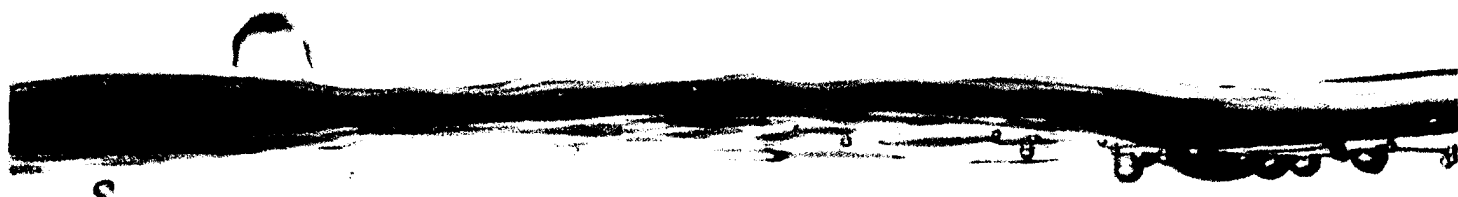




**EWAT®: PROCESSO DI TRATTAMENTO CON NANOSTRUTTURATI  
PER LA DEPURAZIONE DI REFLUI CONTAMINATI**



<b>1. IL PROCESSO EWAT®: INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
1.1. SCHEMA DEL PROCESSO EWAT®	3
1.2. CONTAMINANTI CHE POSSONO ESSERE RIMOSI DAL PROCESSO	3
<b>2. ELETTROCOAGULAZIONE CON ELETTRODI DI RECAM®</b>	<b>3</b>
2.1. PRINCIPI DEL PROCESSO DI ELETTROCOAGULAZIONE	3
2.2. PARAMETRI CHE REGOLANO IL PROCESSO	5
2.2.1. ELETTRODI	5
2.2.2. VOLTAGGIO E AMPERAGGIO	7
2.2.3. PH	7
2.2.4. CONDUCIBILITÀ ELETTRICA	7
2.2.5. OSSIGENO DISCIOLTO	7
2.2.6. TEMPERATURA DEL REFLUO	7
2.2.7. APPLICAZIONE DEL CAMPO MAGNETICO	7
2.3. EFFICIENZE DI TRATTAMENTO	8
<b>3. IL PROCESSO DI FILTRAZIONE CON RECAM®</b>	<b>8</b>
3.1. TRATTAMENTO IDROCARBURI, ACQUE DI SENTINA ED EMULSIONI OLEOSE	9
3.2. RIMOZIONE DI FIBRE DI AMIANTO DAI LIQUIDI	9
3.3. IL SISTEMA DI FILTRAZIONE NEL PROCESSO EWAT®	10
<b>4. FOTOCATALISI CON TIO<sub>2</sub> E RECAM®</b>	<b>10</b>
4.1. PRINCIPI DEL PROCESSO DI FOTOCATALISI	10
4.2. PARAMETRI CHE REGOLANO IL PROCESSO DI FOTOCATALISI	13
4.2.1. PH	13
4.2.2. LUNGHEZZA D'ONDA DELLA SORGENTE	14
4.2.3. FORMA E PEZZATURA DELLA TIO <sub>2</sub> E DEL RECAM®	14
4.2.4. TEMPERATURA DI CONDUZIONE DEL PROCESSO	14
4.2.5. TEMPO DI IRRAGGIAMENTO	14
4.2.6. AGGIUNTA DI H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14
4.2.7. AGGIUNTA DI OSSIGENO	15
<b>5. CONSIDERAZIONI FINALI</b>	<b>15</b>

### **Credits**

Immagini, testi e formule: *SA Envitech s.r.l.*

videospagnazione e grafica: *PeV MEDIA*

Stampa: *Prontostampa s.r.l.*

Tutte le informazioni, le immagini, i testi, i marchi ed i contenuti presenti nel documento sono di esclusiva proprietà di SA Envitech s.r.l. È vietata la riproduzione, anche parziale, senza l'autorizzazione formale e scritta di SA Envitech s.r.l.

*Materiale non in commercio. Finito di stampare nel mese di marzo 2009*

## 1. IL PROCESSO EWAT®: INTRODUZIONE

Il processo EWAT®, messo a punto da SA Envitech s.r.l., costituisce un approccio nuovo di trattamento di reflui industriali nello scenario delle tecnologie di depurazione delle acque.

Il processo, basato sull'impiego di materiali nanostrutturati, si caratterizza per l'elevato potere di rimozione di una vasta gamma di contaminanti, con una configurazione di impianto di semplice realizzazione e facilmente modulabile in funzione delle portate di refluo da trattare e delle concentrazioni da raggiungere allo scarico.

### 1.1. SCHEMA DEL PROCESSO EWAT®

Il processo EWAT® è articolato in più stadi di trattamento:

- processo di elettrocoagulazione;
- filtrazione con materiale RECAM®;
- processo fotocatalitico di ossidazione avanzata con biossido di titanio e RECAM®.

La durata di ciascuno degli stadi di trattamento e la loro corretta sequenza sono funzione della tipologia di liquido da trattare e del relativo carico inquinante. Il processo di trattamento può pertanto prevedere la presenza di tutti od uno solo degli stadi di trattamento, con sequenze diverse.

Il processo così concepito si configura come trattamento chimico-fisico ove la produzione di fanghi è pressoché nulla. I residui da smaltire sono il flottato del processo di elettrocoagulazione ed il materiale filtrante una volta esaurito.

Gli unici additivi chimici aggiunti, in modeste quantità, sono il perossido di idrogeno durante il trattamento di fotocatalisi ed un correttore di pH per acidificare la soluzione da trattare, quale ad esempio acido solforico. In taluni casi viene aggiunto solfato o cloruro di sodio per incrementare la conducibilità del refluo da trattare, prima del processo di elettrocoagulazione.

In **Figura 1.1.** si riporta una configurazione tipo del processo di trattamento EWAT®.

### 1.2. CONTAMINANTI CHE POSSONO ESSERE RIMOSSI DAL PROCESSO

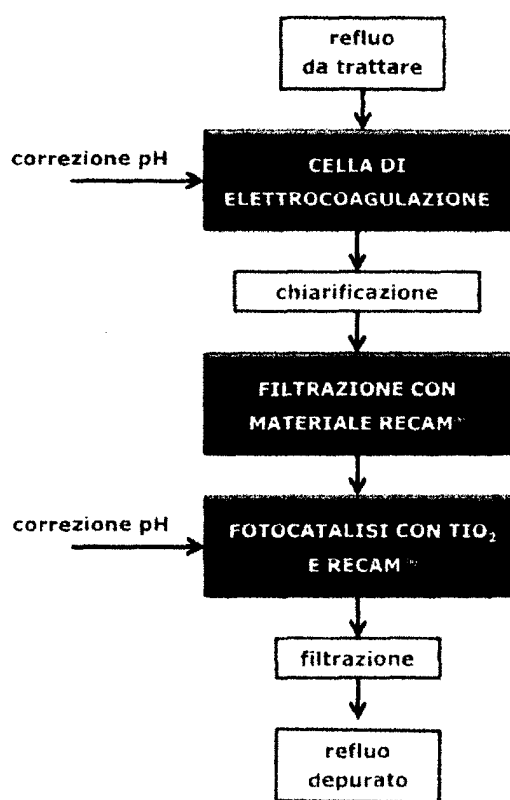
Il processo EWAT® trova applicazione per tutti i reflui con elevato carico contaminante, come trattamento a se stante, oppure come processo che va ad integrarsi in impianti già esistenti, al fine di garantire il raggiungimento dei limiti qualitativi di scarico richiesti. EWAT® trova ad esempio un'efficace applicazione sui seguenti reflui:

- liquidi contaminati da idrocarburi e solventi clorurati;
- rimozione dell'MTBE (Metil-Terziar-Butil-Etere), con raggiungimento del limite allo scarico di 10 µg/l;
- percolati di discarica;
- liquidi di scarto di aziende conciarie;
- reflui dell'industria cartaria;

- reflui di aziende zootecniche;
- liquidi ad elevata concentrazione di materiale organico, con livelli di rimozione del COD pari anche al 99%;
- metalli pesanti;
- liquidi con elevato contenuto di carica batterica.

La semplicità impiantistica del trattamento e la sua configurazione modulare, garantiscono l'adattabilità a diverse tipologie di contaminanti e la semplicità di integrazione del processo in impianti già esistenti.

L'efficacia di rimozione di sostanza organica e dell'MTBE risulta di fatto unica nello scenario delle tecnologie di trattamento acque, in termini di risultati conseguibili allo scarico e costi di trattamento.



**Figura 1.1.** - Rappresentazione schematica del processo di trattamento EWAT®.

## 2. ELETTROCOAGULAZIONE CON ELETTRODI DI RECAM®

### 2.1. PRINCIPI DEL PROCESSO DI ELETTROCOAGULAZIONE

Il processo di elettrocoagulazione è regolato dalle leggi di Michal Faraday:

- 1<sup>a</sup> legge di Faraday sull'elettrolisi: la massa di una sostanza prodotta a un elettrodo durante l'elettrolisi è direttamente proporzionale al numero di elettroni (la quantità di carica) trasferiti a quell'elettrodo;
- 2<sup>a</sup> Legge di Faraday sull'elettrolisi: Il numero di faraday di carica elettrica richiesto per scaricare una mole di sostanza a un elettrodo è uguale al numero di cariche elementari in "eccesso" di quello ione.

Le leggi di Faraday sono riassunte nella formula seguente:

$$m = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F} \quad (2.1)$$

dove:

- m = massa di sostanza prodotta all'elettrodo;
- Q = carica totale passata attraverso la soluzione;
- z = numero di valenza degli ioni della sostanza (no. di elettroni trasferiti per ione);
- M = massa molecolare della sostanza;
- F = costante di Faraday = 96485 °C mol<sup>-1</sup>.

La carica totale Q è data dall'integrale della corrente elettrica I sul tempo t, dove T è il tempo totale del processo di elettrolisi:

$$Q = \int_0^T I(t) dt \quad (2.2)$$

Nel caso in cui la corrente di elettrolisi sia costante, si ottiene:

$$n = \frac{IT}{zF} \quad (2.3)$$

dove:

- n = è la quantità di sostanza (numero di moli) prodotta
- T = tempo totale in cui la corrente costante I viene applicata.

Ipotezzando di utilizzare elettrodi di alluminio, nella cella elettrolitica si svilupperebbero le seguenti reazioni:

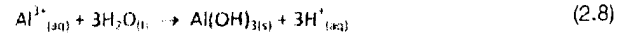
all'anodo:



al catodo:



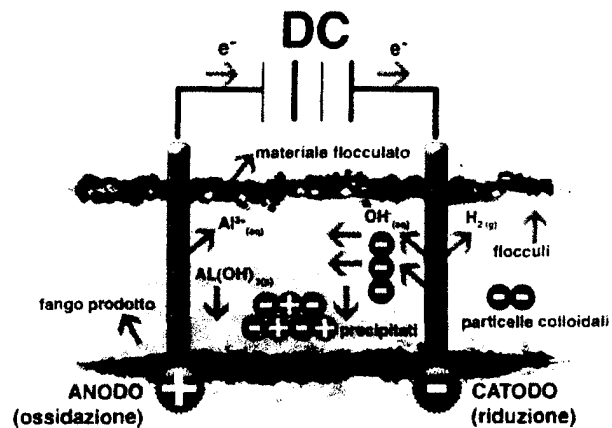
globalmente:



oppure



Il processo può essere schematizzato come in **Figura 2.1**.



**Figura 2.1.** - Rappresentazione schematica del processo di elettrocoagulazione con elettrodi di alluminio.

I processi che concorrono sono di tre tipi: elettrocoagulazione, elettroflottazione ed elettrossidazione, ove il liquido contaminato da sottoporre a trattamento costituisce l'elettrolita.

L'anodo produce ioni metallici in prossimità della sua superficie, ossidandosi. Gli idrossidi formati al catodo, ove avviene il processo di riduzione, migrano verso il catodo dando origine ad idrossidi di alluminio. La generazione di questi ultimi destabilizza i contaminanti ed è seguita da una concentrazione elettroforetica di colloidali, generalmente di carica negativa, che vengono indirizzati verso l'anodo dal campo elettrico. Le particelle interagiscono con gli idrossidi di alluminio e possono essere rimossi sia per complessazione sia per attrazione elettrostatica. Grazie alla presenza del campo elettrico aumentano i fenomeni di coagulazione.

Gli ioni metallici di alluminio (Al<sup>3+</sup>) si comportano pertanto come degli ottimi coagulanti, si idrolizzano vicino alla superficie dell'anodo e contribuiscono a destabilizzare le particelle di contaminante che tendono ad aggregarsi formando dei flocculi. Al contempo le bollicine di idrogeno gassoso formate al catodo promuovono la flottazione dei flocculi che pertanto si ritrovano in superficie. Sul fondo della cella elettrolitica troveremo invece i precipitati, per lo più di metalli, che tendono a formare un sedimento fangoso.

I flocculi che si formano con questo meccanismo di reazione sono più stabili e di maggiori dimensioni rispetto a quelli che si formano nei processi di coagulazione, pertanto più facilmente filtrabili. Gli ioni Al<sup>3+</sup> e OH<sup>-</sup> generati dalle reazioni che avvengono agli

elettrodi reagiscono e possono formare differenti specie monomeriche come  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  e polimeriche come  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$  che si trasformano in definitiva in  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a seguito di complesse cinetiche di precipitazione.

Per bassi valori di pH la flocculazione si manifesta in termini di precipitazione, mentre per valori di pH > 6,5 si presenta in termini di adsorbimento. I flocculi amorfi di  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hanno un'elevata superficie che ben si presta per un rapido adsorbimento dei composti organici solubili e per l'intrappolamento delle particelle colloidali.

I flocculi polimerizzano come:



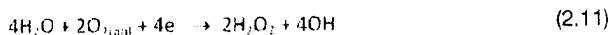
e sono facilmente rimossi dalla soluzione acquosa per sedimentazione e flottazione. Si verifica nel tempo una corrosione dell'anodo ed una passivazione del catodo.

Il processo così descritto ha trovato in letteratura ed in ambito industriale alcune prime applicazioni per il trattamento acque ma senza mai imporsi sul mercato come soluzione reale ed efficace di trattamento. Il problema principale risiede nella produzione del sedimento fangoso che si forma nella cella di elettrocoagulazione e nella frequente sostituzione dell'anodo, che comporta costi di gestione e di processo elevati.

La SA Envitech s.r.l. ha sviluppato un processo di elettrocoagulazione innovativo che utilizza elettrodi del nanostrutturato RECAM®, sia come catodo che anodo. Il materiale in questione sottoposto a compressione meccanica costituisce un elettrodo che ha le seguenti proprietà:

- elevata conduttività elettrica grazie anche alla presenza di nanotubi di carbonio;
- comportamento da catalizzatore: all'anodo non avviene alcun processo di corrosione dell'elettrodo;
- non si formano fanghi e sedimenti nella cella di processo;
- si verifica la formazione di prodotti ad elevato potere ossidante.

In presenza di elettrodi di RECAM®, all'anodo si sviluppa la reazione (2.5). La conversione catodica della molecola di ossigeno si può descrivere come:

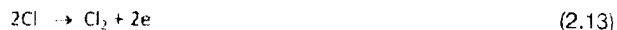


Inoltre, quando il potenziale dell'anodo supera 1,51 V si produce ozono:



Durante il processo si generano pertanto vari agenti ossidanti quali ossigeno, ozono, perossido di idrogeno, cloro libero e radicali liberi come  $\text{ClO}^+$ ,  $\text{Cl}^+$  e  $\text{OH}^+$ .

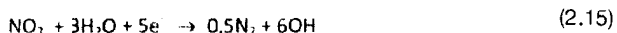
L'agente ossidante che gioca un ruolo principale nel processo con elettrodi di RECAM® è comunque il perossido di idrogeno e l'ipoclorito qualora il liquido iniziale contenga una concentrazione significativa di cloruri. Nell'applicazione a reflui con elevata concentrazione di cloruri si verifica:



Vengono pertanto generate molecole di cloro poi idrolizzate. Le reazioni sopra riportate concorrono positivamente nell'ambito del processo di trattamento in quanto l'acido ipocloroso e gli ioni ipoclorito hanno un elevato potere ossidante.

Il processo risulta inoltre particolarmente efficace per la rimozione dei composti azotati e dell'ammoniaca.

La riduzione dei nitrati è governata dalle seguenti reazioni:



L'ossidazione diretta ed indiretta dell'ammoniaca in presenza di  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cl}^-$  avviene con le reazioni:



Inoltre, il cloro gassoso si può sciogliere in acqua. Se la concentrazione di cloro è superiore alla solubilità in acqua si formano delle bollicine che possono coadiuvare la flocculazione.

La presenza di ioni cloruro nel refluo da trattare è pertanto da considerarsi positiva per l'efficienza del trattamento.

## 2.2. PARAMETRI CHE REGOLANO IL PROCESSO

### 2.2.1. ELETTRODI

In teoria la scelta del materiale da utilizzare come elettrodo può essere ampia, ed è principalmente legata alle capacità conduttive del materiale. Di fatto intervengono però i seguenti parametri di valutazione:

- ✦ costo del materiale;
- ✦ reperibilità sul mercato;
- ✦ efficienza in termini di ossidazione;
- ✦ rischio di formazione di sottoprodotti di reazione indesiderati;
- ✦ deterioramento del materiale durante il processo elettrolitico.

Prendendo in considerazione i criteri di valutazione sopra sintetizzati, l'attività di ricerca e sviluppo della tecnologia in esame ha portato ad utilizzare elettrodi di materiale RECAM®.

Gli elettrodi di questo materiale nanostrutturato costituiscono la caratteristica principale del processo di elettrocoagulazione, in termini di elettrodi unipolari e bipolari, e conferiscono al sistema una serie di proprietà fondamentali per la garanzia di efficienza ed in particolare:

- ✦ contengono le variazioni di pH durante il processo;
- ✦ funzionano da catalizzatori per l'intero processo;
- ✦ costituiscono il mezzo assorbente e reagente in termini di superficie;
- ✦ facilitano la rimozione dei composti azotati e dell'ammoniaca;
- ✦ a differenza degli altri materiali presenti sul mercato non comportano la formazione di fanghi;
- ✦ non si corrodono e pertanto presentano una vita utile molto elevata.

Per mantenere un determinato amperaggio con un voltaggio inferiore occorre, a parità di potenza, impiegare una superficie maggiore degli elettrodi. Occorre pertanto avere una superficie degli elettrodi abbastanza ampia, garantendo però un giusto equilibrio con le esigenze di stabilità del medesimo.

Da tenere in considerazione che il voltaggio applicato al sistema è quello in ingresso, ma l'amperaggio viene suddiviso per la superficie degli elettrodi.

Maggiore è la vicinanza tra gli elettrodi, maggiore è la superficie di contatto/scambio per unità di volume e quindi minore è il voltaggio richiesto. Infatti, all'aumentare della distanza si incrementa la richiesta di energia per veicolare la corrente elettrica (trasportata dagli ioni) attraverso il liquido contaminato. L'incremento della distanza aumenta infatti la resistenza elettrica e quindi a parità di intensità di corrente occorre aumentare il voltaggio (legge di Ohm).

Il sistema EWAT® prevede un interasse tra gli elettrodi che è stato ottimizzato durante la fase di sviluppo e ricerca del processo.

Analoghe considerazioni valgono per lo spessore degli elettrodi. Gli elettrodi devono essere di eguali dimensioni e paralleli al fine di contenere il consumo di potenza richiesta.

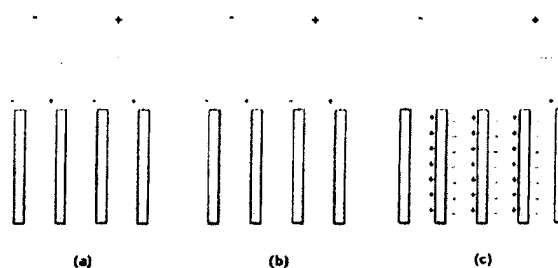
La disposizione degli elettrodi prevista nel processo EWAT® può essere di diversi tipi in funzione del liquido da trattare.

Il sistema "cella" è infatti configurato con un processo appositamente studiato che alterna le diverse configurazioni

secondo una temporizzazione che è stata oggetto di studio e sperimentazione fino a giungere alla definizione di un algoritmo che costituisce, insieme alla particolare tipologia di elettrodo costituito con RECAM®, il cuore ed il segreto industriale del processo.

In riferimento alla **Figura 2.2.** si distinguono tre possibili configurazioni:

- ✦ **(a)** elettrodi monopolari in connessioni parallele;
- ✦ **(b)** elettrodi monopolari in connessione seriale;
- ✦ **(c)** elettrodi bipolari in connessione seriale.



**Figura 2.2.** - Possibile configurazione e disposizione degli elettrodi nella cella di elettrocoagulazione.

Nel caso **(a)** è richiesta una bassa differenza di potenziale, rispetto alle connessioni seriali. La configurazione **(b)** richiede un'elevata differenza di potenziale mentre la **(c)** si presenta come quella più semplice in cui elettrodi "neutri" bipolari vengono interposti agli elettrodi unipolari.

Il numero di elettrodi "neutri" da inserire tra l'anodo e il catodo dipende dal voltaggio a disposizione. Pertanto, incrementando il voltaggio può esserne aumentato il numero.

Da tenere conto del fatto che gli elettrodi neutri devono avere uno spessore leggermente superiore a quelli carichi, per evitare il rischio che la corrente elettrica li bypassi.

La presenza nel liquido da trattare di ioni carbonato e solfato porta alla precipitazione di sali di calcio e di magnesio che contribuiscono in maniera significativa alla formazione dello strato di isolamento sulla superficie degli elettrodi aumentando il consumo energetico. In questo caso l'aggiunto di cloruro di sodio in concentrazione di 1-2 g/l può contenere il problema in quanto libera cloro.

La velocità e le modalità di flusso del liquido da trattare (elettrolita) che attraversa gli elettrodi è un aspetto di primaria importanza. Il trasporto del liquido dal basso verso l'alto facilita il trasporto e la rimozione dei gas dalla soluzione, nonché la flottazione dei flocculi. La soluzione adottata in EWAT® per avere un sufficiente tempo di reazione, ma con condizione dinamica di flusso, è stata quella di creare un sistema in ricircolo continuo per un determinato lasso di tempo.

Di fatto si tratta di un reattore batch con liquido in movimento in un circuito consentendo ad ogni molecola del liquido da trattare di venire in contatto in sequenza con più elettrodi positivi e negativi.

## 2.2.2. VOLTAGGIO E AMPERAGGIO

Un aumento del voltaggio richiesto durante il trattamento può essere un segnale di un crescente ricoprimento della superficie del catodo. Definito il voltaggio, la resistenza tra gli elettrodi e l'acqua determina la corrente che fluisce.

Se la conducibilità elettrica del liquido è troppo elevata rispetto alla superficie degli elettrodi, il voltaggio applicato può diminuire, anche eccessivamente. In questo caso, mentre la reazione al catodo non subisce particolari effetti, quella all'anodo non sarà sufficiente a liberare gli ioni metallici e pertanto il processo non viene correttamente attivato. In EWAT® questo aspetto non comporta alcun inconveniente, in quanto l'elettrodo di RECAM® ha un funzionamento ottimale anche a basso voltaggio e nel processo non è richiesta la formazione di ioni metallici. Si sfrutta pertanto questo aspetto operando a basso voltaggio per contenere i consumi energetici, senza nulla pregiudicare in termini di resa di trattamento.

L'intensità di corrente applicata influisce, soprattutto nei primi minuti di reazione, sulla efficacia del trattamento. Chiaramente, costituisce anche una voce di costo primaria del processo. All'aumentare dell'intensità di corrente le bollicine che si formano al catodo aumentano in numero e diminuiscono in dimensione, con una conseguente migliore efficacia del processo.

Si tratta pertanto di trovare il giusto equilibrio tra consumo di energia ed efficienza di rimozione dei contaminanti. Nel caso di EWAT® è stato impostato un meccanismo di regolazione automatica dell'intensità di corrente in funzione della concentrazione di contaminanti in ingresso e del loro andamento di rimozione nel tempo.

La corrente in ingresso viene fatta passare in un autotrasformatore (variac) per regolare il voltaggio, poi ad un trasformatore ed infine ad un raddrizzatore per la trasformazione da corrente alternata a corrente continua. EWAT® è dotato di un raddrizzatore elettronico modulare con inversione di polarità.

## 2.2.3. PH

Il pH è il parametro che influisce maggiormente in termini di efficienza chimica di reazione sull'intero processo.

Generalmente il pH si incrementa all'aumentare dell'intensità di corrente, tuttavia con elettrodi di RECAM® rimane pressoché costante durante il trattamento.

Il valore del pH ideale per il processo di trattamento dipende fortemente dal liquido da trattare: in alcuni casi occorre procedere ad un'acidificazione del refluo.

L'assenza di formazione di idrossidi, contrariamente a quanto avverrebbe utilizzando elettrodi di alluminio o ferro, garantisce da un lato una costanza nel valore del pH, dall'altro l'assenza di formazione di fanghi.

Il leggero incremento del valore di pH che spesso viene registrato durante il trattamento è pertanto dovuto unicamente al rilascio di idrogeno gassoso al catodo.

## 2.2.4. CONDUCIBILITÀ ELETTRICA

La conducibilità determina la superficie degli elettrodi che

deve essere a contatto con il liquido per garantire il minimo voltaggio necessario per fare avvenire la reazione.

Teoricamente, per effetto del processo di elettrolisi la conducibilità dovrebbe diminuire durante il processo. In realtà nel processo EWAT® si riscontra, nella maggior parte dei casi un valore stabile di conducibilità ed in alcuni casi un suo incremento a seguito della concentrazione di sali.

Laddove la conducibilità elettrica del liquido da sottoporre a trattamento fosse troppo bassa, viene effettuato un dosaggio di cloruro di sodio o di solfato di sodio al fine di garantire i valori mini necessari ad una buona resa di trattamento.

In questo caso il solfato di sodio funziona da elettrolita di supporto. Aumentando la concentrazione di solfato di sodio si incrementa il valore di conducibilità elettrica, che in ultima analisi facilita il passaggio di corrente.

L'incremento di efficienza conseguente ad un valore elevato di conducibilità elettrica consente parallelamente un decremento dei consumi energetici, che si è rilevato può essere anche dell'ordine del 60%.

Alcune volte si può anche verificare un abbassamento dell'efficienza di rimozione dovuto al fatto che un eccesso di ioni  $SO_4^{2-}$  interagiscono con gli ioni idrossili in presenza di elevate concentrazioni di sali.

## 2.2.5. OSSIGENO DISCIOLTO

L'ossigeno disciolto diminuisce all'aumentare del voltaggio impiegato in quanto il liquido diventa sempre più riducente. Durante il processo EWAT® la cella è costantemente ossigenata. L'ossigenazione ed eventuale agitazione del liquido comporta i seguenti benefici:

- ↘ incrementa la rimozione dell'ammoniaca in quanto ne facilita l'azione di stripping in ambiente basico;
- ↘ agevola la pulizia degli elettrodi e riduce il problema di fouling al catodo;
- ↘ facilita i fenomeni di coagulazione e flocculazione;
- ↘ garantisce la presenza di agenti ossidanti;
- ↘ operando in continuo, comporta che gli ioni prodotti siano in continuo movimento e vengano rimossi i gas che si formano, che a loro volta facilitano la flottazione.

## 2.2.6. TEMPERATURA DEL REFLUO

La temperatura si incrementa come effetto delle reazioni di ossidoriduzione e all'aumentare della intensità di corrente.

Il processo viene monitorato costantemente con la presenza di termocoppie e la temperatura di processo varia in un range di 20÷55 °C in funzione della tipologia e concentrazione dei contaminanti da trattare.

## 2.2.7. APPLICAZIONE DEL CAMPO MAGNETICO

L'impiego di una serie di magneti prevista nel trattamento EWAT® sulle superficie di fondo della cella di trattamento incrementa la resa del processo in termini di efficienza e risparmio energetico.

L'acqua è noto essere un solvente universale, in grado di sciogliere la maggior parte delle sostanze inorganiche e molte di quelle organiche con cui viene a contatto. La porzione positiva della molecola dell'acqua attrae le particelle negative o la parte negativa delle particelle polari e viceversa la parte negativa della molecola dell'acqua.

E' stato dimostrato come la presenza di un campo magnetico esterno modifichi di fatto alcune proprietà dell'acqua, quali la sua viscosità ed il tasso di vaporizzazione. I cambiamenti di struttura della molecola dell'acqua sono essenzialmente associati ad una maggiore forza dei legami degli atomi di idrogeno.

Il meccanismo di interazione magnetica con il sistema è coperto da segreto industriale e costituisce parte integrante del know how di proprietà di SA Envitech s.r.l.

### 2.3. EFFICIENZE DI TRATTAMENTO

Al fine di una corretta previsione delle efficienze di trattamento del sistema occorre eseguire opportune prove pilota di trattamento.

L'efficienza di rimozione dei contaminanti nel processo di elettrocoagulazione potrà essere determinata durante le prove pilota con una cinetica del primo ordine:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (2.19)$$

mentre la perdita di particelle per effetto della coagulazione sarà data da:

$$C = C_0 a (b - e^{-kt}) \quad (2.20)$$

dove:

t = tempo;

C<sub>0</sub> = concentrazione iniziale del contaminante nel liquido da trattare;

C = concentrazione del contaminante al tempo t di trattamento;

K = costante cinetica;

a = valore costante;

b = valore costante.

Per determinare l'efficienza di rimozione del COD si farà riferimento alla seguente relazione:

$$\ln \frac{COD_0}{COD} = k_m \frac{A_e}{V_r} t \quad (2.21)$$

dove:

COD<sub>0</sub> = valore del COD nel refluo da trattare (mg·l<sup>-1</sup>);

COD = valore del COD che si riscontra al tempo t (mg·l<sup>-1</sup>);

Δt = tempo (s);

A<sub>e</sub> = superficie dell'elettrodo (m<sup>2</sup>);

V<sub>r</sub> = volume del liquido contaminato all'interno della cella di trattamento (m<sup>3</sup>);

K<sub>m</sub> = coefficiente di trasferimento di massa (m·s<sup>-1</sup>).

L'efficienza di corrente istantanea ICE (espressa in %) è data da:

$$ICE = \frac{COD_0 - COD_{t+\Delta t}}{COD_0} FV \quad (2.22)$$

dove:

COD<sub>t</sub> = valore del COD al tempo t di reazione (mg·l<sup>-1</sup>);

COD<sub>t+Δt</sub> = valore del COD al tempo t+Δt di reazione (mg·l<sup>-1</sup>);

V = volume del liquido da trattare (l);

Δt = variazione temporale (s);

I<sub>A</sub> = corrente applicata (A);

F = costante di Faraday (96,487 °C·mol<sup>-1</sup>).

L'efficienza istantanea è massima per valori di corrente applicata molto bassa. Aumentando l'intensità di corrente l'efficienza diminuisce in quanto pur essendo maggiore la resa di rimozione del contaminante aumenta il consumo energetico.

Il consumo specifico di energia elettrica è dato da:

$$E = \frac{I_A V_A t}{\Delta COD \times Q} \quad (2.23)$$

dove:

E = energia consumata per rimuovere un milligrammo di COD (kWh·mg<sup>-1</sup>);

ΔCOD = decremento del valore di COD (mg·l<sup>-1</sup>);

V<sub>A</sub> = voltaggio applicato (Volt);

I<sub>A</sub> = corrente applicata (A);

Q = volume di liquido trattato (l);

t = tempo della reazione (s).

Il voltaggio della cella decresce all'incrementare dei valori di conducibilità a parità di intensità di corrente applicata: quando la conducibilità aumenta, la resistenza nella soluzione si riduce, pertanto diminuisce il voltaggio richiesto per mantenere l'ampereaggio necessario.

Al termine di ciascun ciclo di trattamento il flusso viene inviato alla sezione di chiarificazione.

## 3. IL PROCESSO DI FILTRAZIONE CON RECAM®

Le capacità di assorbimento del materiale RECAM® consentono di ottenere un'efficienza di separazione e trattamento dei contaminanti presenti nei terreni e nelle acque altamente superiori rispetto alle alternative presenti oggi sul mercato con dei costi decisamente inferiori.

RECAM® possiede caratteristiche di superficie uniche, essendo nel contempo cristallino e fortemente poroso; a differenza del carbone attivo seleziona le molecole da assorbire, per polarità e per dimensione. Il prodotto in esame permette un assorbimento immediato di molecole aromatiche, carbonili, chetoni e molecole di grande diametro, sia per chemiassorbimento che per assorbimento fisico.

E' importante notare che durante il processo di contatto e/o filtrazione tra il prodotto e il liquido contaminato oggetto di trattamento non avviene in nessun caso alcuna reazione chimica, pertanto dopo il trattamento è escluso il rischio della formazione di sottoprodotti di reazione o altri contaminanti non presenti nel liquido di partenza.

La capacità di separazione contemporanea di anioni, cationi e materia organica rendono il prodotto unico nel suo genere.



Le caratteristiche intrinseche della miscela consentono di ottenere un'ottima capacità di assorbimento sulla maggior parte dei composti inquinanti. Tra questi si denota una particolare efficacia di rimozione per i contaminanti di natura petrolifera nonché per gli ioni metallici.

Il processo di filtrazione con RECAM® trova particolare efficacia per la rimozione della sostanza organica con decremento del COD intorno al 70% e rimozione pressoché totale di idrocarburi petroliferi.

### 3.1. TRATTAMENTO IDROCARBURI, ACQUE DI SENTINA ED EMULSIONI OLEOSE

Le capacità di assorbimento del materiale sono fortemente condizionate dalla sua densità apparente e quindi dal grado di compattazione a cui è sottoposto.

Alla densità di  $0.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , corrispondenti ad una pressione di compattazione di  $0.5 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , si ha una percentuale di olio assorbito pari al 1300% del proprio peso, mentre tale capacità decade al 200 % ad una densità di  $0.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , corrispondenti ad una pressione di compattazione di circa  $3 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Trattasi di valori di circa  $3 \div 4$  ordini di grandezza superiori alla capacità di assorbimento di un buon carbone attivo.

Nella **Figura 3.1.** si osserva RECAM® ricoperto dopo l'assorbimento dell'olio. Si nota che emergono solo le parti apicali della lamine, fenomeno che dimostra come in presenza di olio, le facce cristalline relative ai piani 001 sono le più soggette ad essere ricoperte e quindi meno diffragenti.

Non si riscontrano invece fenomeni di modificazione cristallina, segno che in realtà il materiale subisce un assorbimento fisico che non modifica le condizioni strutturali dell'impalcatura cristallina.



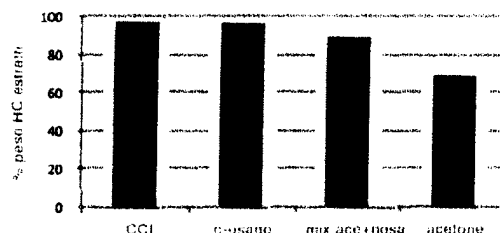
**Figura 3.1.** - Olio assorbito su RECAM®.

Gli idrocarburi tendono a concentrarsi nei pori strutturali e possono essere recuperati per semplice compressione meccanica o meglio per percolazione con solvente. I risultati delle prove eseguite in tal senso sono particolarmente significativi: vari campioni da 0.2 g di RECAM® tal quale sono stati imbibiti con olio SAE W/50 puro, del tipo usato per le autovetture, in quantità totale di 8.38 g; i prodotti non mostravano alcuna percolazione, cioè tutto l'olio veniva trattenuto dal RECAM®, successivamente i campioni con olio sono stati sottoposti ad estrazione con varie soluzioni (normal esano,  $\text{CCl}_4$ , acetone) per un totale di circa 100 cc.

I risultati indicano che il 92 % dell'olio assorbito può essere recuperato dal RECAM®, mentre il residuo rimane dentro la struttura.

Nel caso di idrocarburi policiclici aromatici l'intervallo di densità ottimale per avere la massima efficienza di rimozione del contaminante, è nel range  $0,14 \div 0,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Il meccanismo di assorbimento degli IPA è quindi basato sui micropori che raggiungono la loro maggiore distribuzione proprio in presenza dell'intervallo di densità indicato.



**Figura 3.2.** - Potenziale di estrazione di idrocarburi con differenti solventi.

Pertanto con una maggiore compattazione del materiale, aumentando la superficie specifica si riduce la capacità di assorbimento degli olii ma si incrementa l'efficacia verso altre classi di contaminanti, quali ad esempio metalli pesanti, ammine aromatiche, etc.

RECAM® pertanto presenta caratteristiche di assorbimento assai più elevate rispetto agli altri assorbenti attualmente in commercio, come evidenziato nella **Tabella 3.1.**

RECAM® è un prodotto non combustibile, non infiammabile e assolutamente non inquinante: è quindi il mezzo di assorbimento ideale per sversamenti di olio in mare, acque superficiali, trattamento di acque di sentina e di emulsioni.

Il trattamento di acque di sentina e di emulsioni può avvenire anche attraverso l'uso di centrifughe, ottenendo un netto miglioramento nella separazione della fase acquosa e oleosa. La sua applicazione si presenta particolarmente interessante, vista la capacità di sottrarre gli idrocarburi dall'acqua e nello stesso tempo essere facilmente separabili per galleggiamento.

Sulla base dei dati sopra riportati appare evidente l'efficacia e la competitività economica del materiale RECAM® rispetto alle altre soluzioni già previste sul mercato, non solo in termini di resa di assorbimento/abbattimento dei contaminanti ma anche e soprattutto per l'ampia versatilità di impiego.

### 3.2. RIMOZIONE DI FIBRE DI AMIANTO DAI LIQUIDI

Sfruttando il suo potenziale elettrico negativo il RECAM® in soluzione può attirare a sé tutti i composti ionici con carica positiva o meno negativi, tra questi l'amianto (crisotilo e anfibolo). Si possono così catturare le fibre presenti nelle soluzioni, senza sottoporre il liquido di lisciviazione a specifiche filtrazioni che aumentano le perdite di carico e il costo. Tale applicazione risulta estremamente utile negli impianti di trattamento di rifiuti di amianto, nelle discariche per amianto e nella filtrazione controllata di acque potabili, che presentano inquinamenti da fibre di amianto, quali ad esempio gli acquedotti realizzati con tubi in amianto cemento.

Tabella 3.1. - Benchmarking tra RECAM® e altri assorbenti presenti sul mercato.

Proprietà	BENCHMARKING					RECAM®
	PIT sorb	TURB sorp	POWER sorb	Carboni attivi	Sorboll	
Produttore	Canada	Francia	Francia	Worldwide	Russia	SA Envitech s.r.l.
Materiale	Torba	Torba	Tessuto	Carbone	Torba	Miscela carboniosa
Apparenza	granuli	Rotolo	granuli	granuli	granuli	flocchi / fluff
Massa volumica (kg/m³)	160	110	-		250	2÷10
Capacità di assorbimento di olio grezzo (g:g)	1:4	1:3,6	1:12	1:0,19	1:8	1:800
Assorbimento di acqua (g:g)	1,64	2,03	0,06		0,05	0,0
Possibilità di riutilizzo	Incenerimento	Incenerimento	Rilascio e poi smaltimento	Rigenerazione e poi smaltimento	Riutilizzo, rigenerazione	Riutilizzo con pressatura e centrifugazione



Figura 3.3. - Flocchi di RECAM® con fibre di crisotilo attaccate sulla superficie.

### 3.3. IL SISTEMA DI FILTRAZIONE NEL PROCESSO EWAT®

Nell'ambito del processo di trattamento EWAT® il sistema di filtrazione con il materiale RECAM® ha la funzione di agire in profondità in termini di rimozione di alcuni contaminanti che presentano un comportamento recalcitrante nei confronti dei processi di ossidoriduzione, nonché contenere i tempi di trattamento del processo di elettrocoagulazione e di ossidazione avanzata con il biossido di titanio e nanotubi.

Generalmente il processo di filtrazione è interposto tra il processo di elettrocoagulazione e quello di fotocatalisi con TiO<sub>2</sub>, tuttavia spesso in EWAT® è prevista la filtrazione con RECAM® come ultimo stadio di trattamento.

## 4. FOTOCATALISI CON TiO<sub>2</sub> E RECAM®

### 4.1. PRINCIPI DEL PROCESSO DI FOTOCATALISI

Il biossido di titanio è un ossido semiconduttore dotato di un'elevata reattività per cui può essere chimicamente attivato dalla luce solare. Infatti, attraverso l'assorbimento diretto di fotoni incidenti, può partecipare a processi fotochimici di superficie.

Il biossido di titanio esiste in tre diverse strutture cristalline (rutile, anatase e brookite) e in fase amorfa. La brookite ha una struttura ortorombica, le altre due forme invece hanno una struttura tetragonale contenente tre ottaedri distorti, in particolare la struttura tetragonale del rutile contiene due molecole di TiO<sub>2</sub> per cella primitiva. Il rutile e l'anatase sono le forme più diffuse in natura.

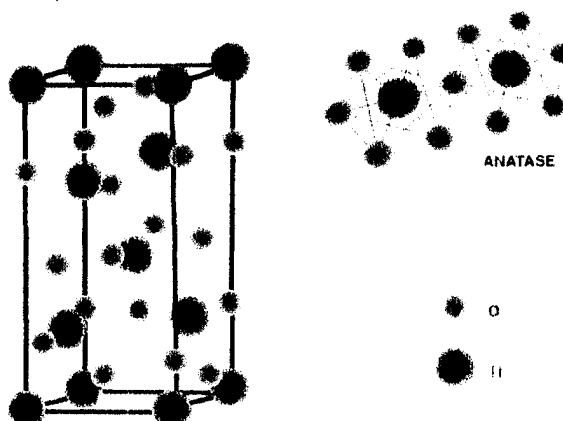


Figura 4.1. - Struttura cristallina dell'anatase. Ogni atomo di titanio è circondato da un ottaedro leggermente distorto di atomi di ossigeno.

Tra le diverse forme cristalline del biossido di titanio risulta particolarmente attivo l'anatasio. L'attivazione richiede luce ultravioletta naturalmente presente nella radiazione solare. L'anatasio è anche sensibile alla parte più estrema dello spettro visibile corrispondente al blu-violetto.

Misure di assorbimento ottico hanno dimostrato che l'anatasio ha una soglia di assorbimento più alta del rutilo. In particolare, per il rutilo l'energy gap  $E_g$  è pari a 3.03 eV, per l'anatasio è pari a 3.18 eV. Il rutilo ha una densità di 4,2 g/cm<sup>3</sup>, l'anatasio di 3,9 g/cm<sup>3</sup>.

Grazie alla sua capacità di combinare l'alto indice di rifrazione con l'alto grado di trasparenza nella regione dello spettro visibile, l'ossido di titanio è il migliore semiconduttore studiato nel campo della conversione chimica e dell'immagazzinamento dell'energia solare nonostante assorba solo il 5% della radiazione solare incidente. L'indice di rifrazione (n) per l'anatasio è pari a 2,52.

Riassumendo le caratteristiche principali dell'anatasio sono:

- trasparenza nella regione del visibile;
- elevata porosità;
- alta affinità superficiale;
- bassi costi e facile produzione in grandi quantità;
- inerzia chimica, non tossicità, biocompatibilità.

Un fotocatalizzatore diminuisce l'energia di attivazione di una data reazione. Un sistema fotocatalitico eterogeneo consiste di particelle di semiconduttore (fotocatalizzatore), che è in stretto contatto con un mezzo della reazione liquida o gassosa. Dall'esposizione del catalizzatore alla luce, vengono generati degli stati eccitati capaci di iniziare processi a catena come le reazioni redox e le trasformazioni molecolari (Figura 4.2).

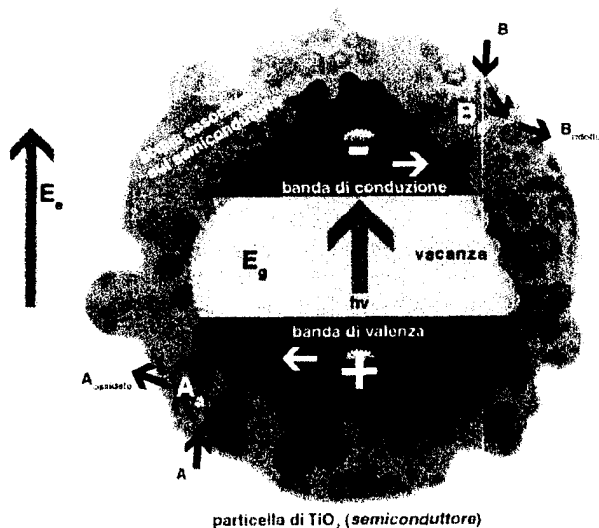
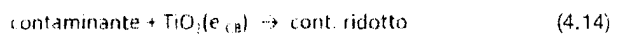
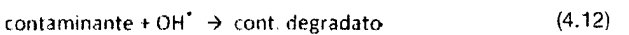
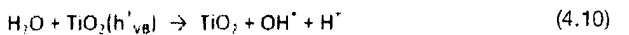
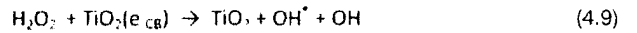
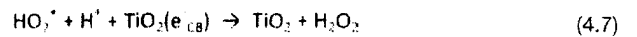


Figura 4.2. - Fotoeccitazione di una particella di semiconduttore

Il processo di degradazione foto catalitica è regolato dalle seguenti equazioni:



Il fotocatalizzatore è un semiconduttore caratterizzato da una banda con valenza completa (VB) ed una banda conduttiva vuota (CB). Quando un fotone (fotone), con energia  $h\nu$  incontra o passa il gap di energia di banda  $E_g$  (energy gap) del semiconduttore (minima energia richiesta per rendere il materiale conduttore), un elettrone  $e_{CB}$  è espulso dalla banda di valenza VB, all'interno della banda conduttiva CB, lasciando un vuoto,  $h^+_{VB}$  (vacanza) alle spalle (4.1). Si ha pertanto la generazione di un portatore di carica.

Gli elettroni allo stato eccitato della banda di conduzione e le vacanze della banda di valenza possono ricombinarsi e dissipare l'energia iniziale sotto forma di calore (4.2), rimanere intrappolati in stati di superficie metastabili o reagire con gli elettroni accettori (4.3), (4.7), (4.9) e (4.14) ed elettroni donatori (4.10), (4.11) e (4.13) assorbiti sulle superfici del semiconduttore. Il  $h^+_{VB}$  è un forte ossidante che può sia ossidare un composto direttamente (4.13) o reagire con elettroni donatori come l'acqua o ioni idrossidi per formare radicali idrossili (4.10) e (4.11) e reagire con i composti organici contaminanti (4.13). Un buon accettore di elettroni è la molecola di ossigeno che può formare un superossido radicale anionico  $O_2^{\cdot-}$  dopo aver catturato l'elettrone (4.3).

Inoltre, i processi di degradazione fotocatalitica possono essere accelerati da perossido di idrogeno. Durante la reazione il perossido può produrre radicali idrossili reagendo con  $O_2^{\cdot-}$  (4.8) o per fotolisi diretta (4.15). In aggiunta, può agire come banda conduttiva per accettori di elettroni come l'ossigeno e formare radicali idrossili. Quest'ultimi reagiscono con i contaminanti organici portandoli alla completa mineralizzazione (4.12).

In sintesi le vacanze e i radicali ossidrilici così formati, entrambi fortemente ossidanti, possono essere usati per ossidare la maggior parte dei contaminanti organici. Per ragioni termodinamiche il livello del potenziale della specie accettrice deve essere minore della banda di conduzione del semiconduttore altrimenti il livello del potenziale del donatore deve essere superiore al livello della banda di valenza del semiconduttore per poter cedere un elettrone o creare una vacanza. Dopo il processo di fotocatalisi, si può verificare un incremento dei valori di  $BOD_5$ . Questo non è un segnale negativo, bensì è dovuto al fatto che la fotocatalisi promuove una efficiente rimozione dei contaminanti organici (che si può verificare con l'ulteriore abbattimento dei valori di COD) trasformandoli in specie biodegradabili.

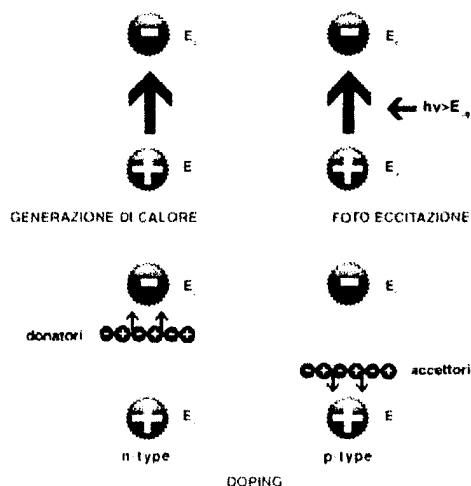


Figura 4.3. - Meccanismi di generazione dei portatori di carica

Nel  $TiO_2$  gli elettroni e le vacanze non si ricombinano immediatamente ma originano reazioni di fotocatalisi portandosi sulla superficie delle particelle e reagendo.

Il processo ha inizio nel momento in cui la radiazione luminosa, di determinata lunghezza d'onda, interessa il semiconduttore e crea la coppia vacanza-elettrone.

Quest'ultimi causano rispettivamente l'ossidazione e la riduzione di specie chimiche adsorbite sulla superficie del supporto e di opportuno potenziale redox.

I prodotti della scissione delle sostanze inquinanti organiche e inorganiche non costituiscono più un danno per l'ambiente, trattandosi, in ultima analisi, di sali solubili come carbonati, solfati e nitrati che si depositano sulle superfici ove hanno avuto luogo le reazioni sopra descritte, oltreché a biossido di carbonio e acqua. Durante il trattamento non si formano fanghi.

Il biossido di titanio mantiene inalterate le sue caratteristiche: il processo di fotocatalisi avviene senza che il supporto sia degradato, ed è garantita una efficacia continua e costante nel tempo. La molecola di  $TiO_2$  infatti partecipa come catalizzatore, e non direttamente ai processi di trasformazione chimica.

Si noti che se il  $TiO_2$  nella forma cristallina dell'anatasio viene esposto alla luce UV si ottengono angoli di contatto molto bassi ( $< 1^\circ$ ). Questi materiali hanno la rara proprietà di attirare piuttosto che respingere l'acqua. Proprio questa caratteristica viene definita super-idrofilicità. L'acqua rimane piatta sulla superficie invece di formare delle goccioline.

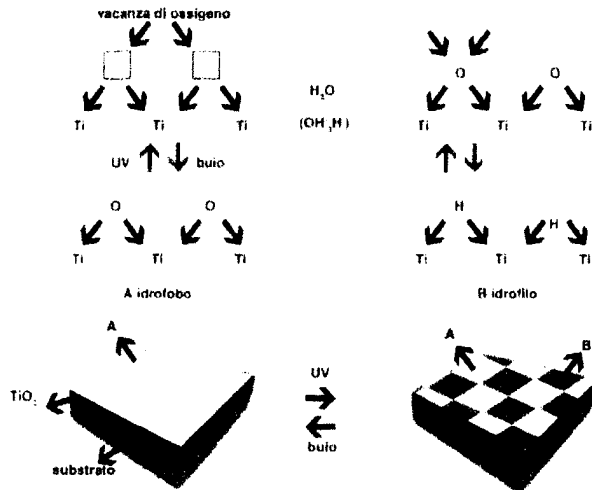
Se si interrompe l'illuminazione il comportamento super-idrofilo rimane per circa due giorni.

La super-idrofilicità si basa sulla produzione di elettroni e vacanze, dopo l'irradiazione con luce ultravioletta, ma le reazioni che avvengono sono differenti rispetto a quelle della fotocatalisi. Gli elettroni, infatti, riducono il catione  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$ , mentre le vacanze ossidano gli anioni  $O_2^{\cdot-}$ . In questo processo viene espulso un atomo di ossigeno e si crea la cosiddetta "vacanza di ossigeno".



Le vacanze di ossigeno sono rimpiazzate da molecole d'acqua dissociate, gruppi OH, che rendono la superficie idrofila. Quanto maggiore è l'esposizione della superficie alla radiazione UV, tanto più piccolo diventa l'angolo di contatto tra l'acqua e la superficie stessa. Dopo circa trenta minuti sotto una sorgente luminosa UV di moderata intensità, l'angolo di contatto tende a zero, ciò significa che l'acqua ha la tendenza a ricoprire perfettamente la superficie.

Si viene a formare sulla superficie del film di  $TiO_2$  una scacchiera ordinata (i quadrati hanno dimensioni di circa  $40 \times 80$  nm per lato) di zone molto piccole idrofile, che si distinguono dalle restanti parti idrofobe (Figura 4.4.). Questa proprietà consente un ottimo accoppiamento dal punto di vista della stabilità in soluzione, del biossido di titanio con il RECAM<sup>®</sup>, che viceversa ha proprietà fortemente idrofobe che non variano in presenza di una sorgente luminosa UV.



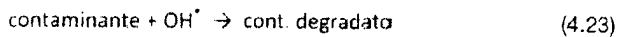
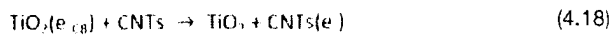
**Figura 4.4.** – Rappresentazione del meccanismo di idrofobicità foto-indotta. Le vacanze di ossigeno vengono rimpiazzate da molecole di acqua, con il risultato di una superficie completamente idrofila.

Novità peculiare del processo di trattamento fotocatalitico all'interno del processo EWAT® è l'impiego di biossido di titanio nella forma anatasio combinato con il materiale RECAM®. I nanotubi presenti nel materiale RECAM® hanno una struttura molto interessante ed eccellenti proprietà elettroniche e sono di fatto dei semiconduttori. Il materiale RECAM® ha una concentrazione di nanotubi del tipo multi wall con estremità aperte di circa il 15% e costituisce di fatto materiale ideale da accoppiare con il biossido di titanio, incrementandone la capacità di assorbimento e l'attività fotocatalitica.

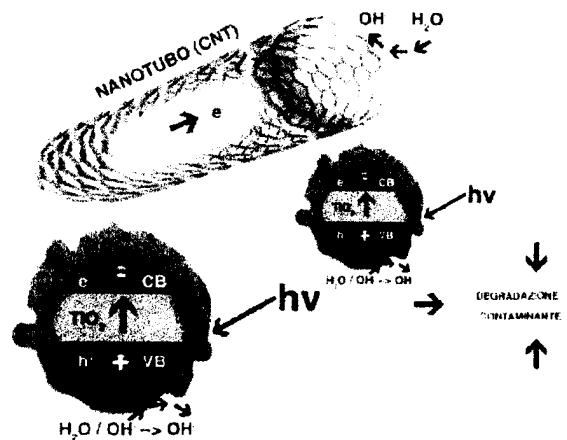
La superficie specifica non è particolarmente significativa, pertanto l'assorbimento non è sicuramente il principale effetto di interesse. I nanotubi sono di fatto delle molecole nano cilindriche che a temperatura ambiente possono condurre elettricità con una resistenza pressoché nulla. Questo fenomeno è noto come effetto balistico, per mezzo del quale gli elettroni si muovono liberamente attraverso la struttura. Pertanto, gli elettroni che si liberano a seguito dell'attivazione del biossido di titanio vengono facilmente trasportati nei nanotubi che sono legati con la  $\text{TiO}_2$ .

Ne consegue che la possibilità di ricombinazione delle coppie  $e^-_{CB}/h^+_{VB}$  viene fortemente ridotta aumentando la resa del processo. In **Figura 4.5.** viene schematizzato il meccanismo del processo fotocatalitico che avviene con la combinazione di  $\text{TiO}_2$  e nanotubi (CNTs) presenti in RECAM®.

Le reazioni del processo fotocatalitico che regolano il processo sono le seguenti:



Quando un elettrone viene trasferito dal biossido di titanio al nanotubo avvengono le reazioni (4.18)-(4.23). E' evidente che una carenza di ossigeno limita fortemente l'efficienza delle reazioni fotocatalitiche.



**Figura 4.5.** – Rappresentazione del meccanismo di degradazione fotocatalitica impiegando biossido di titanio con nanotubi presenti in RECAM®.

La combinazione di nanotubi di carbonio con la  $\text{TiO}_2$  ne incrementano la soglia di assorbimento che passa da 3.18 (sola  $\text{TiO}_2$ ) a 3.54 eV in presenza di RECAM®. Una band gap più ampia comporta un maggiore potenziale di ossidoriduzione. Inoltre, il chemiadsorbimento dell'acqua sulle superfici delle particelle  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  incrementa la presenza di gruppi idrossili, aumentando l'efficienza del processo.

## 4.2. PARAMETRI CHE REGOLANO IL PROCESSO DI FOTOCATALISI

### 4.2.1. PH

Nel processo foto catalitico il pH è il parametro che maggiormente influenza la resa del processo.

In ambiente acido le superfici di  $\text{TiO}_2$  sono caricate positivamente e viene favorito l'assorbimento delle sostanze contaminanti caricate negativamente, viceversa in ambiente basico viene favorito l'assorbimento degli ioni positivi.

Inoltre, in ambiente acido viene ridotto il rischio della formazione di carbonati a seguito della formazione di anidride carbonica durante il processo. È un aspetto che assume una certa rilevanza in quanto i carbonati esercitano un'azione negativa nei confronti del biossido di titanio, pertanto va evitata la loro formazione.

Il biossido di titanio presenta una carica nulla a pH 6,5, pertanto condizioni leggermente acide o vicino alla neutralità sono assolutamente sconvenienti per il trattamento.

Nel processo EWAT® la scelta del valore di pH ottimale al quale condurre il processo dipende unicamente dalla tipologia di contaminante da trattare, e si opera sia in ambiente fortemente acido (pH = 3) sia in ambiente basico (pH = 8,5).

#### 4.2.2. LUNGHEZZA D'ONDA DELLA SORGENTE

Per il biossido di titanio la lunghezza d'onda di attivazione  $\lambda$  è pari a 364 nm, picco di lunghezza d'onda nell'UV-A.

Nel trattamento EWAT® il biossido di titanio viene sottoposto ad attivazione con lampade UV-A protette da tubazioni in quarzo e sottoposto ad apposito sistema di ventilazione.

Il processo, in presenza di RECAM® viene attivato anche nella regione del visibile a lunghezza d'onda di circa 410 nm.

#### 4.2.3. FORMA E PEZZATURA DELLA $TiO_2$ E DEL RECAM®

L'applicazione più semplice della  $TiO_2$  è in forma di polveri, che sono addizionate all'acqua per formare una sospensione.

La distanza che compie la vacanza in una regione libera da campi prima di ricombinarsi con un elettrone (~ 0,1 micron nella  $TiO_2$ ) deve essere comparabile o più grande della dimensione delle particelle perché la ricombinazione non diventi un fattore limitante e quindi ci sono severe misure restrittive sulle dimensioni delle particelle dei semiconduttori.

Sfortunatamente usando nelle sospensioni delle particelle molto fini, successivamente, sono richiesti dei tempi molto lunghi per rimuoverle dall'acqua purificata, in alternativa, si possono utilizzare sistemi di ultrafiltrazione.

L'utilizzo di film di  $TiO_2$  riduce il problema dell'efficienza del processo fotochimico, ma i film hanno un basso coefficiente di assorbimento per energie vicine a quelle necessarie per il band gap.

Nel caso di sospensioni contenenti particelle di  $TiO_2$ , il problema non sussiste, poiché è possibile assicurare che tutta la luce incidente sia assorbita semplicemente aumentando il numero di particelle presenti. Ciò non vale per i film in titanio. Se il film è troppo spesso la maggior parte delle vacanze sono generate troppo profondamente nel bulk del semiconduttore e non riescono a reagire sulla superficie; al contrario, se il film è troppo sottile solo una piccolissima parte della luce incidente viene assorbita. Il problema dell'assorbimento della luce può essere superato fino a un certo punto o incrementando la porosità del film di  $TiO_2$  assicurando, così, il massimo assorbimento, purché le vacanze non siano generate troppo lontano dalla superficie o applicando un potenziale positivo sul film semiconduttore.

Nel sistema EWAT® il titanio è presente in forma di granuli accoppiati con materiale RECAM® che aderisce alla loro superficie, formando di fatto una struttura unica.

In questo modo si ottiene la massima esposizione dell'anatasio nella soluzione, ottimizzando le rese di processo.

La determinazione del corretto quantitativo di  $TiO_2$  necessario per la massima efficienza di rimozione dei contaminanti deve tenere conto che se da un lato una maggiore densità delle particelle di biossido di titanio e di RECAM® comporta un quantitativo maggiore di contaminanti adsorbiti, per contro un eccesso comporta la presenza di un liquido maggiormente torbido e limita il passaggio degli UV-A con effetto di scattering del fascio luminoso. Nell'ambito del processo di trattamento EWAT® i quantitativi ottimali di biossido di titanio e di RECAM® che vengono utilizzati per il processo sono correlati alla tipologia di contaminanti da sottoporre a trattamento.

#### 4.2.4. TEMPERATURA DI CONDUZIONE DEL PROCESSO

La temperatura si incrementa come effetto delle reazioni di ossidoriduzione e soprattutto per effetto del riscaldamento indotto dall'irraggiamento delle lampade immerse nella soluzione. L'innalzamento dei valori di temperatura che si registrano durante il trattamento è dell'ordine di 10÷25 °C, e non influiscono sull'efficienza di trattamento.

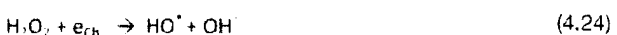
Si noti infatti che il biossido di titanio mantiene pressoché inalterate le sue proprietà fino a 900 °C ed il RECAM® fino a circa 500 °C.

#### 4.2.5. TEMPO DI IRRAGGIAMENTO

Il tempo di irraggiamento durante il processo varia da un minimo di trenta minuti ad un massimo di due ore, in funzione della tipologia di contaminanti da rimuovere e degli obiettivi di qualità delle acque allo scarico.

#### 4.2.6. AGGIUNTA DI $H_2O_2$

L' $H_2O_2$  contiene la ricombinazione delle coppie  $e_{cb}/h_{vb}$ , aumentando la degradazione dei contaminanti e velocizza la cinetica di reazione. Il perossido di idrogeno può reagire con radicali superossidi:



L' $H_2O_2$  quando è presente ad elevate concentrazioni può agire come segue:



Concentrazioni eccessive di perossido di idrogeno possono ostacolare il processo di principalmente per due motivi.

Il primo è legato alla competizione in termini di assorbimento della luce tra  $H_2O_2$  e  $TiO_2$ , il secondo è che parte dei radicali idrossili viene distrutta dalla presenza del perossido di idrogeno e convertiti in radicali idroperossili  $HO_2^*$  che sono eliminati da altri radicali idrossili producendo  $H_2O + O_2$ .

Durante il processo di fotocatalisi il perossido di idrogeno viene consumato quasi interamente non comportando pertanto alcun problema per gli eventuali successivi stadi di trattamento.

#### 4.2.7. AGGIUNTA DI OSSIGENO

L'aggiunta di ossigeno riveste una certa importanza in quanto la quota parte assorbita sulla superficie di  $TiO_2$  reagisce con gli  $e_{CB}^-$  formando il radicale superossido  $O_2^{\cdot-}$ :



L'ossigeno inoltre, in qualità di elettrone accettore, aiuta a contenere la ricombinazione delle coppie  $e_{CB}^-/h_{VB}^+$ .

### 5. CONSIDERAZIONI FINALI

EWAT® rappresenta un processo fortemente innovativo nello scenario dei sistemi di trattamento delle acque.

I tre stadi principali di trattamento (elettrocoagulazione, fotocatalisi, e filtrazione) possono essere alternati e ripetuti a seconda delle esigenze di trattamento, in termini di tipologia di contaminanti da rimuovere ed obiettivi di qualità delle acque da raggiungere con il processo.

La gamma di contaminanti che è possibile rimuovere con successo è ampia e pertanto EWAT® trova una corretta applicazione in diversi scenari di trattamento reflui inquinati. La modularità del processo e la semplicità che caratterizza l'impiantistica necessaria lo rendono un sistema di trattamento che può coesistere facilmente con altri impianti di trattamento: l'aggiunta del processo EWAT® ad impianti di trattamento già esistenti fornisce le garanzie necessarie al raggiungimento degli standard di qualità richiesti in termini di qualità delle acque allo scarico.

Di particolare rilevanza è la capacità del processo EWAT® di rimuovere l'MTBE (Metil-Terziar-Butil-Etere) con il raggiungimento degli standard qualitativi più restrittivi previsti dalla normativa vigente ( $< 10 \mu g/l$ ), a costi contenuti.

*Maggiori informazioni e riferimenti dettagliati sulla tecnologia sono disponibili sul sito internet [www.sa-envitech.com](http://www.sa-envitech.com)*



SA ENVITECH S.R.L.  
INNOVATIVE ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES

INFO@SA-ENVITECH.COM  
WWW.SA-ENVITECH.COM