con ossigeno, altrimenti, se l’alimentazione fosse a base di aria, il costo salirebbe a 7,1 €/m<sup>3</sup>. Nel caso specifico dei generatori “Aslan”, alimentati con O<sub>2</sub>, la somma dei costi energetici e di investimento porterebbero a un totale di 22,88 €/m<sup>3</sup>.

Per quanto riguarda i costi dello step successivo dell’impianto, vale a dire il trattamento con Bauxsol<sup>TM</sup>, quest’ultimo è attualmente in commercio a 600 €/t. Poiché per intervenire su un m<sup>3</sup> di percolato sono necessari 4 kg di questo composto, il costo che accompagna il suo impiego ammonta a 2,4 €/m<sup>3</sup> di refluo<sup>3</sup>. Complessivamente, per ogni m<sup>3</sup> di percolato trattato, il costo è pari a 25,28 €. Considerando esclusivamente i costi energetici e variabili (relativi ad energia elettrica e Bauxsol<sup>TM</sup>), la spesa risulterebbe pari a 19,68 €/m<sup>3</sup>.

In Tabella 3.6 si riportano i risultati principali ottenuti attraverso l’analisi dei costi così affrontata:

**Tabella 3.6.** Costi (in €) per m<sup>3</sup> di percolato dell’impianto ipotizzato dalla società “Aslan s.r.l.”

	COSTI (€/m <sup>3</sup> di percolato trattato)
Energia elettrica	17,28
Impiego Bauxsol <sup>TM</sup>	2,4
Costi energetici e variabili	19,68
Installazione impianto (ammortizzato su 5 anni)	5,6
Costi totali	25,28

<sup>3</sup> A tale costo si dovrebbe aggiungere quello da sostenere per smaltire in discarica il Bauxsol<sup>TM</sup> post-trattamento, in quanto non tutte le regioni consentono di scaricarlo liberamente nell’ambiente. Tuttavia tale onere risulta marginale, se comparato alle altre voci prese in considerazione.

Il confronto con i costi sostenuti attualmente dalla società “Ecolio s.r.l.” per trattare il percolato con il sistema ad evaporazione a doppio stadio (vedi §1.4) porta a trarre le seguenti conclusioni.

Innanzitutto appare evidente come l’impianto progettato dalla società “Aslan s.r.l.” sia più conveniente dal punto di vista energetico rispetto a quello attualmente in funzione presso la ditta “Ecolio s.r.l.”. Tuttavia la società “Ecolio s.r.l.” ha già in dotazione un impianto per tale scopo e deve ancora esaurire le spese di ammortamento dello stesso. Per questo motivo, alla ditta conviene mantenere in uso detto impianto. L’unico caso in cui sarebbe conveniente installare il nuovo impianto sarebbe quello in cui il costo per la generazione di ozono fosse inferiore o al più uguale a 9 kWh/kg O<sub>3</sub>, valore corrispondente alla metà del costo attuale.



# Conclusioni

Il lavoro svolto ha consentito di raggiungere gli obiettivi preposti e cioè di verificare la possibilità di trattare un percolato di discarica con ozono al fine di ridurre il carico inquinante del percolato stesso e facilitarne così lo smaltimento.

Si è verificato infatti che l'ozonizzazione del percolato consente di ridurre il suo carico inquinante ed in particolare ridurre il COD, il ferro e il contenuto in ammoniaca e fenolo.

Il processo può essere ulteriormente migliorato se viene combinato con un trattamento con Bauxsol<sup>TM</sup>, che si è dimostrato in grado di ridurre ulteriormente il COD del 60% ed il contenuto di ferro del 94% .

Per quanto riguarda i costi, il processo si è dimostrato estremamente interessante anche sotto questo aspetto. In particolare, i costi sono inferiori a quelli di un trattamento di evaporazione a doppio stadio, attualmente in uso presso la società "Ecolio s.r.l.", che ha commissionato il lavoro alla società "Aslan s.r.l." presso cui il lavoro di stage è stato svolto. Tuttavia in questo momento non è economico per la società prendere in considerazione la costruzione di questo nuovo impianto perché non è ancora stato ammortizzato l'impianto ad evaporazione a doppio stadio.



# Riferimenti bibliografici

[1] Alibardi L., *Tecnologie di trattamento del percolato*, dispensa per le lezioni di “Gestione dei rifiuti solidi” del corso di Ingegneria per l’ambiente e il territorio dell’Università di Padova, a.a. 2004-2005.

[2] *Decreto Legislativo n. 36 del 13 gennaio 2003 - Attuazione della Direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti.*

[3] [www.sepra.it](http://www.sepra.it).

[4] [biomed.brown.edu](http://biomed.brown.edu).

[5] [www.veoliawaterst.it](http://www.veoliawaterst.it).

[6] [www.sersesrl.it](http://www.sersesrl.it).

[7] Faretra G., Scaramuzzi G., Ricci M., *Acqua&Aria*, supplemento alla rivista, ottobre 2009, BE-MA editrice, Milano.

[8] Valeri G., *Su un nuovo parametro caratterizzante le celle ozonogene*, presentato al Convegno Associazione Italiana Progettisti Industriali, Milano, 15 novembre 2004.

[9] Macchi A., *Scariche di Plasma per Applicazioni Tecnologiche*, appunti per il corso di Fisica dell’Università di Pisa, a.a. 2006-2007.

[10] *La tecnologia Bauxsol™*, documentazione informativa dell’azienda “Virotec Italia s.r.l.” disponibile sul sito internet [www.virotecitalia.com](http://www.virotecitalia.com).

[11] [www.chigi44.it](http://www.chigi44.it), sito internet della società “Alchemia s.r.l.”.

[12] Von Gunten U., *Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation*, *Water research*. Pergamon-Elsevier Science, 2003.

[13] Ramseier M., Von Gunten U., *Mechanisms of phenol ozonation*, *Ozone: Science & Engineering*, Taylor & Francis, 2010.

[14] Plósz B. et al., *Ozonation as a Means to Optimize Biological Nitrogen Removal from Landfill Leachate*, *Ozone: Science & Engineering*, Taylor & Francis, 2010.

[15] Malkov V., Sadar M., *Control of Iron and Manganese Ozone Removal by Differential Turbidity Measurements*, *Ozone: Science & Engineering*, Taylor & Francis, 2010.