

XVI corso di Tecnologia per Tecnici Cartari
edizione 2008/2009

L'ozono nei processi di depurazione delle acque in cartiera

di Clauser Nicola



Scuola Interregionale
di tecnologia per tecnici Cartari

Istituto Salesiano «San Zeno» - Via Don Minzoni, 50 - 37138 Verona
www.scuolagrafticasanzeno.com - scuolacartaria@sanzeno.org

INDICE

1. INTRODUZIONE

1.1 Ruolo dell'acqua

2. DEPURAZIONE DELLE ACQUE REFLUE

3. LA NUOVA TECNOLOGIA PULITA: L'OZONO

3.1 Costi e produzione

3.2 Vantaggi ed effetti

- Riduzione del COD
- Riduzione del colore
- Riduzione fanghi di supero
- Riduzione nitrati e nitriti

3.3 Impianto di applicazione

- Struttura dell'impianto
- Conclusione e discussione dei risultati

1. INTRODUZIONE

1.1 IL RUOLO DELL'ACQUA

Le cartiere, quotidianamente, si ritrovano ad affrontare numerose problematiche legate all'ambiente, come l'inquinamento acustico, l'inquinamento ambientale e l'inquinamento dovuto alla presenza di stabilimenti nei centri abitati o residenziali.

Un problema molto sentito in ambito di cartiera è l'inquinamento ambientale, nello specifico quello riguardante l'acqua.

Nel processo di produzione della carta l'acqua svolge un ruolo fondamentale in quanto funge da "carrier" per le fibre di cellulosa, le quali vengono a trovarsi in una sospensione che per il 94-95% è appunto composta d'acqua.

Durante il processo di formazione della carta l'acqua viene progressivamente eliminata dal manto fibroso, prima per gravità sulla tavola piana, poi per scambio termico nella seccheria, sino ad arrivare ad eliminarla quasi tutta, ottenendo il prodotto finito.

L'acqua eliminata si trova quindi carica di sostanze ausiliare del processo di produzione, quali coloranti, fibrille e fibre sfuggite ai vari sistemi di recupero, biocidi, antilimo, batteri e tante altre particelle che, alla fine del processo di depurazione, andranno a costituire i cosiddetti fanghi.

Per poter reimmettere l'acqua nel suo corso naturale essa deve presentare determinate caratteristiche, e non deve differire di molto dall'acqua a monte del processo di produzione, per non sconvolgere i parametri naturali del corso d'acqua, e per non dare origini a odori sgradevoli o a colorazioni dei corsi d'acqua.

2. DEPURAZIONE ACQUE REFLUE

Il problema delle acque reflue rappresenta una spesa non indifferente per le cartiere. Grazie all'aggiornamento e ottimizzazione dei processi, vi è stato un forte aumento produttivo degli stabilimenti che ha determinato un notevolmente aumento dei volumi d'acqua in gioco, facendo quindi lievitare le spese di gestione e di smaltimento delle stesse.

Una prima strategia attuata è quella della cosiddetta "chiusura dei cicli", che consiste nel riutilizzare più volte nel corso del processo di formazione della carta, la stessa acqua, opportunamente trattata.

Questa strategia ha consentito di ridurre, nell'ultimo decennio, di oltre il 50% la quantità di acqua utilizzata, ma questo ha avuto un ulteriore impatto sugli stabilimenti dato che è aumentata la concentrazione delle acque di processo (crescita biotica e corrosione dell'attrezzatura) con conseguente aumento della non compatibilità delle acque reflue con il corpo recettore.

Per poter garantire quindi la purezza delle acque d'uscita dagli stabilimenti le cartiere si sono da sempre dotate impianti di depurazione che, tramite una serie di processi chimici e fisici, riducevano gli inquinanti presenti.

Ma il continuo sviluppo delle tecnologie e il continuo aumento dei volumi d'acqua utilizzati nel ciclo produttivo, ha reso questi impianti vecchi e non funzionali, obbligando le cartiere ad adottare nuove tecnologie e nuovi impianti per far fronte all'aumento dei volumi da trattare.

Ma un aumento dei volumi in entrata al depuratore, oltre che richiedere nuove tecnologie, aumenta notevolmente anche tutti i parametri chimici e fisici dell'acqua, quali la domanda di ossigeno dell'acqua (COD), la produzione di fanghi di processo, nitriti, colore, torbidità, con conseguente aumento dei costi di smaltimento e di riduzione di questi fattori.

Quindi le cartiere sono state costrette a trovare tecnologie in grado sì di migliorare la qualità dei reflui di processo, ma anche in grado di ridurre i prodotti di "scarto" della depurazione, che consistono in una spesa notevole, specialmente per le cartiere di grandi dimensioni.

3. LA NUOVA TECNOLOGIA PULITA: L'OZONO

Una delle tecnologia che risponde alla richiesta delle cartiere è quella che si basa sull'utilizzo di una molecola presente nell'atmosfera, e di facile produzione, l'ozono.

L'ozono è una molecola costituita da tre atomi di ossigeno di formula chimica O_3 .

Si presenta come un gas instabile azzurrognolo, molto reattivo e velenoso, dal caratteristico odore pungente: a piccole dosi prende l'odore del fieno appena tagliato, mentre in quantità elevate l'odore si avvicina a quello dell'aglio.

A temperatura ambiente l'ozono è un gas incolore, di odore acuto e penetrante.

Allo stato di formazione l'ozono si presenta di colore violetto, dimostra sempre una notevole instabilità e tende a decomporsi velocemente con l'aumento della temperatura.

Per questi motivi, l'ozono deve sempre essere prodotto sul luogo di utilizzo, non potendo essere conservato allo stato gassoso se non per brevissimi periodi.

Data la sua natura fortemente instabile l'ozono è un forte agente ossidante, capace di reagire con sostanze organiche dotate di doppio legame (insature) e questa sua caratteristica viene utilizzata in molti processi di trattamento acqua ed aria. Il suo effetto battericida, fungicida e inattivante dei virus è noto da lungo tempo (Sonntag, 1890) difatti, sin dal 1906 esiste a Nizza il primo impianto di potabilizzazione delle acque municipali con ozono. Anche oggi grandi città come Amsterdam, Mosca, Parigi, Torino, Firenze, Bologna e Ferrara possiedono impianti che forniscono acqua potabile prelevata da fiumi e trattata con ozono.

Il vantaggio dell'ozono rispetto a prodotti che sviluppano cloro libero, utilizzati spesso per la potabilizzazione dell'acqua, è che il primo sterilizza nettamente meglio sia nei confronti dei batteri che dei virus; inoltre l'ozono non altera le caratteristiche dell'acqua, in particolare il sapore, e genera una minore quantità di sottoprodotti dannosi.

Dato il suo potere ossidante, l'ozono viene impiegato per sbiancare e disinfettare, in maniera analoga al cloro.

L'ozono, in particolare, è senza azione sulla ammoniaca contenuta nell'acqua, al contrario del cloro che invece forma le clorammine, sostanze altamente tossiche.

* Raffronto sull'azione del cloro e dell'ozono nella potabilizzazione delle acque		
AZIONE	CLORO	OZONO
Odore	Sgradevole nell'acqua	Nessuno
Sapore	Sgradevole nell'acqua	Nessuno
Colore	Tendente al giallo	Incolore
Potere ossidante	Buono	Inferiore solo al fluoro
Attività antivirale	Praticamente nessuna	Elevata
Attività antibatterica	Molto variabile da specie a specie	Spettro di attività batterica molto ampio
Attività distruttiva sugli elminti	Lieve	Elevata
Attività distruttiva su alghe e protozoi	Lieve	Elevata
Attività distruttiva su miceti	Lieve	Elevata
Attività distruttiva su spore e cisti	Lieve	Elevata
Attività distruttiva su microcontaminatori: idrocarburi, fenoli, detergenti, sostanze coloranti, pesticidi	Da nessuna a lieve	Elevata
Attività su molecole organiche sgradevoli: odore e sapore	Nessuna	Elevata
Meccanismo reazione produzione intermedia	Ossidazione indiretta con produzione di clorammine, clorofenoli ecc.	Ossidazione diretta con ossigenazione dell'acqua

Un altro vantaggio dell'ozono è, come abbiamo già detto, il suo potere ossidante. Esso presenta un potenziale di ossidazione red-ox, che risulta più alto rispetto agli altri ossidanti.

Ossidante	Pot. Riduzione
Ozono	2,07 V
Cloro	1,36 V
Ossigeno	1,27 V
Ipoclorito	1,49 V

Quindi l'utilizzo dell'ozono nei processi di depurazione civili è noto da molto tempo, ed garantisce ottimi risultati e per questo motivo, le cartiere hanno visto in questa tecnologia una soluzione adatta per il trattamento delle acque reflue. L'ozono non è stabile sul lungo periodo e non viene pertanto prodotto e commercializzato in bombole come gli altri gas industriali, quindi le cartiere si dovranno dotare di spazi e impianti per la produzione di questo gas.

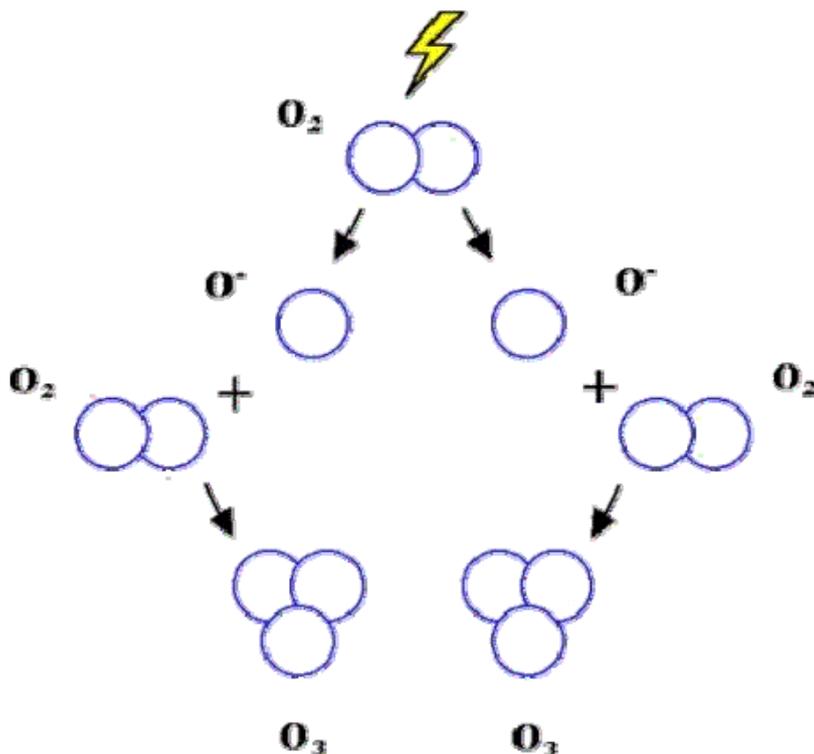
3.1 COSTI E PRODUZIONE

L'ozono viene prodotto sempre sul posto da un generatore di ozono.

I due metodi principali di produzione di ozono sono luce-UV e scarica corona. La produzione di ozono per effetto corona è più comune al giorno d'oggi e presenta maggiori vantaggi. Tali vantaggi sono una miglior gestione e costo dell'unità, più alta produzione di ozono e maggiore convenienza nei costi.

La radiazione UV può essere realizzabile dove è richiesta la produzione di piccole quantità di ozono (per esempio in laboratori). Un'unità di produzione dell'ozono tramite effetto corona consiste nelle seguenti parti: una sorgente di ossigeno, i filtri antipolvere, essiccatori del gas, generatori di ozono, unità di contatto e distruzione a torcia.

Nel generatore di ozono è presente l'elemento responsabile dell'effetto corona, che fornisce un carico capacitivo. Qui l'ozono è prodotto dall'ossigeno come risultato diretto della scarica elettrica. Questa scarica elettrica rompe la stabile molecola di ossigeno e forma due radicali ossigeno. Questi radicali si possono combinare con le molecole di ossigeno per formare l'ozono.



Per controllare e mantenere la scarica elettrica, è presente un dielettrico, contenuto in ceramica o vetro.

Il calore eccessivo degli elettrodi è smaltito spesso da acqua di raffreddamento, o da aria.

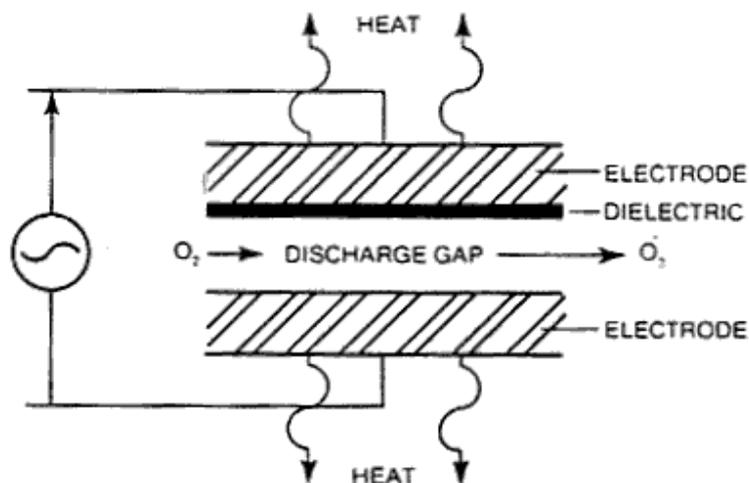


Figura 1: schema della produzione dell'effetto corona.

Per la produzione di ozono, può essere usata aria atmosferica (fornita da un compressore) o ossigeno puro (che può essere fornita da un generatore di ossigeno, o a volte in bombole di ossigeno).

Per condizionare tale aria, sono utilizzati essiccatori di aria e filtri per polvere.

Per distruggere l'ozono restante dopo l'uso sono applicati distruttori di ozono, questo perché l'ozono, in elevate concentrazioni, risulta nocivo per gli essere viventi, quindi non può essere immesso liberamente nell'atmosfera.

Il meccanismo di un distruttore dell'ozono può basarsi su principi diversi.

Di solito viene applicato un catalizzatore, che accelera la decomposizione dell'ozono in ossigeno (per esempio ossido di magnesio).

Quindi per la produzione dell'ozono "sul posto" i costi da tenere in considerazione sono, oltre ai costi iniziali di progettazione e di realizzazione della zona di alloggiamento dell'impianto, il consumo di corrente e di ossigeno liquido.

Considerando i costi medi dell'ossigeno e della corrente, vediamo quanto costa alle cartiere produrre l'ozono.

- Costo ossigeno → 0,12 €/kg
- Costo medio energia elettrica → 0,12€/kWh

Per produrre 1Kg/h di ozono in un impianto a condizioni standard ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C\text{ O}_3 = 7\%$) occorrono circa $10\text{m}^3/\text{h}$ di ossigeno e 7,5 kWh, per un costo di produzione pari a:

$$2,10\text{ €/kg O}_3$$

3.2 VANTAGGI ED EFFETTI

Vediamo ora gli effetti e i vantaggi di questa tecnologia. Oltre alle minime spese di realizzazione dell'impianto e al basso ingombro volumetrico delle apparecchiature (tranne che per il silos dell'ossigeno, che occupa spazio in altezza), l'ozono agisce sulle acque reflue diminuendo numerosi agenti inquinanti quali: COD, nitriti, colore, torbidità, azoto ammoniacale e riduzione dei fanghi di supero.

- **Riduzione del COD**

Uno dei maggiori problemi delle acque reflue di cartiera è la quantità di COD, Esso, espresso in milligrammi di ossigeno per litro, rappresenta la quantità di ossigeno necessaria per la completa ossidazione dei composti organici ed inorganici presenti in un campione di acqua. Rappresenta quindi un indice che misura il grado di inquinamento dell'acqua da parte di sostanze ossidabili, principalmente organiche.

Quindi più l'acqua è carica di inquinanti organici, più alto sarà il valore di COD, e più si dovrà cercare di ridurre questo valore per poter immettere l'acqua nel bacino d'origine.

Ed ecco che l'ozono ci aiuta in questo. Esso, essendo un forte agente ossidante, va ad ossidare i composti organici presenti riducendoli. Senza l'uso dell'ozono queste sostanze presenti nei reflui, andrebbero a reagire con l'ossigeno disciolto nelle acque dei corpi idrici recettori, asfissando gli organismi viventi presenti nei fiumi.

Dal punto di vista economico la reazione di riduzione del COD è stechiometrica, quindi segue dei rapporti chimicamente definiti.

Servono difatti 2-3 kg di O_3 per ridurre di 1kg la concentrazione di COD. Quindi per ogni kg di COD ridotto bisognerà sostenere un costo di 4 - 6 €

Per impianti che presentano carichi di COD più elevati è utile abbinare al trattamento di ozonizzazione un trattamento biologico delle acque, e ciò per ridurre ulteriormente il carico inquinante.

- **Riduzione del colore**

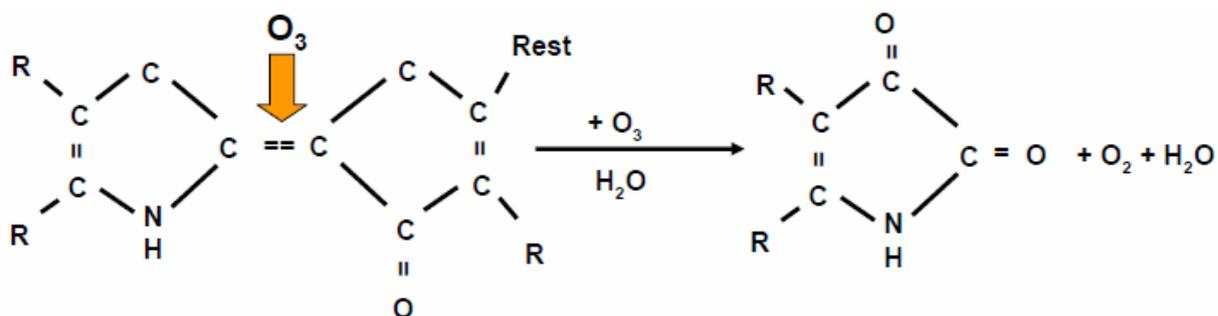
Un altro problema che spesso le cartiere devono affrontare, specialmente nelle cartiere che producono carte colorate, come quella del Varone, è la colorazione dei reflui. Attualmente per ridurre il colore vengono aggiunti agenti sbiancanti che sì, riducono il colore, ma caricano l'acqua di sostanze che ne aumentano l'inquinamento.

Le tecnologie attualmente utilizzate sono l'utilizzo di carboni attivi e di imbiancanti ottici per la riduzione di questo parametro.

Ecco che l'ozono offre la giusta soluzione, eliminando qualsiasi residuo nelle acque reflue, riducendo notevolmente il colore.

Le acque reflue degli stabilimenti risultano colorate perché cariche di molecole ad alto peso molecolare, che presentano strutture con numerosi doppi legami che assorbono l'energia della luce e la restituiscono sotto forma di colore visibile.

L'ozono, essendo un forte ossidante, va ad intaccare i doppi legami responsabili della colorazione, riducendoli a legami singoli o spezzandoli del tutto. Questo ridurrà quindi il colore, senza liberare alcuna sostanza chimica inquinante o non già presente inizialmente nel refluo.



(Meccanismo di riduzione del doppio legame di un agente colorante)

- **Riduzione dei fanghi di supero**

Negli ultimi 20 anni, sono stati fatti numerosi progressi nell'ambito della depurazione delle acque reflue e, in particolare, nella gestione dei fanghi biologici.

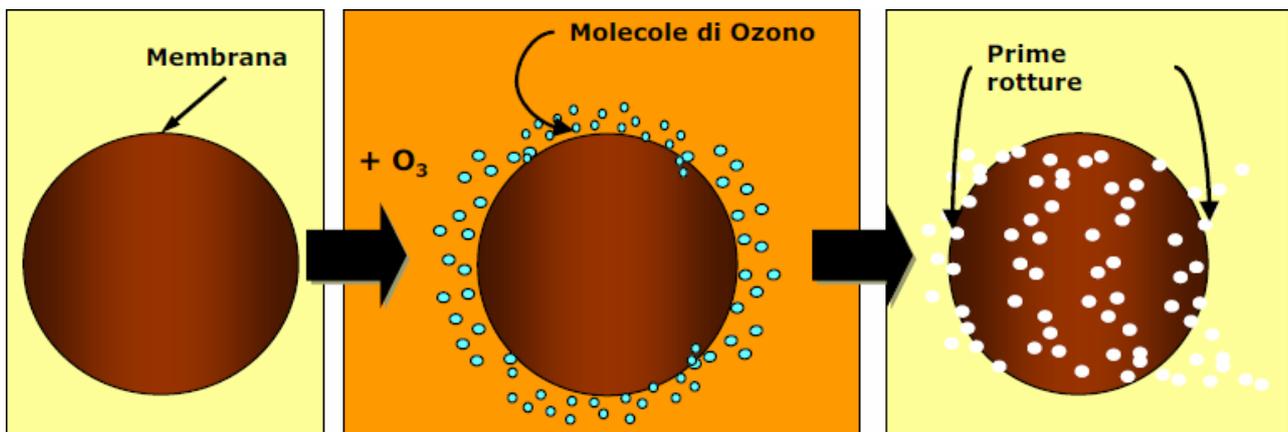
Tuttavia, attualmente i costi per il trattamento dei fanghi rappresentano ancora una voce economica particolarmente rilevante nell'ambito della gestione delle acque reflue, raggiungendo in taluni casi il 50%, e talvolta anche il 60%, dei costi totali di trattamento delle acque.

Media dei costi di smaltimento	
Riutilizzo in agricoltura	55/90 €/t
Compostaggio	70/110 €/t
Discarica	85/150 €/t
Incenerimento	120/180 €/t

L'utilizzo dell'ozono per la degradazione chimico-biologica del fango secondario comporta i seguenti benefici:

- riduzione delle quantità di fango da smaltire;
- migliore caratteristiche drenanti;
- riduzione dei costi dei chemicals;
- eliminazione dei batteri filamentosi;
- migliore sedimentabilità.

L'ozono, avendo come già detto un forte potere ossidante, va ad intaccare la sostanza organica che dà origine ai fanghi tramite un processo che viene definito lisi cellulare, e consiste nell'indebolimento o parziale rottura della membrana cellulare.



(Grazie a questo processo si va a ridurre la quantità di fanghi prodotti dal depuratore, con conseguente riduzione, o totale annullamento, dei costi relativi allo smaltimento)

- **Riduzione nitrati e nitriti**

Grazie al suo forte potere ossidante l'ozono è in grado quindi di ossidare tutte quelle sostanze che inquinano le acque reflue.

La presenza di nitriti e nitrati nelle acque causa un forte tasso di tossicità; è quindi compito degli utilizzatori dei corsi d'acqua, riuscire a ridurre queste emissioni di agenti nocivi. Anche in questo caso l'ozono è di aiuto, andando ad ossidare le molecole inquinanti, trasformandoli in prodotti solubili e non tossici.

3.3 IMPIANTO DI APPLICAZIONE

L'impianto pilota fornito da Rivoira è stato applicato allo stabilimento Fedrigoni di Varone. Lo stabilimento ha una produzione giornaliera che oscilla, in base alle produzioni e ai tipi di carta, dai 300 alle 1500 q/giorno, con una produzione orientata verso le carte speciali per packaging di lusso.

Il depuratore quindi, che tratta dai 7500 ai 12000 m³/giorno di acqua. L'acqua è carica di inquinanti, con un COD elevato in funzione del tipo di carte prodotte.

- **Struttura dell'impianto**

Il depuratore dello stabilimento è di tipo chimico fisico, ed è composto dai seguenti elementi:

- vasca di equalizzazione
- chiariflocculatore (chimico-fisico)
- filtri a sabbia
- lampade UV di disinfezione
- macchina disidratatrice fanghi Kufferath

L'acqua in uscita dallo stabilimento viene sottoposta ad una prima operazione di grigliatura meccanica per rimuovere le parti solide di dimensioni notevoli. Dopo questa prima fase l'acqua entra nella vasca di equalizzazione dove viene fatta scorrere, dandole la possibilità di omogeneizzarsi e di mescolarsi con gli additivi chimici aggiunti, grazie anche all'utilizzo di giranti poste sul fondo della vasca. In questa fase all'acqua vengono aggiunti additivi che favoriscono la separazione delle parti solide dalla componente acquosa che costituisce la soluzione. Grazie ai processi di flocculazione e di coagulazione l'acqua che entra nel chiariflocculatore (chimico-fisico) può, per sedimentazione, liberarsi delle parti solide presenti. I cosiddetti fanghi che si raccolgono sul fondo del sedimentatore vengono mandati alla pressa fanghi Kufferath, dove, tramite l'ausilio di appositi dischi, vengono disidratati e portati ad un grado di secco elevato per poi essere mandati tramite una coclea al container che verrà successivamente smaltito. L'acqua che per sfiore esce dal sedimentatore viene mandata ai filtri a sabbia che, tramite caduta, trattengono tutti gli inquinanti più piccoli, sfuggiti alle prime fasi di depurazione. Sfruttando granulometrie e porosità diverse l'acqua attraversa le "sabbie", e nel passaggio gli inquinanti vengono trattenuti nei setti porosi dei granelli, lasciando l'acqua più pulita per la successiva fase. In uscita ai filtri a sabbia l'acqua passa in filtri UV dove viene disinfettata tramite l'ausilio di raggi UV. In uscita l'acqua passa in un'ultima vasca prima di cadere in un pozzo ed essere re-immessa, frazionata lungo una tubazione, nel corso d'acqua originario.

- **Conclusione e discussione dei risultati**

Tramite l'impianto pilota fornito da Rivoira i campioni d'acqua in uscita dallo stabilimento sono stati sottoposti ad un determinato tempo di contatto, con una quantità nota di ozono.

La prova è stata eseguita su campioni d'acqua aventi carichi inquinanti diversi, così come le colorazioni o le produzioni da cui essi provenivano.

I risultati ottenuti sono stati davvero notevoli:

- Variazione pH → 7,0%
- Riduzione media COD → 11,2%
- Riduzione media dei nitriti → 74,9%
- Riduzione media del colore (Pt/Co) → 47 %

Le prove sono state eseguite con una quantità di 0,8 ml di ossigeno che, tramite il trasformatore viene ridotto a 0,35 ml di ozono, il quale è stato posto a contatto per 3 minuti con il campione d'acqua.

Per poter rilevare i dati e valutare i benefici del trattamento, i campioni sono stati analizzati prima e dopo il trattamento.

L'ozono quindi ha ridotto notevolmente i parametri d'interesse delle cartiere, migliorando così la qualità dei reflui in uscita.

Installando un generatore ed un impianto di ozono le cartiere potranno permettersi di ridimensionare gli impianti di depurazione o di ridurre le quantità di chemicals utilizzate (a scapito di un aumento di ozono prodotto), riuscendo comunque a ridurre i costi finali di depurazione, e utilizzando un'energia pulita, che non libera inquinanti o sottoprodotti di reazione, dato che l'ozono si degrada ad ossigeno una volta a contatto con un agente da ossidare.

Produzione mc1/mc2	Ossigeno insuflato	Ozono prodotto	Tempo di contatto [min]	Ph	C.O.D	Nitriti	Nitrati	Azoto ammoniacale	Pt/Co	FTU
Elemento b/b sirio giallo oro	0,8	0,35	0	7,05	76	0,194	1,9	0,752	163	14
Elemento b/b sirio giallo oro			3	7,35	68	0,044	2,21	0,824	100	12
Imitlin tdm sirio nero	0,8	0,35	0	6,9	81	0,2	2,2	3,27	106	11
Imitlin tdm sirio nero			3	7,47	71	0,073	3,06	3,2	50	8
Sirio giallo oro delta drawing	0,8	0,35	0	7,09	70,6	0,283	1,66	0,718	78	7
Sirio giallo oro delta drawing			3	7,7	62,6	0,022	1,97	0,63	35	3
Sirio giallo oro delta drawing	0,8	0,35	0	7,2	73	0,154	1,85	3,77	//	//
Sirio giallo oro delta drawing			3	7,54	66	0,019	2,33	3,37	//	//
Woodstock blu neetuno b.n	0,8	0,35	0	7,05	68	0,274	1,12	1,9	76	8
Woodstock blu neetuno b.n			3	7,32	62	0,06	1,9	1,99	30	4
Sirio grigio s nero cavi	0,8	0,35	0	7,14	108	0,599	5,15	1,54	219	24
Sirio grigio s nero cavi			3	7,65	95	0,081	7,45	1,49	170	21
Arcoset nettuno tabacco	0,8	0,35	0	6,95	83	0,189	6,91	6,19	86	7
Arcoset nettuno tabacco			3	7,55	76	0,05	8,35	6,08	43	3
Fermata nettuno blu navy	0,8	0,35	0	7,13	101	0,206	1,29	2,88	95	6
Fermata nettuno blu navy			3	7,7	93	0,052	1,62	2,46	33	2

Produzione mc1/mc2	Ossigeno insuflato	Ozono prodotto	Tempo di contatto [min]	Ph	C.O.D	Nitriti	Nitrati	Azoto ammoniacale	Pt/Co	FTU
Arcoprint nettuno nero	0,8	0,35	0	7,15	64	0,141	1,88	0,289	93	8
Arcoprint nettuno nero			3	7,72	56	0,07	2,1	0,379	84,5	3
Kryocolors freelif kendo	0,8	0,35	0	7,2	58	0,142	1,87	0,264	127	14
Kryocolors freelif kendo			3	7,7	50	0,061	2,43	0,325	84	9
Wds giallo acquerello b.co	0,8	0,35	0	7,21	59,8	0,165	1,56	0,313	111	13
Wds giallo acquerello b.co			3	7,8	50	0,028	1,91	0,323	79	9