

Pre-Trattamento di Liquami Industriali mediante Ossidazione Chimica FENTON

per il Miglioramento della Biodegradabilità (BOD/COD), la rimozione del COD e dei Tensioattivi Anionici (MBAS)

MODELLO DI DIMENSIONAMENTO/VERIFICA DI PROCESSO



SWT - Application

WORKBOOK N°7/1
 + SUPPORTO SOFTWARE SWT - FNT

SWT FNT Pre-Trattamento di Ossidazione Chimica FENTON (AOP-Advanced Oxidation Process)
 Processo per il Miglioramento della Biodegradabilità dei liquami industriali molto carichi
 Abbattimento degli alti carichi di COD (fino a COD = 100.000 mg/l) e di Tensioattivi (MBAS)

DATI LIQUAMI IN INGRESSO	
Portata Liq. Ingresso Di prog.	[m ³ /gi] 5,0
Carico Ingresso COD _{in}	[mg/l] 1.400
Tensioattivi Anionici MBAS _{in}	[mg/l] 15

Dimensionamento FENTON	
Volume Reattore 20mg [l]	0
Volume Reattore 100mg [l]	0,2
Tempo Ritenzione Idraulica [h]	1,1
Volume Neutralizzazione [m ³]	0,1
Volume Sedimentazione [m ³]	0,6
Superficie Sedimentazione [m ²]	0,9

Liquori di Effluente	
COD out	[mg/l] 935,1
MBAS	[mg/l] 7,2
BST out effluente	[mg/l] 32
Fanghi Chimici out	[kg/d] 0,3

Schema Tipico di Processo FENTON

Parametri di Processo:

% Abbattimento COD _{in}	[%]	26,9%
% Abbattimento MBAS _{in}	[%]	49,4%
Volume Min Reazione [m ³]		0,21
Volume Max Reazione [m ³]		0,24
Rapp. In peso H2O2/Fe	[mg/mg]	10,0

Il rapporto in peso ottimale si ha tra [1-10]
 Durante i primi 10min della reazione FENTON più del 90% del COD viene rimosso.
 Processo non efficace nella rimozione di sostanze inorganiche come ammoniaca e cloruri.

ARGOMENTI

1. Generalità sul Processo FENTON
2. Descrizione del Processo
3. FENTON come PRETRATTAMENTO a monte del processo biologico
4. Campi di Applicazione Tipici del FENTON
5. Modelli Cinetici di Reazione FENTON e Dosaggi dei Reagenti
6. Dosaggi dei Reagenti (H₂O₂+FeSO₄)
7. Il Modello di Calcolo WWT-FENTON
8. Efficienza di Rimozione del COD e dei Tensioattivi MBAS
9. Guida all'Uso del Software di Calcolo SWT-FNT

N.B.: SCOPO del presente documento è la **descrizione “operativa” del modello WWT-FENTON** per il calcolo, verifica e controllo del Processo di Ossidazione Avanzata FENTON. Si rimanda pertanto, ai riferimenti bibliografici (in rif.) per i necessari approfondimenti teorici.

BIBLIOGRAFIA

1. E.Chamarro, A. Marco, S. Esplugas – “Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability” – Wat. Res. Vol. 35, N.4, pp.1047-1051, 2001 – Elsevier Science Ltd.
2. G. Bertanza, C. Collivignarelli -“Pretrattamento dei Reflui industriali: confronto tra il Processo Fenton e i processi di Ossidazione Alternativa” – IA- Ingegneria Ambientale – Vol.XXIX, n.6 Giugno 2000.
3. C.Collivignarelli, V. Riganti “Trattamento Chimico di Effluenti Industriali con Reattivo di FENTON” - IA- Ingegneria Ambientale – Vol.XXI, n.1 Gennaio 1992.
4. J. De Laat, H. Gallarad - “Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling” - Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 2726-2732
5. K. Barbusinski – “ The Full-Scale Treatment Plant for Decolourization of Dye Wastewater” - Architecture Civil Engineering Environment – The Silesian University of Technology – N. 2/2009.
6. K. Barbusinski – “FENTON reaction controversy concerning the chemistry” – Ecological Chemistry and Engineering – Vol. 16, N.3 – 2009.
7. Banyaladzi D.Paphane; Lisset L.Z. Ramirez – “Chemical Pre-Treatment of Anionic Surfactants Contaminated Waste Water at Enaspol A. S. using H₂O₂/UV Light Waste Water Pre-Treatment Method”

DIC. 2014	FENTON – Knowledge Model Application	Rev.:1.0
Ing.G.Mappa	Pretrattamento di Ossidazione Chimica FENTON	Pagina 2 di 10

1. Generalità sul Processo FENTON

Il processo FENTON è un trattamento di *Ossidazione Chimica Avanzata* (AOP) basato sull'utilizzo di un reattivo costituito da *perossido di idrogeno* (H_2O_2) e *sali di ferro* ($FeSO_4$) in ambiente acido, che trova applicazione da diversi anni nel trattamento degli scarichi industriali con un'elevata (o molto elevata) concentrazione di COD, tensioattivi e contenenti una varietà di componenti tossici come ad esempio benzene, toluene, PCD, ecc.

L'ossidazione con solo H_2O_2 si dimostra però non efficace per elevate concentrazioni di alcuni tipi di contaminanti organici refrattari, come i composti aromatici altamente clorurati e i composti inorganici (cianuri ad esempio), a causa delle basse velocità di reazione che si riscontrano con concentrazioni di H_2O_2 ragionevoli per la sopravvivenza delle specie microbiche.

Per far fronte a queste problematiche sono state sviluppate una serie di tecniche (v. *catalizzatori*) volte ad attivare il perossido d'idrogeno favorendo la sua decomposizione in radicali idrossilici (OH^\bullet), che sono gli agenti con capacità ossidativa più alta dopo il fluoro (v. Tab. seg.).

	Specie Reattive	Redox [mV]
1	Fluoro	2,23
2	Radicale Ossidrilico (OH^\bullet)	2,06
3	Ossigeno atomico	1,78
4	Perossido d'idrogeno (H_2O_2)	1,31
5	Permanganato	1,24
6	Cloro	1
7	Bromo	0,80
8	Iodio	0,54

Potenziale di ossidazione di varie specie chimiche

La scomposizione può essere promossa in vari modi: si possono impiegare sali di metalli di transizione (ad esempio sali di ferro), l'ozono o i raggi UV.

Henry J. Fenton nel 1894, notò per la prima volta che l' H_2O_2 , in presenza di sali di ferro, si dissociava dando radicali idrossilici, e applicò questa tecnica per ossidare l'acido tartarico. Nel secolo seguente, le reazioni correlate a questa tecnica sono diventate di grande interesse per la loro rilevanza nella chimica biologica, nella sintesi, nella chimica delle acque, e nel trattamento di rifiuti pericolosi.

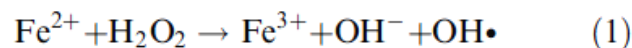
Soprattutto in questi ultimi decenni è stata riconosciuta l'importanza del *radicale* (OH^\bullet) nelle reazioni nell'ambiente naturale, nei sistemi biologici e nei sistemi chimici.

Uno dei maggiori problemi del processo FENTON è quello di essere efficiente in un range di pH molto stretto (pH 2÷4) e lontano dagli abituali valori di acidità dei reflui, solitamente compresi tra 5 e 9: ciò rende necessaria un'acidificazione preliminare del refluo da trattare e una

successiva neutralizzazione prima dello scarico finale dell'effluente (operazione che risulta piuttosto onerosa).

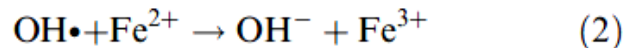
2. Descrizione del Processo

Ci sono diversi studi scientifici e interpretazioni (anche tra loro contrastanti) circa l'effettiva sequenza di reazioni che costituiscono il processo FENTON (6); tuttavia ai fini della individuazione di un *modello di dimensionamento e di controllo del processo*, si può considerare che la miscela (FENTON) di *perossido di idrogeno* (H₂O₂) e *sali di ferro* (ioni ferrosi Fe²⁺) come catalizzatore, manifesti la sua azione ossidante nei confronti di sostanze organiche, attraverso la produzione dei radicali (OH•) secondo la reazione chimica:

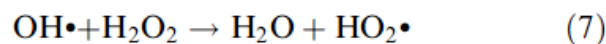
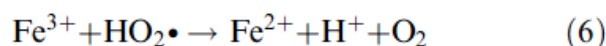
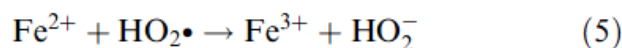
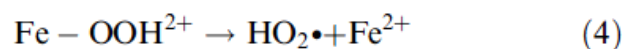
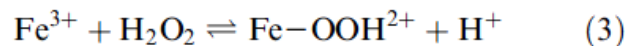


Come altri metalli, il ferro presenta speciali proprietà di trasferire l'ossigeno migliorando l'efficacia dell'acqua ossigenata attraverso la formazione dei *radicali idrossilici* (OH•).

I radicali idrossilici possono essere trattati a loro volta, mediante reazione con altro Fe²⁺,



Gli ioni Fe³⁺ decompongono cataliticamente H₂O₂ secondo un meccanismo che comporta radicali idrossilici e idroperossilici, compresi in (1) e (2):



Il reagente FENTON si dimostra essere un potente agente ossidante: vi sono, tuttavia, specie che mostrano resistenza all'ossidazione come i piccoli *alcani clorurati* (tetracloroetano, tricloroetano), *n-paraffine* e *acidi carbossilici a catena corta* (maleica, ossalico, acetico, malonici). Questi ultimi composti sono prodotti tipici di ossidazione di molecole più grandi a seguito di una frammentazione.

3. FENTON come PRETRATTAMENTO a monte del processo biologico

Come già sottolineato, uno dei campi di applicazione più interessanti dell'ossidazione chimica FENTON è il *pre-trattamento* dei liquami industriali a monte del processo biologico.

La capacità dei trattamenti basati sulla formazione dei radicali (OH•), in grado di aumentare la biodegradabilità dei reflui, ne rende quindi particolarmente interessante l'applicazione come pretrattamento a monte di una fase di depurazione biologica.

Infatti, questo pretrattamento, applicato a reflui poco biodegradabili e/o tossici, contenenti sostanza organica solubile (COD_{sol}), non rimosibile mediante separazione fisica, consente in

DIC. 2014	FENTON – Knowledge Model Application	Rev.:1.0
Ing.G.Mappa	Pretrattamento di Ossidazione Chimica FENTON	Pagina 4 di 10

genere di trasformare le sostanze organiche tossiche/inibenti in molecole “innocue” e di aumentarne la biodegradabilità (attraverso la frammentazione delle molecole, l’acquisizione di atomi di ossigeno che porta alla formazione di alcoli, acidi carbossilici, ecc.).

In termini economici, i costi di gestione sono però molto più elevati rispetto a quelli del trattamento biologico. Inoltre, generalmente l’ossidazione chimica non consente la rimozione degli ioni ammonio e dei cloruri.

4. Campi di Applicazione Tipici del FENTON

I più importanti **campi di applicazione** dell’AOP FENTON sono nell’ambito dell’industria tessile, chimica, petrolchimica, meccanica, conciaria, macelli, lavanderie industriali, tintorie, stamperie, industria del legno, industria dei detersivi.

I principali parametri inquinanti di interesse del FENTON sono:

- COD-BOD: *ossidazione di sostanze organiche (sospese e disciolte) e rottura di molecole complesse, con conseguente aumento della biodegradabilità;*
- COLORE: *degradazione di molecole organiche cromofore;*
- TENSIOATTIVI: *demolizione delle catene aromatiche e alifatiche del tensioattivo;*
- FENOLI: *rottura dell’anello aromatico.*

5. Modelli Cinetici di Reazione FENTON e Volume del Reattore FENTON

Dal punto di vista dei meccanismi e delle cinetiche di reazione (4), si deve precisare che il termine di *reattivo* FENTON è in realtà improprio, in quanto non sarebbe possibile realizzare un preparato di acqua ossigenata e sale di ferro, che altrimenti si deteriorerebbe in tempo breve; piuttosto è un insieme di reattivi che vengono aggiunti alle acque da trattare in tempi differenti, anche a più riprese e, a seconda della matrice in questione, a dosaggi variabili.

Le reazioni avvengono efficacemente nella soluzione in cui vengono immerse, a meno che siano presenti nella stessa *chelanti* che sottraggono ferro alla reazione.

Il processo di reazione FENTON richiede di:

- a) *regolare il pH intorno al valore 3;*
- b) *aggiungere il catalizzatore Fe (FeSO₄);*
- c) *aggiungere lentamente l’acqua ossigenata (H₂O₂),*

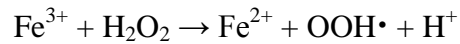
N.B.: è necessario tener conto che se il pH è troppo alto, il precipitato di Fe(OH)₃ e la decomposizione di H₂O₂ viene a generare una situazione pericolosa come altresì, per concentrazioni di acqua ossigenata H₂O₂>5[M], la reazione diviene violenta e potrebbe non essere controllabile, a causa del forte effetto esotermico associato alla rapida ossidazione del COD (5).

Come già illustrato, lo ione ferroso (II) è ossidato dal perossido di idrogeno producendo ione ferrico (III), un radicale idrossilico e un anione idrossilico:



Il ferro (III) è poi ridotto dallo stesso perossido di idrogeno a ione ferroso (II), un radicale perossido e un protone:

DIC. 2014	FENTON – Knowledge Model Application	Rev.:1.0
Ing.G.Mappa	Pretrattamento di Ossidazione Chimica FENTON	Pagina 5 di 10



La **velocità di reazione del processo** è generalmente *limitata dalla velocità di formazione dei radicali (OH•)*, vale a dire della concentrazione del catalizzatore Ferro (FeSO₄).

L'efficacia del processo FENTON è dimostrata per valori di COD > 500 mg/l nel liquame influente: per valori più bassi si ha una perdita di selettività.

N.B.: generalmente, durante i primi 10 minuti di reazione FENTON, si ottiene più del 90% della possibile rimozione totale di COD (5).

La velocità iniziale di decomposizione del perossido di idrogeno (azione ossidante) può essere descritta da una **legge cinetica del (pseudo)primo ordine** rispetto alla concentrazione di H₂O₂ (4):

$$\ln([\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0) = -k_{\text{obs}}t \quad (1)$$

dove K_{obs} [1/s] è la costante di pseudo-primo ordine del *tasso iniziale di decomposizione* di H₂O₂; K_{obs} è stato calcolato sperimentalmente (4), nell'ambito dell'intervallo di rimozione [0÷20%] di H₂O₂.

Per temperatura dei liquami T= 25[°C] pH = 3 e rapporto molare [H₂O₂]/[FeSO₄] = 3,08 si ha:

$$K_{\text{obs}} [1/s] = 167/10^6$$

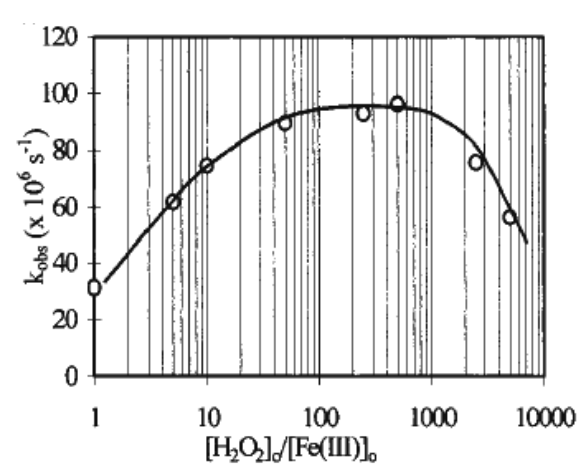
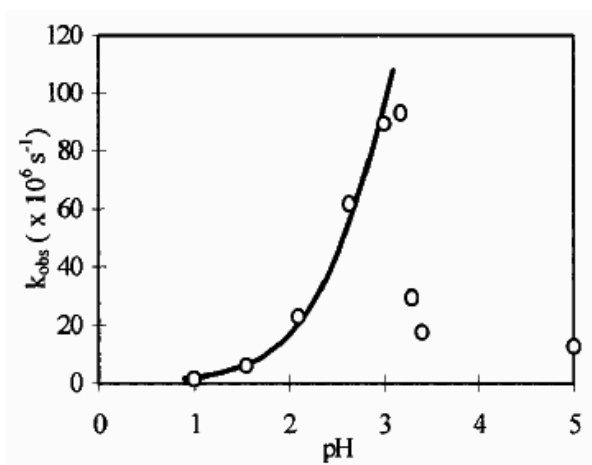
Pertanto il tempo di reazione efficace [0÷20%] risulta essere:

$$\Delta t_{20\%} = \ln(0,2)/-K_{\text{obs}} = 9.637 [s] = 160 [\text{min}] = 2,68 [\text{h}]$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{in}} = e^{(-K_{\text{obs}}*t)} = 0,2$$

Il **Volume del Reattore FENTON** può essere determinato considerando che:

$$V [\text{m}^3] \geq \Delta t_{20\%} / Q_i \quad (\text{con } Q_i \text{ portata liquame in m}^3/\text{h})$$



Effetto del valore del pH e del rapporto [H₂O₂]/[Fe III] sulla costante cinetica K_{obs}