

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Valutazione del trattamento di percolato di
discarica tramite tecniche di elettro-
ossidazione avanzata**



Relatore

prof. Alessandro H.A. Monteverde Videla

Candidato

Andrea Murlo

Ottobre 2022

Indice

Premessa

1. INTRODUZIONE

1.1. Le acque di scarico

1.1.1. Analisi delle acque

1.2. Il gruppo CIDIU

1.3. Trattamenti Tradizionali

1.3.1. Trattamenti Biologici

1.3.2. Trattamenti Chimico - Fisici

2. L'ELETTROSSIDAZIONE

2.1. Il meccanismo

2.1.1. L'elettrossidazione diretta

2.1.2. L'elettrossidazione indiretta

2.2. Design e configurazione

2.3. La Voltammetria ciclica

3. SCALE UP DEL PROCESSO DI ELETTROSSIDAZIONE

3.1. Modello matematico

3.1.1. Scale-up dalla portata

3.1.2. Scale-up dal consumo

3.2. *Caso studio di J. Lou et al, 2018 [19]*

3.3. *Caso studio A. Massa et al, 2016 [18]*

3.4. *Caso studio R. G. Saratale et al, 2016 [20]*

3.5. *Caso studio I. D. Santos, 2010 [21]*

3.6. *Caso studio di O. T. Can, 2021 [23]*

3.7. *Caso Studio I. Linares-Hernandez et al, 2019 [17]*

4. REALIZZAZIONE IMPIANTO

4.1. Verifica del coefficiente del trasporto di materia

4.2. Accoppiamento con il sistema di elettrocoagulazione

4.3. Flocculatore sedimentatore e filtro

4.4. Dimensionamento pompa idraulica

4.5. Schema impianto

5. ANALISI DEI COSTI

5.1. Costi di realizzazione dell'impianto

5.2. Costi di mantenimento dell'impianto

5.3. Costi spaziali

6. CONCLUSIONE

ALLEGATO A

ALLEGATO B

Riferimenti

Ringraziamenti

Premessa

In questo lavoro di tesi è presentata una modellazione per il trattamento delle acque dell'impianto della CIDIU attraverso l'uso di tecniche elettrochimiche avanzate. Particolare attenzione è posta al processo elettrossidazione, la cui analisi e scale-up costituisce la parte centrale del lavoro.

Nel primo capitolo del lavoro presentato è presentata una breve introduzione dell'argomento, in particolare della definizione di acque di scarico e delle principali analisi e modalità con cui queste vengono condotte. Successivamente vengono considerate e caratterizzate le acque della CIDIU che sono oggetto del trattamento dell'impianto che verrà progettato. Infine, viene presentato un breve excursus delle tecnologie tradizionalmente utilizzate nel campo del trattamento delle acque.

Nel secondo capitolo viene descritto il processo di elettrossidazione. In particolare, vi è una prima descrizione dei processi di elettrossidazione diretta ed indiretta, successivamente vengono presentate le configurazioni più comuni trovate in letteratura. Infine, vi è una descrizione della tecnica della ciclovoltammetria, tecnica utilizzata comunemente per analizzare i risultati dell'elettrossidazione.

Nel terzo capitolo viene enunciato il modello di calcolo utilizzato per lo scale-up. Successivamente viene descritta l'applicazione di tale modello a diversi casi studio trovati in letteratura considerati i più rappresentativi e affini al trattamento da eseguire.

Nel quarto capitolo vi è la traslitterazione dei calcoli effettuati per lo scale-up su apparecchi disponibili a livello commerciale. Successivamente vi è la verifica del mantenimento delle condizioni operative ideali tratte dalla letteratura, in particolare del coefficiente di trasporto di materia. Si passa quindi alla modellazione di altre apparecchiature necessarie per il funzionamento dell'impianto, ovvero l'elettrocoagulatore, il flocculatore, il sedimentatore e la colonna di filtrazione.

Nel quinto capitolo viene quindi presentata un'analisi dei costi della realizzazione dell'impianto. Questo tipo di valutazione viene effettuata in più termini, in primis come costo d'investimento per l'acquisto dell'apparecchiature ed in secondo luogo come e costo per il funzionamento dell'impianto stesso espresso in termini

prima energetici e di conseguenza economici. È infine presentata una valutazione dei costi spaziali indicativamente necessari per la realizzazione dell'impianto stesso, basata sulle modellazioni delle apparecchiature effettuata nel quarto capitolo.

Nel sesto ed ultimo capitolo vengono infine espresse le considerazioni finali sull'impianto realizzato, andando ad effettuare un'analisi dei punti a favore e contro la realizzazione dello stesso, con proposte per superare le problematiche evidenziate.

1 INTRODUZIONE

1.1 *Le acque di scarico*

Le acque di scarico sono un sottoprodotto di qualsiasi attività umana, civile o industriale. Tra queste rientra il percolato di discarica, il cui trattamento è un argomento discusso e ricercato da molti decenni. Questo viene prodotto dalle acque piovane che attraversano il materiale accumulato nelle discariche e che si vanno ad unire ai liquidi prodotti dalla maturazione del materiale di scarto stesso. La composizione di questo percolato è molto variabile, dipende dal materiale di scarto e dalla sua maturazione. Il percolato deve essere trattato per poter rientrare nei limiti decretati dal D. Lgs 152/06, che stabilisce le concentrazioni limite dei vari inquinanti per lo scarico dell'acqua in rete fognaria ed in acque superficiali. Nell'ALLEGATO A sono presenti le tabelle dei limiti di emissione in acque superficiali ed in fognatura prese dalla Gazzetta Ufficiale [1].

1.1.1 Analisi delle acque

La caratterizzazione della composizione delle acque di scarico viene effettuata misurando una serie di parametri [2], tra cui:

- Conducibilità che viene misurata in $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- COD, Chemical Oxygen Demand, si misura in $\text{mg O}_2/\text{L}$ rappresenta la quantità di ossigeno richiesta per ossidare le sostanze inquinanti presenti nel campione [4];
- BOD₅, Biological Oxygen Demand, si misura in $\text{mg O}_2/\text{l}$, è la quantità di ossigeno richiesta per biodegradare gli organismi presenti [4];
- Solidi Sospesi Totali, misurato in mg/l ;
- pH, parametro importante soprattutto nel caso in cui sia presente un trattamento biologico.

Questi parametri vengono misurati attraverso delle prove standardizzate. La conducibilità elettrica specifica è data da:

$$K = \frac{C L}{A} \quad (1.1.1)$$

Dove C è la conducibilità elettrica, A è la superficie, L è la lunghezza. La misura va effettuata nel minor tempo possibile dal prelievo del campione. Questa grandezza va ad indicare la capacità del materiale di condurre l'elettricità. Il pH è uno dei parametri più facili da misurare, attraverso l'utilizzo di comuni attrezzature da laboratorio come il pHmetro. L'analisi del BOD₅ viene effettuata andando a misurare l'ossigeno disciolto prima e dopo un'incubazione di cinque giorni del campione, lasciato maturare al buio e a 20°C. I microrganismi in questo tempo vanno a metabolizzare la componente organica presente nel campione andando a depurare l'acqua, un valore basso di BOD₅ indica quindi una bassa contaminazione organica del campione, che potrebbe in ogni caso essere contaminato da elementi inorganici.

L'analisi del COD è tendenzialmente preferita rispetto a quella del BOD₅ in quanto necessita di tempi ridotti, ma da indicazioni meno complete. La prova viene effettuata attraverso l'uso di bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) che va ad ossidare la componente ossidabile presente. Andando a misurare il quantitativo di bicromato di potassio consumato è possibile ricavare la concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche presenti [2].

Per solidi sospesi si intende la parte di solidi presente in soluzione che non sono disciolti nel liquido, la loro determinazione viene effettuata attraverso la filtrazione con una membrana la cui dimensione media dei pori è di $45 \mu m$.

Oltre a queste prove vengono misurati altri 51 parametri, i cui limiti per lo scarico in acque superficiale o fogna sono raccolti nell'ALLEGATO A.

1.2 Il gruppo CIDIU

La CIDIU S.P.A. è una società municipalizzata che si occupa del trattamento di rifiuti di varia natura provenienti da differenti comuni [3]. La sede legale è sita a Collegno, mentre nel comune di Druento è presente una sede operativa, di cui fanno parte una discarica per il trattamento di rifiuti non pericolosi e un impianto di compostaggio.



Figura 1, sede operativa di Druento [3]

Dalla discarica viene prodotto un percolato, che viene scaricato direttamente nella rete fognaria. Questo percolato viene analizzato trimestralmente attraverso delle prove standardizzate. La caratterizzazione media dei principali parametri per percolato di discarica nell'anno 2020, è riassunta nella Tabella 1. Anche dall'impianto di compostaggio, si ha la produzione di acque di scarico, la cui composizione media dei principali parametri è riassunta nella **Tabella 2**.

Parametri	Valore	
colore	125	diluizione
odore	75	diluizione
pH	7,79	unita pH
Materiali grossolani	Assenti	Assenti
Conducibilità	19825	μS/cm a 20°C
Indice di permanganato	2460	mg O2/l
Solidi sospesi totali	165,5	mg/l
Richiesta chimica di ossigeno COD	4275	mg O2/l
BOD a 20°C	1475	mg O2/l

Tabella 1, Media composizione acque di scarico dell'impianto del 2020 [4]

Parametri	Valore	
colore	225	diluizione
odore	351	diluizione
pH	6,0775	unita pH
Materiali grossolani	Assenti	Assenti
Conducibilità	11598	μS/cm a 20°C
Indice di permanganato	4275	mg O2/l
Solidi sospesi totali	309	mg/l
Richiesta chimica di ossigeno COD	6870	mg O2/l
BOD a 20°C	2389,5	mg O2/l

Tabella 2, Media composizione acque percolato di discarica del 2020 [4]

È possibile notare come per entrambe le tipologie di acque vengano superati i limiti imposti dalla normativa. Questo è possibile sia l'impianto che la discarica sono soggetti a deleghe per lo scarico in rete fognaria. Queste deleghe coinvolgono solo una serie di parametri, elencati nella Tabella 3.

PARAMETRI	UNITA' DI MISURA	SCARICO IN RETE FOGNARIA	DEROGA IMPIANTO	DEROGA DISCARICA
pH	-	5,5-9,5	4-9,5	5,5-9,5
Solidi speciali totali	mg/L	≤200	3000	100
BOD5 (come O2)	mg/L	≤250	40000	9600
COD (come O2)	mg/L	≤500	50000	12000
Alluminio	mg/L	2	30	4
Boro	mg/L	4	4	40
Ferro	mg/L	4	300	300
Manganese	mg/L	4	20	4
Rame	mg/L	0,4	0,4	1
Zinco	mg/L	1	10	3
Cloruri	mg/L	≤1200	4500	4500
Fluoruri	mg/L	≤12	75	20
Fosforo totale	mg/L	≤10	500	30
Azoto ammoniacale	mg/L	≤30	5500	3500
Azoto nitroso	mg/L	≤0,6	2	2
Grassi e olii animali/vegetali	mg/L	≤40	200	40
Fenoli	mg/L	≤1	35	5
Aldeidi	mg/L	≤2	20	5
Tensioattivi totali	mg/L	≤4	20	20

Tabella 3, Deroche dell'impianto e della discarica 2020 [4]

Le correnti provenienti dall'impianto e dalla discarica vengono unite prima di essere scaricate nella rete fognaria, e ad esse viene aggiunta una certa aliquota di acqua, in modo tale da raggiungere una portata media:

$$Q = 4300 \frac{m^3}{a} \quad (1.2.1)$$

La composizione media delle acque della CIDIU risulta di particolare interesse in vista dei trattamenti ipotizzati in questo lavoro di tesi per il trattamento delle stesse. In particolare, alcune considerazioni possono essere effettuate:

- la conducibilità dell'acqua risulta molto elevata, sia per quanto riguarda le acque dell'impianto che per quanto riguarda il percolato di discarica. Ciò costituisce un aspetto positivo in quanto i processi elettrochimici che verranno descritti e modellati nei capitoli successivi sono favoriti in caso di maggiore conducibilità;
- il pH di entrambe le correnti risulta essere molto vicino alla neutralità;
- sono assenti materiali grossolani che andrebbero a compromettere le apparecchiature utilizzate per il trattamento.

1.3 Trattamenti tradizionali

Tradizionalmente le acque di scarico vengono trattati con una serie di processi di natura chimica, fisica e biologica [5]. Questi processi di natura diversa vengono combinati per ottenere gli standard necessarie per lo scarico acque. Nei seguenti paragrafi verranno analizzati i trattamenti tradizionalmente utilizzati per i trattamenti di acque reflue.

1.3.1 Trattamenti biologici

I trattamenti biologici sono caratterizzati dal controllo della crescita di microrganismi, che vanno a consumare attraverso il loro metabolismo sostanze di diversa tipo [5]. Questo tipo di trattamenti costituiscono solitamente la parte principale dell'impianto in quanto vanno a rimuovere la gran parte della parte inquinante. Particolare attenzione deve essere fatta nella gestione di questi tipo di processi, in quanto è necessario ragionare in termini di ecosistema da controllare per mantenere una continuità nel rendimento del trattamento.

Il principale parametri da controllare è il fattore di carico del fango F_f , anche detto *Food to Microorganisms Ratio F/M* [5], che misura BOD_5 il quantitativo rimosso dai microrganismi, ovvero quanto ne viene degradato. Viene calcolato facendo il rapporto tra i chilogrammi di BOD_5 ed i chilogrammi di solidi sospesi volatili per giorno.

La principale problematica di questa tipologia di reattori consiste nel fatto che hanno tempi di start up molto lunghi, si ha infatti la necessità di attraversa una fase di crescita della colonia microbica fino ad arrivare alle condizioni stazionarie.

I reattori biologici possono avere diverse configurazioni, in particolare occorre distinguere fra gli impianti a vasca adesa e gli impianti a vasca sospesa.

Negli impianti a vasca adesa la colonia batterica viene fatta crescere su un supporto. Un esempio di bioreattore a vasca adesa è rappresentato dai dischi biologici rotanti di cui uno schema è rappresentato in Figura 1.2.

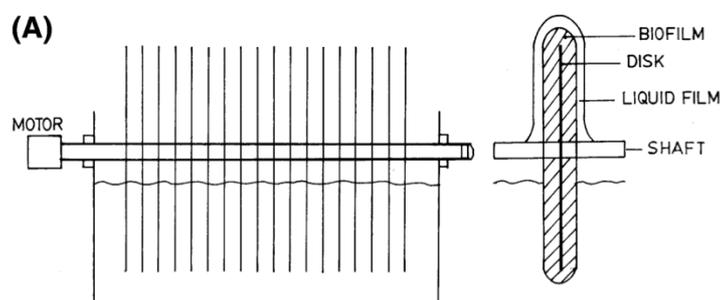


Figura 1.2 Tratta da [6]

Questo tipo di reattori svolgono l'azione di ossidatori biologici in cui la i microrganismi crescono adesi su dischi che vengono fatti ruotare [6]. Ruotando i dischi passeranno dei momenti nel liquido da trattare e dei momenti in cui sarà a contatto con l'aria. Questo garantisce l'areazione ai microrganismi, infatti molte specie di microrganismi utilizzati per i processi di ossidazione biologica sono aerobici, necessitano quindi di ossigeno per compiere il loro metabolismo. Gli aspetti positivi di questo tipo di reattori sono la facilità con cui viene garantita l'areazione, gli aspetti negativi sono dovuti principalmente alla difficile gestione del sistema. Un'altra configurazione possibile per i reattori a vasca adesa è data dai letti percolatori, in cui le colonie di microrganismi vengono fatte crescere su uno strato di materiale poroso attraverso il quale viene fatto percolare il liquido da trattare. Il liquido viene distribuito attraverso dei bracci in movimento, è possibile avere un design rettangolare o circolare come quello rappresentato in figura Figura 1.3.

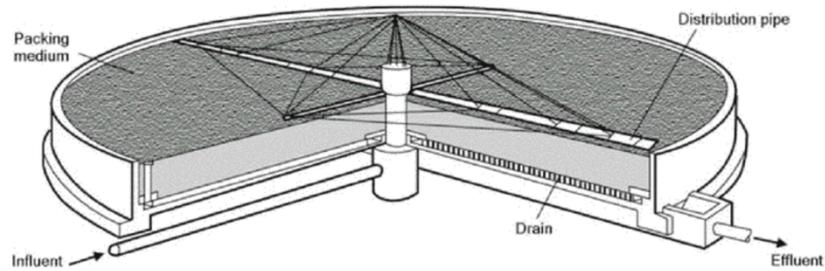


Figure 14.5. Schematics of a trickling filter with a rotating distribution system.
Source: Adapted from Metcalf and Eddy (1991)

Figura 1.3 Tratta da [7]

I reattori a vasca sospesa sono invece elementi in cui i microrganismi rimangono sospesi nel liquido da trattare. In questo modo vanno a consumare la parte organica per produrre nuovi microrganismi, anidride carbonica acqua e minerali. Essendo molte specie di natura aerobica è necessario provvedere ad un sistema di aerazione forzata [5].

Esistono specie di microrganismi che sono in gradi di andare ad ossidare l'azoto ammoniacale presente nei liquami da trattare, in particolare è possibile fare riferimento a famiglie di batteri, i Nistrosomonas ed i Nitrobacter. Attraverso le reazioni:



Si ha la completa ossidazione, in due passaggi, dell'ossidazione da azoto ammoniacale ad azoto nitroso, ad opera dei Nitrosomonas (1.3.1), e successivamente ad azoto nitrico ad opera dei Nitrobacter (1.3.2). Le due reazioni possono essere riassunte in unica relazione descritta in (1.3.3):



Queste due specie dovranno essere a loro volta rimosse in quanto tossiche. Occorre controllare con attenzione la presenza di ammoniaca che è un inibitore delle specie microrganismi sopra citate. È necessario anche controllare il rapporto tra carbonio ed azoto C/N, che deve essere mantenuto elevato eventualmente andando ad inserire fonti di carbonio organico supplementari.

Il più antico metodo di trattamento delle acque reflue è invece basato sull'utilizzo di microrganismi anaerobici [5]. Questo tipo di reattori, chiamati digestori anaerobici, vengono effettuati in assenza di aerazione e quindi di ossigeno, per la rimozione nel così di substrati particolarmente concentrati (elevati valori di BOD₅). Questo tipo microrganismi vanno a produrre con il loro metabolismo anidride e metano CH₄, che può essere recuperato arrivando così a produrre quello che viene definito biogas. In Figura 1.4 è schematizzata una delle molteplici configurazioni possibili per un digestore anaerobico.

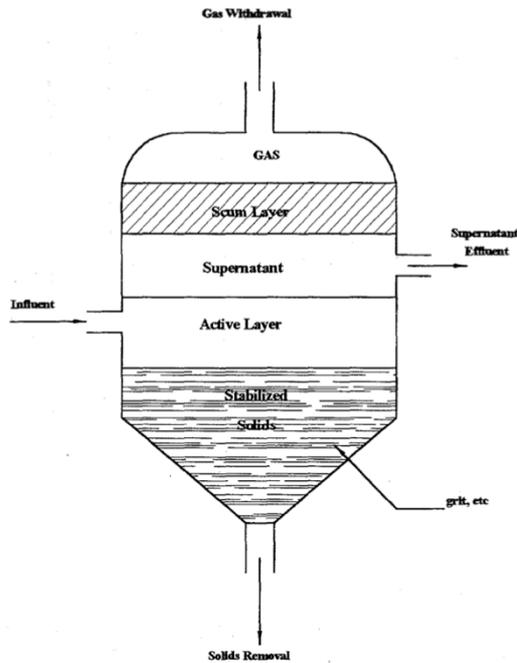
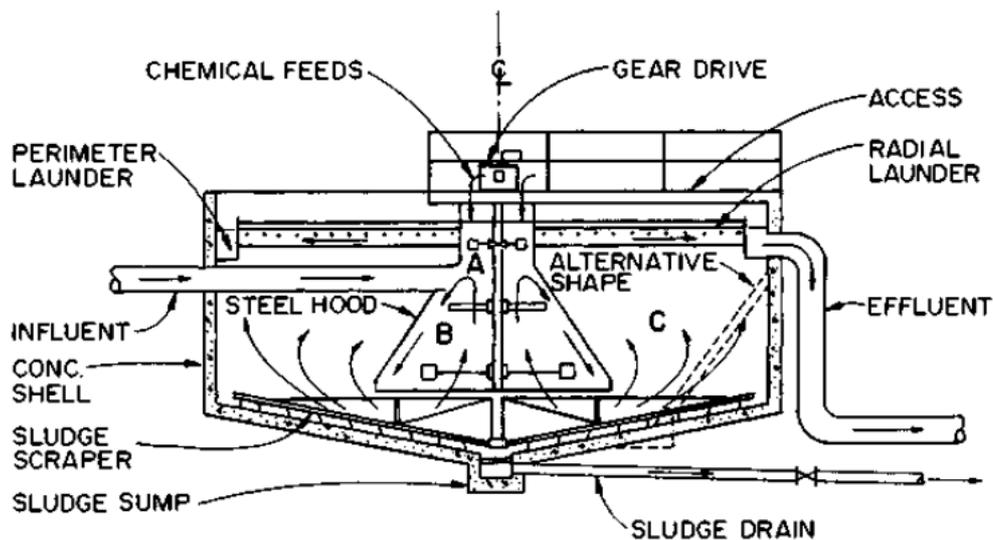


Figura 1.4 Tratta da [8]

1.3.2 Trattamenti Chimico-Fisici

Questa tipologia di operazioni ha perlopiù l'obiettivo di andare a migliorare l'efficienza del trattamento, in quanto utilizzati in concomitanza con processi biologici. Un primo tipo di trattamento fisico-chimico è costituito dal processo di coagulazione/flocculazione. La coagulazione è un processo chimico, che viene effettuata attraverso l'uso di reagenti, che vanno ad annullare la carica superficiale dei colloidi sospesi nella soluzione. Così facendo è possibile l'aggregazione di queste particelle sospese. Come reagenti vengono solitamente utilizzati ioni di alluminio o ferro (Al^{3+} o Fe^{3+}) ma anche solfati, come il solfato di alluminio, chiamato anche alum [5]. La flocculazione è il processo di accrescimento dei fiocchi che si vengono a formare dopo la coagulazione [9]. È un processo fisico, l'ingrandimento degli aggregati porta ad un maggior peso e quindi una separazione più semplice e veloce. È possibile utilizzare degli additivi che favoriscono il processo di flocculazione, o in alternativa utilizzare di coagulanti ad alto peso molecolare che vada ad annullare la carica e favorire la flocculazione, come ad esempio i polielettroliti, costituiti da grandi catene polimeriche con cariche parziali. In figura 1.5 è schematizzato un sistema per la coagulazione/flocculazione che opera anche da sedimentatore.



ZONE A - RAPID MIX
 ZONE B - FLOCCULATION AND SOLIDS CONTACT
 ZONE C - UPFLOW AND SLUDGE BLANKET ZONE
 ALTERNATE SHAPE FOR SLUDGE BLANKET DESIGN

Figura 1.5 Tratta da [9]

Il fluido da trattare viene inserito nel centro del reattore, dove è presente un sistema di agitazione meccanica. Nella zona centrale è presente anche l'alimentazione per le sostanze chimiche utilizzate nel processo, coagulanti ed eventualmente promotori della flocculazione. La coagulazione avviene in tempi molto veloci, per cui in una zona vicina al centro dell'apparecchio, dove l'agitazione meccanica garantisce la miscelazione tra coagulante ed il feed di acque da trattare. Successivamente il liquido scende in una sezione a tronco di cono, dove la velocità va via via diminuendo e avverrà la flocculazione, ottenendo così un sistema bifasico con liquido e fiocchi sospesi. Questo sistema bifasico arriva successivamente nella sezione anulare esterna dell'apparecchio dove si ha il fenomeno di sedimentazione. Si viene così a formare la 'sludge blanket' ovvero uno strato sul fondo in cui si accumulano i fiocchi, mentre nella parte alta si avrà l'acqua chiarificata [9].

Il sistema sopra rappresentato è solo una delle configurazioni possibili. Ad esempio, è possibile andare ad utilizzare un sistema di coagulazione associato alla filtrazione con membrane [9]. In questo caso occorre andare a scegliere accuratamente il materiale della membrana in funzione del tipo di agente coagulante da trattare.

Il flocculatore stesso può avere diverse configurazioni, come ad esempio il flocculatore agitato meccanicamente, il flocculatore oscillante o quello 'idraulico, dove l'alternarsi di sezioni creano un percorso per il liquido che favorisce il fenomeno e non sono presenti parti in movimento per garantire la miscelazione.

La sedimentazione rappresenta un elemento chiave per molti impianti di trattamento delle acque. In questa operazione si va ad effettuare la separazione dei solidi sospesi, sfruttando la forza di gravità. Questo tipo apparecchi sono tendenzialmente sovradimensionati [9], in modo da poter trattare la massima portata dell'impianto. Sono possibili diversi design per questo tipo di apparecchiatura, le prime considerazioni da effettuare riguardano le scelte per la rimozione dei fanghi, che molto spesso vanno a limitare la massima dimensione possibile della singola unità [9]. Tra i design più comuni rientrano il sedimentatore a pianta rettangolare e quello a

pianta circolare. I primi sono dei lunghi canali in cui può essere inserito un sistema automatico per la rimozione dei fanghi, un esempio è raffigurato nella Figura 1.6.

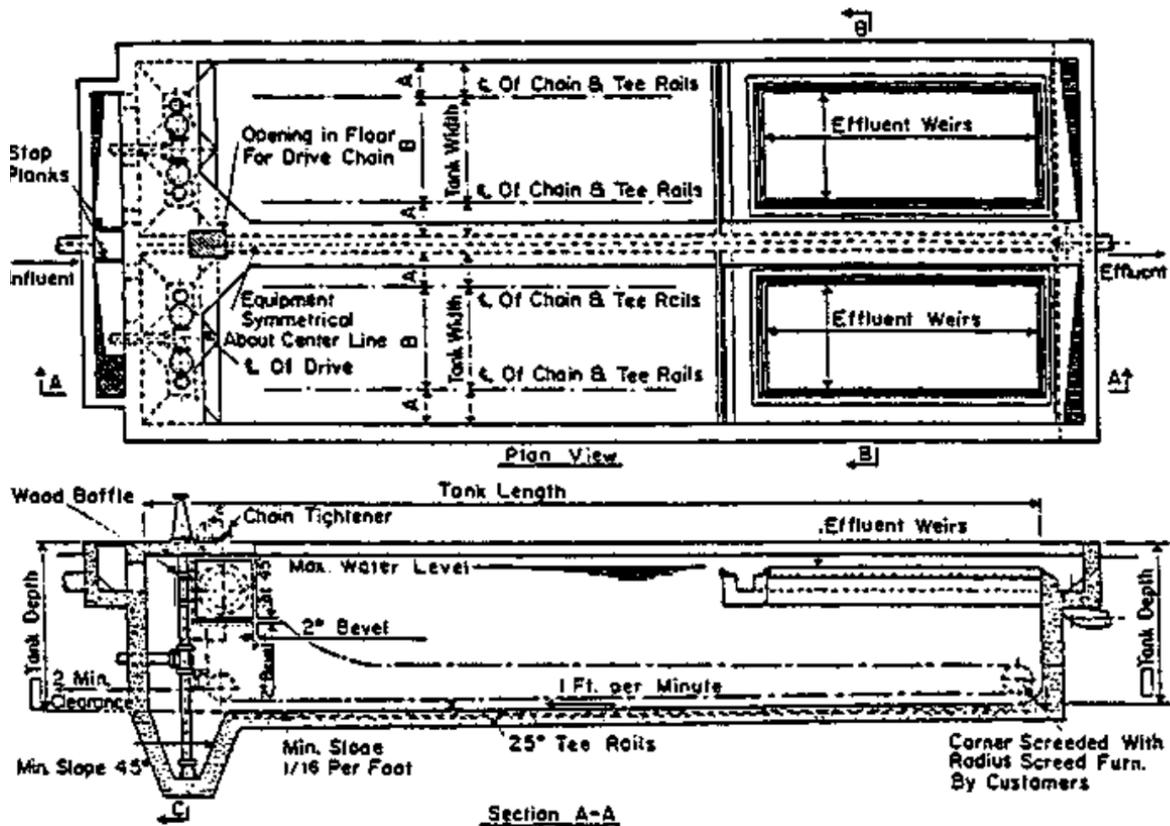


Figura 1.6 Tratta da [9]

Il sedimentatore a pianta circolare necessitano di una minore manutenzione per la pulizia della vasca [9]. Questo di tipo di apparecchi hanno un'alimentazione centrale, che vien poi liberata in vasche in cui la superficie è molto elevata, si ha quindi una grande riduzione della velocità, che favorisce i fenomeni di sedimentazione. Questi apparecchi hanno dimensioni anche molto elevate, con diametri che vanno dai trenta fino a raggiungere i novanta metri, con una profondità media che si aggira intorno ai tre metri. Questo tipo di macchinari sono soggetti all'influenza di fenomeni esterni, come l'azione del vento, che possono andare a promuovere fenomeni di instabilità idraulica [9]. Solitamente presentano un sistema di palette rotanti che permette di andare a compattare i fanghi, favorendo l'uscita dell'acqua intrappolata nel materiale sedimentato. La parte bassa della vasca non è piana ma presenta una, o nel caso di grandi dimensioni due inclinazioni, in modo tale da permettere il convogliamento dei fanghi verso un punto di raccolta centrale. In figura 1.7 è rappresentato un classico esempio di sedimentatore a pianta circolare.

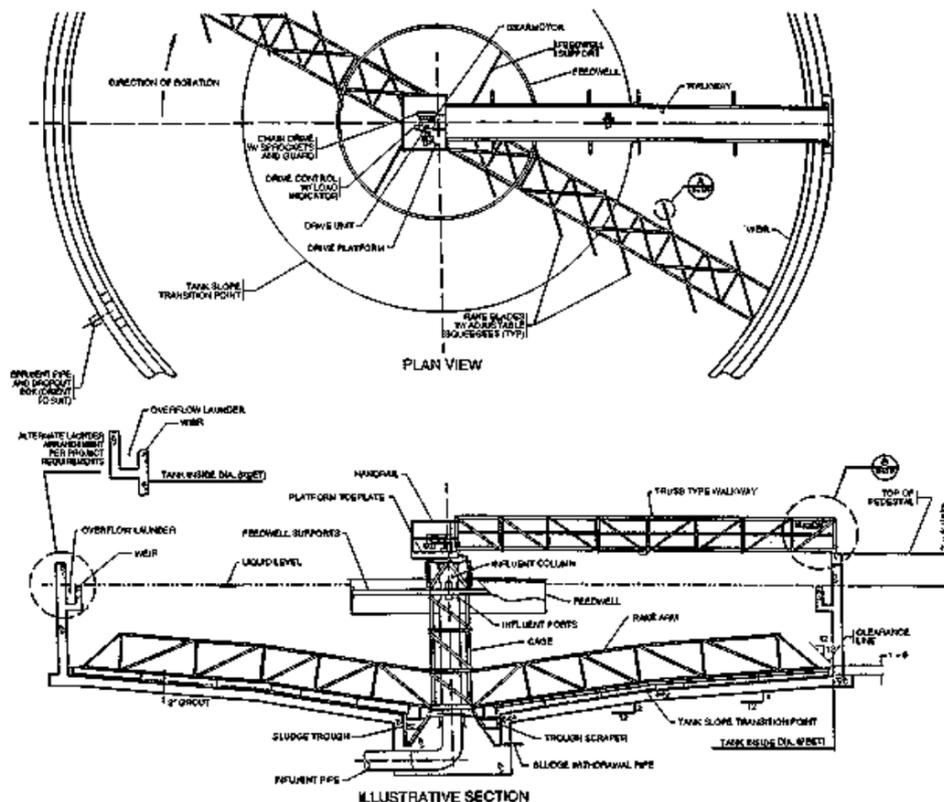


Figura 1.7 Tratta da [9]

I processi di adsorbimento, molto spesso associati ai trattamenti biologici, utilizzano un materiale adsorbente per andare a separare COD e azoto ammoniacale [5]. Tra i principali materiali adsorbenti rientrano i carboni attivi e le zeoliti.

Un altro tipo di processi utilizzati sono quelli di ossidazione chimica della parte organica, dove vengono solitamente utilizzate sostanze come cloro ed ozono [5]. La clorazione viene effettuata per andare a compiere la disinfezione delle acque. In questo processo si ha la rimozione dei patogeni [9], che risulta essere proporzionale al quantitativo di cloro utilizzato. Il cloro utilizzato solitamente commercializzato in serbatoi pressurizzati in cui è presente sia una frazione gassosa che una frazione liquida, di ipoclorito di sodio e ipoclorito di calcio. Quando immesse in acqua vanno a formare acido ipocloroso e ioni ipoclorito ($HClO$ e OCl^-), che sono entrambi disinfettanti. La proporzione tra le due specie dipende dal pH e dalla temperatura del sistema, ciò risulta di particolare importanza in quanto l'acido ipocloroso risulta essere più efficace.

Per effettuare la disinfezione è possibile utilizzare anche l'ozonizzazione, ovvero si va a produrre l'ozono attraverso l'utilizzo di scariche elettriche in presenza di ossigeno [9]. La disinfezione avviene perché l'ozono si scinde in ossigeno e un radicale molto reattivo che va ad attaccare gli agenti patogeni. Il processo risulta molto costoso, in particolare per i costi di produzione dell'ozono stesso.

Esistono poi gli 'Advanced Oxidation Process', in cui viene aumentata l'efficienza di ossidazione andando ad aumentare il quantitativo di radicali prodotti [5]. In particolare, questi possono essere associati o meno a processi fotochimici. I principali processi che andiamo ricordare sono:

- Processo Fenton;
- Processo Photo-Fenton;
- Ozonizzazione associato all'uso di luce Ultravioletta;

dove il processo Fenton consiste, nella decomposizione di perossido di idrogeno H_2O_2 attraverso l'uso di ione ferroso Fe^{2+} [5], andando a formare quello che viene chiamato un reagente di Fenton.

Infine, è possibile andare utilizzare tecniche elettrochimiche. Di particolare interesse per questo studio risultano essere il processo di elettrocoagulazione ed elettrossidazione. L'elettrossidazione verrà analizzata con precisione nel capitolo successivo.

2. L'ELETTROSSIDAZIONE

L'elettrossidazione è un processo che prende luogo in reattori chiamati celle elettrolitiche, [10], che utilizza l'applicazione di corrente elettrica e di un determinato voltaggio al flusso da trattare. In questi reattori l'applicazione di una corrente elettrica fa sì che l'elettrodo negativo, il catodo vada a donare elettroni alle specie trattate riducendole, mentre l'elettrodo positivo, l'anodo funge da accettore di elettroni dalle specie che vengono quindi ossidate. Entrambe queste reazioni che prendono luogo in contemporanea all'interno del reattore portano alla degradazione di specie inquinanti.

2.1 Il meccanismo

Il meccanismo di elettrossidazione è dovuto alla produzione di radicali ossidrilici $\cdot OH$, che può avvenire tramite due fenomeni, l'elettrossidazione diretta e l'elettrossidazione indiretta [11]. Una rappresentazione schematica di un elettrossidatore da laboratorio è rappresentata in Figura 2.

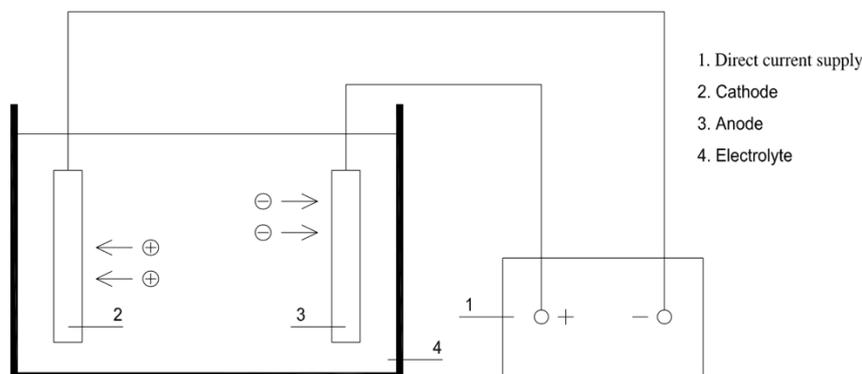
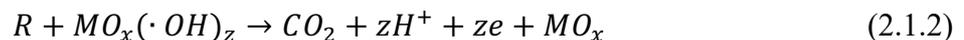


Figura 2.1 Tratta [12]

2.1.1 Elettrossidazione diretta

L'elettrossidazione diretta avviene attraverso due possibili percorsi, la conversione elettrochimica e la combustione elettrochimica. Durante il processo due specie di ossigeno attivo vengono realizzate, sugli ossidi dell'anodo MO_x , attraverso le seguenti reazioni:



dove R indica il composto organico e z il numero di ioni ossidrilici che sono assorbiti sull'anodo [12].

La prima equazione va ad individuare il processo di conversione elettrochimica, ed avviene ad opera dell'ossigeno presente nell'anodo che svolge la funzione di ossigeno attivo. La seconda relazione va invece ad individuare la combustione elettrochimica ed avviene ad opera degli ioni ossidrilici che svolgono la funzione di specie attiva. In Figura 2.2 sono rappresentati i percorsi di reazione appena descritti.

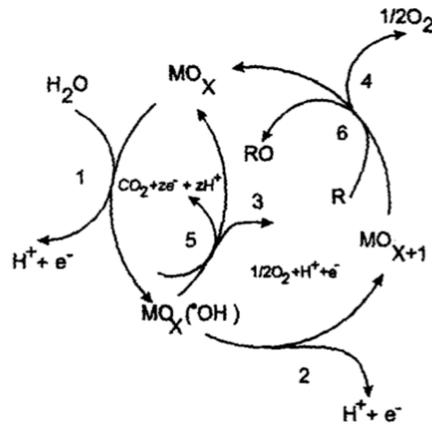


Figura 2.2 Tratta da [13]

Durante il processo di conversione elettrochimica si ha solo una parziale ossidazione delle molecole organiche.

2.1.2 Elettrossidazione indiretta

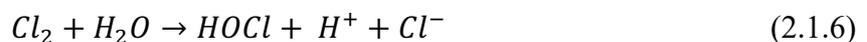
L'elettrossidazione indiretta avviene attraverso la produzione di sostanze sull'anodo che fungono da agenti ossidanti delle specie presenti [12]. Tra le sostanze generalmente prodotte si hanno il cloro, ipoclorito, perossido di idrogeno o ioni metallici, come ad esempio Ag^+ . È possibile andare ad utilizzare ioni ferro che vanno a reagire con perossido di idrogeno generato dall'elettrossidazione andando così ad avere un processo electro-Fenton.

La produzione delle specie ossidanti nell'elettrossidazione dipende quindi dalla presenza dei precursori nella soluzione da trattare. In alcuni casi queste possono trovarsi nella soluzione da trattare, mentre in altri casi è necessario andare ad inserirle.

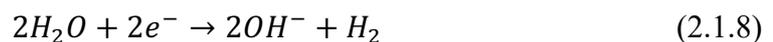
Un esempio delle reazioni di produzione delle specie ossidanti che portano all'ossidazione indiretta e rappresentato da [12]:



Le specie così formate vanno a reagire in soluzione con le molecole organiche presenti:



E si hanno successivamente le reazioni al catodo:



Si ottiene così lo ione ipoclorito che risulta essere un forte agente ossidante. Si è visto come l'efficacia di rimozione di COD e azoto ammoniacale sia migliore nel caso in cui si abbia una maggiore densità di corrente, nel caso dell'elettrossidazione indiretta, mentre non si ha una correlazione per l'ossidazione diretta.

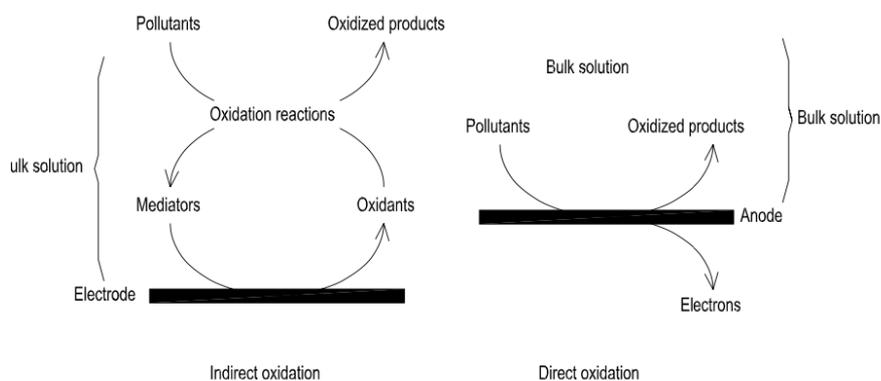


Fig. 4. Pollutant removal pathways in electrochemical oxidation (indirect and direct oxidation).

Figura 2.3 Tratta da [12]

In Figura 2.3 sono schematizzati i processi di ossidazione diretta ed inversa.

L'efficienza dell'elettrossidazione dipende molto dal tipo di materiale utilizzato nell'anodo e dal trasferimento di materia dal bulk alla superficie dell'anodo stesso [14]. Tra i principali materiali analizzati in letteratura troviamo: diossido di rutenio (RuO_2), diossido di iridio (IrO_2) e platino Pt [14]. Questo tipo di materiali presentano un potenziale per la trasformazione dell'ossigeno di circa $1,8 V/SHE$. In generale maggiore è il potenziale per la trasformazione dell'ossigeno migliore sarà l'efficienza di ossidazione dei materiali organici. Un altro tipo di materiale comunemente utilizzato sono i boron doped diamond (BDD) che viene considerato il più potente anodo non-attivo conosciuto. Le loro performance dipendono molto da come questi vengono prodotti, dal tipo di materiale utilizzato come substrato e dal quantitativo di boro inserito. In tabella 2.1 sono raccolte informazioni sul potenziale di trasformazione dell'ossigeno dei principali materiali utilizzati come anodi.

Tabella 2.1 Tratta da [14]

Anode material	Potential for O_2 evolution (V/SHE)
RuO_2	1.4–1.7
IrO_2	1.5–1.8
Pt	1.6–1.9
Graphite	1.7
Ebonex [®] (Ti_4O_7)	1.7–1.8
PbO_2	1.8–2.0
SnO_2	1.9–2.2
BDD	2.2–2.6

2.2 Design e configurazioni

L'elettrossidazione è funzione di svariati parametri [14], in particolare:

- Densità di corrente I , con valore maggiore di densità di corrente porta ad una maggiore efficienza di ossidazione, fino ad un valore limite in cui le reazioni parassite fanno sì che aumentando ancora questo parametro non si abbiano miglioramenti nell'efficienza;

- Presenza di elettroliti di supporto, che vanno a favorire l'ossidazione della carica organica attraverso i fenomeni di elettrossidazione indiretta;
- Concentrazione iniziale delle sostanze organiche, in quanto una maggior quantità di carico organico porta a maggiori tempi di trattamento necessari, ma portano a maggiori efficienze nel trattamento degli inquinanti e ad un'inibizione delle correnti parassite presenti;

Altri parametri vanno a influenzare l'andamento dell'operazione, come ad esempio la temperatura che va ad influire i coefficienti di trasporto di materia e cinetiche di reazione o la presenza di correnti di ossigeno, che portano ad una maggior produzione di perossido di idrogeno e per le reazioni descritte prima maggiore ossidazione degli inquinanti.

La maggior parte degli studi effettuati sull'elettrossidazione fanno riferimento a reattori costituiti da un'unica cella di volumi ridotti [14]. In alcuni studi sono stati presentati reattori a celle in cui è presente un separatore tra anodo e catodo, ma questi elementi necessitano di un maggior potenziale di cella e quindi sono tendenzialmente più costosi in termini di gestione.

Molti studi fanno riferimento a reattori con una configurazione della cella a filtropressa. In Figura 2.4 è rappresentato un reattore filtropressa che viene associato ad una pompa e ad un serbatoio.

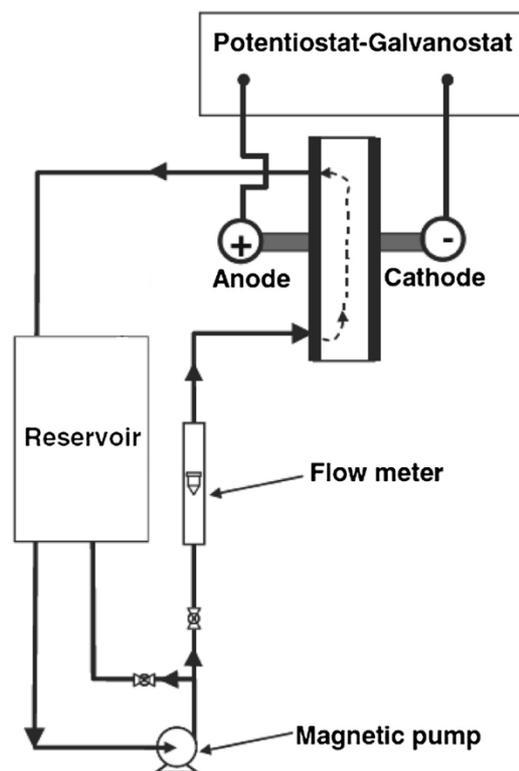


Figura 2.4 Tratta da [14]

Altre configurazioni impiantistiche sono presentate in [15] in cui vengono analizzate diverse configurazioni possibili. In particolare, vengono analizzati reattori in cui gli elettrodi vengono posti in posizioni diverse in modo da andare a creare dei canali di passaggio per il materiale da trattare. Queste disposizioni possono essere con elettrodi paralleli a creare diversi canali per l'attraversamento oppure posizionando in modo sfasato gli elettrodi in modo da andare a creare un unico lungo canale.

Viene presentata anche una configurazione in cui è presente un catodo cilindrico centrale mentre l'anodo è disposto a serpentina attorno ad essa. Anche in questo studio viene infine presentata una configurazione con un reattore filtropressa. In particolare, viene descritto come l'utilizzo di reattori con una configurazione a filtropressa permette di andare a facilitare le operazioni di scale-up. Inoltre, questo tipo di reattori presentano una configurazione che causa dei cambiamenti repentini di velocità che portano alla formazione di eddies turbolenti e quindi garantiscono quindi maggiori coefficienti di scambio materia. Nella Figura 2.5 è rappresentato un dettaglio di un reattore con configurazione a filtropressa.

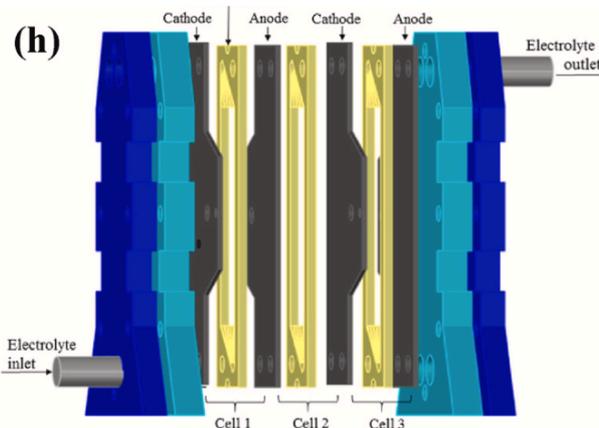


Figura 2.5 Tratta da [15]

2.3 Voltammetria Ciclica

Un'analisi molto utilizzata negli studi che presentano l'elettrossidazione è rappresentata dalla Voltammetria ciclica. Questo tipo di analisi permette di andare a valutare la riduzione e l'ossidazione delle varie specie [16]. Attraverso l'utilizzo dell'equazione di Nerst con quest'analisi è possibile andare a correlare la variazione di potenziale con la variazione di concentrazione di una data specie in soluzione. In questo tipo di analisi particolare importanza risulta avere il parametro 'scan velocity', che indica la velocità con cui viene fatto effettuare il potenziale nella prova eseguita. Questo parametro viene indicato come:

$$v[V/s] \quad (2.3.1)$$

Da questo tipo di analisi è possibile ricavare il valore di corrente di picco, che attraverso l'equazione di Randles-Sevcik:

$$i_p = 0.466 nFAC^0 \left(\frac{nFvD_0}{RT} \right)^{1/2} \quad (2.3.2)$$

Dove F è la costante di Faraday, A è l'area dell'elettrodo, n indica il numero di elettroni scambiati, D_0 indica il coefficiente di diffusione, C^0 rappresenta la concentrazione nel bulk della specie analizzata, R è la costante universale dei gas e T la temperatura.

La corrente di picco risulta direttamente proporzionale alla concentrazione dell'analita nel bulk, permette quindi di andare a valutare il processo di elettrossidazione.

Dalla ciclovoltammetria è possibile anche ottenere il potenziale di picco:

$$E_p[V] \quad (2.3.3)$$

Questo parametro mi permette di andare a valutare il potenziale ossidoriduttivo della reazione. Infine, un'altra informazione data da questo tipo di analisi riguarda la reversibilità della reazione

analizzata. In particolare, nel caso in cui si abbia una reazione reversibile si avrà una simmetria tra la parte di grafico dovuta ad un'analisi con potenziale di ossidazione (dovuta a correnti anodiche) e quella del potenziale di riduzione (correnti catodiche).

In figura 2.6 è rappresentato un esempio di ciclovoltammetria applicata, al sistema analizzato in [17].

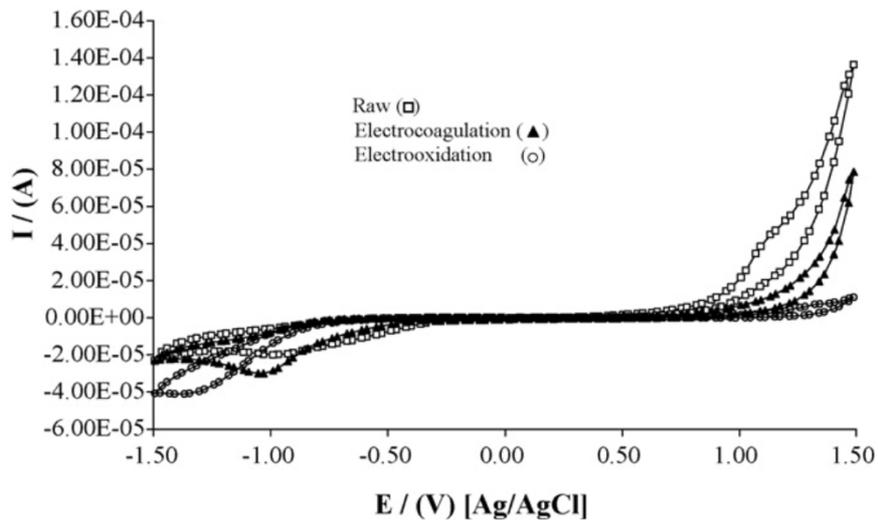


Figura 2.5 Tratta da [17]

3. SCALE UP DEL PROCESSO DI ELETTROSSIDAZIONE

Per il trattamento tramite elettrossidazione si è preso come riferimento la degradazione del fenolo, in quanto molecola poco reattiva e difficile da trattare [18]. Sono diversi gli articoli che si sono occupati della rimozione del fenolo tramite elettrossidazione [18][19][20][21]. Andiamo quindi a descrivere il modello matematico utilizzato per lo scale-up.

3.1 Modello matematico

Nei paragrafi successivi vengono illustrati i calcoli utilizzati per effettuare lo scale-up dei papers analizzati. Successivamente vengono descritte le applicazioni ai casi studio della letteratura.

3.1.1 Scale-up dalla portata

Per la modellazione dell'impianto si è fatto riferimento a [15], che individua in una configurazione nella quale gli elettrodi sono posizionati a formare un canale attraverso il quale passa il percolato ed avviene l'ossidazione.

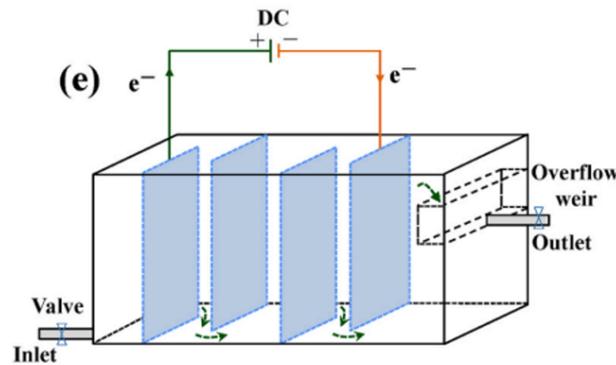


Figura 4.1 Schema semplificato dell'elettrossidatore [15]

Per lo scale-up del reattore di elettrocoagulazione si è fatto riferimento a [22]. Si parte quindi andando a definire un fattore di scala, FS , tra il caso studio e l'impianto da progettare. Per fare ciò si va a fare il rapporto tra le portate. Successivamente, conoscendo la superficie attiva utilizzata nel caso studio si procede andando a calcolare quella richiesta dall'impianto utilizzando il fattore di scala. Una volta conosciuta l'area totale necessaria si fissano delle dimensioni per gli elettrodi e si ricava un numero ipotetico di canali. Infine, conoscendo il numero di canali necessario, mantenendo la distanza del caso studio tra gli elettrodi si va a valutare l'effettiva dimensione degli elettrodi necessario per mantenere il tempo di permanenza richiesto dal caso studio.

$$FS = \frac{Q}{Q_{CS}} \quad (3.1.1)$$

$$L_1 L_2 = L_{1,CS} L_{2,CS} FS \quad (3.1.2)$$

$$N = \frac{FS L_{1,CS} L_{2,CS} d_{CS} N_{CS}}{L_1 L_2 d} \quad (3.1.3)$$

$$L_{real} = \frac{Q \tau}{N L_1 d} \quad (3.1.4)$$

Dove Q è la portata dell'impianto da progettare mentre Q_{CS} quella del caso studio preso come riferimento, L_1 ed L_2 sono le dimensioni dell'impianto da progettare mentre $L_{1,CS}$ ed $L_{2,CS}$ sono le dimensioni degli elettrodi del caso studio. τ indica il tempo di permanenza del liquido all'interno del reattore, ed è dato dal prodotto tra la portata ed il volume del reattore stesso. Infine, L_{real} è la dimensione (altezza o larghezza) che è necessario mantenere per garantire il tempo di permanenza adeguato richiesto dal caso studio.

3.1.2 Scale-up dal consumo

Una seconda strada percorribile per lo scale-up dell'impianto consiste nel partire dai consumi necessari. Partendo dalla potenza necessaria per l'ossidazione della carica organica indicata nel caso studio si va a calcolare la potenza necessaria per il funzionamento del reattore. Conoscendo la potenza e mantenendo le condizioni operative del caso studio, ovvero corrente emessa e tensione, è possibile ricavare la superficie attiva necessaria per il trattamento del percolato. Conoscendo l'area necessaria è possibile quindi progettare il reattore in maniera analoga alla modellazione appena descritta. Le equazioni utilizzate sono raccolte sotto:

$$E_v = C_{COD} SEC_{COD} \quad (3.1.5)$$

$$P = E_v Q \quad (3.1.6)$$

$$S_{tot} = \frac{P}{IU} \quad (3.1.7)$$

Dove E_v è l'energia per metro cubo necessaria per andare a degradare la componente organica (COD), C_{COD} è la concentrazione della componente organica delle acque della CIDIU mentre SEC_{COD} indica l'energia per chilogrammo di COD necessaria all'apparecchio analizzato per effettuarne la completa ossidazione. Con P si indica la potenza che deve sviluppare l'elettrossidatore per poter ossidare la carica organica, con I si indica la densità di corrente che deve essere mantenuta e con U il potenziale tra gli elettrodi. Si ottiene infine S_{tot} che indica la superficie attiva che devono avere gli elettrodi per effettuare l'ossidazione della concentrazione di COD analizzata.

3.2 Caso studio di J. Lou et al, 2018 [19]

In [19] viene proposta l'elettrossidazione del fenolo attraverso un'elettrossidazione catalitica con catodi in $CeO_2 - CuO$. Nello studio vengono studiati catodi con una quantità variabile di ossido rameico (CuO) rispetto all'ossido di cerio (CeO_2), e confrontati rispetto all'utilizzo di catodi composti dai singoli composti. Come anodo è stato utilizzato un foglio di grafite. Il migliore risultato è stato ottenuto con un quantitativo di CuO del 14,3% rispetto al CeO_2 . In Figura 3.2 viene riassunto il meccanismo di reazione del caso studio analizzato.

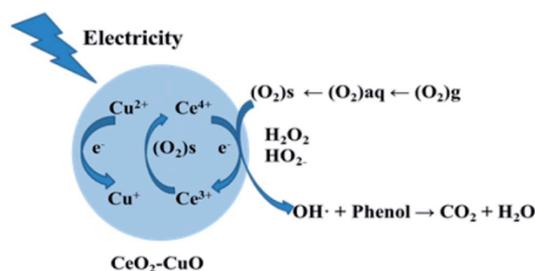


Figura 3.2 tratta da [19]

Nello studio [18] le analisi sono state eseguite con la configurazione seguente riassunta in Tabella 3.1:

Tabella 3.1 Parametri utilizzati in [19].

CASO STUDIO [19]	
Superficie anodica [cm^2]	4
Potenziale [V]	10
Densità di corrente [mA/cm^2]	40
Volume [cm^3]	100
Tempo di permanenza [s]	10800
Portata [L/s]	$9,26 * 10^{-6}$

Applicando la modellazione descritta nel paragrafo 3.1.1 si ottiene un sistema con un fattore di scala necessario di $FS = 14725$ e quindi un'area attiva richiesta molto elevata. Non è possibile andare a completare la modellazione, in quanto nello studio non è specificata la distanza tra gli elettrodi. Sono inoltre utilizzate condizione operative particolare, viene inserito un elettrolita di supporto, $NaSO_4$, e viene fatto gorgogliare dell'ossigeno per aumentare le specie radicali presenti in soluzione e migliorare la resa dell'ossidazione.

3.3 Caso studio A. Massa et al, 2016 [18]

In questo studio viene analizzato l'uso di diversi ossidi di manganese MnO_x come catalizzatori per l'ossidazione del fenolo. Gli MnO_x vengono depositati su due substrati differenti, titanio metallico e nano tubi di titania ($TiO_2 - NTs$). In particolare, le analisi effettuate hanno mostrato come l'utilizzo dei nano tubi in biossido di titanio portino ad un elettrodo più stabile. La specie più attiva individuata è $\alpha - MnO_2$ per il catodo, mentre per l'anodo è risultata essere più stabile l'ossido $\alpha - Mn_2O_3$. In Figura 3.2 è rappresentato uno schema della deposizione degli ossidi sui due supporti analizzati:

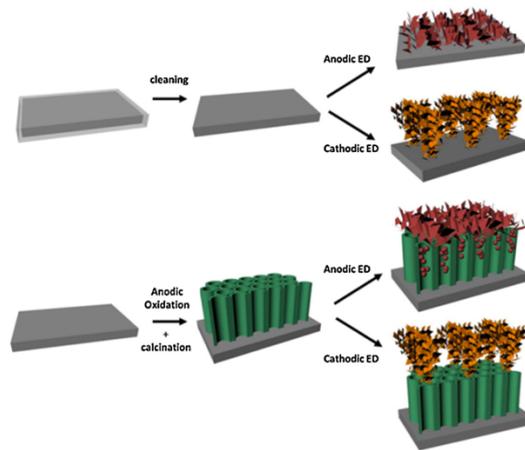


Figura 3.3 tratta da [18]

In Tabella 3.2 sono riassunti i parametri utilizzati [18] per il processo di elettrossidazione:

Tabella 3.2 Parametri utilizzati in [18]

CASO STUDIO [18]	
Superficie anodica [cm^2]	1
Potenziale [V]	10
Densità di corrente [mA/cm^2]	0,75
Volume [cm^3]	15
Tempo di permanenza [s]	18000
Portata [L/s]	$8,33 * 10^{-7}$

Il potenziale utilizzato per lo scale-up è il massimo potenziale raggiunto dall'apparecchio utilizzato nello studio. Essendo il tempo di residenza necessario per l'ossidazione del fenolo molto elevato si ottiene una superficie necessaria molto elevata. Anche in questo caso lo studio richiede la presenza di un elettrolita di supporto $NaSO_4$ e le percentuali di conversione finali risultano troppo basse per poter pensare di realizzare un impianto con le caratteristiche del caso studio.

3.4 Caso studio R. G. Saratale et al, 2016 [20]

Nel lavoro [20] viene effettuata l'elettrossidazione del fenolo presente nelle acque di scarico attraverso elettrodi in titanio e diossido di piombo (Ti/PbO_2). Nello studio vengono analizzate le condizioni ottimali per arrivare alla completa ossidazione del fenolo. I parametri utilizzati sono riassunti in Tabella 3.3:

Tabella 3.3 Parametri utilizzati in [20]

CASO STUDIO [20]	
Superficie anodica [cm^2]	6
Potenziale [V]	40
Densità di corrente [mA/cm^2]	500
Volume [cm^3]	200
Tempo di permanenza [s]	57600
Portata [L/s]	$3,47 * 10^{-6}$

Anche in questo caso effettuando lo scale-up si ottiene un'aera necessaria molto elevata e considerando l'elevata densità di corrente adoperata risulta evidente che un impianto con tali caratteristiche avrebbe dei costi energetici molto elevati. Inoltre, lo studio effettua anche delle valutazioni sulla variazione di temperatura e del pH per trattare il liquido, arrivando a definire come ideali una corrente con $T = 50^{\circ}C$ e $pH = 2$, condizioni che sarebbero onerose da mantenere in un impianto che tratta le portate dell'acqua della CIDIU. Le acque trattate dovranno successivamente essere immesse in acque superficiali e dovrebbero essere riportate ad un pH neutro e una temperatura più vicina a quella ambiente. Infine, come schematizzato dalla Figura 3.4, l'analisi effettuate sono state eseguite su un

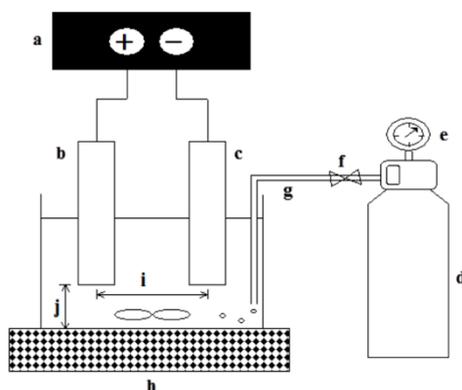


Figura 3.4 Tratta dall'appendice supplementare dell'articolo [20]

3.5 Caso studio I. D. Santos, 2010 [21]

Nell'articolo [21] viene effettuata l'elettrossidazione del fenolo attraverso l'utilizzo di elettrodi in diossido di rutenio disperso su titanio (Ti/PbO_2). Per effettuare uno scale up ad un impianto che sia in grado di trattare le acque della CIDIU si parte andando a raccogliere i parametri utilizzati in [21], riassunti nella Tabella 3.4:

Tabella 3.4 Parametri utilizzati in [21].

CASO STUDIO [21]	
Superficie anodica [cm^2]	107
Potenziale [V]	3,4
Densità di corrente [mA/cm^2]	10
Volume [cm^3]	250
Tempo di permanenza [s]	1800
Portata [L/s]	$1,39 * 10^{-4}$

Dal caso studio [21] si ricava un consumo di $EC_{COD} = 34,41 \text{ kWh/kg}_{COD}$. È quindi possibile applicare la formula (3.1.5) inserendo il valore di COD medio dell'impianto di discarica $C_{COD} = 6000 \text{ mg/L}$. Si ottiene così un consumo di circa $E_v = 207 \text{ kWh/m}^3$. Dalla portata annua media dell'impianto della CIDIU ($Q = 4300 \text{ m}^3/a$) ottengo la potenza necessaria che deve avere l'impianto di elettrossidazione. Dalla potenza, tenendo le stesse condizioni operative (potenziale e densità di corrente) del caso studio ottengo una superficie totale anodica necessaria $S_{tot} = 298 \text{ m}^2$.

Per calcolare il numero di canali è possibile seguire due percorsi:

- Si mantiene uguale la superficie anodica rispetto al caso studio;
- Si ipotizza un numero di canali e si calcola la dimensione del singolo elettrodo successivamente;

Nel primo caso si procederà dividendo S per la superficie anodica del caso studio S_{CS} , si ottiene così il numero di canali, che arrotondato per eccesso risulta essere $N = 27900$.

Nel secondo caso si possono ipotizzare 100 canali, e si ottiene una certa superficie anodica del singolo anodo, che posso poi andare a dimensionare, ad esempio ottenendo elettrodi con dimensioni 150 x 198 cm.

Una terza possibilità dipende dalla distanza tra gli elettrodi che nel caso studio non viene specificata. Una volta conosciuta la distanza tra i due elettrodi è possibile andare a calcolare il volume totale occupato dall'impianto, e procedere al design dello stesso a seconda delle necessità spaziali.

È importante considerare che in [21] la potenza è stata individuata considerando una concentrazione di elettrolita (NaCl) pari a 20 g/L, che sarebbe necessario raggiungere e mantenere costante nell'impianto per il trattamento delle acque della CIDIU.

3.6 Caso studio di O. T. Can, 2021 [23]

In questo articolo [23] vengono studiati diverse tipologie di elettrodi disponibili commercialmente per l'elettrossidazione del percolato di discarica. Tra i materiali studiati, quelli che risultano essere più efficaci sono i Boron-Doped Diamond (BDD). La composizione del percolato studiato presenta una composizione simile a quello della CIDIU. È quindi

possibile applicare le formule (3.1.1) (3.1.2) (3.1.3) (3.1.4) per effettuare lo scale-up partendo dalla portata media della CIDIU ($Q = 4300 \text{ m}^3/a$) rispetto alla portata dell'impianto del caso di studio, ottenendo quindi un fattore di scala FS. La portata del caso studio [23] è stata calcolata come il rapporto tra il volume trattato e il tempo di permanenza, necessario per il raggiungimento della totale ossidazione.

Tabella 3.5 Parametri utilizzati in [23].

CASO STUDIO [23]	
*dati riferiti all'anodo in BBD	
Superficie anodica [cm^2]	40
Potenziale [V]	310,5
Densità di corrente [mA/cm^2]	10
Volume [cm^3]	500
Tempo di permanenza [s]	10800
Portata [L/s]	$4,63 * 10^{-5}$

In Figura 3.5 è riportato uno schema del sistema usato nel caso studio [23].

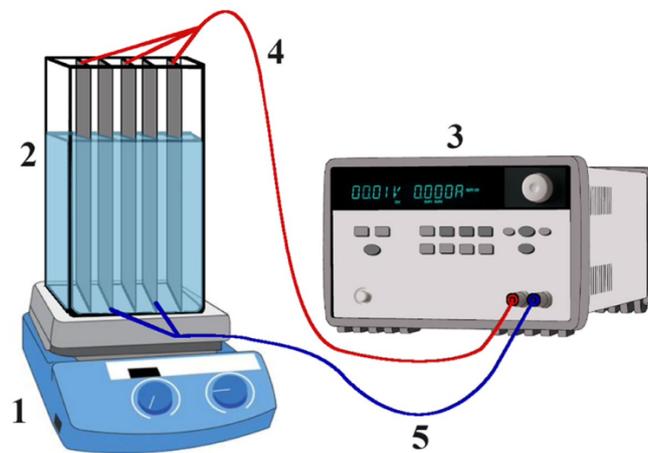


Fig. 1 Experimental design of EC process (1: magnetic stirrer, 2: EC reactor, 3: DC power supply, 4: anode electrode connection, 5: cathode electrode connection)

Figura 3.5 tratta da [24]

Si ottengono così le caratteristiche dell'impianto scalato, che sono riassunte in Tabella 3.6:

Tabella 3.6

IMPIANTO	
Numero canali [-]	95
Superficie attiva totale [m^2]	295

Distanza elettrodi [mm]	5
Larghezza elettrodo necessaria [cm]	414
Altezza elettrodo [cm]	75
Potenziale[V]	10,5
Densità di corrente[mA/cm ²]	125
Volume [cm ³]	1472580
Tempo di permanenza [s]	10800
Portata [L/s]	0,13635

È possibile notare come anche in questo caso sia necessaria una grande area che richiederebbe quantità energetiche enormi per poter far funzionare l'impianto.

3.7 Caso Studio I. Linares-Hernandez et al, 2019 [17]

In [17] viene analizzata la possibilità di andare ad utilizzare l'elettrossidazione dopo un primo processo di elettrocoagulazione. Il processo di elettrocoagulazione ha durata molto ridotta e permette di andare a rimuovere le componenti metalliche inorganiche dalla soluzione. Nello studio il tempo di permanenza necessario per arrivare alla completa ossidazione del COD viene ridotto al 10% rispetto al caso in cui venga effettuata la sola elettrossidazione.

Andando ad inserire questo dato nella modellazione ottenuta dello [23], ovvero quella la cui composizione delle acque sono mediamente più vicine a quelle delle acque della CIDIU ottengo:

Tabella 2.6

	CASO STUDIO	IMPIANTO
Numero canali [-]	1	15
Superficie per canale [cm ²]	40	19650
Superficie attiva totale [m ²]	4 * 10 ⁻³	29,48
Distanza elettrodi [mm]	5	5
Larghezza elettrodo [cm]	4	393
Altezza elettrodo [cm]	4	50
Potenziale[V]	10,5	10,5
Densità di corrente[mA/cm ²]	125	125
Volume [cm ³]	500	1472580
Tempo di permanenza [s]	1080	1080
Portata [L/s]	4,63 * 10 ⁻⁴	0,13635

Si ottiene quindi una superficie attiva necessaria di quasi trenta metri quadrati. È quindi possibile andare a realizzare un impianto con tali grandezze per trattare le acque della CIDIU.

Questa procedura non è stata applicata agli altri casi studio considerati precedentemente perché, a prescindere dalle dimensioni valutate nello scale-up, in alcuni casi le conversioni raggiunte negli studi non erano abbastanza elevate ed in molti di questi la configurazione impiantistica prevedeva passaggi ulteriori (agitazione meccanica, inserimento di correnti di aria o ossigeno, uso di elettroliti di supporto ecc.).

4. REALIZZAZIONE IMPIANTO

Avendo calcolato le dimensioni dell'impianto necessario per il trattamento è possibile confrontarlo con i modelli disponibili in commercio. Facendo riferimento alla scheda tecnica delle Flow Cells dell'azienda ElectroCells [25] ed ai dati in possesso è possibile utilizzare una serie di 'Electro Prod Cells' che presenta le seguenti caratteristiche:

Tabella 4.1 Ricavata da [25]

SPECIFICATIONS	Electro Prod Cell
Electrical data	
Projected electrode area, min. [m ²] ¹⁾	0.4
Projected electrode area, max. [m ²] ²⁾	16
Current density, max. [kA/m ²] ³⁾	4
Electrode gap range [mm] ²⁾	1-10
Standard electrode gap [mm]	4
Dimensions	
Height [mm]	1030
Width [mm]	1040
Length [mm] ⁴⁾	> 300 ^{6), 7)}

Conoscendo la superficie richiesta per il trattamento delle acque di scarico della CIDIU calcolata tramite la procedura di scale-up nel paragrafo 3.7, è possibile andare a quantificare il numero di Flow Cells necessarie per la realizzazione dell'impianto. Risulta quindi che per avere un'area attiva sufficiente, che dallo scale-up risulta essere $A = 29,475 \text{ m}^2$ sono necessarie due unità che presentano la massima dimensione possibile di 16 m^2 .

In Figura 4.1 è rappresentata un'unità della Electro Prod Cells.



Figura 4.1 Electro Prod Cells per l'elettrossidazione [25]

4.1 Verifica del coefficiente del trasporto di materia

Per verificare le effettive prestazioni di un impianto così scalato è possibile fare riferimento ad altri studi [26][27]. In particolare, in [27] attraverso studi di fluidodinamica computazionale sono stati ricavati i parametri di funzionamento ideali per l'utilizzo delle flow cells per il trattamento di acque.

Nel caso studio il è possibile andare a valutare il regime di flusso andando a calcolare il numero di Reynolds:

$$Re = \frac{vd_e}{\nu} = \frac{\rho vd_e}{\mu} \quad (4.1.1)$$

Non conoscendo le dimensioni dell'area di passaggio delle flow cells utilizzate è necessario fare delle valutazioni. Basandosi sulle dimensioni dell'apparecchio ricavate dalla scheda tecnica [25] è possibile ipotizzare che l'area di passaggio sia solo una percentuale della sezione totale dell'apparecchio. Non conoscendo tale percentuale risulta necessario andare a valutare più ipotesi. Una volta definita l'area di passaggio è necessario andare a Calcolata l'area di passaggio, conoscendo la portata è possibile ottenere la velocità all'interno dell'apparecchio. È importante ricordare che, per le verifiche precedenti, sono necessarie due unità, per cui la portata per ogni unità risulta dimezzata.

$$H = 1030 \text{ mm} \quad (4.1.2)$$

$$L = 1040 \text{ mm} \quad (4.1.3)$$

$$A = X\% * (HL) \quad (4.1.4)$$

$$Q_u = 0,5Q \quad (4.1.5)$$

$$v = Q_u/A \quad (4.1.6)$$

Dove H ed L sono rispettivamente il diametro e la larghezza della Elcetro Prod Cells, $X\%$ rappresenta la percentuale rispetto all'area totale che risulta essere incognita e v è la velocità all'interno di ogni singolo apparecchio. Per il calcolo del diametro equivalente sono state assunte le dimensioni adottate per il calcolo dall'area di passaggio, ovvero del $X\%$, assumendo per il calcolo del perimetro che l'area di passaggio abbia forma quadrata.

$$d_e = \frac{4A}{2p} \quad (4.1.7)$$

Assumendo come densità e viscosità quella dell'acqua a $20^\circ C$ è possibile si ottiene il numero di Reynolds:

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3 \quad (4.1.8)$$

$$\mu = 1,002 * 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad (4.1.9)$$

Questo numero di Reynold risulta essere indicativo in quanto non tiene conto della presenza di buffer e altri ostacoli presenti all'interno dell'apparecchio che aumentano la turbolenza. È possibile quindi calcolare il numero di Sherwood che è dato da:

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.1.10)$$

Dove Sc :

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (4.1.11)$$

È il numero di Schmidt, dato dal rapporto della viscosità cinematica e il coefficiente di diffusione molecolare. In approssimazione è possibile prendere come coefficiente di diffusione molecolare quello del fenolo, composto presente in abbondanza e su cui è stata precedentemente basata la modellazione. Da [28] si ottiene che:

$$D_{AB} = 0,998 * 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1} \quad (4.1.12)$$

È quindi possibile ricavare il numero di Schmidt e di Sherwood, dove i coefficienti a e b sono stati ricavati da [27] in base al numero di Reynolds ottenuto.

Infine, si va a valutare il coefficiente di trasporto di materia, che è dato da:

$$k_m = \frac{Sh D_{AB}}{d_e} \quad (4.1.12)$$

Non conoscendo la percentuale effettiva dell'area di passaggio e di conseguenza il coefficiente di trasporto di materia è stato calcolato per diverse percentuali, dal 5 al 90% ed i risultati ottenuti sono riassunti in tabella 4.2:

Tabella 4.2

Percentuale area	Area per garantire tempo permanenza [m²]	Velocità possibile [m/s]	De[m]	Re	Sh	Km [m/s]
5%	5,36E-02	1,27E-03	0,23	293,99	293,75	1,27E-06
10%	1,07E-01	6,36E-04	0,33	207,88	228,88	6,98E-07
15%	1,61E-01	4,24E-04	0,40	169,74	197,79	4,92E-07
20%	2,14E-01	3,18E-04	0,46	147,00	178,33	3,85E-07
25%	2,68E-01	2,55E-04	0,52	131,48	164,57	3,17E-07
30%	3,21E-01	2,12E-04	0,57	120,02	154,11	2,71E-07
35%	3,75E-01	1,82E-04	0,61	111,12	145,79	2,38E-07
40%	4,28E-01	1,59E-04	0,65	103,94	138,95	2,12E-07
45%	4,82E-01	1,41E-04	0,69	98,00	133,18	1,91E-07
50%	5,36E-01	1,27E-04	0,73	92,97	128,23	1,75E-07
55%	5,89E-01	1,16E-04	0,77	88,64	123,90	1,61E-07
60%	6,43E-01	1,06E-04	0,80	84,87	120,08	1,49E-07
65%	6,96E-01	9,79E-05	0,83	81,54	116,67	1,40E-07
70%	7,50E-01	9,09E-05	0,87	78,57	113,60	1,31E-07
75%	8,03E-01	8,49E-05	0,90	75,91	110,81	1,23E-07
80%	8,57E-01	7,96E-05	0,93	73,50	108,27	1,17E-07
85%	9,11E-01	7,49E-05	0,95	71,30	105,93	1,11E-07
90%	9,64E-01	7,07E-05	0,98	69,29	103,77	1,05E-07

Il valore ottenuto risulta più basso rispetto a quello degli studi presentati [26] [27], per cui nelle condizioni operative ipotizzate ci potrebbe essere un rallentamento dei fenomeni. Come già affermato precedentemente, i calcoli eseguiti si basano su semplificazioni che suppongono un'area di passaggio quadrata, e non tiene conto di promotori della turbolenza che sono presenti nel macchinario adottato.

Un'altra possibilità per il calcolo del k_m è quella di andare a considerare la scheda tecnica [25] in cui è presente la dimensione del diametro esterno dei canali di passaggio all'interno dell'apparecchio, $d_{outer} = 90mm$. Considerando che in questi tubi scorre acqua contaminata è possibile fare riferimento alla letteratura per ricavare lo spessore necessario del tubo e quindi il suo diametro interno, in particolare da [29] ricavo la seguente relazione valida per tubazioni con diametro inferiore ai 1,35 m:

$$s = \frac{d_{outer}}{288} \quad (4.1.13)$$

È possibile quindi supporre che il tubo utilizzato abbia uno spessore di un millimetro e quindi che $d_{inner} = 88 mm$. Avendo il diametro è possibile calcolare l'area di passaggio e quindi, mentendo la portata in uscita dall'impianto della CIDIU si ha $v = 1,12 * 10^{-2} m/s$. Posso quindi procedere a calcolare i numeri adimensionati e quindi il coefficiente di trasporto di materia, i risultati sono raccolti nella Tabella 4.3:

Tabella 4.3

Diametro esterno [m]	0,09
Spessore [mm]	1
Diametro interno [m]	0,088
Area di passaggio [m²]	0,006082123
Velocità [m/s]	1,12E-02
Re	984,4300712
Sc	1004,008016
a	0,49
b	0,72
Sh	701,2425295
Km	7,95273E-06

Anche in questo caso il coefficiente di trasporto di materia risulta essere inferiore rispetto ai dati in letteratura, ma rimangono invariate le considerazioni fatte precedentemente, ovvero che la presenza di promotori della turbolenza vanno ad aumentare il coefficiente k_m .

È quindi possibile andare a valutare il numero di Reynolds che è necessario mantenere per poter ottenere il coefficiente di materia descritto in letteratura. In [27] è indicato come valore di coefficiente di trasporto di materia ottimale in presenza di promotori di turbolenza sia all'incirca $k_m \cong 4,30 * 10^{-5} m/s$. Per cui è possibile ricavare il numero di Reynolds che è necessario mantenere per ottenere tale coefficiente di turbolenza. Facendo i calcoli sopra presentati a ritroso si ottiene un range di:

$$Re = 1 * 10^4 - 2,9 * 10^5 \quad (4.1.14)$$

Questi valori molto elevati del numero di Reynold, che sono necessari per il mantenimento del livello ideale di turbolenza, sono da indicare al costruttore che inserirà i promotori di turbolenza adeguati.

4.2 Accoppiamento con sistema di elettrocoagulazione

Lo scale-up fatto fa riferimento ad un sistema di elettrossidazione accoppiato ad un processo di elettrocoagulazione a valle [17]. Per la progettazione completa dell'impianto è quindi necessario tener conto anche della parte di elettrocoagulazione. Si fa quindi riferimento allo studio [22] in cui viene progettato il processo di elettrocoagulazione per le acque della CIDIU, basato sul paper [30]. Per evitare l'eccessiva formazione di aggregati che andrebbero ad otturare lo strumento si realizza un sistema che lavora in condizioni non troppo spinte. Nella Figura 4.2 sono riassunti i risultati ottenuti dallo studio [22]:

Portata [L/s]	0.1319
FS	80
$d[mm]$	6
$L_1[m]$	0.25
$L_2[m]$	0.5
N	10
$L_2[m]$ - ridimensionato	0.47
$(S/S_{cs})/FS$	0.991
$C_{en}[kW]$	0.623
$C_{en,spec}[kWh/m^3]$	1.311

Figura 5.2 tratta da [22]

Risulta quindi necessario un apparecchio che abbia una superficie attiva uguale $A_{EC} = 1,175 m^2$. Associando questi risultati alla scheda tecnica delle flow cells [17], è possibile pensare di utilizzare due Electro Syn Cell in serie, le cui caratteristiche sono riassunte nella Figura 4.3.

SPECIFICATIONS	Electro Syn Cell
Electrical data	
Projected electrode area, min. [m ²] ¹⁾	0.04
Projected electrode area, max. [m ²] ²⁾	1.04
Current density, max. [kA/m ²] ³⁾	4
Electrode gap range [mm] ²⁾	1-5
Standard electrode gap [mm]	5
Dimensions	
Height [mm]	550
Width [mm]	238
Length [mm] ⁴⁾	> 43 ⁵⁾

Figura 4.3 tratta da [25]

Nella progettazione dell'impianto conviene predisporre un terzo apparecchio in serie per poter garantire la continuità dell'impianto anche nel caso in cui uno dei due moduli principali vadano in manutenzione. Avendo una coagulazione non troppo spinta, risulta necessario andare ad

inserire a valle dell'elettrocoagulatore un flocculatore che permetta la crescita degli aggregati formati con il processo elettrochimico ed arrivare alla successiva separazione del materiale inquinante.

4.3 Flocculatore, sedimentatore e filtro

A valle delle Flow Cells utilizzate per l'elettrocoagulazione è conveniente inserire un flocculatore per permettere ai processi di flocculazione e sedimentazione di avvenire. In particolare, facendo riferimento al lavoro [31] è possibile modellare un flocculatore che sappia trattare le acque in uscita dall'elettrocoagulatore.

Facendo riferimento a [31] il processo di modellazione viene effettuato a partire dalla portata e dal tempo di permanenza richiesto, il primo parametro è dato dalla portata media delle acque della CIDIU, ovvero:

$$Q = 0,13635 \text{ L/s} \quad (4.3.1)$$

Mentre per il tempo di permanenza si fa riferimento a [31], che indica un valore ideale di $\tau_f = 20 \text{ min}$. È possibile quindi ricavare il volume necessario, andando a considerare un flocculatore cilindrico con agitazione meccanica. Si ottiene un flocculatore che deve saper trattare un volume pari:

$$V_f = Q\tau_f \quad (4.3.2)$$

Che abbia un diametro pari a:

$$d_f = \sqrt[3]{\frac{4V_f}{\pi}} = 0,4705 \text{ m} \quad (4.3.3)$$

Il processo di flocculazione è favorito da gradienti di velocità, per cui nella vasca è presente un'agitazione meccanica che permette di creare questi gradienti. Per l'agitazione meccanica è possibile utilizzare una girante Rashton o ad elica marina, la prima presenta un maggior costo in termini di consumo mentre la seconda porta ad una turbolenza inferiore e quindi gradienti di velocità ridotti e una flocculazione più lenta. In [31] viene indicato che la girante attualmente più utilizzata è quella hydrofoil, che presenta minori sforzi di taglio che possono portare alla rottura dei fiocchi formati. In Figura 4.4 è schematizzato un flocculatore cilindrico come quello progettato.

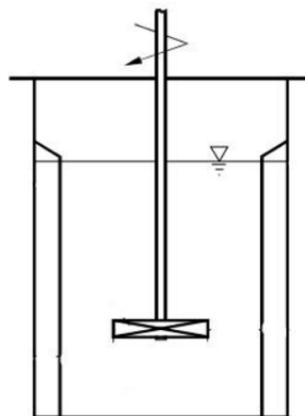


Figura 4.4 Tratta da [31]

Sempre facendo riferimento a [31] è possibile calcolare la potenza necessaria per il funzionamento della girante. Questa si ottiene in funzione della girante utilizzata, dal gradiente di velocità necessario, del volume da movimentare e dalla viscosità:

$$P_f = \bar{G}^2 \mu V_f \quad (4.3.4)$$

A valle del flocculatore si va a posizionare un sedimentatore per permettere la separazione degli aggregati formati. Per il dimensionamento del sedimentatore si è fatto nuovamente riferimento a [31]. In particolare, si considera la rimozione di particelle di ferro la cui dimensione minima è $d_p = 50 \mu m$, si ottiene così la velocità terminale di caduta di tali particelle:

$$u_t = \frac{g \Delta \rho d_p^2}{18 \mu} = 33,65 \frac{m}{h} \quad (4.3.5)$$

È necessario quindi garantire che, nel tempo di attraversamento della vasca le particelle abbiano il tempo per arrivare dal battente del liquido sul fondo del sedimentatore ed essere quindi separate. Avendo calcolato la velocità terminale, è possibile quindi arrivare al prodotto tra la larghezza e la lunghezza del sedimentatore:

$$OR = \frac{Q}{W_S L_S} \quad (4.3.6)$$

Dove OR è l'overflow rate, che deve essere minore o uguale alla velocità terminale per garantire la sedimentazione delle particelle. Per garantire la sedimentazione di tutte le particelle è necessario calcolare la velocità terminale di caduta di quelle con diametro minore. In ogni caso, dalla letteratura [31] si utilizza solitamente un OR non inferiore a $2,5 m/h$, per cui è possibile utilizzare questo valore per i calcoli. Infine, è necessario rispettare delle proporzioni tra larghezza altezza e profondità, ovvero:

$$L_S : H_S = 15 : 1 \quad (4.3.7)$$

$$W_S : H_S = 3 : 1 \quad (4.3.8)$$

Avendo una portata di piccole dimensioni, i risultati ottenuti danno un sedimentatore di piccole dimensioni. Arrotondando i risultati ottenuti si ha:

Tabella 4.4

Altezza [m]	0,10
Lunghezza [m]	1,50
Larghezza [m]	0,30

Sempre facendo riferimento alla letteratura una piccola profondità porta ad un malfunzionamento del sedimentatore, per cui è necessario andare ad aumentare il valore ottenuto indicato in Tabella 4.4 [31]. Si può quindi ipotizzare un sedimentatore le cui dimensioni siano:

- $L_S = 1,50 [m]$;
- $W_S = 0,50 [m]$;
- $H_S = 0,50 [m]$.

In Figura è schematizzato un sedimentatore come quello modellato:

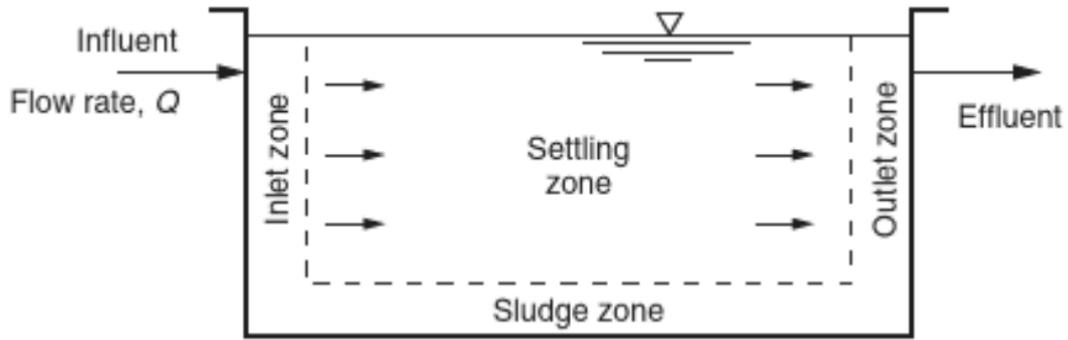


Figura 4.5 Tratta da [32]

Al fine di facilitare la rimozione dei fanghi è necessario prevedere una tramoggia sul fondo del sedimentatore, la cui pendenza da [31] deve essere di 1:600. Essendo il sedimentatore di piccole dimensioni è prevista una rimozione manuale dei fanghi.

Infine, prima di arrivare all'elettrossidatore è necessario inserire un filtro per rimuovere le particelle con dimensione $10 - 50 \mu m$ [31]. La rimozione delle particelle viene effettuata con filtri granulari, in cui il fluido viene fatto passare attraverso un letto di materiale poroso. La rimozione delle particelle avviene quando queste vanno ad impattare sul materiale filtrante e rimangono adese ad esso. Questi apparecchi lavorano principalmente per gravità ed in regime laminare, per cui hanno dei costi molto contenuti. Per il dimensionamento si fa nuovamente riferimento a [31], per cui la velocità è fissata a $v_{filtro} = 12 m/h$, avendo una portata di $Q = 0,13635 L/s$, ottengo una area della colonna uguale a:

$$A_{filtro} = \frac{Q}{v_{filtro}} = 0,020 m^2 \quad (4.3.9)$$

Sempre da [31] ipotizzo un diametro di colonna grande cinquanta volte il diametro della particella che funge da filtro. Utilizzando sabbia (antracite) si ipotizza un diametro delle particelle filtranti medio di $1,6 mm$ come da letteratura [31]. Si va quindi ad ottenere l'altezza del letto filtrante, che deve essere 675 volte quella dei grani. Ho quindi delle colonne con altezza $H_{filtro} = 1,10 m$ come nel lavoro [31].

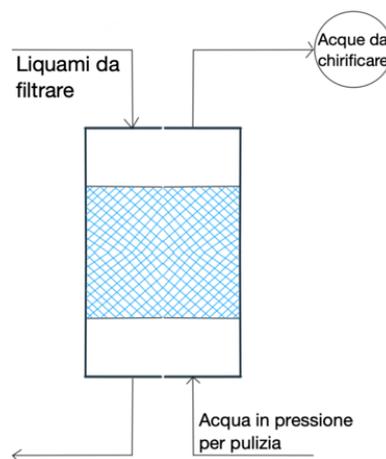


Figura 4.6

Il diametro della colonna deve essere almeno cinquanta volte quello dei grani, per cui data l'area di filtrazione è possibile utilizzare una colonna con diametro $d_{filtro} = 0,30 m$, che rispetta la condizione. È necessario prevedere la presenza di una seconda colonna per permettere la continuità dell'impianto anche quando questa vada in rigenerazione. La rigenerazione viene eseguita attraverso una l'immissione di acqua in controcorrente ad alta pressione in modo da asportare tutto ciò che si è accumulato nel letto filtrante. In Figura 4.6 è rappresentato uno schema semplificato di una colonna filtrante.

4.4 Dimensionamento pompa idraulica

Dalla scheda tecnica [25], le Electro Prod Cells utilizzate per l'elettrossidazione portano ad una perdita di carico che raggiunge i $16 kPa$ per unità. È quindi possibile andare a dimensionare una pompa per al movimentazione del percolato.

Per garantire un minor manutenzione dell'impianto, nei processi che coinvolgono percolati di discarica vengono solitamente utilizzate pompe peristaltiche, che vanno a prelevare il percolato direttamente in superficie. Un esempio è quello prodotto dall'azienda milanese Stella OM [33]. Dalla scheda tecnica [33] è possibile ricavare la potenza necessaria per le portate in gioco attraverso il grafico in Figura 4.7:

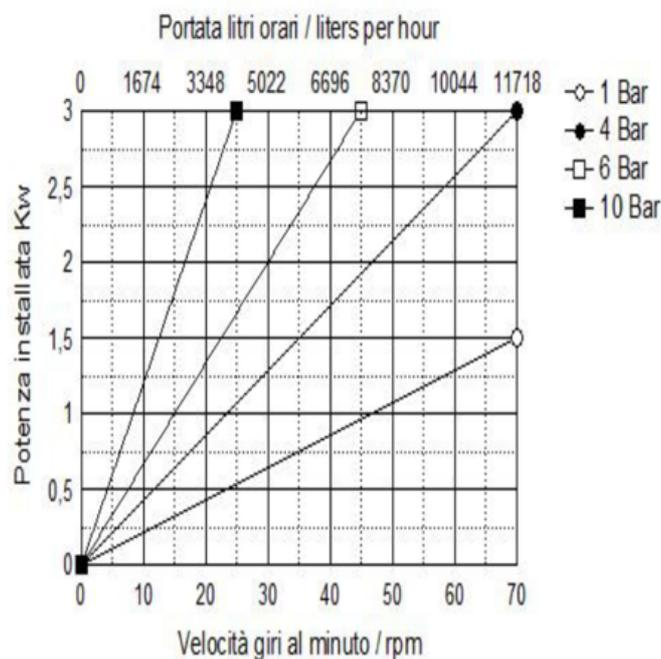


Figura 4.7 Tratto da [33]

Per un dimensionamento più corretto è necessario considerare le perdite di carico dovute agli altri elementi dell'impianto (elettrocoagulatore, flocculatore e sedimentatore) e le perdite lineari di carico. Nel caso degli elettrocoagulatori si ricava dalla scheda tecnica [25] che le perdite di carico ammontano ad un massimo di $50 kPa$.

Le perdite totali risultano essere inferiori ai $4 bar$, per cui può essere utilizzata come riferimento tale riferimento in Figura 4.7.

Per i liquidi molto viscosi è indicato nella scheda tecnica che la pompa lavori non oltre al trenta per cento della sua potenzialità. Nell'impianto ipotizzato si è sempre associato al percolato una viscosità uguale a quella dell'acqua. Per il dimensionamento della pompa è opportuno sovradimensionare la stessa onde evitare di correre in problematiche nella gestione dell'impianto. Si terrà perciò conto del fatto che il percolato possa essere più viscoso dell'acqua andando a dimensionare una pompa che abbia le potenzialità per una portata maggiore. Essendo la portata media delle acque della CIDIU $Q = 480 \text{ L/h}$, si va a sovrastimare la pompa assumendo una portata fittizia:

$$Q_p = Q/0,3 = 1636,2 \text{ L/h} \quad (4.4.1)$$

Dalla Figura 4.7 è quindi possibile ricavare la potenza necessaria per il funzionamento della pompa e la velocità in giri al minuto:

$$P_p = 0,5 \text{ kW} \quad (4.4.2)$$

$$\omega = 10 \text{ rpm} \quad (4.4.3)$$

Nella Figura 4.8 è rappresentato uno schema della pompa utilizzata con le sue dimensioni di ingombro spaziale in millimetri:

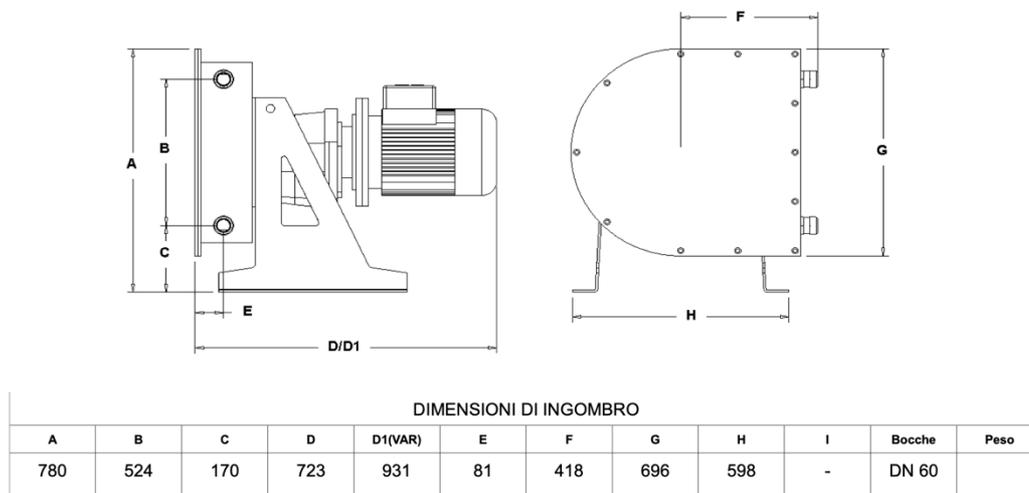


Figura 4.8 Tratta da [33]

4.5 Schema impianto

È quindi possibile andare a rappresentare l'impianto nel suo insieme. È opportuno fare delle considerazioni impiantistiche che vadano a garantire il corretto funzionamento della struttura. Un accorgimento in particolare consiste nel predisporre degli elementi aggiuntivi, per permettere la continuità di servizio dell'impianto in caso di manutenzioni o problematiche per le apparecchiature. Questo è vero soprattutto per le flow cells, che andando incontro ad un consumo degli elettrodi hanno una vita ben definita. Un ragionamento analogo può essere fatto per la pompa che potrebbe andare incontro a problemi meccanici, che causerebbero un'interruzione completa dell'impianto.

Nel caso del sedimentatore, visto l'investimento esiguo necessario per l'elemento conviene predisporre una copia analoga in parallelo per permettere qualora fosse necessaria la manutenzione. Lo stesso ragionamento è necessario farlo per la colonna di filtrazione che oltre eventuali manutenzioni necessiterà di una rigenerazione periodica come indicato nel paragrafo

4.3. Anche per il flocculatore è necessario predisporre un secondo apparecchio nel caso in cui si abbia un guasto nella girante del principale. In Figura 4.8 è rappresentato schematicamente l'impianto progettato

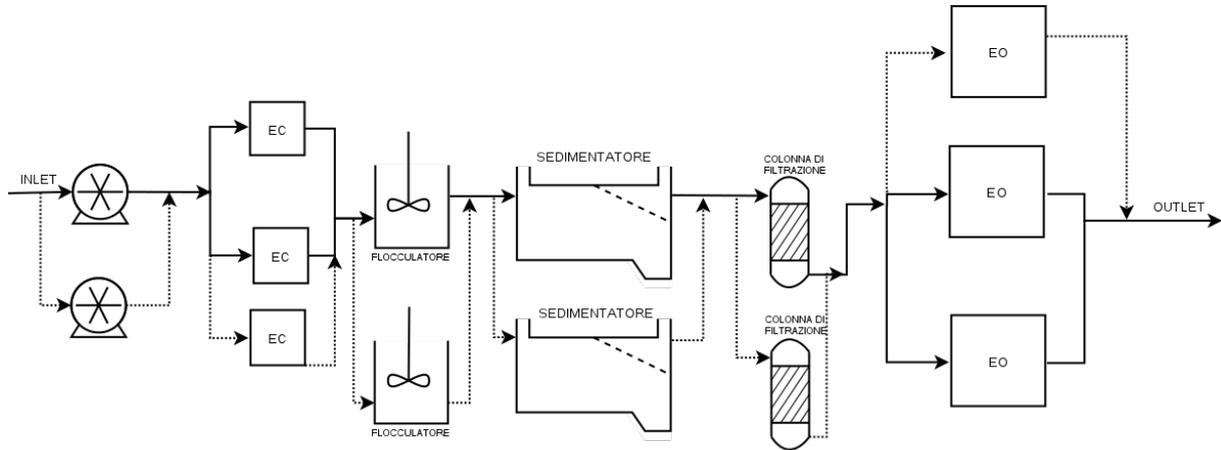


Figura 4.8 Schema impianto realizzato con il software Dia.

5 ANALISI DEI COSTI

Una volta schematizzato l'impianto e dimensionati i suoi elementi è possibile andare ad effettuare un'analisi dei costi.

5.1 Costi di realizzazione dell'impianto

Facendo riferimento ai materiali utilizzati è possibile quantificare i costi di realizzazione dell'impianto. Le apparecchiature più costose risultano essere gli elettrocoagulatori e gli elettrossidatore. Avendo ultimato la modellazione utilizzando degli apparecchi disponibili in commercio è possibile ricavarne i costi. Per valutare i costi di realizzazione dell'impianto si è fatto riferimento a [34] in cui viene calcolato il costo in base alla potenza. È necessario però considerare un aumento del 50% dovuto al maggior costo dei materiali utilizzati nell'impianto modellato (BDD) rispetto a quelli dati in letteratura. Si ottiene quindi un costo degli apparecchi pari a:

$$\text{costo elettrossidatori} \cong 1.000.000,00 \text{ €} \quad (4.1.1)$$

Il costo presentato deve essere poi integrato con quello delle altre apparecchiature dimensionate, ed di tutti gli elementi che non sono considerati in questo lavoro (tubature, valvole, collegamenti, sistemi di controllo).

5.2 Costi di mantenimento dell'impianto

Per il mantenimento dell'impianto sono necessarie grandi quantità di energia elettrica. In particolare le Flow Cell presentano dei consumi elevati che possono essere valutati. Per quanto riguarda la parte di elettrocoagulazione sono state considerate due Electro Syn Cell, il cui consumo viene dato dall'area attiva e dalle condizioni operative. Essendo:

$$A_{EO} = 2 * 1,04 = 2,08 \text{ m}^2 \quad (4.2.1)$$

Girando l'equazione (3.1.7) utilizzando le condizioni operative raccolte in [30] ottengo

$$P_{EC} = I_{EC} U_{EC} A_{EC} = 1,11 \text{ kW} \quad (4.2.2)$$

Analogamente a quanto fatto per l'elettrocoagulatore vado a rigirare l'equazione (3.7.1) per ottenere la potenza consumata dall'elettrossidatore:

$$P_{EO} = I_{EO} U_{EO} A_{EO} = 420 \text{ kW} \quad (4.2.3)$$

Dove la densità di corrente ed il potenziale sono dati dalle condizioni operative del caso studio [23], mentre l'area attiva è data dall'uso delle due Electro Prod Cells modellate nel paragrafo 4.1.

Vado quindi ad integrare con il la potenza necessaria per la girante nel flocculatore e per la pompa peristaltica, che sono rispettivamente:

$$P_f = 8,1 * 10^{-6} \text{ kW} \quad (4.2.4)$$

$$P_p = 0,5 \text{ kW} \quad (4.2.5)$$

Ottengo così la potenza totale necessaria alle apparecchiature dell'impianto per funzionare:

$$P_{TOT} = P_{EO} + P_{EC} + P_F + P_p = 421,6 \text{ kW} \quad (4.2.6)$$

Essendo l'energia necessaria in un anno per il funzionamento dell'impianto uguale a:

$$E_{TOT} = P_{TOT} \frac{24 \cdot 365 \text{ h}}{a} = 3,7 \text{ kWh/a} \quad (4.2.7)$$

Andando ad inserire il costo annuo dell'energia elettrica, la cui stima per il prezzo medio nel 2023 secondo il GME (Gestore del Mercato Energetico) è uguale a 599,92 €/MWh [35] si ottiene un costo annuo per il funzionamento dell'impianto di:

$$COSTO \text{ ANNUO} = E_{TOT} * 0,599 = 2.215.000 \text{ €} \quad (4.2.8)$$

Un altro costo annuo presente è quello dovuto alla sostituzione degli elettrodi, che presentano una vita media di cinque anni, oltre al quali devono essere sostituiti. Nella valutazione per la progettazione dell'impianto è quindi necessario tenere conto che di questa spesa periodica da sostenere per garantire il corretto funzionamento.

5.3 Costi spaziali

Avendo dimensionato tutti gli elementi dell'impianto è possibile andare a stimare quella che sarebbe l'area occupata dall'impianto. Per facilitare il mantenimento dell'impianto è opportuno andare a distanziare ogni apparecchio di almeno 1,5 m. Utilizzando il software Autocad è possibile andare a rappresentare una vista dall'alto semplificata dell'impianto progettato, per poter valutare l'area occupata. Nella Figura sottostante le linee blu rappresentano i collegamenti tra le varie apparecchiature, mentre il rettangolo esterno individua l'area che occuperebbe l'impianto, che è uguale a $A_{impianto} \cong 105 \text{ m}^2$.

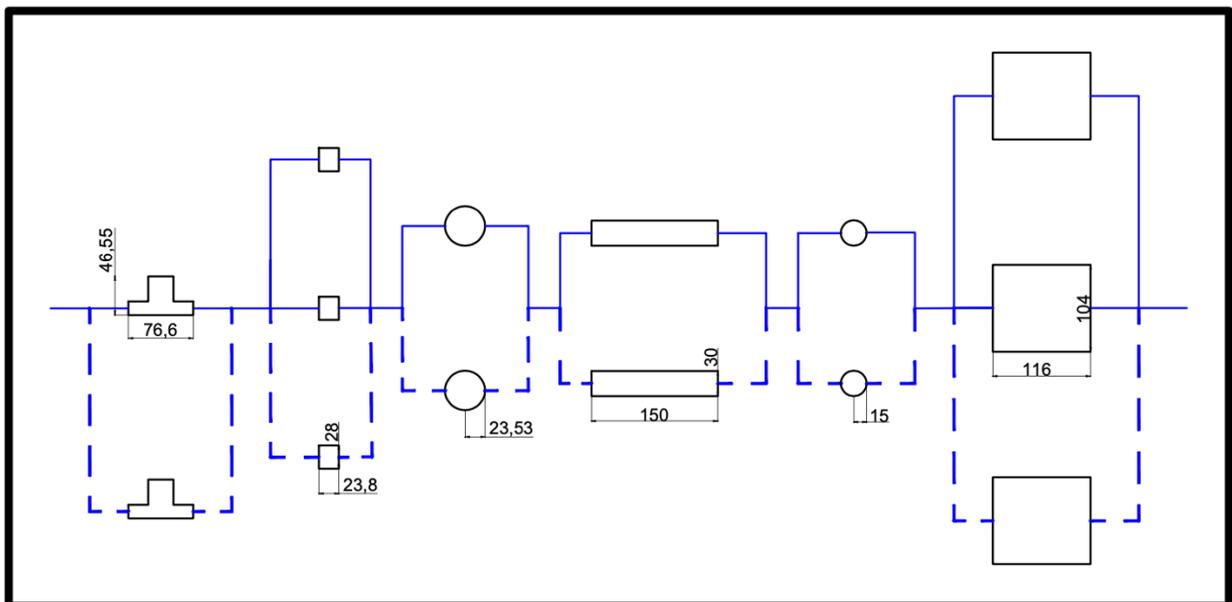


Figura 5.1 Realizzata con il software Autocad

6 CONCLUSIONE

In questo lavoro è stato modellato un impianto per il trattamento delle acque tramite l'elettrossidazione. L'impianto ottenuto presenta elevati costi, soprattutto in termini di costi di gestione. È importante notare che i costi dovuti all'energia necessaria per il funzionamento dell'impianto hanno subito un aumento vertiginoso negli ultimi mesi, arrivando a portare spese per la gestione dell'impianto di molto superiori a quelle inizialmente stimate.

Per andare ad ovviare a queste problematiche è possibile andare ad ipotizzare un ulteriore investimento per la costruzione di un impianto di produzione di energia tramite pannelli fotovoltaici. Considerando che un pannello ha mediamente una produzione di 380 W/m^2 è possibile ottenere l'area che sarebbe necessario coprire per il mantenimento energetico dell'impianto, ovvero all'incirca $1,5 * 10^4 \text{ m}^2$. Un impianto del richiede un investimento consistente, che verrebbe ripagato nel tempo dai risparmi sui costi energetici.

Un'altra via per abbattere i costi e diminuire gli sprechi consisterebbe nello sfruttamento dell'idrogeno che si va a formare all'interno dell'apparecchio per via delle reazioni al catodo. L'idrogeno prodotto dovrebbe essere recuperato assieme agli altri gas presenti (principalmente anidride carbonica). Successivamente sarebbe necessaria una purificazione del gas per permetterne lo sfruttamento e la rivendita come vettore energetico.

La realizzazione di un impianto così modellato potrebbe essere quindi un primo passo verso la realizzazione di impianti per il trattamento delle acque più efficienti, (non richiedono un periodo di latenza per arrivare alle condizioni ottimali per la colonia di microrganismi), più automatizzato, e possibilmente più sostenibile a livello ambientale.

ALLEGATO A – Tabella valori limite

**VALORI LIMITI DI EMISSIONE IN ACQUE SUPERFICIALI E IN FOGNATURA
D. Lgs 152/06 (Parte terza, Allegato 5, Tabella 3.)**

Numero parametro	PARAMETRI	unità di misura	Scarico in acque superficiali	Scarico in rete fognaria (*)
1	pH	5,5-9,5	5,5-9,5	
2	Temperatura	°C	[1]	[1]
3	colore		non percettibile con diluizione 1:20	non percettibile con diluizione 1:40
4	odore		non deve essere causa di molestie	non deve essere causa di molestie
5	materiali grossolani		assenti	assenti
6	Solidi speciali totali [2]	mg/L	≤80	≤200
7	BOD5 (come O2) [2]	mg/L	≤40	≤250
8	COD (come O2) [2]	mg/L	≤160	≤500
9	Alluminio	mg/L	≤1	≤2,0
10	Arsenico	mg/L	≤0,5	≤0,5
11	Bario	mg/L	≤20	-
12	Boro	mg/L	≤2	≤4
13	Cadmio	mg/L	≤0,02	≤0,02
14	Cromo totale	mg/L	≤2	≤4
15	Cromo VI	mg/L	≤0,2	≤0,20
16	Ferro	mg/L	≤2	≤4
17	Manganese	mg/L	≤2	≤4
18	Mercurio	mg/L	≤0,005	≤0,005
19	Nichel	mg/L	≤2	≤4
20	Piombo	mg/L	≤0,2	≤0,3
21	Rame	mg/L	≤0,1	≤0,4
22	Selenio	mg/L	≤0,03	≤0,03
23	Stagno	mg/L	≤10	
24	Zinco	mg/L	≤0,5	≤1,0
25	Cianuri totali come (CN)	mg/L	≤0,5	≤1,0
26	Cloro attivo libero	mg/L	≤0,2	≤0,3
27	Solfuri (come H2S)	mg/L	≤1	≤2
28	Solfiti (come SO3)	mg/L	≤1	≤2
29	Solfati (come SO4) [3]	mg/L	≤1000	≤1000
30	Cloruri [3]	mg/L	≤1200	≤1200

Figura A, Tratta da [1]

VALORI LIMITI DI EMISSIONE IN ACQUE SUPERFICIALI E IN FOGNATURA
D. Lgs 152/06 (Parte terza, Allegato 5, Tabella 3.)

Numero parametro	PARAMETRI	unità di misura	Scarico in acque superficiali	Scarico in rete fognaria (*)
1	pH	5,5-9,5	5,5-9,5	
2	Temperatura	°C	[1]	[1]
3	colore		non percettibile con diluizione 1:20	non percettibile con diluizione 1:40
4	odore		non deve essere causa di molestie	non deve essere causa di molestie
5	materiali grossolani		assenti	assenti
6	Solidi speciali totali [2]	mg/L	≤80	≤200
7	BOD5 (come O2) [2]	mg/L	≤40	≤250
8	COD (come O2) [2]	mg/L	≤160	≤500
9	Alluminio	mg/L	≤1	≤2,0
10	Arsenico	mg/L	≤0,5	≤0,5
11	Bario	mg/L	≤20	-
12	Boro	mg/L	≤2	≤4
13	Cadmio	mg/L	≤0,02	≤0,02
14	Cromo totale	mg/L	≤2	≤4
15	Cromo VI	mg/L	≤0,2	≤0,20
16	Ferro	mg/L	≤2	≤4
17	Manganese	mg/L	≤2	≤4
18	Mercurio	mg/L	≤0,005	≤0,005
19	Nichel	mg/L	≤2	≤4
20	Piombo	mg/L	≤0,2	≤0,3
21	Rame	mg/L	≤0,1	≤0,4
22	Selenio	mg/L	≤0,03	≤0,03
23	Stagno	mg/L	≤10	
24	Zinco	mg/L	≤0,5	≤1,0
25	Cianuri totali come (CN)	mg/L	≤0,5	≤1,0
26	Cloro attivo libero	mg/L	≤0,2	≤0,3
27	Solfuri (come H2S)	mg/L	≤1	≤2
28	Solfiti (come SO3)	mg/L	≤1	≤2
29	Solfati (come SO4) [3]	mg/L	≤1000	≤1000
30	Cloruri [3]	mg/L	≤1200	≤1200

ALLEGATO B – Simboli Utilizzati

a costante per il calcolo del numero di Sherwood
A area
*A*_{impianto} area totale impianto
*A*_{EC} area elettrodi elettrocoagulatore
*A*_{EO} area elettrodi elettroossidatore
*A*_{filtro} superficie di filtrazione
b costante per il calcolo del numero di Sherwood
C conducibilità elettrica
*C*⁰ concentrazione nel bulk
*C*_{COD} concentrazione componente organica
d distanza elettrodi
*d*_{CS} distanza elettrodi caso studio
*d*_{inner} diametro esterno
*d*_e diametro equivalente
*d*_f diametro flocculatore
*d*_{filtro} diametro filtro
*d*_p diametro particelle
*d*_{outer} diametro esterno
*D*₀ coefficiente di diffusione
*D*_{AB} coefficiente di diffusione molecolare fenolo
*E*_{COD} energia per chilogrammi di COD
*E*_p tensione di picco
*E*_v energia per metro cubo
*E*_{tot} energia totale per il funzionamento dell'impianto
F costante di Faraday
FS fattore di scala
 \bar{G} gradiente di velocità
H altezza
*H*_S altezza sedimentatore
*H*_{filtro} altezza filtro
*i*_p corrente di picco
I densità di corrente
*I*_{EC} densità di corrente elettrocoagulatore
*k*_m coefficiente del trasporto di materia
K conducibilità elettrica specifica
L lunghezza
*L*₁ altezza elettrodo
*L*_{1CS} altezza elettrodo caso studio
*L*₂ larghezza elettrodo
*L*_{2CS} larghezza elettrodo caso studio
*L*_S larghezza sedimentatore
*L*_{real} dimensione reale
 μ viscosità dinamica
n numero di elettroni
N numero canali
*N*_{CS} numero canali caso studio
 ω velocità pompa

O overflow rate
2p perimetro
P potenza
P_f potenza girante flocculatore
P_p potenza pompa idraulica
P_{EC} potenza elettrocoagulatore
P_{EO} potenza elettrossidatore
P_{TOT} potenza totale impianto
Q portata
Q_{CS} portata caso studio
Q_p portata per sovradimensionare pompa
Q_u portata per unità
ρ densità
Δρ differenza di densità
R costante dei gas
Re numero di Reynold
s spessore
Sc numero di Schimdt
Sh numero di Scherwood
SE_{COD} indica l'energia per chilogrammo di COD per completarne l'ossidazione
S_{TOT} superficie totale
τ tempo di permanenza
τ_f tempo di permanenza flocculatore
T temperatura
u_t velocità terminale
U potenziale
U_{EC} potenziale elettrocoagulatore
v velocità
v_{filtro} velocità nel filtro
ν viscosità cinematica
v scan velocity
V_f volume flocculatore
W_S larghezza sedimentatore

Riferimenti

- [1] https://www.gazzettaufficiale.it/do/atto/serie_generale/caricaPdf?cdimg=006G017100200050110006&dgu=2006-04-14&art.dataPubblicazioneGazzetta=2006-04-14&art.codiceRedazionale=006G0171&art.num=5&art.tiposerie=SG
- [2] Istituto di ricerca sulle acque, 'Metodi analitici per le acque', 1972, ISBN: 88-448-0083-7.
- [3] <https://cidiu.it/presentazione/>
- [4] Analisi annuali e mensili delle acque della CIDIU.
- [5] J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska et al, 'Landfill leachate treatment methods: A review', Environmental Chemistry Letters, 2006, Vol. 4, <https://doi.org/10.1007/s10311-005-0016-z>.
- [6] A. W. Patwardhan, 'Rotating Biological Contactors: A Review', American Chemical Society Industrial & engineering chemistry research 2003, Vol.42 (10), ISSN: 0888-5885.
- [7] M. von Sperling, 'Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors', 2007, Vol. 5, ISBN: 1-84339-165-1.
- [8] V. K. Sharma, 'Anaerobic digester for treatment of organic waste', ENEA, 1998.
- [9] E. Baruth, American Water Works Association, 'Water treatment plant design', New York: McGraw-Hill, 2005, ISBN: : 0071418725.
- [10] E. C. Rada, I. A. Istrate, M. Ragazzi, G. Andreottola, V. Torretta, 'Analysis of electro-oxidation suitability for landfill leachate treatment through an experimental study', Sustainability (Basel, Switzerland), 2013, Vol.5 (9), ISSN: 2071-1050.
- [11] H. Sarkka, A. Bhatnagar, M. Sillanpaa, 'Recent developments of electro-oxidation in water treatment - A review', Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, Vol. 754, ISSN: 1572-6657.
- [12] Y. Deng, J. D. Englehardt, 'Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment', Waste management, 2007, Vol.27 (3), ISSN: 0956-053X.
- [13] J. Grimm, D. Bessarabov, R. Sanderson, 'Review of electro-assisted methods for water purification', Desalination, 1998, Vol. 115 (3), ISSN: 0011-9164.
- [14] F. C. Moreira, A. R. Boaventura, E. Brillas, V. J. P. Vilar, 'Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters', Applied Catalysis B: Environmental, 2017, Vol. 202, ISSN: 0926-3373.
- [15] Lu Jiambo, Zangh Peng, Li Jie, 'Electrocoagulation technology for water purification: An update review on reactor design and some newly concerned pollutants removal', Journal of environmental management, 2021, Vol. 296, ISSN: 0301-4797.
- [16] N. Elgrishi et al, 'A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry', Journal of chemical education, 2018, Vol. 95 (2), ISSN: 0021-9584.
- [17] Ivonne Linares-Hernández et al, 'A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for industrial wastewater', Journal of hazardous materials, 2010, Vol.175 (1), ISSN: 0304-3894.
- [18] Massa A, et al, 'Electro-oxidation of phenol over electrodeposited MnOx nanostructures and the role of a TiO2 nanotubes interlayer'. Applied catalysis. B, Environmental, 2017, Vol 203, ISSN: 0926-337.
- [19] Lou Jiankang, Zhang Huan, Li Zenghe. 'Highly efficient degradation of phenol from wastewater via an electro-catalytic oxidation approach with a CeO₂-CuO cathode'. Royal Society of Chemistry advances, 2018, Vol. 8 (27), ISSN: 2046-2069.
- [20] Saratale R. G. et al, 'Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment Using Ti/PbO₂ Electrode'. Journal of environmental engineering, 2016, Vol.142 (2), ISSN: 0733-9372.
- [21] Santos I.D., Afonso J.C., Dutra A.J.B. 'Behavior of a Ti/RuO₂ anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation'. Separation and purification technology, 2010, Vol.76 (2), ISSN: 1383-5866.

- [22] Grande Eugenio, ‘Proposta di un sistema elettrochimico per il trattamento del percolato dell’area impianti di CIDIU Servizi s.p.a.’, 2021.
- [23] Orhan Taner Can, Leyla Gazigil, Ramazan Keykoglu. ‘Treatment of intermediate landfill leachate using different anode materials in electrooxidation process’. Environmental progress & sustainable energy, 2022, Vol.41 (1), ISSN: 1944-7442.
- [24] Orhan Taner Can, Ramazan Keykoglu. ‘The role of dye molecular weight on the decolorization performance of the electrocoagulation’. Environmental progress & sustainable energy, 2021, Vol.23 (3), <https://doi.org/10.1007/s10668-020-00749-3>.
- [25] https://www.electrocell.com/media/1214/electro-prod-cell_technical-data.pdf
- [26] Tesi di laurea di D. Mattio, ‘Studio di reattività e quantificazione di radicali liberi applicata ai trattamenti di acque’ Politecnico di Torino, 2022.
- [27] Tesi di laurea di V. Alfieri, ‘Studio di reattività e quantificazione di radicali liberi applicata ai trattamenti di acque’, Politecnico di Torino, 2021.
- [28] R. Niesner, A. Heintz, ‘Diffusion Coefficients of Aromatics in Aqueous Solution’, Journal of Chemical & Engineering Data, 2000, Vol. 45 (6), ISSN: 0021-9568.
- [29] American Water Works Association, ‘Steel Pipe: A Guide For Design And Installation’, 2004, ISBN: 9781583212745.
- [30] O. J. Flores et al, ‘Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in a pre-pilot-scale continuous filter press reactor’, Chemical Engineering Science, 2012, Vol. 97, ISSN: 0009-2509.
- [31] Tesi di laurea di N. Belli, ‘Elettrocoagulazione per la rimozione di Arsenico e Cromo da acque di fonte’, politecnico di Torino, 2021.
- [32] J. C. Crittaden et al, ‘MWH's Water Treatment: Principles and Design: Third Edition’, Hoboken, N.J: John Wiley & Sons, Capitolo 10.
- [33] <https://www.peristalticpumps.it/wp-content/uploads/2016/06/scheda-Hose-Carrier-HCP-5.0.pdf>
- [34] B. Sodiro, A. Monteverde ‘Synergistic Evaluation between Decoupled Electrolysis for Water Splitting and Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Simulation Study’, Journal of The Electrochemical Society, 2022, Vol. 169, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac5d98>.
- [35] <https://www.mercatoelettrico.org/it/> consultato il 10/09/2022

RINGRAZIMENTI

È finalmente giunto il termine per questo estenuante ma entusiasmante percorso, e quindi opportuno ringraziare tutti coloro che mi hanno supportato durante questi anni.

In primis vorrei ringraziare i miei genitori, che mi hanno permesso di realizzare tutto ciò, incoraggiandomi in ogni decisione, standomi sempre vicino eppur lasciandomi ogni libertà. Un grazie a mia sorella Lucrezia, per aver pazientemente ascoltato ogni mio dubbio e incertezza trovando sempre la giusta frase per motivarmi. Un grazie a mio fratello Federico, che mi è stato vicino, mi ha ospitato sopportando ogni mio capriccio senza mai farmi pesare nulla. Un grazie a mia nonna, che mi ha ispirato a cercare di dare sempre il meglio, di non accontentarsi mai e guardare sempre al prossimo passo.

Un grazie ai miei amici, Ale, Albi, Davide Silvia e Yarno, per tutte le avventure e le serate passate insieme che hanno reso questo percorso più leggero. Un grazie ad Ettore, Nicolo e Maurizio, per la compagnia nelle lunghe giornate di 'studio' che rimpiangerò non poter più trascorrere insieme (ma non troppo). Un grazie ad Elena, per essere sempre così vicina nonostante tu sia sempre in giro per il mondo.

Ringrazio i miei colleghi e compagni di corso, ma soprattutto amici, Noemi, Laura, Ilaria e tutti i 'celestini', per avermi aiutato durante tutto il percorso e aver reso così piene e divertenti le giornate passate assieme.

Concludo ringraziando il mio professore, senza il quale non avrei potuto raggiungere questo tanto atteso ed importante traguardo.