



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SASSARI

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE BIOMEDICHE

Coordinatrice del Corso: Prof.ssa Margherita Maioli

CURRICULUM IN SANITÀ PUBBLICA

Studio sul trattamento di un refluo industriale per l'abbattimento della sostanza organica biorefrattaria

Tutor

Chiar.mo Prof. Andrea Fausto Piana

Tesi di Dottorato del

Dott. Matteo Musu

A.A. 2023/2024

*Manca di mentalità matematica
tanto chi non sa riconoscere rapidamente
ciò che è evidente,
quanto chi si attarda nei calcoli
con una precisione superiore alla necessità.
(Carl Friedrich Gauss)*

INTRODUZIONE

La tutela delle risorse idriche dall'inquinamento rappresenta uno dei temi centrali nell'ambito della protezione ambientale e della salute pubblica. La presenza di contaminanti non biodegradabili, sia di natura organica che inorganica, nei corpi idrici recettori costituisce uno degli argomenti di rilevanza internazionale.

In tale contesto, i sistemi di depurazione biologici convenzionali non sempre risultano sufficienti a garantire l'efficacia di trattamento e, pertanto, si rende necessario integrare con processi specifici al fine assicurare il rispetto dei limiti di legge e la salvaguardia dell'ambiente.

Il presente progetto di ricerca si concentra sulla sperimentazione di processi depurativi non convenzionali per il trattamento di un refluo industriale influente al depuratore consortile di Porto Torres (Depuratore).

Il lavoro di ricerca nasce dall'esigenza di adeguare il Depuratore alle future variazioni quantitative e qualitative dei reflui in ingresso, dovute alle modifiche delle attività produttive presenti nel territorio.

Il refluo oggetto della sperimentazione (denominato refluo elastomeri) proviene dalla produzione di gomme nitriliche (NBR) ed è caratterizzato da una significativa concentrazione di sostanza organica scarsamente biodegradabile.

Tale peculiarità ha reso necessario sperimentare soluzioni alternative ai tradizionali sistemi di depurazione a fanghi attivi, affiancando trattamenti specifici in conformità alle migliori tecnologie disponibili (Best Available Techniques - BAT).

Dopo una panoramica sui principali processi depurativi biologici, sia convenzionali che innovativi, e sui trattamenti specifici per la depurazione dei reflui caratterizzati da sostanza organica biorefrattaria, la trattazione illustra il contesto operativo attuale dell'impianto e le caratteristiche peculiari del refluo elastomeri.

Successivamente, vengono analizzati nel dettaglio i seguenti trattamenti specifici sperimentati nel corso di questi anni:

- l'impiego di carbone attivo in polvere (PAC) come coadiuvante nei sistemi a fanghi attivi;
- i metodi di filtrazione con carbone attivo granulare (GAC);
- il processo di ossidazione chimica avanzata mediante perossido di idrogeno (metodo Fenton);
- le tecniche di chiariflocculazione mediante policloruro di alluminio 10% v/v (PAC10).

Al termine di questa analisi, saranno presentati i dati sperimentali raccolti nel corso degli anni di ricerca, accompagnati da una valutazione conclusiva dei risultati ottenuti.

SOMMARIO

PREMESSA.....	3
DEPURAZIONE ACQUE REFLUE.....	7
1. I trattamenti biologici	7
1.1 Processi a biomassa sospesa	9
1.2 Processi a biomassa adesa	11
2. Processi biologici innovativi.....	13
2.1 MBR – Membrane Biological Reactor - Reattori Biologici a Membrana	13
2.2 MBBR - Movin Bed Biofilm Reactor - Reattori a biofilm a letto mobile.....	15
3. Trattamenti non convenzionali	16
3.1 Processi di ossidazione avanzata	17
3.1.1 Il processo Fenton	18
3.1.1.1 Descrizione del processo Fenton.....	18
3.1.1.2 Parametri operativi	20
3.2 Processo di adsorbimento	21
3.2.1 Isotherme di adsorbimento	22
3.2.2 Carbone attivo	24
3.2.3 Fattori che influenzano il processo.....	25
3.2.4 Trattamento con Carbone attivo granulare	25
3.2.5 Trattamento con Carbone attivo in polvere	27
3.3 Processo di chiariflocculazione	28
SCOPO DELL'INDAGINE.....	31
4. Refluo Elastomeri	37
4.1 Pretrattamento Elastomeri	40
MATERIALI E METODI.....	44
5. Reattore biologico in scala di laboratorio	44
6. Filtri in pressione e carbone attivo granulare.....	46
7. Piattaforma Jar-test.....	49
8. Impianto pilota.....	50
9. Determinazione dei Solidi Sospesi Totali.....	51
10. Determinazione dei Solidi Sospesi Volatili	51
11. Determinazione della richiesta chimica di ossigeno.....	52
12. Determinazione del COD solubile non biodegradabile (USCOD) – test in batch aerobico..	52
RISULTATI.....	54
13. Processo di ossidazione biologica con carbone attivo in polvere	54

13.1 Fase 1	54
13.2 Fase 2	55
13.3 Fase 3	57
13.4 Fase 4	58
14. Processo di filtrazione con carbone attivo granulare	61
14.1 Fase 1	61
14.2 Fase 2 e 3	63
15. Processo Fenton	69
15.1 Test 1 - <i>Refluo tal quale – Applicazione con solfato ferroso eptaidrato</i>	72
15.2 Test 2 - <i>Refluo tal quale – Applicazione con cloruro ferrico</i>	73
15.3 Test 3 - <i>Refluo pretrattato – Applicazione con solfato ferroso eptaidrato</i>	74
15.4 Test 4 - <i>Refluo pretrattato – Applicazione con cloruro ferrico</i>	76
16. Processo di chiariflocculazione terziaria	77
CONSIDERAZIONI	81
BIBLIOGRAFIA	84

PREMESSA

L'acqua ricopre per circa il 75% la superficie terrestre e rappresenta, quasi certamente, l'elemento principale del nostro pianeta ricoprendo un ruolo fondamentale nei principali processi vitali.

Tuttavia, soltanto una porzione estremamente limitata (inferiore all'1%) risulta effettivamente accessibile per l'utilizzo umano (falde acquifere, laghi e fiumi) in quanto, la maggior parte dell'acqua, presente nei mari e negli oceani, è caratterizzata da un'elevata concentrazione di sali e, pertanto, inadatta per lo svolgimento dei processi biologici fondamentali.

Inoltre, se consideriamo l'elevato incremento demografico, la forte espansione industriale e le intensive pratiche agricole, si registra una crescente pressione sulle risorse idriche globali. Se tali dinamiche vengono inoltre contestualizzate in un quadro di crescente instabilità climatica e di accumulo di fenomeni inquinanti emerge con chiarezza una crisi idrica mondiale senza precedenti.

Sebbene esistano tecnologie per rimuovere i sali dall'acqua (dissalatori), queste sono caratterizzate da elevati costi strutturali e gestionali, di conseguenza, risulta fondamentale tutelare e preservare questa risorsa indispensabile per l'intero ecosistema.

Sotto il profilo idrologico, i corpi idrici superficiali sono dotati di una naturale capacità di autodepurazione, esercitata mediante meccanismi chimici, fisici e biologici volti al ripristino dell'equilibrio pre-contaminazione. Tuttavia, qualora la concentrazione di sostanze inquinanti ecceda tale capacità, si innescano fenomeni di alterazione ambientale che variano in funzione delle specificità del corpo recettore. L'equilibrio ecosistemico può essere compromesso attraverso l'immissione di differenti contaminanti che vanno a modificare le proprietà chimico-fisiche della matrice acquosa, pregiudicando il loro utilizzo.

Nella maggior parte dei casi l'origine della contaminazione può essere ricondotta a scarichi civili o industriali non regolamentati che possono portare a fenomeni d'inquinamento organico, inorganico e/o biologico.

Si ha una contaminazione di tipo organica quando si ha un eccesso di sostanza organica biodegradabile che porta ad un progressivo consumo di ossigeno e la successiva formazione di fenomeni anaerobici. Mentre, si ha inquinamento di tipo inorganico in presenza di elevate concentrazioni di sali di azoto e fosforo o di metalli pesanti che possono esercitare effetti tossici sugli organismi acquatici. Si

parlerà, invece, d'inquinamento batterico per l'eccessiva presenza di microrganismi patogeni.

Poiché ciascun corpo idrico manifesta una risposta differenziata rispetto alle diverse forme di contaminazione, la tipologia e l'intensità dell'inquinamento assumono una certa rilevanza andando ad influenzare la scelta dei trattamenti depurativi da applicare per la loro gestione.

Sappiamo che i fiumi hanno un elevato ricambio d'acqua e, pertanto, una buona dissipazione dei contaminanti, mentre i laghi, caratterizzati da un debole ricambio, hanno una scarsa dispersione degli inquinanti. Il mare, invece, può diluire e disperdere a seconda delle correnti.

Fra le principali forme di contaminazione dei corpi idrici, l'elevato carico di nutrienti (azoto e fosforo) rappresenta uno dei fattori prevalenti nell'innescare i processi di *eutrofizzazione*¹ (Figura 1).



Figura 1: *Cyanobacteria* (blue-green algae) bloom on Lake Erie, United States, 2009. Le alghe muiono e si decompongono, il consumo di ossigeno può creare "zone morte" in cui la vita acquatica non riesce a sopravvivere.

Tuttavia, negli ultimi anni, l'attenzione si è focalizzata anche sui fenomeni d'inquinamento associati all'elevata presenza di sostanza organica. Elevate concentrazioni di sostanza organica favoriscono un'intensa attività metabolica da parte della biomassa aerobica, generando un'eccessiva richiesta di ossigeno,

¹ L'eutrofizzazione è un fenomeno che si verifica, tendenzialmente, nei corpi idrici a debole ricambio, quando elevate quantità di nutrienti, come azoto e fosforo, causano una crescita eccessiva di alghe e piante acquatiche. Il proliferare di queste specie, per effetto dei processi di fotosintesi, porta a un eccessivo consumo di ossigeno, generando condizioni anaerobiche, minacciando la sopravvivenza degli altri organismi acquatici.

portando alla formazione di condizioni anossiche con un impatto negativo sulla funzionalità ecosistema del corpo idrico. La criticità del fenomeno risulta ulteriormente accentuata in presenza di contaminanti organici biopersistenti e a lento metabolismo biodegradativo. Questi composti, grazie alla loro resistenza ai processi di mineralizzazione microbica, innescano dinamiche di degradazione prolungate nel tempo, con effetti cumulativi e persistenti che compromettono significativamente la qualità chimico-fisica e biologica del corpo idrico recettore.

I microinquinanti organici rappresentano una categoria particolarmente critica dal punto di vista ambientale, in quanto costituiti da molecole ad elevata complessità strutturale e con forte affinità per la matrice acquosa. Queste specie tendono a generare dispersioni colloidali idrofile stabili, la cui persistenza è attribuibile alle proprietà chimico-fisiche intrinseche che ne ostacolano la rimozione attraverso processi convenzionali di trattamento delle acque. Vedremo durante questa trattazione che la loro eliminazione richiede l'applicazione di tecnologie avanzate e mirate, quali processi di adsorbimento su materiali ad alta superficie specifica, ossidazione avanzata, o membrane selettive. Diversamente, i colloidali idrofobici manifestano instabilità nel tempo, favorendo la separazione solido/liquido e semplificando il processo di rimozione.

La stabilità colloidale è funzione dell'equilibrio tra le forze attrattive (forze di Van der Waals) e repulsive (di natura elettrostatica), che dipendono dalla carica superficiale delle particelle, dalla composizione chimica del mezzo liquido e dalle interazioni all'interfaccia solido/liquido. In presenza di prevalenza delle forze repulsive, le particelle permangono in sospensione; viceversa, la dominanza delle forze attrattive determina fenomeni di aggregazione e sedimentazione.

In tale contesto, si rivela imprescindibile l'attuazione di indagini scientifiche volte all'identificazione, ottimizzazione e selezione dei processi di trattamento più idonei alla rimozione dei contaminanti persistenti, con l'obiettivo di garantire la salvaguardia della salute pubblica e dell'ambiente acquatico.

La presente attività di ricerca si inserisce in tale prospettiva, attraverso lo studio sperimentale di tecnologie di depurazione non convenzionali, applicate al trattamento di uno specifico refluo industriale influente al depuratore consortile di Porto Torres. L'indagine ha perseguito l'adeguamento impiantistico in risposta alle variazioni quantitative e qualitative dei reflui in ingresso, derivanti dalle trasformazioni dei processi produttivi locali.

Sono stati approfonditi, in particolare, i seguenti trattamenti avanzati: l'impiego di carbone attivo in polvere (PAC) come coadiuvante nei sistemi biologici a fanghi

attivi; la filtrazione tramite carbone attivo granulare (GAC); il processo Fenton appartenente alla categoria delle tecnologie ossidative avanzate (AOPs); la chiariflocculazione mediante policloruro di alluminio (PAC10, soluzione al 10% v/v).

Il refluo oggetto dello studio proviene dalla produzione di gomma nitrilica (NBR) e si caratterizza per l'elevata presenza di sostanze organiche scarsamente biodegradabili. Dopo una disamina delle principali fonti di contaminazione idrica e una rassegna dei metodi biologici convenzionali e innovativi, il lavoro presenta in forma cronologica le prove sperimentali condotte, illustrandone i risultati e prospettandone una possibile applicazione su scala impiantistica reale.

DEPURAZIONE ACQUE REFLUE

La depurazione delle acque reflue si configura come una sequenza integrata di processi specifici, operanti in modo continuo e sinergico, volti alla rimozione dei principali contaminanti riscontrabili negli scarichi civili e industriali.

Tali processi rappresentano un elemento imprescindibile per la salvaguardia ambientale e la tutela della salute pubblica.

Attraverso l'impiego di metodologie mirate all'eliminazione dei solidi sospesi, alla riduzione della carica batterica patogena e al contenimento dei nutrienti, è possibile ristabilire condizioni idonee per la reimmissione dell'acqua nell'ambiente o per il suo riutilizzo. In tal modo, la depurazione non solo mitiga gli impatti ambientali negativi, ma costituisce anche un pilastro nell'ottica della promozione dell'economia circolare.

1. I trattamenti biologici

I processi di trattamento biologici, grazie all'azione di diverse famiglie di microrganismi, attuano attività mirate alla distruzione dei composti organici biodegradabili e dei principali composti inorganici, quali azoto e fosforo, presenti nelle acque reflue. Tali processi, esistenti in natura, vengono processati e massimizzati negli impianti di depurazione per il trattamento delle acque reflue. In questo modo, si garantisce la protezione dei corpi idrici e la loro capacità autodepurativa, che altrimenti verrebbe compromessa per la presenza dei composti organici e dei sali di azoto e fosforo, principali responsabili del problema dell'eutrofizzazione.

La rimozione della sostanza organica avviene ad opera di batteri eterotrofi, i quali usano il carbonio organico come fonte di energia e per la sintesi cellulare. Questo processo può avvenire sia in condizioni aerobiche (in presenza di ossigeno libero) che in condizioni anaerobiche (in totale assenza di ossigeno). In condizioni aerobiche la sostanza organica viene ossidata a CO₂ e acqua, mentre, in assenza di ossigeno, viene decomposta in metano e CO₂.

In generale, il processo aerobico è utilizzato più frequentemente rispetto a quello anaerobico, il quale viene principalmente impiegato per ridurre i carichi inquinanti prima che un refluo possa essere inviato al processo aerobico.

Per quanto concerne, invece, il processo biologico di rimozione dell'azoto, esso può essere suddiviso in tre fasi in relazione alla forma con cui l'azoto si presenta all'interno di un'acqua di rifiuto.

Il primo meccanismo di rimozione dell'azoto è l'ammonificazione, un processo in cui l'azoto organico proteico viene idrolizzato in azoto ammoniacale (N-NH_3) grazie all'azione di batteri eterotrofi. Poiché si tratta di una trasformazione molto rapida, l'ammonificazione può avvenire direttamente all'interno della fognatura. Di conseguenza, nell'impianto si riscontra principalmente la presenza di azoto ammoniacale.

Successivamente, avviene il processo di nitrificazione, durante il quale, in condizioni aerobiche, i batteri autotrofi² ossidano l'azoto ammoniacale trasformandolo prima in nitriti (NO_2^-) e poi in nitrati (NO_3^-).

La fase conclusiva del processo di rimozione dell'azoto è denominata denitrificazione. Questo processo comporta la riduzione di composti azotati, quali nitriti (NO_2^-) e nitrati (NO_3^-), fino alla formazione di azoto gassoso (N_2) che viene successivamente rilasciato nell'atmosfera. Tale reazione redox è catalizzata da microrganismi eterotrofi in condizioni anossiche, i quali utilizzano l'ossigeno presente in forma combinata nei nitriti e nei nitrati anziché l'ossigeno disciolto (O_2) per ossidare la sostanza organica.

Il processo di rimozione biologica del fosforo si basa sull'attività di specifici microrganismi noti come batteri fosforo-accumulanti (PAO = Phosphorus Accumulating Organisms), i quali possiedono la capacità di immagazzinare elevate quantità di fosforo all'interno delle loro cellule. Per garantire lo sviluppo e la competitività di questi batteri rispetto ad altri microrganismi è necessario un ciclo alternato di fasi anaerobiche e aerobiche.

Nella fase iniziale anaerobica, tali microrganismi accumulano rapidamente il substrato biodegradabile presente nel refluo e rilasciano il fosforo precedentemente immagazzinato. Successivamente, nella fase aerobica, essi degradano la sostanza organica accumulata: una parte viene ossidata per produrre energia, mentre un'altra viene utilizzata per la sintesi cellulare. L'energia generata serve a ricostituire le riserve di fosforo che vengono riassimilate in grandi quantità, superando il fabbisogno fisiologico dei batteri. Questo fenomeno porta l'accumulo di fosforo

² A differenza degli eterotrofi, gli autotrofi utilizzano come fonte di carbonio quello inorganico (CO_2 e carbonati).

all'interno delle cellule batteriche. Con la rimozione di queste cellule si ottiene una significativa riduzione del fosforo presente nel sistema.

Questi processi possono essere applicati secondo diverse configurazioni impiantistiche ma, in generale, i sistemi biologici convenzionali applicati nella depurazione delle acque reflue possono essere suddivisi in due grandi categorie:

- ✓ Sistemi a biomassa sospesa;
- ✓ Sistemi a biomassa adesa.

1.1 Processi a biomassa sospesa

I processi a biomassa sospesa sono contraddistinti dal fatto che i microrganismi responsabili del processo di depurazione sono in sospensione in seno al liquido. Il principale processo a biomassa sospesa è il sistema a fanghi attivi. È il sistema di trattamento più utilizzato e si sviluppa dal fatto che il processo di depurazione avviene ad opera di una massa attiva di microrganismi (*fango attivo*) capace di stabilizzare un refluo in condizioni aerobiche (Metcalf & Eddy, 2006).

La biomassa attiva presente nella vasca aerata, grazie ai sistemi di miscelazione e insufflazione d'aria, entra in contatto con il refluo da trattare per un periodo sufficientemente lungo da permettere le reazioni degradative.

Un aspetto fondamentale del processo a fanghi attivi è che i microrganismi (biomassa) presenti nelle vasche biologiche si aggregano sotto forma di particelle fiocose. Questi fiocchi presentano una struttura planare che, nonostante vengano rimossi per gravità, sono caratterizzati da scarse capacità di sedimentazione. Per risolvere questa situazione, è necessario utilizzare chiarificatori di grandi dimensioni che consentano lunghi tempi di sedimentazione. Tuttavia, ciò richiede l'occupazione di ampie superfici per la loro installazione.

Un classico sistema a fanghi attivi (*Figura 2*) può essere schematizzato così come segue:

- Un reattore biologico miscelato e aerato, all'interno del quale avvengono i processi depurativi ad opera della biomassa attiva;
- Un sedimentatore per la separazione solido/liquido;
- Un sistema di ricircolo per riportare in testa al reattore biologico parte della biomassa separata in fase di sedimentazione.

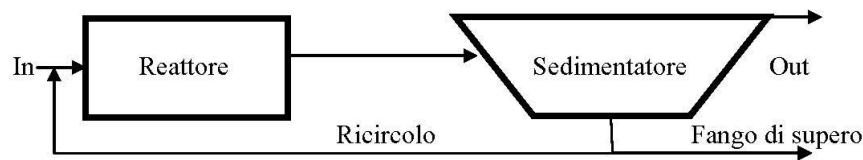


Figura 2: Schema di un processo depurativo biologico a fanghi attivi

Il sistema di ricircolo nei processi a biomassa sospesa è essenziale perché assicura un adeguato tempo di residenza cellulare (o età del fango) della biomassa all'interno del reattore. Senza il ricircolo, il reattore biologico non avrebbe la necessaria concentrazione di biomassa, compromettendo l'intero processo di depurazione.

Sebbene i sistemi a fanghi attivi siano tra i processi biologici più utilizzati, presentano una certa complessità operativa e gestionale. Spesso un impianto a fanghi attivi non funziona in modo ottimale a causa delle scarse caratteristiche di sedimentabilità del fango. Il fango attivo è composto da un insieme di *flocchi*, ovvero, un'aggregazione di batteri filamentosi e fiocco formatori, che conferiscono rispettivamente struttura e compattazione al fiocco stesso. Quando il fiocco è proporzionalmente caratterizzato da filamentosi e fiocco formatori si ottiene un'ottimale separazione solido/liquida; diversamente, possono emergere le seguenti problematiche:

- bulking;
- rising;
- foaming

Il fenomeno del *bulking* nei fanghi attivi si verifica quando è presente una quantità eccessiva di batteri filamentosi rispetto ai batteri fiocco formatori (Figura 3). In questa situazione, i batteri filamentosi non compongono solo la struttura interna del fiocco, ma anche quella esterna, causando il rigonfiamento del fango.

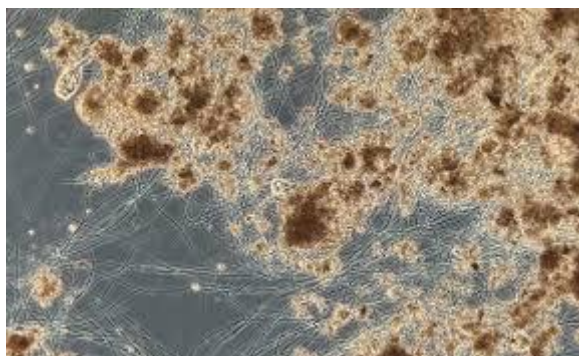


Figura 3: Fenomeno del bulking. Si evidenzia l'eccessiva presenza di batteri filamentosi rispetto ai batteri fiocco formatori (hitechambiente.com)

Di conseguenza il fango non riesce a compattarsi bene e tende ad occupare maggior volume. Questo può causare problemi di sedimentazione e ispessimento, portando occasionalmente alla fuoriuscita di fanghi dall'effluente. La presenza di fango nell'effluente provoca l'aumento di concentrazione dei composti organici (BOD e COD)³, inorganici (azoto e fosforo) e dei microrganismi costituenti il fiocco. Lo sviluppo eccessivo di batteri filamentosi rispetto ai fioccoformatori è spesso da ricondurre ad una carenza di ossigeno disciolto nella vasca di aerazione e/o a bassi valori di carico organico (basso rapporto F/M – Food/Microorganism – basse concentrazioni di substrato e nutrienti rispetto alla biomassa presente nella vasca di aerazione).

Il fenomeno del *rising* si manifesta quando il processo di denitrificazione non avviene in maniera completa e si hanno concentrazioni elevate di nitrati e nitriti nel fango. Nel fondo del chiarificatore, durante la fase di sedimentazione, con il fango in assenza di ossigeno disciolto, si creano le condizioni che permettono la prosecuzione della denitrificazione, avviando i processi di riduzione dei nitrati a nitriti e dei nitriti ad azoto gassoso. La presenza di azoto gassoso porta alla risalita di fango nella superficie del chiarificatore che sarà trascinato fuori con l'effluente.

Infine, si è in presenza del *foaming* quando, nella parte superficiale della vasca di ossidazione biologica, si ha la formazione di schiume dense e viscosi di colore marrone. Queste schiume di origine biologica sono prodotte da particolari batteri filamentosi detti *attinomiceti nocardiformi*, che, essendo idrofobici, tendono a galleggiare sulla superficie della vasca di ossidazione e a muoversi in maniera solidale con il fango

1.2 Processi a biomassa adesa

Nei processi di trattamento a biomassa adesa, i batteri responsabili delle attività degradative si sviluppano sotto forma di biofilm, una pellicola biologica che aderisce a un supporto costituente il materiale di riempimento del reattore biologico. In questo modo la biomassa presente nella vasca non fuoriesce dal reattore biologico come nei sistemi a fanghi attivi, ma rimane all'interno della

³ Il BOD e il COD sono due misure indirette per esprimere la concentrazione di sostanza organica. Il BOD (Biochemical Oxygen Demand) è la richiesta biochimica di ossigeno e indica la quantità di ossigeno necessaria alla flora batterica per ossidare le sostanze organiche presenti in un'acqua di rifiuto. Il COD (Chemical Oxygen Demand) è la richiesta chimica di ossigeno ed esprime la richiesta di ossigeno totale necessaria per ossidare la sostanza organica chimicamente.

vasca di ossidazione per tutta la durata della sua attività metabolica. Infatti, a differenza dei sistemi a biomassa sospesa, dove il fango biologico viene ricircolato dal sedimentatore alla vasca di ossidazione per mantenere la giusta concentrazione di microrganismi, nei processi a biomassa adesa, solo la frazione di biomassa morta o quella più esterna, per effetto delle azioni di taglio, tende a staccarsi dai supporti e a fuoriuscire dalla vasca di ossidazione. Pertanto, solo la biomassa che si distacca periodicamente dal biofilm viene successivamente rimossa nei sedimentatori, mentre, la restante parte rimane all'interno della vasca di ossidazione adesa ai supporti per continuare i processi depurativi. Nei sistemi a biomassa adesa, il tempo di residenza cellulare non è correlato al tempo di ritenzione idraulica, diversamente dai processi a biomassa sospesa. Inoltre, le rese depurative sono indipendenti dalle caratteristiche di sedimentabilità della biomassa e da tutti i problemi ad essa legati.

Un altro aspetto molto importante dei sistemi a biomassa adesa riguarda la crescita e lo sviluppo del biofilm sul supporto. Lo sviluppo del biofilm varierà, inoltre, in relazione alle caratteristiche del refluo trattato ed ai processi di trasporto dei substrati nutritivi e dell'ossigeno all'interno del biofilm (Andreottola et al., 2002).

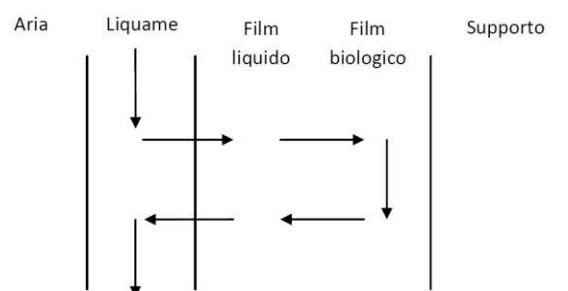


Figura 4: Schematizzazione teoria del biofilm

Il sistema può essere schematizzato in questo modo (Figura 4): gli inquinanti presenti nel liquame si diffondono attraverso il film liquido verso il film biologico all'interno del quale avvengono i processi depurativi. Il film biologico, in cui è presente la biomassa, aderisce al supporto fisso o mobile del reattore formando una pellicola che presenta uno spessore che può variare da qualche decina di micron ad alcuni millimetri (Falletti et al., 2012). Avvenute le reazioni degradative, i prodotti di reazione diffondono dal film biologico al film liquido e, successivamente, al refluo stesso. È evidente che il processo di diffusione svolge un ruolo fondamentale nei processi a biomassa adesa.

Il materiale di riempimento su cui si sviluppa il biofilm può essere costituito da un'ampia varietà di materiali sia naturali che sintetici, anche se in questi ultimi anni

i supporti sono principalmente costituiti da materiali plastici caratterizzati da un'elevata superficie specifica.

I principali sistemi a biomassa adesa sono:

- *letti percolatori*: sono sistemi sviluppati in altezza all'interno dei quali il liquame percola dall'alto verso il basso. All'interno di questi letti sono presenti dei supporti fissi su cui la biomassa è adesa e depura il refluo durante il suo attraversamento;
- *biodischi o biorulli*: sono vasche dotate di alberi orizzontali a cui sono fissati dei dischi o rulli rotanti. La biomassa risulta adesa ai dischi o rulli e va a contatto con il liquame in maniera alternata in relazione al moto del disco o rullo. In questo modo si creano alternativamente condizioni di alimentazione e ossigenazione;
- *biofiltri*: sono strutture simili ai letti percolatori, ma in questo caso il supporto di riempimento è completamente sommerso dal liquame e il distacco del biofilm si ha per effetto del controlavaggio del filtro stesso;

2. Processi biologici innovativi

I processi biologici convenzionali sono ormai ampiamente consolidati per il trattamento dei reflui civili e industriali. Tuttavia, come illustrato in precedenza, tali processi possono presentare alcune criticità che complicano il trattamento di specifici reflui industriali. In generale, le problematiche riscontrate sono legate alle ridotte caratteristiche di sedimentabilità del fango attivo, che, a seconda del tipo di refluo, possono esacerbare il processo depurativo.

Per tale motivo, negli ultimi anni sono stati studiati processi biologici innovativi da affiancare a quelli tradizionali per ovviare a queste problematiche.

2.1 MBR – Membrane Biological Reactor - Reattori Biologici a Membrana

I sistemi MBR sono dei processi che accoppiano il processo biologico a fanghi attivi con la tecnologia delle membrane (micro-ultrafiltrazione) nel trattamento dei fanghi.

Applicando un sistema MBR si hanno molte meno sezioni operative rispetto ad un convenzionale processo a fanghi attivi ottenendo, talvolta, anche uno scarico con caratteristiche migliori (*Figura 5*).

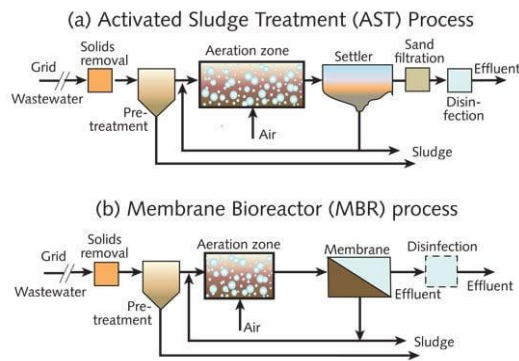


Figura 5: Schema comparativo tra il processo a fanghi attivi convenzionale (AST) e il bioreattore a membrane (MBR) per il trattamento delle acque reflue: nel sistema MBR la separazione solido-liquido avviene tramite membrane, eliminando la fase di sedimentazione secondaria.

Inoltre, dal momento che la membrana trattiene una buona parte dei microrganismi presenti nel refluo, anche la disinfezione può essere molto meno spinta.

Esistono molteplici tipologie di membrane che, a seconda delle necessità, vengono utilizzate in specifici processi.

Le membrane si possono classificare in diversi modi:

- Membrane dense: si ha un'interazione di tipo chimico-fisico tra la membrana e i componenti che attraversano la membrana e sono quelle che possono raggiungere le efficienze più elevate
- Membrane porose: eseguono una separazione esclusivamente di tipo meccanico. Sono i sistemi più vicini ai processi di filtrazione e sono quelle che vengono installate nei sistemi MBR.

Quelle dense si usano nei processi a osmosi inversa e nell'elettrodialisi (in medicina) mentre, quelle porose, nei bioreattori a membrana e nei processi di ultrafiltrazione e microfiltrazione.

Il materiale con cui sono realizzate le membrane può essere un polimero organico per le strutture dense, oppure polimeri organici e inorganici, come l'acetato di cellulosa, per le strutture porose.

Le membrane possono essere impiegate come trattamento indipendente per trattare reflui specifici contenenti sostanze non biodegradabili, le quali saranno rimosse tramite separazione molecolare. Ad esempio, un vecchio percolato di discarica caratterizzato da un basso rapporto BOD/COD e, pertanto, difficilmente trattabile con i classici metodi biologici, può essere gestito tramite un processo a membrana.

2.2 MBBR - Moving Bed Biofilm Reactor - Reattori a biofilm a letto mobile

Sono dei sistemi a biomassa adesa in cui i moduli di supporto si muovono liberamente all'interno delle vasche biologiche occupando tutto il volume. È un sistema ibrido perché accoppia la biomassa sospesa alla biomassa adesa questo perché la percentuale di riempimento all'interno del reattore biologico è dell'ordine del 50%. Risulta un sistema molto interessante che si sta diffondendo negli ultimi anni per una serie di vantaggi:

- a parità di volume di vasca aumenta l'efficienza in quanto si ha la combinazione tra la biomassa sospesa e la biomassa adesa;
- riduzione dei volumi: infatti, all'interno della vasca si avrà una concentrazione maggiore di biomassa. Quindi a parità di volume potrò trattare un carico maggiore o, viceversa, a parità di carico avrò un volume minore;
- potenziare strutture esistenti: se io ho un impianto a fanghi attivi che è sottodimensionato, trasformandolo in un MBBR sarò in grado di aumentare la capacità depurativa. Così facendo posso aumentare la capacità depurativa degli impianti esistenti;
- come tutti i sistemi a biomassa adesa, risulta più resistente alle fluttuazioni di carico e quindi a sistemi stagionali;
- migliori caratteristiche di separabilità grazie al fatto che parte della biomassa rimane trattenuta all'interno del reattore e quella che esce è solo quella in sospensione ed eventualmente la quota parte di biofilm che andrà a staccarsi. Questo si configura come un miglioramento qualitativo dell'effluente finale dopo la sedimentazione;
- a parità di volume l'età del fango risulta più alta per la presenza della biomassa adesa: in questo modo il fango di supero sarà più stabile e in generale anche più facilmente biodegradabile.

In generale è un sistema semplice da installare e da gestire che offre tutta una serie di opportunità di migliorare le prestazioni soprattutto degli impianti esistenti.

Una caratteristica importante della biomassa adesa è la sua capacità di specializzarsi. Poiché i moduli plastici non escono dal reattore, i microrganismi che vi risiedono possono svilupparsi per svolgere funzioni specifiche. Ad esempio, in una vasca progettata per la rimozione del COD e la nitrificazione, si selezionano batteri che sono specializzati in questi processi all'interno della vasca stessa.

I corpi plastici che costituiscono i moduli di attecchimento della biomassa (rotelle corrugate tipo fusilli, (Figura 6) presentano un'elevata superficie specifica (dai 200 ai 500 m² m⁻³) in modo da poter fornire una vasta area di colonizzazione.

Inoltre, devono possedere un medio peso specifico in quanto, la densità deve consentire la sospensione all'interno della vasca (all'incirca la stessa densità dell'acqua dopo colonizzazione della biomassa).

In generale, i materiali plastici sono colonizzati prevalentemente dall'interno piuttosto che dall'esterno. Questo fenomeno si verifica perché, a causa degli urti e degli attriti derivanti dallo sfregamento tra supporti, la biomassa presente sulla superficie esterna tende ad essere rimossa.

Un altro aspetto molto importante riguarda il sistema di aerazione. Se nelle classiche vasche di ossidazione biologica risulta necessario avere sistemi di diffusione aria a bolle fini, nel caso dei sistemi MBBR ciò non risulta più necessario. Infatti, la presenza dei mezzi plastici favorisce la rottura delle bolle medie-grandi favorendo, comunque, la diffusione dell'ossigeno all'interno della vasca.

Infine, un elemento che risulta fondamentale nella realizzazione di un sistema MBBR è la griglia di contenimento all'uscita dell'effluente del reattore per contenere i moduli.

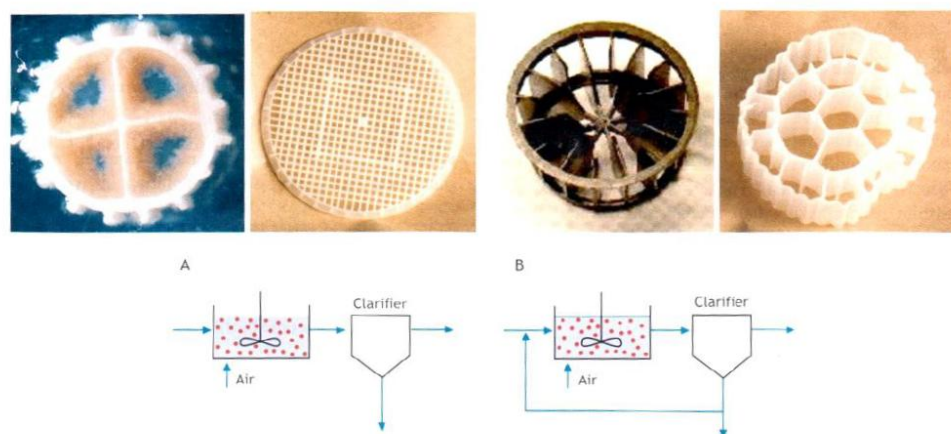


Figura 6: Mezzi di supporto plastici per i sistemi MBBR e configurazioni con (A) o senza ricircolo (B) della biomassa sospesa (Henze et al., 2008)

3. Trattamenti non convenzionali

Negli ultimi anni l'adozione di trattamenti specifici e non convenzionali da integrare ai più classici sistemi depurativi è diventata, in taluni casi, doverosa per la

necessità di ridurre ulteriormente i livelli di inquinanti come indicato dalle recenti normative europee e nazionali. Gestire il trattamento delle acque reflue per garantire la conformità ai limiti di scarico e/o limitare la presenza di nutrienti al fine di prevenire l'eutrofizzazione è diventato un requisito imprescindibile per gli impianti di trattamento delle acque. L'attenzione è sempre più rivolta all'efficienza nella rimozione di specifici contaminanti e alla riduzione, se non addirittura all'eliminazione, della tossicità degli scarichi con l'obiettivo di favorire il riutilizzo delle acque reflue sia per scopi irrigui sia nei processi industriali.

In base alla necessità di rimuovere uno o più contaminanti specifici, i processi di depurazione convenzionali possono essere integrati con trattamenti mirati di natura chimica, fisica, oppure una combinazione di trattamenti chimico-fisici. In questo contesto, saranno analizzati tre processi specifici considerati tra i più idonei e tecnicamente applicabili per ridurre la concentrazione di COD totale nei reflui derivanti dalla produzione di elastomeri.

3.1 Processi di ossidazione avanzata

I processi di ossidazione avanzata (AOPs - Advanced Oxidation Processes) sono ormai tra i metodi più efficaci per la rimozione dei composti recalcitranti alla biodegradazione. Tale interesse deriva dal fatto che questi trattamenti permettono la degradazione completa dei composti biorefrattari e/o la formazione di prodotti di reazione con maggiore biodegradabilità. Questo approccio differisce dalla maggior parte dei processi convenzionali, che generalmente si limitano a rimuovere gli inquinanti attraverso il trasferimento di fase. I processi di depurazione tradizionali, infatti, inglobano i contaminanti presenti in soluzione in una matrice solida, che viene successivamente rimossa durante il trattamento dei fanghi.

I processi di ossidazione chimica si basano sull'azione ossidativa delle specie radicaliche. Queste, grazie alla loro elevata capacità ossidante, incrementano la velocità di degradazione dei composti tossici e recalcitranti presenti nelle acque. Rispetto ai processi di ossidazione termica, gli AOPs generano specie reattive in condizioni ambientali, permettendo una notevole riduzione del consumo energetico.

Tra le specie radicaliche, il radicale ossidrilico (OH^\cdot) assume un ruolo di fondamentale importanza grazie al suo elevato potenziale ossidante (2,8 V). Nell'applicazione degli AOPs, è tuttavia essenziale considerare la possibilità di formazione di sottoprodotti di reazione che potrebbero risultare più tossici rispetto

ai composti originari. Tale scenario può verificarsi qualora non si raggiunga la completa mineralizzazione del composto di partenza.

3.1.1 Il processo Fenton

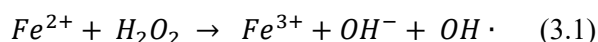
Il processo Fenton è annoverato tra i metodi di ossidazione avanzata maggiormente utilizzati e consolidati. Questo metodo si basa sull'impiego del perossido di idrogeno (H_2O_2), il quale, grazie al suo elevato potenziale redox (1,70 V), risulta efficace nel trattamento di numerosi inquinanti sia inorganici che organici. Il perossido di idrogeno presenta vantaggi significativi rispetto ad altri ossidanti: è relativamente economico, di facile gestione e non rappresenta una minaccia ambientale persistente, poiché si decompone rapidamente in acqua e ossigeno.

L'uso esclusivo del perossido di idrogeno per l'ossidazione di determinati inquinanti risulta inefficace, specialmente quando si trattano alte concentrazioni di contaminanti organici refrattari, come i composti aromatici clorurati e alcuni inorganici (ad esempio i cianuri), a causa delle basse velocità di reazione. Per affrontare questa problematica, vengono impiegate tecniche che attivano il perossido di idrogeno al fine di decomporlo in radicali idrossilici ($\cdot OH$). La decomposizione può essere facilitata mediante l'uso di sali di metalli di transizione (ad esempio, ferro), ozono o radiazioni ultraviolette.

Fu Henry J. Fenton nel 1984 che, durante l'ossidazione dell'acido tartarico, scoprì che il perossido d'idrogeno si dissociava in presenza di sali di ferro, producendo radicali ossidrilici. Da qui il processo di scomposizione dell' H_2O_2 con sali di ferro è chiamata processo Fenton.

3.1.1.1 Descrizione del processo Fenton

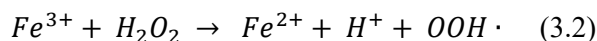
Sebbene in letteratura ci siano diverse interpretazioni sulla reale sequenza di reazioni che avvengono in un processo Fenton tra il perossido di idrogeno e gli ioni ferro (ione ferroso Fe^{2+} e ione ferrico Fe^{3+}) nella produzione di radicali ossidrilici, la scomposizione dell' H_2O_2 può essere descritta così come segue⁴:



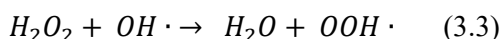
Lo ione ferroso (2^+) viene ossidato dal perossido di idrogeno producendo ione ferrico (3^+) insieme a un radicale ossidrilico ($OH\cdot$) e un anione idrossilico (OH^-). I

⁴ G. De Feo, S. De Gisi, M. Galasso - "Acque reflue: Progettazione e gestione di impianti per il trattamento e lo smaltimento" – Dario Flaccovio Editore, 2012

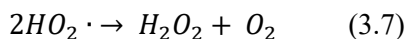
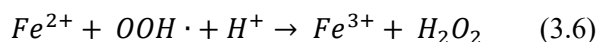
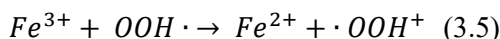
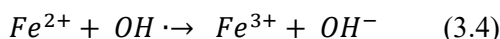
sali di ferro agiscono come catalizzatori e aiutano la decomposizione del perossido d'idrogeno nella produzione dei radicali OH·



Lo ione ferrico (3⁺) viene successivamente ridotto dallo stesso perossido di idrogeno formando uno ione ferroso (2⁺), un radicale perossido (OOH·) e un protone (H⁺). Così facendo, gli ioni Fe³⁺ continuano il processo di decomposizione andando a produrre radicali ossidrilici e idroperossilici.

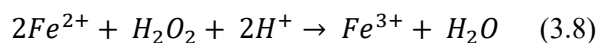


Dalle reazioni appena descritte si rileva che lo ione ferroso catalizza la decomposizione dell'H₂O₂ (3.1), e inzializza la sequenza di reazioni in cui il ferro passa periodicamente dallo stato di ossidazione +2 a +3, e viceversa (3.2 – 3.4 – 3.5 – 3.6).



Un elemento fondamentale della reazione è sicuramente dato dal pH di reazione. L'ambiente acido risulta necessario per la decomposizione del perossido d'idrogeno.

Questo si evince dalla reazione globale del processo Fenton:



Nell'applicare il processo Fenton come fonte di ferro può essere utilizzato sia il solfato ferroso FeSO₄ (fornitore di ioni Fe²⁺), sia il cloruro ferrico FeCl₃ (fornitore di ioni Fe³⁺). Tuttavia, se il processo sarà attuato con il solfato ferroso (FeSO₄), la reazione avrà inizio con lo ione ferroso bivalente, viceversa, usando il cloruro ferrico (FeCl₃), la reazione partirà con lo ione ferrico trivalente. Questa opzione incide sulla velocità di degradazione: la reazione Fe³⁺/H₂O₂ presenta una velocità inferiore rispetto a Fe²⁺/H₂O₂, questo perché, prima che si possa avere la produzione del radicale ossidrilico OH·, il Fe³⁺ deve essere prima ridotto a Fe²⁺ (Figura 7).

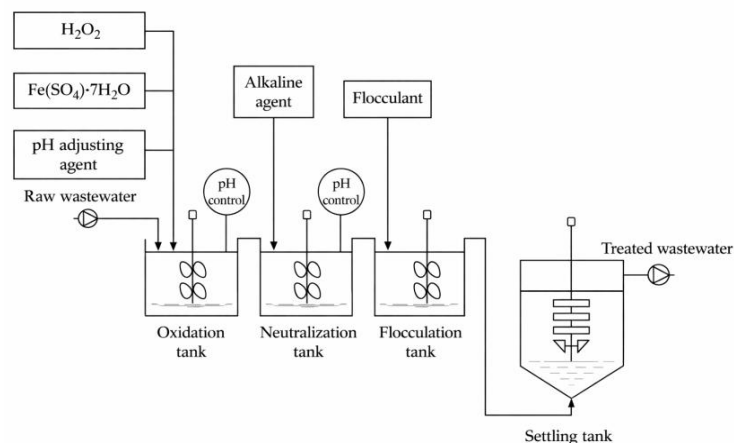


Figura 7: Schema del processo di ossidazione Fenton per il trattamento delle acque reflue, comprendente le fasi di ossidazione con aggiunta di H_2O_2 e Fe^{2+} , regolazione del pH, neutralizzazione, flocculazione e successiva sedimentazione dei solidi.

3.1.1.2 Parametri operativi

Sono diversi i parametri che possono influenzare il processo Fenton⁵, e la loro regolazione dipende dal tipo di refluo e contaminante da trattare, nonché dalla tipologia e concentrazione dei reagenti da utilizzare. Per questo motivo, è evidente che non esistono dosaggi standard applicabili uniformemente a tutte le tipologie di refluo. Tuttavia, è possibile identificare alcuni principi generali da considerare nei vari trattamenti.

A tal proposito possiamo considerare:

- **pH**: il pH ottimale per lo sviluppo della reazione si colloca tra 2 e 4. La velocità di reazione del processo Fenton diminuisce quando il pH supera il valore di 4.
- **HRT**: il tempo di reazione può variare in funzione del tipo di refluo da trattare e/o dal sale di ferro usato per la reazione. In generale, però, si ha che l'HRT è nell'ordine dei 60 minuti;
- **[H_2O_2]**: non esistono valori di riferimento da cui partire (si possono avere concentrazioni da 100 a 10.000 mg H_2O_2 L⁻¹). Il dosaggio è strettamente legato al tipo di refluo trattato e la rapporto Fe/ H_2O_2 ;

⁵ Mappa G., "Pretrattamento di Ossidazione Chimica FENTON - Knowledge Model Application" - ANOVA Studi e Ricerche Interdisciplinari (Dicembre 2014)

- **Fe^{II} e Fe^{III}**: i sali di ferro tipicamente utilizzati nel processo Fenton sono il solfato ferroso FeSO₄ (donatore di ione ferroso Fe²⁺) e il cloruro ferrico FeCl₃ (donatore di ione ferrico Fe⁺³). La concentrazione di ferro in soluzione deve risultare sufficientemente elevata da poter avviare i processi catalitici. Non avendo, anche in questo caso, valori di riferimento da cui partire, è utile considerare che:
 - la concentrazione di ferro da dosare dipende dalla concentrazione di sostanza organica presente nel refluo da trattare;
 - concentrazioni di ferro troppo basse allungano i tempi di reazioni;
 - indicativamente il rapporto tra Fe/Sost.Org. deve essere compreso nell'intervallo 1:10-1:50.
- **Fe/H₂O₂**: La concentrazione di H₂O₂ e la concentrazione di ferro in soluzione influenzano la produzione di radicali OH· e la velocità di reazione. Pertanto, è essenziale mantenere il giusto rapporto tra ferro e perossido. In linea di massima un tipico rapporto in peso Fe/H₂O₂ è di 1:2-1:25.

3.2 Processo di adsorbimento

L'adsorbimento è un processo che implica il trasferimento di massa di uno o più contaminanti, presenti in soluzione, dalla fase liquida alla fase solida sulla superficie di un materiale altamente poroso. Il solido ad alta porosità su cui avviene il trasferimento di massa è denominato *adsorbente*, mentre il contaminante è definito *adsorbato*.

Il trasferimento di massa avviene mediante trasporto molecolare e per valutare l'efficacia del processo di adsorbimento è necessario considerare due fattori fondamentali:

- la solubilità dell'inquinante in soluzione acquosa (rapporto soluto-solvente);
- la tendenza del contaminante ad essere adsorbito dal mezzo poroso (relazione adsorbato-adsorbente).

Una minore solubilità del contaminante in soluzione favorisce un maggiore trasferimento. Allo stesso modo, una maggiore affinità tra adsorbente e adsorbato aumenta la probabilità di successo del processo di adsorbimento.

L'adsorbimento è regolato da un trasporto di massa in cui l'adsorbato si lega all'adsorbente presso i siti attivi tramite *diffusione*. Un processo di adsorbimento si

può definire completo quando si ha la totale rimozione dei contaminanti presenti in soluzione e il loro conseguente trasferimento sulla superficie del mezzo poroso.

Di conseguenza, la concentrazione del contaminante in soluzione diminuirà fino a raggiungere una condizione di equilibrio che rappresenterà la massima capacità di adsorbimento dell'adsorbente nei confronti di quello specifico contaminante.

L'equilibrio determina l'affinità di un adsorbente verso l'adsorbato.

3.2.1 Isotherme di adsorbimento

La capacità di adsorbimento di un mezzo poroso dipende dalla concentrazione e dalla tipologia del contaminante presente in soluzione.

La capacità può essere espressa tramite le *isoterme di adsorbimento*, che, per una data temperatura, correlano la quantità di contaminante adsorbito per unità di adsorbente con la concentrazione di contaminante presente in soluzione all'equilibrio.

Da ciò, esprimendo con q_e la quantità di adsorbato per unità di adsorbente (capacità di adsorbimento) e con C la concentrazione di contaminante all'interno della soluzione, è possibile scrivere la seguente relazione:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3.9)$$

con

- m = massa di adsorbente
- V = volume di liquido nel reattore
- C_0 e C_e = concentrazione iniziale e all'equilibrio del contaminante nella soluzione
- q_e = quantità di adsorbato per unità di adsorbente

In maniera sperimentale è possibile rappresentare graficamente le curve di adsorbimento (isoterme) da cui è possibile osservare la capacità di saturazione di un mezzo poroso individuando, in questo modo, la durata dell'adsorbente e la sua capacità per un contaminante specifico.

Per determinare questa caratteristica è fondamentale conoscere la cinetica di degradazione del contaminante d'interesse e sapere, pertanto, come varia la sua concentrazione nel tempo fino al raggiungimento dell'equilibrio.

L'equilibrio può essere illustrato tramite le isoterme di adsorbimento, come l'isoterma di Freundlich descritta di seguito.

$$q = K_1 \cdot C_s^n \quad (3.10)^6$$

dove:

- q = esprime la quantità di sostanza adsorbita dall'unità di peso del solido all'equilibrio $\frac{\text{kg di sostanza adsorbita}}{\text{kg di adsorbente}}$
- C_s = esprime la concentrazione della sostanza adsorbibile presente nella fase liquida in condizione di equilibrio con il solido $\frac{\text{kg di sostanza adsorbita}}{\text{m}^3 \text{ di fluido}}$
- n e K_1 = sono costanti dipendenti dalle caratteristiche chimico/fisiche della fase liquida e dal tipo di adsorbente.

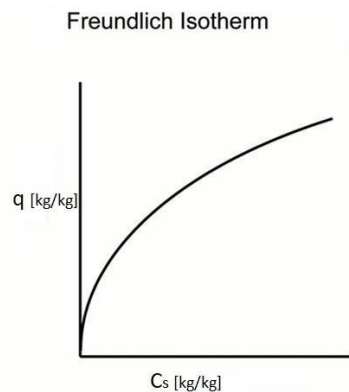


Figura 8: Esempio grafico dell'isoterma di Freundlich. (Raboni et al. 2015)

In *Figura 8* viene mostrata l'elaborazione grafica dell'isoterma di Freundlich. Sulle ordinate viene rappresentata la capacità di adsorbimento. Mentre, sulle ascisse individuiamo la concentrazione di contaminante che è possibile adsorbire per unità di volume di fluido. Dalla relazione (3.10) e dal grafico di *Figura 8*, si evince che, in generale, la capacità di adsorbimento aumenta all'aumentare della concentrazione di contaminante presente nel liquido.

Nella pratica operativa è stato mostrato che la condizione di equilibrio (saturazione dell'adsorbente) quasi mai viene raggiunta, questo perché in nessun caso la concentrazione del contaminante è uniforme in ogni punto del mezzo poroso. Pertanto, si presume che la concentrazione del contaminante in uscita dal mezzo poroso diminuisca progressivamente. Per tale motivo, la distribuzione di massa di contaminante all'interno dell'adsorbente non sarà mai uniforme ma risulterà massima (saturazione) nei primi strati e diminuirà progressivamente man mano che ci si allontanerà dalla parte iniziale. Infatti, come verrà analizzato in seguito, in una

⁶ Raboni M., Torretta V., Urbini G., "Ingegneria Sanitaria Ambientale – Processi e impianti" – Dario Flaccovio Editore (Gennaio 2015).

colonna filtrante verranno saturati per primi gli strati più prossimi all'ingresso dell'effluente da trattare e, progressivamente, saranno coinvolti anche gli strati più distali.

3.2.2 Carbone attivo

La principale caratteristica di un adsorbente è la porosità, ovvero, possedere un'elevata area superficiale.

Il carbone attivo, caratterizzato da un'elevata superficie specifica (superficie totale per unità di massa), ha la peculiarità di trattenere nei propri siti attivi una vasta gamma di contaminanti. Per questo motivo è tra i principali adsorbenti utilizzati nei processi di potabilizzazione e depurazione.

Il carbone attivo è prodotto da vari materiali di origine organica e successivamente attivato mediante un processo di ossidazione con vapore ad alta temperatura (600÷900 °C). La durata del processo di attivazione è un fattore cruciale, poiché tempi di attivazione prolungati aumentano sia la quantità che le dimensioni dei pori.

Il carbone attivo, composto quasi interamente da carbonio, presenta pori di forma irregolare e diametro variabile; a tal proposito, in relazione al diametro possiamo avere macropori ($> 500 \text{ \AA}$), micropori, ($< 20 \text{ \AA}$), e mesopori ($> 20 \text{ \AA}$ ma $< 500 \text{ \AA}$).

Essendo la velocità di trasporto della materia proporzionale alla superficie di scambio, l'elevata superficie specifica (fino a $1.700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) del carbone gli consente una maggiore capacità di accumulo dei contaminanti.

In generale, nel trattamento delle acque reflue, i carboni attivi utilizzati presentano una superficie specifica di circa $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Per poter valutare l'efficienza di adsorbimento del carbone esistono diversi parametri che sono stati determinati attraverso test specifici. Tra i principali parametri abbiamo:

- *Indice di iodio*: rappresenta indirettamente la superficie attiva;
- *Il contenuto di ceneri*: rappresenta la percentuale di sostanza non attiva;
- *Il contenuto di umidità*: la percentuale di acqua presente nel carbone;
- *Indice di benzene*: indica il comportamento del carbone verso il benzene, fungendo da parametro di riferimento nei confronti dei composti aromatici.

⁷ Å = Angstrom, unità di lunghezza non appartenente al SI. $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

- *Indice di blu di metilene*: rappresenta la capacità di adsorbire molecole di grosse dimensioni.

3.2.3 Fattori che influenzano il processo

Nel processo a carboni attivi non esistono condizioni operative standard per ottimizzare ed è essenziale valutare alcuni parametri che possono condizionare l'adsorbimento.

Essendo l'adsorbimento un fenomeno di diffusione superficiale, esso risulta fortemente dipendente dalla superficie di contatto dell'adsorbente quindi, maggiore sarà l'area superficiale, maggiore sarà la capacità di adsorbimento. Inoltre, è necessario che vi sia una certa affinità tra adsorbente e adsorbato, infatti a parità di adsorbente, le caratteristiche del contaminante rappresentano un elemento non trascurabile.

Anche la solubilità risulta cruciale nel processo di adsorbimento, questo perché contaminanti ad alta solubilità tendono a legarsi maggiormente alla soluzione iniziale, limitando la loro attitudine al trasferimento ostacolando, di fatto, l'adsorbimento.

Svolge un ruolo altrettanto importante la dimensione molecolare del contaminante.

Sebbene le molecole più piccole tendano ad adsorbirsi più facilmente, alcune molecole di grandi dimensioni possono avere un'alta propensione all'adsorbimento rispetto a molecole più piccole in presenza di determinati contaminanti.

Anche il pH riveste un'importanza cruciale nel processo di adsorbimento, infatti, in presenza di contaminanti organici, il processo di adsorbimento risulta ridursi all'aumento del pH.

3.2.4 Trattamento con Carbone attivo granulare

Il trattamento con carboni attivi granulari prevede un processo di filtrazione dell'acqua attraverso colonne di carbone all'interno di appositi recipienti metallici. Per evitare intasamenti, il refluo deve avere pochi solidi sospesi, richiedendo una pre-filtrazione su sabbia o tela. Sono necessari controlavaggi periodici per rimuovere i solidi accumulati.

Il carbone granulare presenta la caratteristica distintiva, rispetto al carbone in polvere, di poter rigenerare la propria capacità adsorbente. Tuttavia, è importante

notare che tale rigenerazione non può essere perpetua, poiché ciascun processo di rigenerazione comporta una parziale perdita di efficienza del carbone.

Esistono diverse tipologie di colonne filtranti. Possono essere classificate in base alla direzione del flusso come "*a flusso discendente*" o "*a flusso ascendente*" e/o in base alle modalità operative come "*a pressione*" o "*a gravità*".

Operativamente parlando si ha l'utilizzo di più colonne predisposte in serie o in parallelo tra di loro.

Nel dimensionare una colonna di filtrazione bisogna sostanzialmente tenere conto di due elementi: il *tempo di contatto* e la *velocità di filtrazione*. Il tempo di contatto, espresso come

definito come il rapporto tra il volume del reattore e la portata di alimentazione e,

Un altro parametro da considerare è l'altezza del mezzo filtrante. Quando le altezze delle colonne aumentano, il tempo di contatto tra le sostanze da adsorbire e l'adsorbente risulta maggiore. Tuttavia, c'è da considerare che all'aumentare dell'altezza aumentano anche le perdite di carico, pertanto, in generale non si hanno valori superiori ai 3 metri, fissando un'altezza utile del letto tra i 3 e i 3,5 m (Bonomo, 2008). È buona norma, inoltre, dotare il filtro di un franco variabile tra il 10 e il 50% per consentire l'espansione del mezzo filtrante durante il controlavaggio (Masotti, 2012).

Stabilendo i valori di *EBCT* e della velocità di filtrazione (v_f), nota la portata del refluo da trattare (Q), attraverso la relazione 3.11, è possibile determinare il volume V e l'area del letto di carboni attivi A :

$$EBCT = \frac{V}{Q} = \frac{A \cdot D}{v_f \cdot A} = \frac{D}{v_f} \quad (3.11)$$

dove D è il diametro della colonna.

In seguito, ricavato il volume del letto di carboni attivi, conoscendo la densità del carbone da utilizzare ρ_{GAC} , con la 3.12 è possibile calcolare la quantità di carbone (m_{GAC}):

$$\rho_{GAC} = \frac{m_{GAC}}{V} \quad (3.12)$$

A questo punto, conoscendo la concentrazione di inquinante in ingresso (C_0) e in uscita dal trattamento (C_e) e, nota la capacità adsorbente del carbone (q), attraverso la 3.13 è possibile determinare il Tasso di utilizzazione del carbone ($AUR = Adsorbent Usage Rate$):

$$AUR = \frac{(C_0 - C_e)}{q} \quad (3.13)$$

Infine, una volta determinato l'AUR e rapportato alla massa di carbone, si può calcolare il volume di refluo trattabile e la durata del carbone attivo, dividendo il volume trattabile per la portata influente in ogni colonna.

3.2.5 Trattamento con Carbone attivo in polvere

Il trattamento con carbone attivo in polvere (PAC = Powdered Activated Carbon) risulta un'alternativa ai carboni attivi granulari.

Il PAC viene spesso utilizzato per migliorare processi depurativi già operativi, specialmente in presenza di inquinanti specifici che richiedono trattamenti più intensivi. Può essere aggiunto in una vasca di contatto posta a monte o a valle del comparto di ossidazione o direttamente in uno dei comparti del trattamento biologico. In entrambi i casi, il carbone viene perso perché inglobato nei fanghi (chimici nel primo caso, biologici nel secondo), diversamente dal GAC che può essere recuperato e rigenerato per un certo numero di volte.

Per determinare la quantità di carbone attivo richiesta per il trattamento di un particolare refluo, è necessario eseguire un bilancio di massa (Cooney, 1999). In questo bilancio, la quantità di inquinante adsorbita deve corrispondere alla differenza tra la concentrazione iniziale dell'inquinante nella soluzione e la concentrazione residua non ancora adsorbita.

L'utilizzo del carbone attivo in polvere come coadiuvante nei trattamenti biologici è una pratica sempre più diffusa, poiché permette di combinare il processo di ossidazione biologica con quello di adsorbimento. Questa tecnica consente di effettuare aggiornamenti impiantistici senza necessità di costruire nuove infrastrutture.

L'utilizzo di carboni attivi non solo permette di rimuovere le sostanze organiche scarsamente biodegradabili dalle vasche di ossidazione biologica, ma consente anche un maggiore controllo del processo durante i picchi di carico organico. Inoltre, la presenza delle particelle di carbone migliora le caratteristiche di sedimentabilità del fango, rendendolo più pesante e aumentando la velocità di decantazione. L'efficienza del processo aumenta con l'età del fango, grazie all'incremento del tempo di contatto tra la biomassa e le sostanze adsorbite sul carbone (Metcalf & Eddy, 2006). Tuttavia, i costi operativi risultano significativi a causa dell'impossibilità di riattivare il carbone e dello smaltimento di quantitativi maggiori di fango.

Il processo trova, infatti, applicazione nei confronti di inquinanti organici e inorganici che, presenti in soluzione, vengono scarsamente rimossi nei convenzionali sistemi biologici. Il carbone attivo viene dosato nella vasca di ossidazione e rimosso durante la sedimentazione secondaria. Prima, si prepara una sospensione mescolando il PAC con acqua in una concentrazione del 10%. Una volta pronta la sospensione, il carbone viene aggiunto gradualmente nella vasca di ossidazione per una concentrazione di circa $0,7\div 1,5 \text{ kgPAC m}^{-3}$. In seguito, sarà necessario effettuare dei dosaggi giornalieri tali da mantenere la concentrazione di carbone iniziale integrando una quantità di carbone pari alla quantità allontanata dalla sezione con i fanghi di supero. In generale, sono necessari reintegri di carbone compresi tra $0,1\div 1\%$, comunque in relazione al volume di refluo da trattare.

Operativamente parlando, per poter determinare la quantità di carbone da reintegrare è possibile fare riferimento alla seguente relazione:

$$C_{ox} = C_{in} \cdot HRT \cdot \theta \quad (3.15)$$

dove:

- C_{ox} è la concentrazione di carbone da reintegrare in vasca (g m^{-3});
- C_i è la concentrazione di carbone inizialmente immessa in vasca (g m^{-3});
- HRT è il tempo di residenza idraulica (d);
- θ è il tempo di residenza cellulare o età del fango (d^{-1}).

3.3 Processo di chiariflocculazione

Il processo di Chiariflocculazione (CF) comprende una sequenza di processi e operazioni finalizzati alla rimozione dei solidi sospesi non sedimentabili ($1\div 10 \mu\text{m}$) e soprattutto dei solidi colloidali ($0,001\div 1 \mu\text{m}$).

La CF ha come scopo principale quello di ridurre totalmente i valori di torbidità di un'acqua reflua ma, come si vedrà nel proseguo di questa trattazione, risulta estremamente efficace anche nella rimozione di microinquinanti organici presenti in forma colloidale che non possono essere totalmente rimossi attraverso i sistemi convenzionali.

Per far sì che i microinquinanti organici presenti in un'acqua reflua sottoforma di particelle colloidali possano essere rimosse dalla soluzione risulta necessario destabilizzare la particella dalla sua condizione di equilibrio.

La carica superficiale di una particella dipende generalmente dal tipo di colloide (microinquinante) e dal pH del mezzo. In corrispondenza di un determinato valore di pH, noto come Punto Isoelettrico, la carica superficiale del colloide risulta essere nulla. Al fine di ottenere la destabilizzazione dei colloidi, è possibile intervenire sul pH del sistema: acidificando il mezzo per colloidi con carica negativa o aumentando il pH per colloidi con carica positiva.

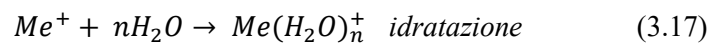
Normalmente le particelle colloidali sono caratterizzate da cariche negative, pertanto dovrebbe essere sufficiente acidificare la soluzione per ottenere la destabilizzazione della dispersione colloidale. Tuttavia, non sempre è sufficiente e, pertanto, risulta necessario effettuare l'aggiunta di una sostanza *coagulante* (elettrolita) per ottenere la completa destabilizzazione.

I coagulanti sono dei sali metallici che in soluzione rilasciano ioni metallici a carica positiva. Durante il dosaggio del coagulante in una dispersione colloidale, il sale si dissocia formando cationi metallici che vengono adsorbiti sulla superficie negativamente carica delle particelle colloidali.



Così facendo si riduce la carica elettrica del colloide fino al raggiungimento della neutralità aumentando, di fatto, la probabilità di contatto e aggregazione tra colloidi (*processo di coagulazione*).

Contemporaneamente, attraverso il processo di idratazione degli ioni metallici, seguita dall'idrolisi dell'acqua, si sviluppano reazioni di formazione di idrossidi metallici ($Me(OH)$) che, risultando insolubili, formano colloidi che vanno ad inglobare le particelle colloidali.

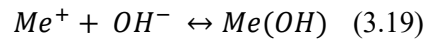


dove:

- $Me(H_2O)_n^+$ rappresenta la molecola idratata
- $Me(H_2O)_{n-2} (OH)_2^+$ rappresenta l'idrossido metallico

Come si evince dalla (3.18) la reazione di formazione degli idrossidi produce acidità che può essere tamponata dall'alcalinità dell'acqua oppure, qualora non fosse sufficiente, attraverso l'aggiunta di una base (idrossido di sodio, calce).

Nel caso in cui oltre al coagulante si ha anche l'aggiunta di una base, gli idrossidi metallici possono svilupparsi secondo la relazione (3.19).



Per quanto sopra esposto, di conseguenza, per attuare con successo il processo di coagulazione, risulta necessario effettuare anche il dosaggio del coagulante.

Esistono diverse tipologie di coagulante in commercio, per tale motivo la scelta del prodotto più idoneo è funzione delle caratteristiche dell'acqua da trattare (pH, alcalinità, tipologia di colloidali da rimuovere).

Per questo motivo i coagulanti vengono testati preliminarmente in laboratorio attraverso prove di Jar-test.

In generale il processo si compone di quattro fasi:

1. Dosaggio del coagulante nel campione da sottoporre a trattamento;
2. Agitazione intensa e breve durata (tra i 30 e i 60 secondi). In questa fase si ha la destabilizzazione dei colloidali e la formazione dei coaguli;
3. Agitazione lenta per circa 15÷20 minuti. In questa fase si ha il contatto fra i coaguli per la formazione di particelle di più grosse dimensioni. È necessario che mantenere un'agitazione lenta per evitare che le forze di taglio possano impedire l'aggregazione particellare;
4. Sedimentazione per la separazione solido/liquida per circa 35÷45 minuti.

Terminata la fase di separazione solido/liquido, sulla parte chiarificata si eseguono le analisi specifiche per verificare l'efficacia del processo. Se l'azione del coagulante non risulta sufficiente, al processo di chiariflocculazione si possono aggiungere dei coadiuvanti, come la bentonite, per migliorare l'azione destabilizzante dei coagulanti. Infine, al termine della fase di maturazione del coagulo, prima della sedimentazione, spesso vengono utilizzati i flocculanti. La loro funzione principale consiste nell'aggregazione dei coaguli formati a seguito della destabilizzazione, in fiocchi di maggiori dimensioni per una più agevole rimozione dell'acqua tramite sedimentazione.

SCOPO DELL'INDAGINE

Lo studio portato avanti in questi anni è stato interamente condotto al depuratore di acque reflue urbane di Porto Torres, all'interno dello stabilimento petrolchimico ENI (Stabilimento).



Figura 9: Vista aerea del Depuratore di Porto Torres.

Il Depuratore (*Figura 9*) venne realizzato agli inizi degli anni '80 attraverso un finanziamento della Cassa per il Mezzogiorno per il trattamento dei reflui provenienti dagli impianti produttivi dello Stabilimento.

In funzione dei differenti impianti produttivi presenti all'interno dello Stabilimento le caratteristiche quali – quantitative del refluo in ingresso sono mutate negli anni, condizionando la gestione dei differenti trattamenti.

Dal 2007 l'impianto è gestito dal Consorzio Industriale Provinciale di Sassari e, allo stato attuale, convoglia per il trattamento gli scarichi provenienti dagli impianti presenti in Stabilimento, dalle aziende presenti nell'agglomerato industriale e le acque reflue provenienti dall'abitato di Porto Torres.

Inoltre, con l'AIA n.1 del 2016, il Depuratore è autorizzato anche al trattamento di rifiuti liquidi proveniente da autocisterne, in particolar modo i percolati prodotti dai numerosi impianti dislocati su tutto il territorio regionale.

Il Depuratore, dimensionato originariamente per trattare una portata media in tempo secco di $1.865 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, in questo momento convoglia reflui per circa $700 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ costituiti principalmente da:

- acque reflue civili/domestiche del Comune di Porto Torres per circa $2,8 \text{ Mm}^3 \text{ y}^{-1}$ (circa 22.000 Abitanti Equivalenti);

- rifiuti liquidi (circa 10.000 t y⁻¹, per lo più percolati);
- acque reflue dello Stabilimento per circa 3,8 Mm³ y⁻¹, suddivise tra:
 - acque pretrattate dai TAF (circa 180 m³ h⁻¹ che, in futuro saranno scaricate a mare);
 - acque reflue da impianto elastomeri, per circa 140 m³ h⁻¹;
 - altre acque reflue industriali provenienti dallo Stabilimento.

L'impianto è classificato come depuratore di acque reflue urbane e, pertanto, è tenuto a rispettare i VLE (Valori Limite di Emissione) previsti dalle tabelle 1 e 5 (per metalli e altri composti) dell'Allegato V, alla parte III del D.lgs. 152/2006 e s.m.i...

Attualmente il Depuratore è configurato dalle seguenti linee di processo:

- linea acque;
- linea fanghi;
- linea di pretrattamento refluo elastomeri (in esercizio dal 2017).

La linea acque, dimensionata per trattare una portata media di tempo secco di 1.865 m³ h⁻¹, risulta sovradimensionata avendo elevati tempi di ritenzione idraulica per l'intera filiera di trattamento.

A tal proposito, la linea acque si compone delle seguenti sezioni:

- ✚ **Arrivo reflui** – sezione di sollevamento dei reflui tramite sei elettropompe sommergibili. I reflui, in arrivo dalle principali aste fognarie presenti nell'agglomerato, raggiungono, attraverso condotta interrata DN 2000, l'impianto nel punto denominato “*Sollevamento Iniziale*”. Qui vengono rilanciati e inviati ai trattamenti preliminari di grigliatura e dissabbiatura. Le pompe sono collegate anche ad un gruppo elettrogeno di emergenza che consente il sollevamento dei reflui in arrivo al depuratore durante eventuali disservizi elettrici ed evitare inefficienze nella gestione delle acque reflue;
- ✚ **Grigliatura** – si ha la rimozione dei corpi solidi di grosse-medie dimensioni, dannosi per i successivi trattamenti, mediante il funzionamento di due griglie automatiche a pettine. Il prodotto della grigliatura, denominato “*vaglio*”, viene allontanato tramite nastro trasportatore e gestito come rifiuto (EER 190801);
- ✚ **Dissabbiatura** – rimozione dei solidi inerti di natura inorganica (di peso maggiore rispetto ai solidi organici) per gravità in un canale di dissabbiatura a velocità controllata. Tale operazione si rende necessaria per

evitare che solidi abrasivi possano usurare i macchinari presenti nelle sezioni di trattamento successive. Le *sabbie* rimosse da questo processo vengono allontanate e trattate come rifiuto (EER 190802). In corrispondenza della sezione di dissabbiatura si ha la misura in continuo del pH e della conducibilità elettrica;

✚ **Equalizzazione** – avviene in due vasche a pianta rettangolare della volumetria unitaria di 8.100 m³ equipaggiate con 4 aeratori di tipo flowjet ciascuna. Le vasche di equalizzazione vengono utilizzate per smorzare le punte idrauliche e di carico organico. In funzione della portata influente, in uscita dalle vasche di equalizzazione, è possibile effettuare la regolazione delle portate effluenti per evitare sovraccarichi idraulici e inquinanti alle sezioni successive. Nella sezione di equalizzazione si ha anche il conferimento della maggior parte dei rifiuti liquidi. A monte della sezione di equalizzazione avviene il dosaggio di un coagulante (cloruro ferrico o policloruro di alluminio) per la destabilizzazione dei colloidali e l'aggregazione dei coaguli in particelle più grosse dimensioni;

✚ **Disoleazione** – La disoleazione avviene in tre (i canali sono 4, ma uno è dedicato al pretrattamento del refluo elastomeri) separatori di tipo API (American Petroleum Institute) a pianta rettangolare della volumetria unitaria di 580 m³, equipaggiati con ponte raschiatore a va e vieni. La sezione, un tempo dedicata alla disoleazione, opera oggi alla stregua di una sedimentazione primaria in quanto le mutate caratteristiche dei reflui hanno di fatto annullato la produzione di oli. I fanghi estratti dai disoleatori API sono convogliati nel pozzetto di raccolta dei fanghi primari e trattati nella linea fanghi dedicata. In corrispondenza dell'uscita dell'effluente dai canali API viene effettuata la misura in continuo del pH;

✚ **Rilancio reflui** – *Sollevamento intermedio* per il rilancio dei reflui in uscita dalle vasche API al trattamento primario di tipo chimico-fisico. Il sollevamento è garantito da due elettropompe sommergibili e, in caso di eventi meteorici di grossa portata, avviene a mezzo di due coclee da 0,68 m³ s⁻¹ (2'448 m³ h⁻¹). La funzionalità delle coclee in caso di mancanza di alimentazione elettrica viene garantita da un gruppo elettrogeno dedicato;

✚ **Trattamento primario di tipo chimico-fisico** – Il trattamento primario di tipo chimico-fisico avviene in tre unità di trattamento poste in serie tra di loro:

- miscelazione rapida (coagulazione);
- miscelazione lenta (flocculazione);

- flottazione in sediflottatore circolare. I fanghi estratti dal sediflottatore sono convogliati in apposito pozzetto di raccolta e rilanciati alla linea fanghi.

✚ **Trattamento biologico** – il processo biologico avviene secondo un sistema a fanghi attivi convenzionale. In questo specifico caso la vasca biologica della volumetria di 12.600 m³ è stata suddivisa in due sezioni in cui avvengono due processi distinti e successivi tra di loro:

- Nella prima parte, dalla volumetria di 4.480 m³, avviene il processo di predenitrificazione;
- Nella seconda parte, dalla volumetria di 8.120 m³, avviene l'ossidazione della sostanza organica e dell'azoto ammoniacale.

Nella prima sezione il refluo è tenuto in agitazione mediante otto mixer sommergibili, nella seconda parte la vasca è equipaggiata con un sistema di aerazione di fondo a bolle fini e pompe sommerse assiali per il ricircolo del mixed-liquor in testa alla predenitrificazione. In uscita dalla vasca di ossidazione biologica si ha la ripartizione della portata (mix fanghi e refluo ossidato) alla sedimentazione secondaria per la separazione solido/liquida, costituita da due vasche circolari della volumetria unitaria di 3.142 m³, equipaggiate con carroponete raschiatore. A monte della sedimentazione secondaria si ha il dosaggio di cloruro ferrico per la rimozione del fosforo ancora presente in soluzione. Il comparto biologico è dotato di un sistema in continuo per la misurazione di diversi parametri, tra cui la concentrazione di ossigeno disciolto nella sezione aerobica e il potenziale redox nella sezione anossica di predenitrificazione. I fanghi biologici estratti dai sedimentatori secondari sono convogliati a gravità in apposito pozzetto di raccolta e sollevati in parte in testa al biologico a mezzo di n.2 elettropompe sommergibili e in parte alla sezione di ispessimento a mezzo di pompe sommerse (fanghi di supero).

✚ **Filtrazione e disinfezione** – la filtrazione avviene su tre filtri a dischi equipaggiati con tele filtranti da 250 µm, invece, la disinfezione si ha mediante dosaggio di ipoclorito di sodio in soluzione al 12-13% (*Figura 10*);

- ✚ **Scarico a mare** – l’effluente, così trattato, in uscita dalla filtrazione-disinfezione, dopo il passaggio in canale Venturi per la misurazione della portata effluente, viene convogliato in un manufatto che recapita le acque reflue trattate nel canale di scarico a mare. La misura di portata è registrata localmente e trasmessa alla sala controllo. In corrispondenza dello scarico finale sono effettuate altresì le misure in continuo di pH e TOC.



Figura 10: Scarico finale acqua depurata in uscita dalla sezione terziaria di filtrazione e disinfezione.

Per la gestione degli eventi meteorici di grossa portata e/o per le emergenze, l’impianto è dotato di 3 vasche di accumulo (vedremo in seguito che una delle tre è al servizio del reflu elastomeri) della volumetria unitaria di 8.100 m³ ciascuna. Le vasche di accumulo vengono normalmente mantenute al minimo livello di esercizio e vengono alimentate solo all’occorrenza. Nell’ipotesi di riempimento eccessivo delle vasche di accumulo si attiva lo scaricatore di piena che attraversa l’area dell’impianto in direzione Nord-Sud e recapita le acque reflue nel canale di scarico a mare ai confini meridionali.

Per quanto riguarda la linea fanghi, che raccoglie simultaneamente i fanghi chimici (API e flottatori) e i fanghi biologici, risulta composta essenzialmente da due sezioni:

- ✚ **Ispezzitori a gravità** – la sezione di ispessimento a gravità si compone di due ispezzitori circolari della volumetria unitaria di 1.257 m³, equipaggiati con ponte raschiatore a picchetti. I fanghi ispessiti, estratti dal fondo troncoconico degli ispezzitori, vengono inviati alla disidratazione meccanica mediante pompe monovite;
- ✚ **Disidratazione meccanica** – la sezione di disidratazione meccanica avviene mediante decanter centrifugo, alla quale il fango viene inviato

dopo l'additivazione con polielettrolita cationico in emulsione. Qui il fango passa da una percentuale di sostanza secca del 4-6% al 25-28%. I fanghi così disidratati vengono trattati come rifiuto (EER 190812) e conferiti alla discarica consortile di rifiuti speciali non pericolosi.

Per definizione, un impianto consortile è progettato per soddisfare le esigenze di trattamento reflui delle diverse attività produttive presenti in un determinato comprensorio territoriale. In tale contesto si inserisce il Depuratore di Porto Torres, originariamente concepito per gestire le acque reflue provenienti dall'intero Stabilimento industriale e dalla relativa area produttiva. L'impianto si configura, dunque, come un elemento funzionalmente integrato con le attività industriali del territorio, la cui evoluzione ha comportato inevitabili mutamenti nelle caratteristiche del refluo in ingresso.

Nel corso degli anni numerosi impianti sono stati avviati mentre altri risultano dismessi o in fase di dismissione, determinando una trasformazione progressiva della matrice reflua convogliata. Allo stato attuale, il Depuratore si colloca in una prospettiva di transizione in quanto, nei prossimi anni, è prevista una sensibile riduzione del volume influente, accompagnato da un incremento del carico inquinante specifico. È evidente che tale cambiamento impone una riconfigurazione impiantistica orientata all'ottimizzazione dei processi di trattamento e al contenimento dell'impatto ambientale residuo.

L'impianto, come anticipato, presenta dal 2017 una linea di pretrattamento dedicata per il refluo elastomeri che, ai fini gestionali, rappresenta lo scarico più importante tra tutti quelli influenti al Depuratore.

Preso atto che in futuro verranno a mancare circa $4.300 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ di refluo provenienti dai TAF, e considerato che il refluo elastomeri, per sua natura, presenta un significativo carico inquinante, risulta necessario approfondire la sua trattabilità per ottenere una più efficace sostenibilità depurativa.

Alla luce della futura assenza del refluo proveniente dai TAF, risulta strategico valutare con maggiore attenzione la gestione del refluo derivante dal comparto elastomeri. Tale effluente, caratterizzato da un'elevata concentrazione di contaminanti organici, mostra criticità depurative non trascurabili. In tale contesto, si rende necessario uno studio approfondito della sua trattabilità, al fine di garantire una sostenibilità depurativa efficace attraverso l'adozione di soluzioni tecnologiche specifiche, ottimizzazione dei processi esistenti, e adeguata calibrazione dei carichi idraulici e inquinanti in ingresso.

4. Refluo Elastomeri

Il refluo elastomeri oggetto di studio proviene dalla produzione di gomme nitriliche (NBR), gomme particolarmente apprezzate per l'elevato grado di forza agli agenti chimici, in particolare idrocarburi alifatici. Le principali materie prime utilizzate nel processo produttivo sono il butadiene e l'acrilonitrile che, attraverso reazioni di polimerizzazione in emulsione acquosa, sono convertite in gomme NBR.

Le sezioni che principalmente caratterizzano l'impianto sono due:

- la **polimerizzazione**, in cui il butadiene e l'acrilonitrile, opportunamente dosati, vengono predisposti per la copolimerizzazione in emulsione acquosa, generando un lattice contenente catene di polimero NBR;
- la **finitura**, dove il lattice viene coagulato e trasformato in fiocchi di gomma che vengono lavorati in un estrusore e successivamente essiccati prima di essere pressati in pani pronti alla spedizione.

Entrambe le sezioni producono un refluo industriale (refluo elastomeri) che viene convogliato nella medesima condotta e rilanciato al depuratore.

Il refluo, di colore giallo/arancio, presenta una temperatura allo scarico di poco al di sopra di quella ambientale con una concentrazione di solidi sospesi totali, di natura gommosa, al di sopra dei 100 mg L^{-1} (Figura 11-12).

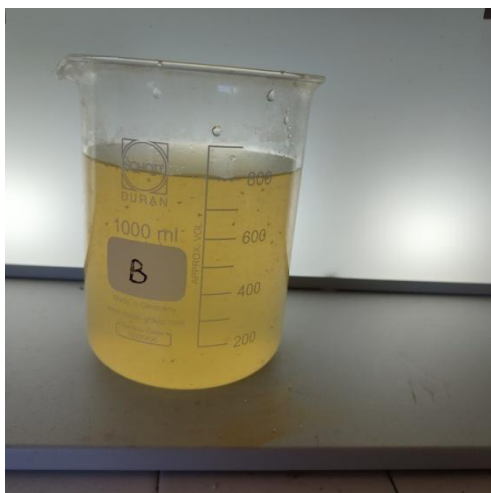


Figura 11: Campione refluo elastomeri.



Figura 12: Evidenza dei solidi sospesi presenti nel refluo elastomeri.

In funzione del tipo di gomma che viene prodotta possiamo contraddistinguere due microlavorazioni che generano due differenti tipo di refluo: NBR tipo A ed NBR tipo B.

I due scarichi, NBR A e NBR B, dal punto di vista depurativo, possono essere contraddistinti dal differente valore di pH (*Tabella 1*).

Tabella 1: Range di pH differenti nello scarico NBR A e NBR B

<i>Produzione</i>	<i>Range di pH</i>
<i>NBR A</i>	7.00÷8.50
<i>NBR B</i>	8.50÷10.50

Questa differenza di pH risulta molto importante perché il refluo derivante dalla produzione di gomme NBR B presenta una maggiore affinità al trattamento chimico/fisico rispetto allo stesso derivante dalla produzione di gomme NBR A.

Come vedremo in seguito il pH sarà strettamente correlato alle performance depurative del trattamento dedicato al refluo elastomeri.

Il parametro che però più di ogni altro caratterizza il refluo elastomeri dal punto di vista del processo depurativo è il COD. Il COD del refluo elastomeri è in generale compreso tra 1.600 e 2.000 mg L⁻¹, sebbene talvolta siano state misurate anche concentrazioni superiori ai 2.000 mg L⁻¹.

La particolarità del COD elastomeri è data dalla presenza di una frazione significativa di COD solubile non biodegradabile (USCOD)⁸ che rende complesso il trattamento dal punto di vista biologico.

La particolarità del COD del refluo elastomeri è stata evidenziata durante il monitoraggio del pretrattamento dedicato al Depuratore durante l'esecuzione della “*Il Marcia Controllata*”⁹ (ottobre 2017) e nel corso dello “*Studio sul trattamento del refluo per l’abbattimento della sostanza organica biorefrattaria*” (luglio 2019), attività di ricerca commissionata dal Consorzio per valutare processi biologici alternativi rispetto al sistema a fanghi attivi convenzionale. Il frazionamento del COD, in entrambi i casi, è stato eseguito dal Dipartimento d’Ingegneria Civile, Ambientale e Architettura (DICAAR) dell’Università degli Studi di Cagliari sotto la supervisione della Professoressa Alessandra Carucci.

⁸ USCOD = Unbiodegradable Soluble COD - COD Solubile non biodegradabile

⁹ La “*Il Marcia Controllata*” è uno dei monitoraggi eseguiti dal Consorzio sul pretrattamento del refluo elastomeri attualmente in esercizio. Questo specifico monitoraggio è stato richiesto dall’Ente autorizzatore – Provincia di Sassari – in accordo con ARPAS per verificare l’efficacia e l’efficienza del pretrattamento ed esaminare la composizione del COD del refluo in ingresso e in uscita dal pretrattamento.

Nella *Tabella 2* sono riepilogati i dati emersi durante i suddetti studi, distinti per tipologia di gomma prodotta.

Tabella 2: Dati emersi durante la "II Marcia Controllata" e lo "Studio sul trattamento del refluo per l'abbattimento della sostanza organica biorefrattaria". I risultati sono stati suddivisi per tipo gomma prodotta ed evidenziano i valori di COD totale, USCOD e %USCOD su COD totale.

<i>Produzione</i>	II Marcia Controllata			Studio trattamento refluo		
	COD_{tot} mg L⁻¹	USCOD mg L⁻¹	%USCOD su COD_{tot}	COD_{tot} mg L⁻¹	USCOD mg L⁻¹	%USCOD su COD_{tot}
<i>NBR B</i>	1.631±147	437±60	27,1±5,3	1.815±387	646±145	36,9±10,0
<i>NBR A</i>	2.224±529	692±142	31,8±6,0	1.708±101	735±168	42,7±7,6
<i>Media</i>	1.987±506	590±172	30,0±5,9	1.768±286	686±152	39,5±9,0

Da questi due differenti studi, eseguiti in momenti distinti e successivi tra di loro, è emerso che la frazione solubile non biodegradabile è una componente importante e non trascurabile del COD totale ed è maggiormente presente durante la produzione della gomma NBR A rispetto alla produzione di gomma NBR B.

Un altro parametro che è stato determinato durante la "II Marcia Controllata" è il COD rapidamente biodegradabile (RBCOD), parametro che spesso viene utilizzato in luogo del BOD per stabilire la biodegradabilità di un refluo.

Nella *Tabella 3* vengono riassunti i valori medi di RBCOD determinati per tipo di gomma prodotta e, a differenza dell'USCOD, l'RBCOD risulta simile in entrambe le produzioni e registra, purtroppo, basse concentrazioni, a dimostrazione di una bassa biodegradabilità.

Tabella 3: Risultati ottenuti durante la "II Marcia Controllata". I risultati sono stati suddivisi per tipo gomma prodotta ed evidenziano i valori di COD totale, RBCOD e %RBCOD su COD totale

<i>Produzione</i>	COD_{tot} mg L⁻¹	RBCOD mg L⁻¹	%RBCOD su COD_{tot}
<i>NBR B</i>	1.631±147	251±28	15,5±5,3
<i>NBR A</i>	2.224±529	372±82	17,1±3,1
<i>Media</i>	1.987±506	324±89	16,4±2,7

Attraverso un'analisi statistica delle risultanze degli studi sopra citati è stato possibile rappresentare una correlazione lineare tra pH e USCOD da cui si evince come la percentuale di USCOD diminuisca all'aumentare del pH (*Figura 13*).

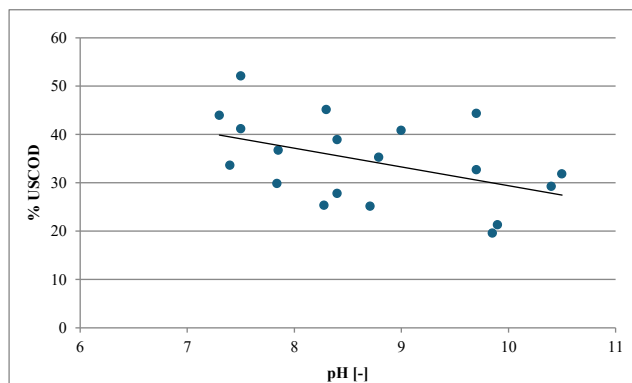


Figura 13: Rappresentazione del rapporto tra percentuale di USCOD e pH emerso durante la "II Marcia Controllata" e lo "Studio sul trattamento del refluo per l'abbattimento della sostanza organica biorefrattaria".

Un altro elemento che contraddistingue il refluo in oggetto è dato dalle portate incidenti.

Le portate medie orarie, e di conseguenza i volumi giornalieri influenti, sono un aspetto fondamentale nella gestione del trattamento di un refluo per la valutazione dei carichi inquinanti incidenti. Allo stato attuale le portate del refluo elastomeri sono dell'ordine dei $140\div 160 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e incidono per il 18% della portata totale influente al Depuratore. Tuttavia, in futuro, con la rimodulazione delle portate, il refluo elastomeri peserà per il 26% del volume totale influente, incrementando in maniera significativa il valore del carico organico incidente.

Visto i valori di COD elevati, e appurata la scarsa affinità al trattamento biologico, al fine di ridurre il carico inquinante influente, è stato necessario realizzare una sezione di pretrattamento dedicata così da "preparare" il refluo al successivo trattamento a fanghi attivi.

Tuttavia, come anticipato in premessa, vista la futura rimodulazione dei carichi influenti, è stato necessario approfondire la trattabilità specifica del refluo elastomeri al fine di potenziare il pretrattamento e ottenere maggiori rendimenti depurativi rispetto a quelli accertati fino ad oggi.

4.1 Pretrattamento Elastomeri

Il pretrattamento del refluo elastomeri è caratterizzato da un processo di chiariflocculazione. Come anticipato nel precedente paragrafo, il trattamento si è reso necessario per poter ridurre il carico di COD influente e consentire una operatività impiantistica più agevole. Sebbene il processo di chiariflocculazione, per sua natura, non sia in grado di eseguire un abbattimento mirato sulla sola

frazione solubile non biodegradabile, il pretrattamento contribuisce all'abbattimento dell'USCOD per il 46% circa, in un range compreso tra il 28,5 e il 67%. Tale dato è emerso dallo studio condotto dal DICAAR nell'ottobre del 2017 e illustrato all'interno della relazione tecnica "*Rapporto finale nuova marcia controllata impianto di pretrattamento reflui [...]*" (dicembre 2017).

Per la realizzazione del pretrattamento è stato necessario segregare il refluo elastomeri dagli altri scarichi influenti nell'asta fognaria denominata "SUD" del Depuratore. A tal proposito, è stata realizzata una nuova linea idraulica dedicata in PEAD e convogliato il refluo all'interno di una vasca da 100 m³ denominata "V2". All'interno della V2, operante per circa l'80%, si ha il dosaggio del coagulante a base di sali di alluminio (Policloruro di alluminio al 10% in volume - PAC10) e del coadiuvante organico di coagulazione a base di poliammina (PR642). In considerazione di una portata media incidente di 140 m³ h⁻¹ si ha un tempo di residenza idraulico (Hydraulic Residence Time = HRT) di circa 30 minuti.

All'interno della V2 sono alloggiare due pompe sommergibili da 80 m³ h⁻¹ ciascuna che consentono il rilancio del refluo condizionato dai chemicals nella vasca di equalizzazione ed omogeneizzazione (vasca "V3"). La vasca V3 ha una volumetria complessiva di 8.000 m³ e originariamente era destinata alla gestione delle portate di pioggia. Nella nuova configurazione impiantistica viene tenuta al 70% del suo volume utile per un tempo di residenza idraulico di circa 35 ore.

Dalla vasca V3 il refluo elastomeri, attraverso due pompe sommergibili da 80 m³ h⁻¹ ciascuna, viene rilanciato alla vasca di sedimentazione (API 4) da 580 m³. Sulla linea di adduzione V3-API4 viene dosato l'idrossido di sodio al 25% v/v per incrementare il valore di pH e migliorare la resa di abbattimento del COD, mentre, all'imbocco dell'API4, si ha il dosaggio del polielettrolita anionico per l'accrescimento del fiocco e facilitare la separazione solido/liquido.

All'uscita dell'API 4 (*Figura 15*), l'effluente pretrattato viene sollevato mediante 4 pompe sommergibili e collettato alle vasche di miscelazione, flocculazione e flottazione dedicate. Qui si ha solo il passaggio del refluo in quanto, al momento, non vengono dosati altri reagenti.

A valle della flottazione dedicata il refluo elastomeri si congiunge con i restanti reflui trattati al depuratore per i successivi trattamenti biologici (denitrificazione, ossidazione-nitrificazione), sedimentazione secondaria, filtrazione-disinfezione e conseguente scarico a mare.

I fanghi prodotti dal processo di chiariflocculazione sono inviati a ispessimento insieme ai fanghi biologici di supero per il successivo trattamento di disidratazione.

Nella *Figura 14* viene schematizzata l'intera filiera di pretrattamento.

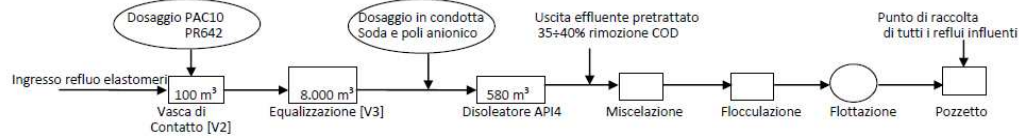


Figura 14: Schema a blocchi del pretrattamento elastomeri.



Figura 15: Punto di stramazzo dell'API4.

Con il pretrattamento si ottengono rendimenti depurativi compresi tra il 35 e il 40% registrando una riduzione del COD pari a 700÷900 mg L⁻¹. In questo modo il COD in uscita dalle API4 si attesta mediamente tra 800 e 1.000 mg L⁻¹.

La variabilità di rendimento è influenzata principalmente dal pH del refluo influente e quindi dal tipo di gomma prodotta. Come anticipato nel precedente paragrafo, i migliori rendimenti depurativi si registrano quando si ha un refluo derivante dalla produzione di gomma NBR B.



Figura 16: Differenza visiva tra il campione del refluo elastomeri grezzo (becher C) e il campione di refluo in uscita dal pretrattamento (becher D).

Nel grafico¹⁰ di Figura 17 viene mostrato l'andamento dell'efficienza del pretrattamento al variare del pH. È evidente come all'aumentare del pH, per effetto del dosaggio dell'idrossido di sodio, l'efficienza di rimozione del COD cresca in maniera significativa.

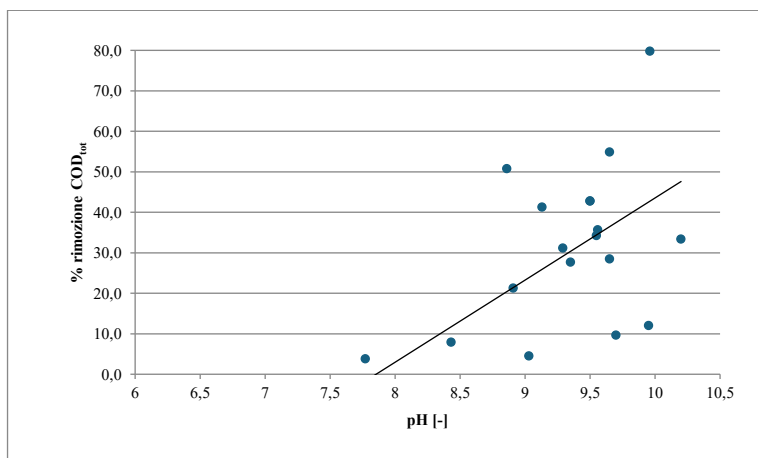


Figura 17: Rendimento di rimozione del COD totale nel pretrattamento durante la produzione della gomma NBR B e della gomma NBR A

¹⁰ Il grafico è stato realizzato utilizzando i dati della prima e della seconda Marcia Controllata.

MATERIALI E METODI

Il lavoro svolto durante il corso di dottorato è stato condotto attraverso prove di laboratorio con piattaforma Jar-test e predisposizione di un piccolo reattore biologico, insieme a prove industriali attraverso l'installazione di filtri in pressione e un impianto pilota per il processo di chiariflocculazione.

Le analisi per monitorare l'andamento delle prove sono state eseguite interamente nel laboratorio interno del Depuratore, ad eccezione dell'analisi delle isoterme di adsorbimento eseguita dal laboratorio della JACOBI Group.

In generale, per tutte le determinazioni analitiche, chimiche, fisiche e microbiologiche, si è fatto riferimento al manuale "Metodi analitici per le acque" pubblicato dall'Istituto di Ricerca sulle Acque (IRSA) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), alternandoli con altri metodi, in parte certificati, composti da diversi kit predisposti.

5. Reattore biologico in scala di laboratorio

Per la sperimentazione del processo di ossidazione biologica con il carbone attivo in polvere è stato predisposto, nel laboratorio del depuratore, un piccolo reattore biologico sviluppato in più fasi.

Inizialmente è stato utilizzato un cilindro in plexiglass da 8 litri, con 5 litri di volume di lavoro (*Figura 18*). Il reattore operava in batch con spurgo giornaliero del volume da reintegrare. L'alimentazione veniva distribuita tramite pompa peristaltica lungo le 24 ore. Il sistema era aerato tramite compressore e pietra porosa ma non miscelato, causando depositi nelle zone senza turbolenza dell'aerazione.



Figura 18: Reattore in plexiglass con sistema di aerazione e di dosaggio dell'alimentazione nella sua prima configurazione.

In seguito, vista la necessità di monitorare in continuo i diversi parametri di processo (pH, ossigeno disciolto) è stata installata una centralina di controllo della METTLER TOLEDO. In questa nuova configurazione il reattore è stato realizzato con un bidone in PEAD da 5 litri, con volume utile di 4 litri, alimentato in continuo attraverso pompa peristaltica (*Figura 19*) e dotato di punto di stramazzo. Per evitare la formazione di depositi di fango sul fondo del reattore, è stato inserito un sistema di miscelazione magnetico e con ancoretta alla base del contenitore.



Figura 19: Reattore in PEAD nella sua seconda configurazione. Si può notare l'agitatore magnetico alla base del reattore, la sonda per la misura dell'ossigeno disciolto all'interno e la centralina della Mettler Toledo sopra le due pompe peristaltiche.

In questo modo il sistema ha lavorato in modalità 'reattore in continuo completamente miscelato' (CSTR = Continuous-flow Stirred-Tank Reactor), utilizzando un rapporto di scambio volumetrico (volume di liquame in ingresso/volume totale di lavoro) del 50%. La presenza di una sonda per la misurazione dell'ossigeno, collegata al Mettler, ha garantito le condizioni ottimali di ossigenazione ($3,5\div 4,5 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$) nel sistema. La temperatura operativa è stata mantenuta pari a quella della stanza che ospitava il reattore ($20\text{-}25^\circ\text{C}$), senza la necessità di operare un controllo del parametro mentre, per garantire un valore di pH ottimale (± 7.00), è stato predisposto un dosaggio automatico di soda al 2,5% v/v. Infine, per garantire il giusto mix di nutrienti, è stato previsto il dosaggio di cloruro di ammonio, come fonte di azoto e di idrogeno fosfato di potassio come fonte di fosforo.

Nell'ultima configurazione prevista durante la sperimentazione, per far sì che il sistema potesse lavorare in autonomia full 24 anche in assenza di personale di assistenza, in uscita dal reattore è stato predisposto un sistema di ricircolo del fango (*Figura 20*).



Figura 20: Reattore nell'ultima configurazione. Si può notare il sistema di recupero dei fanghi in uscita dal reattore.

6. Filtri in pressione e carbone attivo granulare

Il trattamento con carbone attivo granulare è stato condotto installando e gestendo i filtri mobili AquaFlow™ 2000 della JACOBI Group, sviluppati e costruiti appositamente per il trattamento delle acque di processo.



Figura 21: Filtri AquaFlow™ 2000 della Jacobi Group installati all'uscita dell'API4 per la sperimentazione con GAC. Sulla sx è presente il filtro caricato a quarzite, a dx il filtro a GAC.

I filtri hanno una capacità di 2 m³ e sono caratterizzati da un flusso di filtrazione discendente con controlavaggio ascendente (*Figura 21*).

Un filtro è stato caricato con della quarzite a differente granulometria.

Il carico del mezzo di riempimento è avvenuto dall'alto, mentre lo scarico del prodotto esausto dal basso. I filtri sono strutturati per lavorare in pressione all'interno di un range ottimale che varia tra i 2 e i 4 bar (sono presenti dei sistemi di sfiato di sicurezza qualora la pressione dovesse superare i 4 bar). I manometri indicanti i valori di pressione sono stati predisposti, oltre che in prossimità dei filtri, anche in tutte le linee idrauliche di collegamento al fine di monitorare costantemente il livello d'intasamento (fenomeno registrato essenzialmente nei filtri a sabbia).

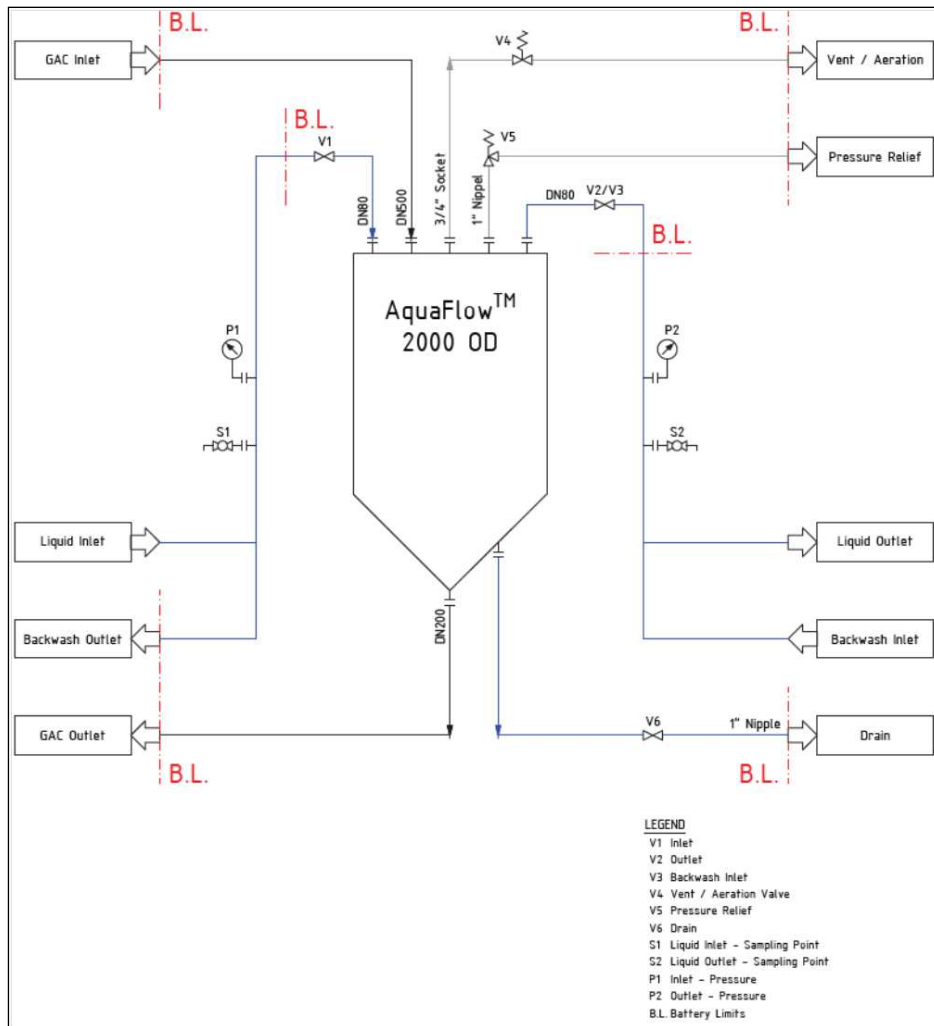


Figura 22: Diagramma di flusso e caratteristiche operative del filtro AquaFlow™ 2000 della JACOBI Group

Il carbone attivo valutato più efficiente dal punto di vista prestazionale ed economico è l'AquaSorb™ 95 della JACOBI Group (figura 23).



Figura 23: Carbone attivo granulare l'AquaSorb™ 95

L'AquaSorb™ 95 è un carbone attivo granulare a media attività, specifico per il trattamento delle acque reflue industriali. Presenta una struttura porosa altamente efficace per la rimozione di sostanze organiche disciolte, solventi e una varietà di sostanze chimiche che si trovano negli effluenti dei processi industriali.

In *Tabella 4* sono indicate le principali caratteristiche dell'AquaSorb™ 95.

Tabella 4: Specifiche tecniche del carbone attivo AquaSorb™ 95 della JACOBI Group

SPECIFICHE TECNICHE	
<i>Numero di Iodio</i>	1.000 mg·g ⁻¹
<i>Densità apparente</i>	530 kg·m ⁻³
<i>Contenuto di ceneri</i>	massimo 16%
<i>Superficie specifica</i>	1.050 m ² ·g ⁻¹

7. Piattaforma Jar-test

Per la sperimentazione del Fenton e per la prima parte del processo di chiariflocculazione terziaria è stata utilizzata una piattaforma di flocculatori della VELP Scientifica (*Figura 24*).

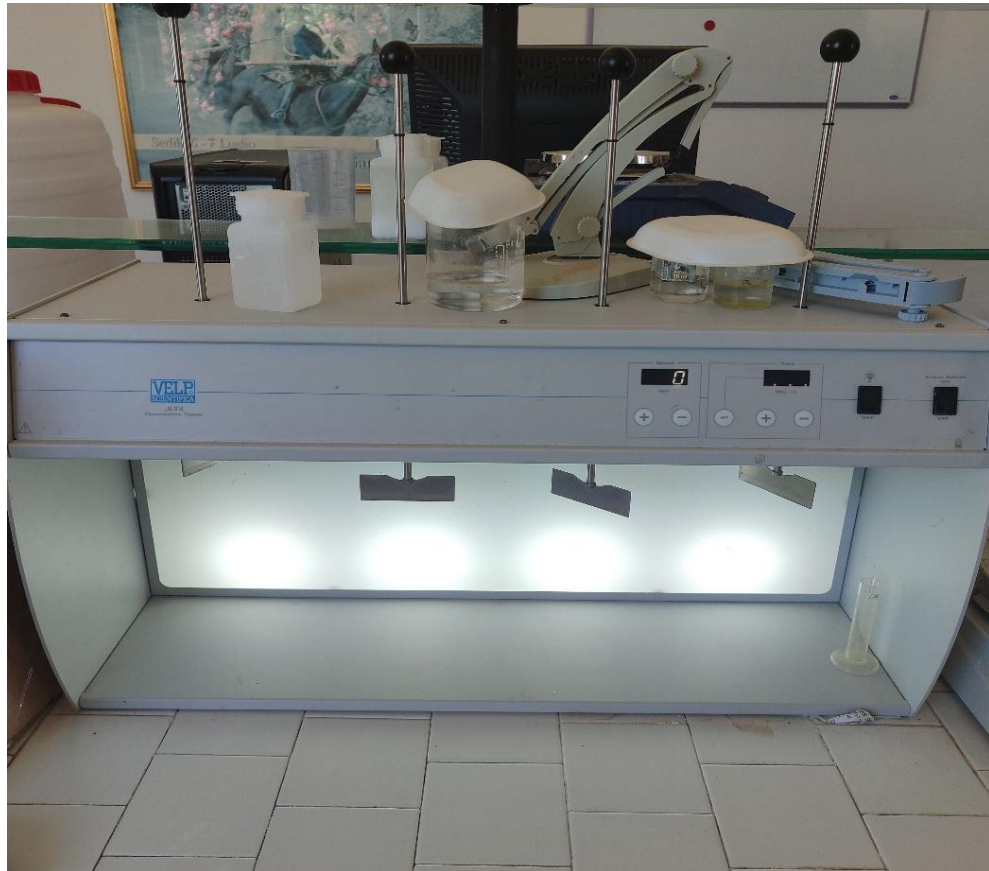


Figura 24: Piattaforma Jar-test della VELP Scientifica utilizzata per l'esecuzione delle prove di chiariflocculazione e di processo Fenton.

La piattaforma per la sperimentazione è composta da quattro postazioni con aste d'acciaio regolabili in altezza e palette a sezione semi-rettangolare per la miscelazione. La velocità di miscelazione è variabile da 30 a 300 rpm.

Per le prove sono stati utilizzati becher in polipropilene (PP) e/o in vetro dal volume di 1.000 mL.

8. Impianto pilota

L'impianto pilota utilizzato nel trattamento di chiariflocculazione terziaria è stato installato all'interno del depuratore in prossimità dello scarico finale (*Figura 25*).

L'impianto è così costituito:

- una vasca del volume di circa $1,8 \text{ m}^3$, suddivisa in cinque parti comunicanti tra di loro attraverso delle particolari aperture, come sezione di reazione;
- un sedimentatore, del volume di $0,48 \text{ m}^3$, dotato di un cono di stramazzone del diametro di circa 10 cm, per la separazione solido\liquido.

Il dosaggio del coagulante (PAC 10) è stato predisposto nella parte centrale della vasca di reazione mentre, il flocculante, (polielettrolita anionico in soluzione al 2‰) nell'ultima sezione di reazione subito a monte della successiva vasca di sedimentazione.

Il sistema di agitazione per la miscela refluo/reagenti è stato realizzato insufflando aria attraverso un diffusore cilindrico a bolle fini posizionato sul fondo della vasca di reazione.



Figura 25: Impianto pilota utilizzato per il processo di chiariflocculazione

9. Determinazione dei Solidi Sospesi Totali

La determinazione dei Solidi Sospesi Totali (SST) viene effettuata per via gravimetrica. Il campione è sottoposto, preliminarmente, ad un processo di filtrazione con membrana di pori da 0,45 µm di diametro, successivamente, è disposto per 3 ore in stufa a 105 °C per la determinazione della sostanza secca.

La misura del contenuto dei SST è successivamente determinata con la seguente relazione:

$$\text{SST (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(M_1 - M_0) \cdot 1000}{V}$$

dove:

M_1 = peso della membrana e del campione dopo essiccamento (mg)

M_0 = peso della membrana (mg)

V = volume del campione sottoposto a filtrazione (mL)

10. Determinazione dei Solidi Sospesi Volatili

L'analisi dei Solidi Sospesi Volatili (SSV) è un'analisi tipica dei fanghi che permette di ottenere indicazioni riguardanti la componente organica presente e, pertanto, viene spesso utilizzata nel controllo del funzionamento degli impianti. La determinazione dei SSV implica l'analisi preventiva dei SST in quanto ne costituisce una frazione più dettagliata. A tal proposito, il residuo ottenuto dopo essiccamento a 105 °C viene incenerito in muffola a 550 °C per un'ora, così da permettere la volatilizzazione della sostanza organica.

La misura del contenuto dei SSV è poi successivamente ottenuta dalla seguente relazione:

$$\text{SSV (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(M_1 - M_0) \cdot 1000}{V}$$

dove:

M_1 = peso della membrana e del campione prima dell'incenerimento (mg)

M_0 = peso della membrana e del campione dopo l'incenerimento (mg)

V = volume del campione sottoposto ad analisi (mL)

11. Determinazione della richiesta chimica di ossigeno

La richiesta chimica di ossigeno (COD = *Chemical Oxygen Demand*) esprime la richiesta di ossigeno totale necessaria per ossidare chimicamente, e non tramite microrganismi, tutte le sostanze organiche presenti nel campione d'acqua.

Il principio dell'analisi del COD è l'ossidazione della sostanza organica da parte del bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$) a caldo in ambiente acido con acido solforico (H_2SO_4) e in presenza di solfato di argento (Ag_2SO_4) come catalizzatore. Con questa procedura il cromo esavalente viene ridotto a trivalente, e la sostanza organica viene ossidata ad anidride carbonica.

L'analisi del COD, durante la sperimentazione, è stata condotta con kit di reagenti già predisposti e, dopo la digestione a caldo in un apposito termostato, si procede alla lettura del valore di COD per via colorimetrica con il fotometro.

12. Determinazione del COD solubile non biodegradabile (USCOD) – test in batch aerobico

Conoscere la concentrazione di USCOD di un refluo ci permette di determinare quanta sostanza organica non verrà rimossa dal comparto biologico. Per poter determinare l'USCOD è necessario far reagire il refluo da trattare con il fango biologico e constatare la quota parte di sostanza organica che risulterà inerte al processo biologico e, pertanto, che ritroveremo nell'effluente chiarificato anche dopo un trattamento prolungato.

Per l'esecuzione del test in batch aerobico è stato aggiunto un volume noto di refluo elastomeri al fango attivo della vasca biologica del Depuratore, preventivamente portato in condizioni endogene tramite aerazione prolungata (12 ore). Il liquame, avente una certa concentrazione di COD totale (misurato sul campione tal quale), viene aggiunto al reattore aerato e completamente miscelato in base alla concentrazione di solidi sospesi volatili (SSV) del fango attivo e del carico organico desiderato (rapporto F/M, "Food/Microorganisms").

Nel test normalmente si prevede il dosaggio di alliltiurea (soluzione 10 g L^{-1}) per la rimozione delle interferenze dovute all'attività nitrificante (ossidazione dell'azoto ammoniacale e conseguente consumo di ossigeno da parte dei

microrganismi). Tuttavia, i campioni in analisi hanno registrato una concentrazione di azoto ammoniacale del tutto trascurabile e, pertanto, ininfluenza per l'esecuzione del test.

Come primo step viene misurato il COD di partenza del fango portato in condizioni endogene (valore in bianco) e, in seguito all'aggiunta del liquame, vengono prelevate le aliquote di campione sufficienti per effettuare l'analisi del COD ad intervalli regolari (0, 30', 1, 2, 4 e 24h).

Attraverso il grafico COD/tempo si può osservare la velocità di degradazione del COD all'interno del reattore.

Al termine delle 24 ore, la miscela nel reattore viene fatta sedimentare per almeno 30 minuti e in seguito prelevato un campione di chiarificato per la determinazione della frazione solubile inerte corrispondente all'USCOD della miscela (USCOD_m), secondo il metodo chimico-fisico di seguito descritto:

- I. dosaggio di 0,2 mL di soluzione di policloruro di alluminio (10% v/v) in 200 mL di campione, seguito da agitazione intensa per un minuto (250 rpm);
- II. agitazione lenta del campione (150 rpm per 2 minuti) e contestuale innalzamento del pH fino a 10.5 circa, dosando idrossido di sodio al 25% v/v;
- III. sedimentazione del campione per 10 minuti;
- IV. filtrazione del chiarificato su membrana con porosità da 0,45 µm;
- V. determinazione del COD sul filtrato.

Al valore dell'USCOD così ottenuto (USCOD_m) viene sottratto il valore dell'USCOD del fango attivo (USCOD_f) precedentemente determinato facendo reagire il fango attivo con l'acqua demineralizzata al posto del corrispettivo volume di refluo. La concentrazione di USCOD del liquame viene poi determinata secondo la seguente relazione:

$$USCOD = (USCOD_m - USCOD_f) \cdot \left(\frac{V_f + V_l}{V_l}\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

dove:

V_f, V_l sono i volumi di fango attivo e di liquame (L)

RISULTATI

13. Processo di ossidazione biologica con carbone attivo in polvere

La sperimentazione in oggetto, della durata di circa sei mesi, è stata condotta simulando il processo di ossidazione biologica coadiuvato dall'aggiunta del carbone attivo in polvere attraverso quattro step distinti e successivi tra di loro utilizzando il refluo elastomeri in uscita dal pretrattamento.

L'obiettivo della sperimentazione era ottenere un'efficienza di rimozione del COD compresa tra il 70 e il 75%, dove circa il 60% sarebbe stato attribuibile alla biomassa e il restante 15% attraverso il processo di adsorbimento su PAC.

13.1 Fase 1

Nella prima fase della sperimentazione, il reattore è stato avviato senza aggiungere carbone attivo per permettere alla biomassa di acclimatarsi al refluo elastomeri e verificare l'efficacia del processo biologico.

Questo primo step si è basato sul principio secondo cui, sebbene il fango prelevato dalla vasca di ossidazione del Depuratore sia già esposto al refluo, la crescita della biomassa avviene mediante il consumo dei reflui facilmente biodegradabili, lasciando quindi da parte la frazione costituita dal refluo elastomeri.

In questa prima parte, della durata di 18 giorni, il reattore biologico ha lavorato in batch ed è stato alimentato con una portata volumetrica di 800 mL d⁻¹. Il fango inoculato presentava una concentrazione di 4,2 gSST L⁻¹ di cui 2,96 gSSV L⁻¹, pari al 72% dei SST. Considerando un volume totale di lavoro di 5 L la concentrazione di SST all'interno del reattore è stata di 21 gSST. Il tempo di residenza idraulica è stato di 150 ore con un fattore di carico organico medio di 1,04 g_{COD} (L d)⁻¹ a cui è corrisposto un rapporto F/M iniziale pari a 0,02 g_{COD} · (g_{SST} · d)⁻¹, significativamente basso, risultando probabilmente insufficiente per supportare adeguatamente l'attività metabolica della biomassa.

In *Tabella 5* sono riportati i risultati emersi in questa prima fase della sperimentazione mentre, nel grafico di *Figura 26* è rappresentato l'andamento dell'efficienza di rimozione del COD.

Tabella 5: Risultati ottenuti durante la prima fase della sperimentazione. Sono indicati il carico giornaliero di COD in ingresso, la concentrazione di COD in uscita e l'efficienza di rimozione registrata giornalmente.

	API4	USCITA	Eff. Rimoz. COD
	gCOD d ⁻¹	mg L ⁻¹	%
Giorno 1	1,00		
Giorno 2	0,85	242	80,6
Giorno 3	0,72	261	75,4
Giorno 4	0,69	292	67,6
Giorno 5	0,80	376	56,5
Giorno 6	1,03	380	62,0
Giorno 7	0,92	428	66,6
Giorno 8	0,97	416	63,6
Giorno 9	0,84	420	65,3
Giorno 10	0,82	460	56,0
Giorno 11	0,76	466	54,6
Giorno 12	0,76	466	51,3
Giorno 13	0,66	470	50,8
Giorno 14	1,05	466	43,9

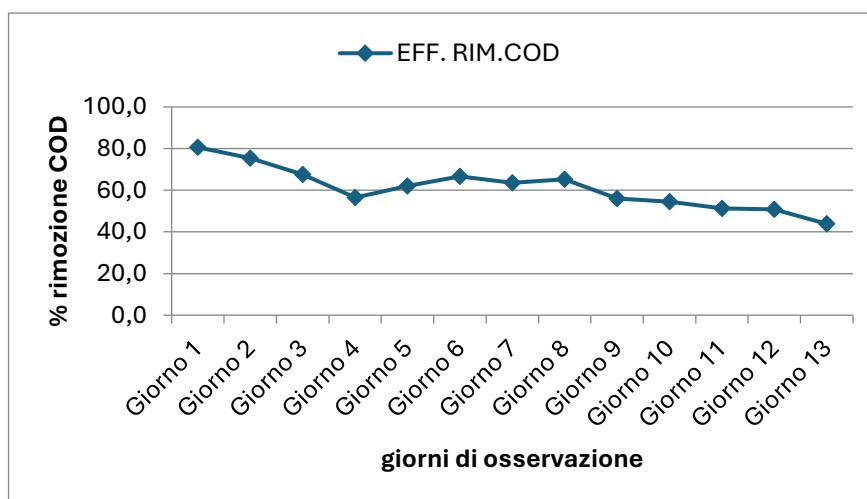


Figura 26: Andamento dell'efficienza di rimozione del COD nella prima fase della sperimentazione

13.2 Fase 2

Terminati i 18 giorni di acclimatemento, la portata è stata incrementata a 1 L d⁻¹ ed è stato introdotto il carbone attivo in polvere con un dosaggio di 15 gPAC a gCOD in alimentazione.

Dopo aver verificato che l'efficienza di rimozione del COD continuava a diminuire nonostante il dosaggio di PAC, il giorno 26 è stato effettuato lo spurgo dei solidi sospesi totali nel reattore (composti sia dalla biomassa che dal carbone). Successivamente, è stata introdotta una quantità di carbone pari al 50% dei SST

spurgati (rimossi 25 mL di fango con una concentrazione di 5,0 gSST L⁻¹), corrispondente a 0,6 gPAC per grammo di COD.

Come si evince dalla *Tabella 6*, dove sono riportati i risultati emersi in questo secondo step della sperimentazione, e dal grafico di *Figura 27*, l'efficienza di rimozione del COD dopo il dosaggio del carbone (giorno 18) risulti notevolmente incrementata.

Tabella 6: Risultati ottenuti durante la seconda fase della sperimentazione. Sono indicati il carico giornaliero di COD in ingresso, la concentrazione di COD in uscita e l'efficienza di rimozione registrata giornalmente.

	API4	SCARICO	Eff. Rimoz. COD
	gCOD d ⁻¹	mg L ⁻¹	%
<i>Giorno 15</i>	1,100		
<i>Giorno 16</i>	0,952	472	55,6
<i>Giorno 17</i>	1,056	460	58,2
<i>Giorno 18</i>	0,952	468	50,8
<i>Giorno 19</i>	1,056	38	96,4
<i>Giorno 20</i>	0,848	58	93,2
<i>Giorno 21</i>	0,912	74	91,9
<i>Giorno 22</i>	0,944	122	87,1
<i>Giorno 23</i>	0,944	120	87,3
<i>Giorno 24</i>	0,944	126	86,6
<i>Giorno 25</i>	0,944	188	80,1
<i>Giorno 26</i>	0,944	250	73,5
<i>Giorno 27</i>	0,944	256	72,9
<i>Giorno 28</i>	0,944	194	79,5
<i>Giorno 29</i>	0,944	272	71,6
<i>Giorno 30</i>	0,944	334	63,4
<i>Giorno 31</i>	0,944	336	64,4
<i>Giorno 32</i>	0,944	346	63,0
<i>Giorno 33</i>	0,944	400	57,6

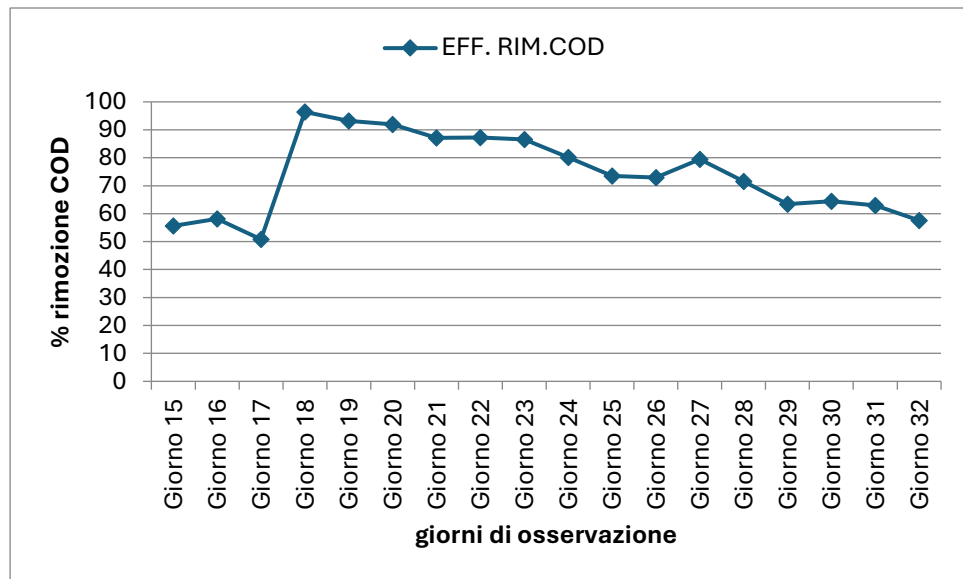


Figura 27: Andamento dell'efficienza di rimozione del COD nella seconda fase della sperimentazione

Dai dati, comunque, si evince come, anche in questo caso, terminato l'effetto del carbone attivo, l'efficienza di rimozione del COD sia calata gradualmente (57,6%).

13.3 Fase 3

Non raggiunto l'obiettivo prefissato, nel terzo step sono state modificate le condizioni operative. Si è deciso di effettuare uno spurgo giornaliero del fango di supero e, contemporaneamente all'estrazione del fango di supero, è stato introdotto un dosaggio di carbone attivo giornaliero pari al 50% della biomassa estratta.

Tuttavia, si è avuto un drastico calo dell'efficienza di rimozione del COD, fino a raggiungere il valore minimo di 38,6%. Questo andamento, con molta probabilità, è da imputare ad un eccessivo spurgo di biomassa dal reattore, portando a un suo progressivo dilavamento. Lo spurgo è stato quantificato considerando una produzione teorica di fango pari a 0,2 gSST prodotti su gCOD rimosso. È possibile che il rendimento di crescita della biomassa considerato sia stato sovrastimato e che, durante lo spurgo dei SST, si sia verificato un graduale dilavamento della biomassa presente nel reattore.

In *Tabella 7* vengono riportati i risultati emersi in questo terzo step mentre, nel grafico di *Figura 28*, è rappresentato l'andamento dell'efficienza di rimozione del COD.

Tabella 7: Risultati ottenuti durante la terza fase della sperimentazione. Sono indicati il carico giornaliero di COD in ingresso, la concentrazione di COD in uscita e l'efficienza di rimozione registrata giornalmente.

	API4	SCARICO	EFF. RIM.COD
	gCOD d ⁻¹	mg L ⁻¹	%
Giorno 34	0,944		
Giorno 35	0,944	505	46,50
Giorno 36	0,944	475	49,68
Giorno 37	0,944	470	50,21
Giorno 38	0,944	496	47,46
Giorno 39	0,944	536	43,22
Giorno 40	0,944	582	38,35
Giorno 41	0,944	580	38,56

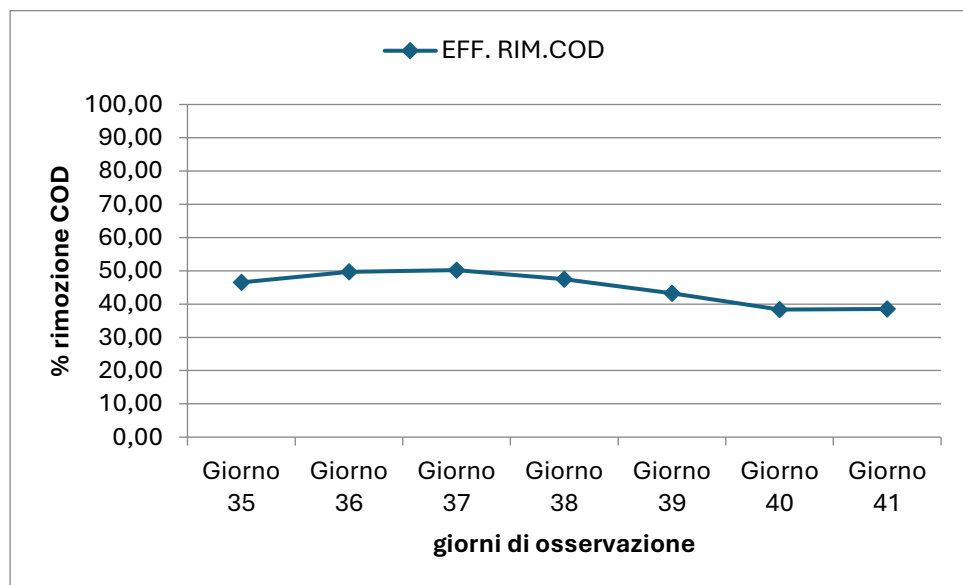


Figura 28: Andamento dell'efficienza di rimozione del COD nella terza fase della sperimentazione

13.4 Fase 4

In questo quarto e ultimo step di prove, al fine di replicare il più possibile le condizioni operative d'impianto e di migliorare il rendimento depurativo è stato allestito un nuovo reattore affiancato ad un sistema per la raccolta fanghi. Il nuovo sistema ha lavorato in continuo con una portata volumetrica di 2000 mL d⁻¹ per un tempo di residenza idraulico di 48 ore. Il valore di SST relativo all'inoculo nel reattore è stato di 4,3 gSST L⁻¹ e quindi 17,2 gSST in totale. Considerando un valore di COD totale in alimentazione pari a 950 mg L⁻¹ si è ottenuto un valore del rapporto F/M pari a 0,11 kgCOD (kgSST·d)⁻¹.

Dopo un breve periodo di acclimatazione è stato eseguito il dosaggio di PAC pari al 50% della biomassa iniziale, dosando quindi 8,6 g PAC gCOD⁻¹, per poi

continuare a dosare una quantità di PAC giornaliera pari a 160 mgPAC gCOD⁻¹ in alimentazione, corrispondente a circa 320 mgPAC al giorno stimando circa 2 g di COD giorno in alimentazione.

In queste condizioni la sperimentazione è stata condotta per tre mesi nei quali è stato effettuato un ulteriore shock di carbone attivo in polvere nel momento in cui si è evidenziata una diminuzione dell'efficienza di rimozione del COD.

Ciononostante, eseguendo il dosaggio giornaliero di PAC pari a 160 mgPAC a gCOD in alimentazione, l'efficienza di rimozione si è attestata nell'intorno del 65%, non perfettamente in linea con l'obiettivo prefissato.

In *Figura 29* è rappresentato l'andamento dell'efficienza di rimozione del COD, mentre, in *Tabella 8* sono riassunti i risultati emersi in questa quarta e ultima fase.

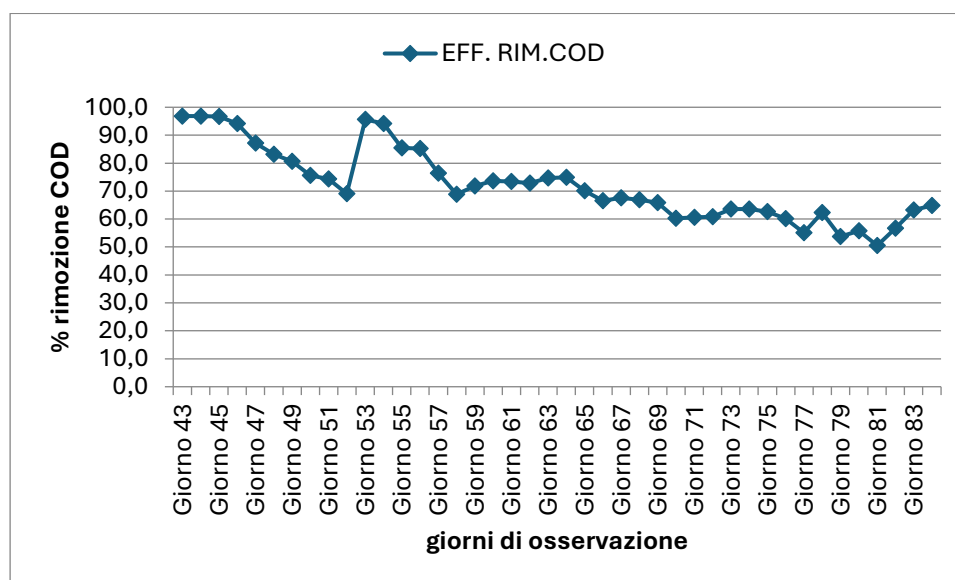


Figura 29: Andamento dell'efficienza di rimozione del COD nella quarta fase della sperimentazione

Tabella 8: Risultati ottenuti durante la quarta fase della sperimentazione. Sono indicati il carico giornaliero di COD in ingresso, la concentrazione di COD in uscita e l'efficienza di rimozione registrata giornalmente.

	API4 gCOD d ⁻¹	SCARICO mg L ⁻¹	EFF. RIM.COD %
<i>Giorno 42</i>	1,950		
<i>Giorno 43</i>	1,950	30	96,8
<i>Giorno 44</i>	1,950	30	96,8
<i>Giorno 45</i>	1,950	32	96,6
<i>Giorno 46</i>	1,950	56	94,1
<i>Giorno 47</i>	1,950	122	87,2
<i>Giorno 48</i>	1,950	160	83,2
<i>Giorno 49</i>	1,950	184	80,6

<i>Giorno 50</i>	1,950	232	75,6
<i>Giorno 51</i>	1,950	244	74,3
<i>Giorno 52</i>	1,950	294	69,1
<i>Giorno 53</i>	1,950	41	95,7
<i>Giorno 54</i>	1,950	56	94,1
<i>Giorno 55</i>	1,950	138	85,5
<i>Giorno 56</i>	1,950	140	85,3
<i>Giorno 57</i>	1,950	224	76,4
<i>Giorno 58</i>	1,950	296	68,8
<i>Giorno 59</i>	1,950	268	71,8
<i>Giorno 60</i>	1,950	250	73,7
<i>Giorno 61</i>	1,950	252	73,5
<i>Giorno 62</i>	1,950	258	72,8
<i>Giorno 63</i>	1,950	240	74,7
<i>Giorno 64</i>	1,950	238	74,9
<i>Giorno 65</i>	1,950	284	70,1
<i>Giorno 66</i>	1,950	318	66,5
<i>Giorno 67</i>	1,950	308	67,6
<i>Giorno 68</i>	1,950	314	66,9
<i>Giorno 69</i>	1,950	324	65,9
<i>Giorno 70</i>	1,950	378	60,2
<i>Giorno 71</i>	1,950	374	60,6
<i>Giorno 72</i>	1,950	372	60,8
<i>Giorno 73</i>	2,100	382	63,6
<i>Giorno 74</i>	2,100	382	63,6
<i>Giorno 75</i>	2,100	392	62,7
<i>Giorno 76</i>	2,100	418	60,2
<i>Giorno 77</i>	2,100	472	55,0
<i>Giorno 78</i>	2,100	396	62,3
<i>Giorno 79</i>	2,100	440	53,7
<i>Giorno 80</i>	2,100	420	55,8
<i>Giorno 81</i>	1,600	396	50,5
<i>Giorno 82</i>	1,600	346	56,8
<i>Giorno 83</i>	1,600	294	63,3
<i>Giorno 84</i>	1,800	316	64,9

A queste condizioni operative, nell'ipotesi di dover trattare una portata di $140 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ad una concentrazione media di COD di $0,961 \text{ kgCOD m}^{-3}$, ipotizzando di voler ottenere una concentrazione in uscita di $0,290 \text{ kgCOD m}^{-3}$, il sistema dovrebbe essere in grado di rimuovere $2.254 \text{ kgCOD d}^{-1}$ (considerando una percentuale di rimozione del 70%). Dalla sperimentazione, e soprattutto da quest'ultima fase, è emerso che, per poter ottenere un'efficienza media di abbattimento del 65% sono necessari $160 \text{ gPAC kgCOD}^{-1}$. Ipotizzando che questo dosaggio sia sufficiente per

poter ottenere i risultati prefissati, in condizioni di esercizio reale, avremmo un consumo medio di 361 kgPAC d⁻¹.

14. Processo di filtrazione con carbone attivo granulare

L'obiettivo della sperimentazione era determinare l'efficienza e la fattibilità tecnica/economica del processo di adsorbimento su GAC per individuare:

- a. L'ulteriore rimozione di COD totale del refluo elastomeri in uscita dal pretrattamento (obiettivo minimo prefissato 40%);
- b. La durata e, quindi, la vita utile del GAC all'interno del mezzo filtrante;
- c. I costi di rigenerazione del carbone esausto;
- d. La fattibilità tecnica/economica su scala reale.

La sperimentazione, condotta sul refluo elastomeri in uscita dal pretrattamento, è stata portata avanti in tre step distinti e successivi tra di loro in funzione della decadenza della capacità di adsorbimento del carbone posto a filtrazione. Le prove sono state portate avanti utilizzando il refluo elastomeri in uscita dal pretrattamento.

Possiamo dividere questi mesi di sperimentazione in tre fasi, coincidenti con i tre diversi stock di carbone vergine utilizzato.

14.1 Fase 1

Nella prima fase della sperimentazione, una volta che si è provveduto al caricamento dei filtri, si è proceduto al collaudo delle linee idrauliche utilizzando acqua grezza e alla successiva regolazione della portata di alimentazione con il refluo elastomeri.

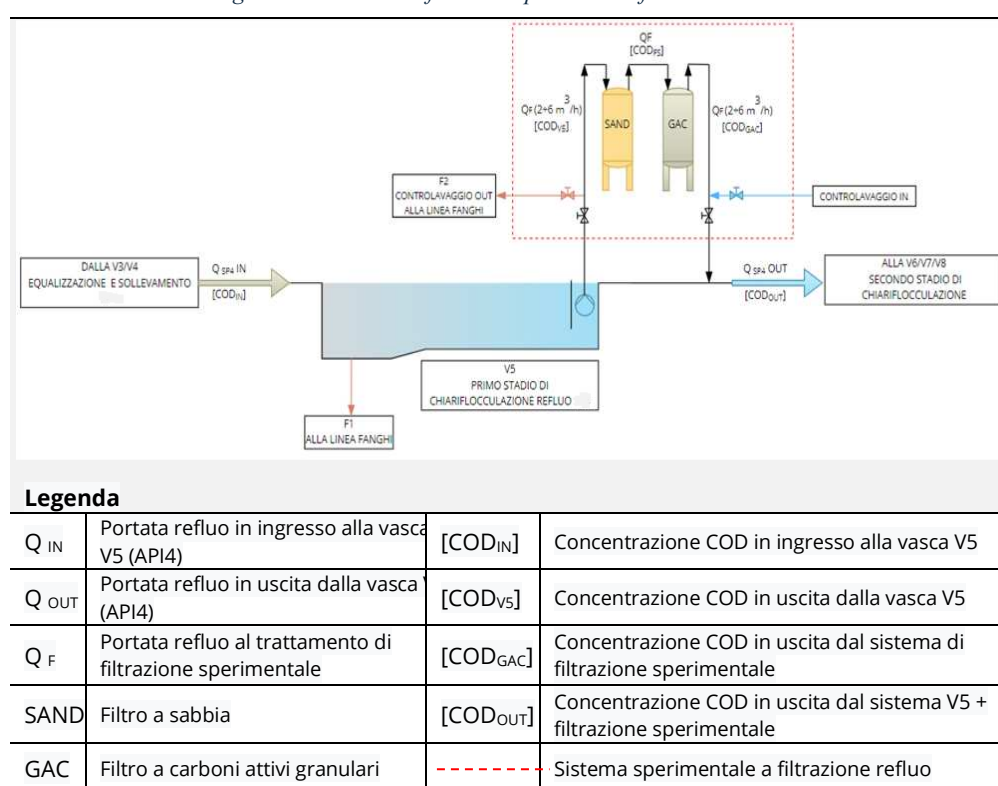
Nello specifico:

- Il filtro a sabbia è stato caricato con 2 m³ di quarzite a diversa granulometria:
 - o uno strato di base per la protezione degli ugelli sul fondo con granulometria 5,6 – 3,15 mm;
 - o uno strato intermedio con granulometria 2,0 – 1,0 mm;
 - o uno strato di filtrazione con granulometria 0,8 – 0,4 mm.
- Il filtro a GAC è stato riempito con 2 m³ di carbone per circa 1.000 kg di prodotto.

Una volta caricato, il filtro a GAC, è stato saturato di acqua e tenuto colmo per 24 ore al fine di eliminare l'aria interstiziale e "innescare" i siti attivi del carbone.

Effettuata la fase di avviamento e flussaggio l'impianto è stato alimentato direttamente con il refluo elastomeri pretrattato effettuando delle regolazioni di portata. Non potendo stabilire a priori la portata ottimale di alimentazione, per tutta questa prima fase, coincidente anche con il primo carico di carbone, si è deciso di operare con portate variabili, differenti per tutte le giornate di lavoro al fine di stabilire la portata ideale in relazione al rendimento di rimozione ottenuto e al quantitativo di GAC presente nel filtro.

Figura 30: Schema di flusso del processo di filtrazione a GAC



In *Figura 30* lo schema di flusso del processo sperimentale.

Al termine di questa fase è stata individuata la portata ottimale di alimentazione che si colloca nell'intervallo compreso tra 2 e 3 m³ h⁻¹, con tempi di residenza idraulica prossimi ai 60 minuti. Di fatto, è proprio all'interno di questo range che, anche quando le prestazioni del carbone stavano iniziando a decadere, si sono comunque riscontrate efficienze di rimozione costanti (giornate dal 13 al 16).

In *Tabella 9* sono riportati i dati emersi durante questa prima fase.

Tabella 9: **Fase_1**: Risultati emersi durante la prima fase della sperimentazione corrispondente con il primo stock di carbone granulare utilizzato.

Giorno	Volume lavorato (progressivo)	Portata calcolata	COD uscita API4	COD uscita filtro sabbia	COD uscita filtro GAC
-	m ³	m ³ h ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
1	56	8.0	1028	1022	516
2	74	5.3	1036	1028	500
3	157	4.1	1026	858	360
3	181	6.0	850	814	482
4	192.5	5.5	940	776	394
4	210	5.0	900	786	462
5	271	4.0	880	834	376
5	285	4.0	946	850	444
7	295	5.0	1080	996	582
7	312	4.25	1018	1010	580
8	342	N.D.	1000	988	558
9	403	3.3	938	938	648
11	411	4.0	N.D.	970	618
12	425	4.6	862	788	582
12	N.D	N.D.	722	728	568
13	520	3.9	814	756	616
13	537	3.0	724	728	586
14	580	2.5	782	760	584
14	595	2.5	808	740	630
15	637	1.75	982	772	620
16	656	1.8	816	732	614
16	665	2.0	736	662	538
17	680	1.5	786	740	624
17	687	1.5	712	718	568
18	726	1.5	664	600	494

14.2 Fase 2 e 3

La seconda e terza fase, eseguiti ciascuno con un nuovo carico di carbone, sono state condotte lavorando con una portata costante, e focalizzando l'attenzione sui rendimenti depurativi.

Nella *Tabella 10* sono riportati i dati rilevati durante la Fase 2, mentre nella *Tabella 11* sono riportati quelli relativi alla Fase 3, nei quali si evidenziano, tra gli altri, i risultati delle efficienze di rimozione del COD totale in funzione del volume di refluo trattato

Tabella 10: Fase_2: Risultati emersi durante la seconda fase della sperimentazione corrispondente con il secondo stock di carbone granulare utilizzato.

Giorno	Volume lavorato (progressivo)	Portata calcolata	COD uscita Vasca V5	COD uscita filtro sabbia	COD uscita filtro GAC	Efficienza di rimozione
<i>n.</i>	m ³	m ³ h ⁻¹	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	%
1	12	2,9	1.064	934	148	84,2
2	29	1,5	1.218	1.140	384	66,3
3	37	1,5	1.288	1.250	412	67,0
4	53	3,2	1.076	1.016	416	59,1
5	103	2,7	1.160	1.068	480	55,1
6	111	2,0	1.100	1.092	458	58,1
7	117	2,0	1.106	1.030	420	59,2
8	149	2,0	1.158	1.030	498	51,7
9	160	1,8	1.042	1.030	522	49,3
10	191	1,7	1.228	1.041	514	50,6
11	197	2,0	944	890	404	54,6
12	233	2,4	814	808	456	43,6
13	245	2,4	828	824	482	41,5
14	285	2,1	788	744	440	40,9
15	329	1,8	866	888	504	43,2
16	367,5	2,2	1.106	1.100	698	36,5
17	379,5	2,0	1.158	1.096	776	29,2
18	413,5	1,9	1.122	1.120	824	26,4
19	435,5	2,8	N.D	1.120	886	20,9
20	495,5	2,5	1.200	1.096	918	16,2
21	510,5	2,8	N.D	1.164	990	14,2

Tabella 11: *Fase_3*: Risultati emersi durante la terza fase della sperimentazione corrispondente con il terzo stock di carbone granulare utilizzato.

Giorno	Volume lavorato (progressivo)	Portata calcolata	COD uscita Vasca V5	COD uscita filtro sabbia	COD uscita filtro GAC	Efficienza di rimozione
<i>n.</i>	m ³	m ³ h ⁻¹	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	%
1	19	2,9	1.104	1.146	306	73,3
2	61	2,3	1.192	1.156	440	61,9
3	73	2,3	1.164	1.126	474	57,9
4	112	2,3	1.036	1.040	508	51,2
5	157	2,2	1.084	1.060	530	50,0
6	164	2,0	1.064	1.054	518	50,9
7	197	2,0	1.122	1.078	558	48,2
8	210	1,9	1.180	1.082	588	45,7
9	242	1,8	1.160	1.180	686	41,9
10	245	2,5	1.154	1.114	658	40,9
11	251	3,0	1.148	1.098	660	39,9
12	305	3,3	1.032	1.052	660	37,3
13	330	2,7	1.128	1.092	650	40,5
14	338	2,0	1.068	998	610	38,9
15	358	1,8	1.158	1.090	720	33,9
16	366	1,9	1.088	1.020	738	27,6
17	392	2,0	1.106	1.030	760	26,2
18	398	2,0	1.098	1.068	810	24,2
19	412	2,5	1.082	1.000	820	18,0
20	418	2,0	1.110	1.041	828	20,5

Nella *Tabella 12* sono stati messi a confronto i rendimenti depurativi emersi durante tutta la sperimentazione suddividendoli per Fasi e rapportandoli ai volumi di refluo trattato.

Tabella 12: *Confronto rendimento depurativo tra le Fasi 1, 2 e 3 in rapporto al volume lavorato.*

Volume lavorato Fase 1	Efficienza di rimozione	Volume lavorato Fase 2	Efficienza di rimozione	Volume lavorato Fase 3	Efficienza di rimozione
m ³	%	m ³	%	m ³	%
46	52,7	12	84,2	19	73,3
62	51,4	29	66,3	61	61,9
145	58,0	37	67,0	73	57,9
169	40,8	53	59,1	112	51,2
180,5	49,2	103	55,1	157	50,0

198	41,2	111	58,1	164	50,9
259	54,9	117	59,2	197	48,2
273	47,8	149	51,7	210	45,7
283	41,6	160	49,3	242	41,9
300	42,6	191	50,6	245	40,9
330	43,5	197	54,6	251	39,9
391	30,9	233	43,6	305	37,3
399	36,3	245	41,5	330	40,5
413	26,1	285	40,9	338	38,9
508	18,5	329	43,2	358	33,9
525	19,5	367,5	36,5	366	27,6
		379,5	29,2	392	26,2
		413,5	26,4	398	24,2
		435,5	20,9	412	18,0
		495,5	16,2	418	20,5

Le Figure 31, 32 e 33 mostrano le efficienze di rimozione in relazione al volume di refluo trattato, evidenziando il punto di decadimento dell'efficienza di adsorbimento del carbone rispetto al volume trattato.

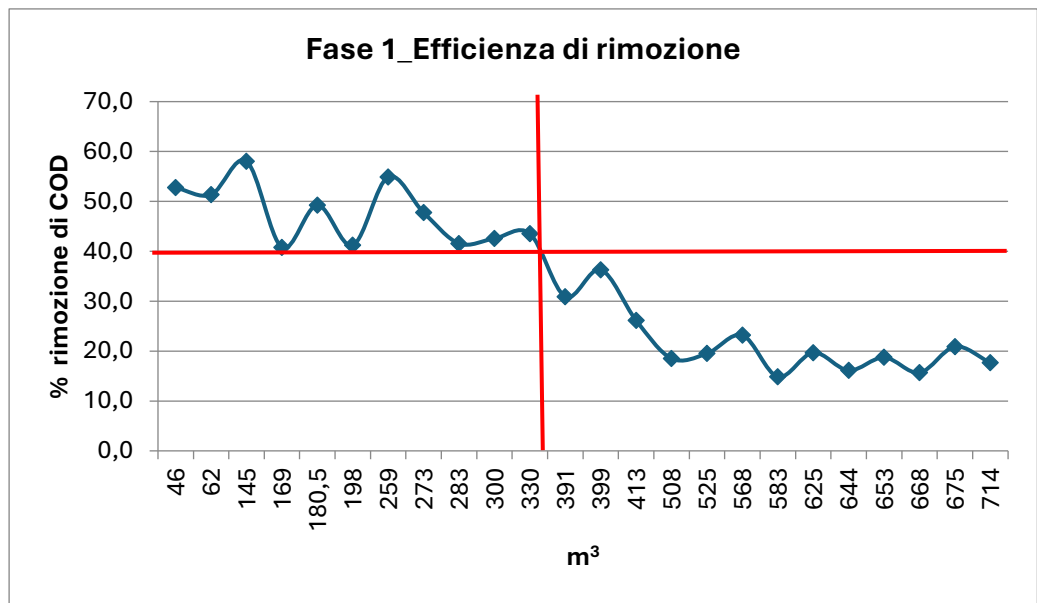


Figura 31: **Fase 1**: Andamento dell'efficienza di rimozione del COD totale in funzione del volume di refluo trattato

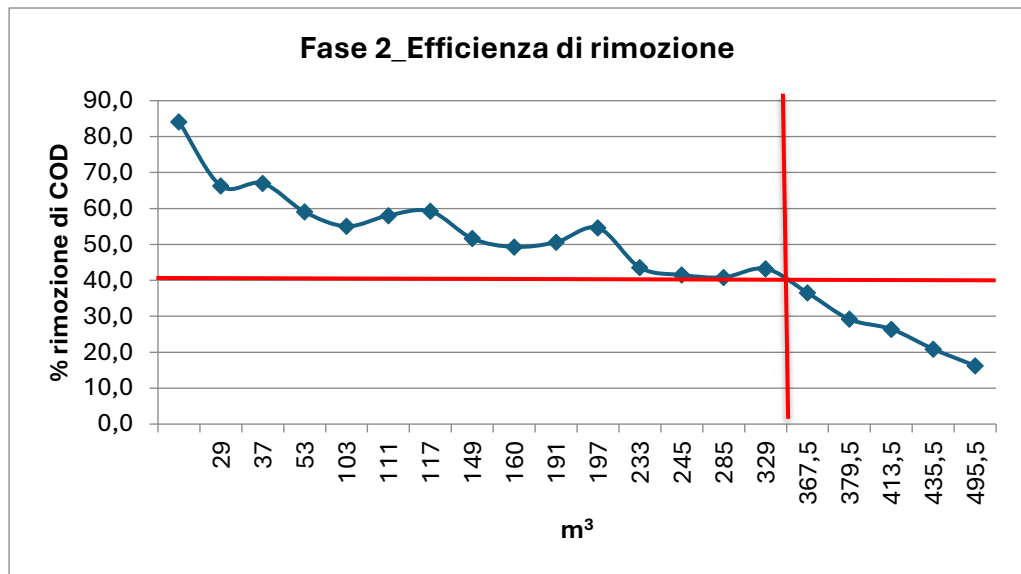


Figura 32: **Fase_2**: Andamento dell'efficienza di rimozione del COD totale in funzione del volume di refluo trattato

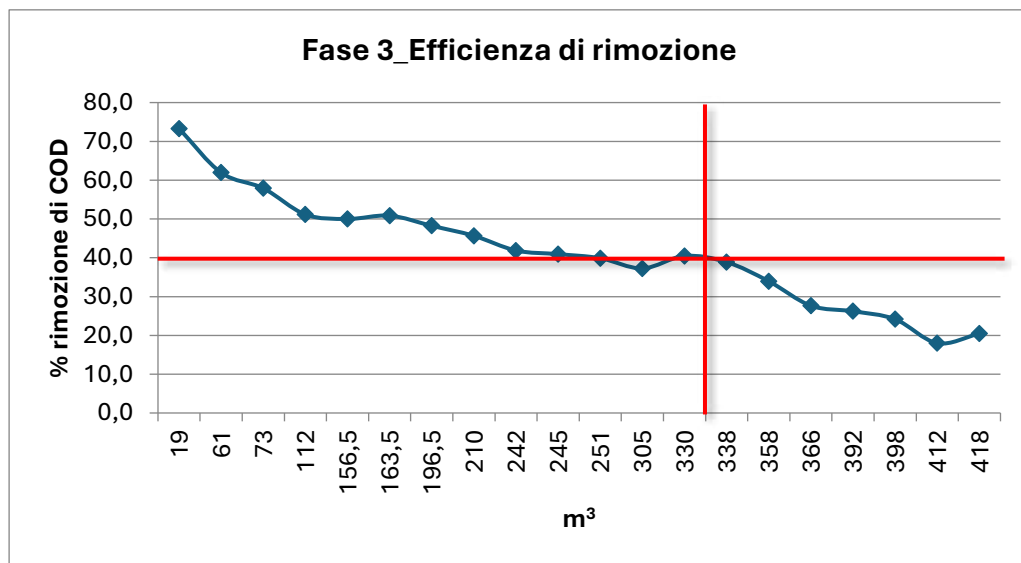


Figura 33: **Fase_3**: Andamento dell'efficienza di rimozione del COD totale in funzione del volume di refluo trattato

L'andamento del processo di adsorbimento riscontrato durante tutta la sperimentazione emerge in maniera chiara ed inequivocabile dai grafici sopraesposti (Figura 31, 32 e 33). Si rileva come l'efficienza di rimozione del COD diminuisca drasticamente dopo aver trattato un volume di refluo compreso tra i 360 e i 390 m³. Più precisamente, dopo aver trattato un volume di 360 m³ circa, il rendimento di rimozione del COD si attesta sotto la soglia del 30%.

Nello specifico, dalle diverse fasi possiamo osservare che:

- **Fase 1** (figura 34): sono stati adsorbiti con efficienze di rimozione ottimali circa 166 kg di COD (366 kg in ingresso al filtro e 200 kg in uscita), per un volume di refluo trattato di 399 m³. Questo sta ad indicare che in questa fase, fino al mantenimento di un'efficienza di rimozione maggiore del 30%, si sono rimossi in media 0,42 kg di COD a metro cubo di refluo trattato. Tenendo conto che questo risultato è stato ottenuto lavorando con circa 1000 kg di GAC, per ogni kg di GAC vengono rimossi 166 grammi di COD;
- **Fase2**: sono stati adsorbiti con efficienze di rimozione ottimali circa 199 kg di COD (365 kg in ingresso al filtro e 166 kg in uscita), per un volume di refluo trattato di 367,5 m³. Questo sta ad indicare che in questa fase, fino al mantenimento di un'efficienza di rimozione maggiore del 30%, si sono rimossi in media 0,54 kg di COD a metro cubo di refluo trattato. Tenendo conto che questo risultato è stato ottenuto lavorando con circa 1000 kg di GAC, per ogni kg di GAC vengono rimossi 199 grammi di COD;
- **Fase 3**: sono stati adsorbiti con efficienze di rimozione ottimali circa 186 kg di COD (391 kg in ingresso al filtro e 204 kg in uscita), per un volume di refluo trattato di 358 m³. Questo sta ad indicare che in questa fase, fino al mantenimento di un'efficienza di rimozione maggiore del 30%, si sono rimossi in media 0,52 kg di COD a metro cubo di refluo trattato. Tenendo conto che questo risultato è stato ottenuto lavorando con circa 1000 kg di GAC, per ogni kg di GAC vengono rimossi 186 grammi di COD.



Figura 34: A sinistra il becher con il campione del refluo elastomeri pretrattato in ingresso ai filtri, a destra il becher con il campione del refluo elastomeri in uscita dalla filtrazione durante i primi giorni di trattamento della 1° Fase.

Il carbone utilizzato in questa sperimentazione ha evidenziato una capacità di adsorbimento di COD di 0,5 kg per metro cubo di refluo trattato, che consentirebbe di ridurre la concentrazione di COD nel pretrattamento di altri 500 mg L⁻¹. Questi valori, però, sono conseguibili operando esclusivamente con un tempo di residenza idraulico di 60 minuti, vale a dire, con un rapporto di 0,4 m³ di refluo per kg di GAC.

In pratica ne consegue che, per garantire un ulteriore abbattimento del 40% (obiettivo minimo prefissato) e dover trattare mediamente 100.000 m³ di refluo elastomeri al mese, sarebbero necessarie 250 tonnellate di carbone granulare al mese.

15. Processo Fenton

Il processo Fenton, eseguito mediante Jar-test, è stato applicato sia sul refluo elastomeri tal quale sia sul refluo in uscita dal pretrattamento.

Il processo Fenton è un processo di ossidazione chimica avanzata che permette di ossidare i composti organici scarsamente biodegradabili e semplificare le macromolecole organiche che reagiscono lentamente all'ossidazione biologica.

Nel processo Fenton si ha la reazione fra il perossido di idrogeno (H₂O₂ soluzione al 35 o al 50%) e il solfato ferroso eptaidrato (FeSO₄·7H₂O) (*Figura 35*) in ambiente acido (si ha l'aggiunta di acido solforico ([H₂SO₄] per mantenere il pH di sistema nell'intorno 2÷4). Il solfato ferroso funge da catalizzatore di reazione con il rilascio di ioni ferro necessari per attivare il perossido di idrogeno e favorire la sua decomposizione in radicali ossidrilici in quanto, l'utilizzo della sola acqua ossigenata, per concentrazioni elevate di alcuni contaminanti organici refrattari, ha necessità di lunghi tempi di reazione.



Figura 35: Solfato ferroso eptaidrato

Il processo si può riassumere in tre step continui e successivi:

- Acidificazione preliminare del refluo (pH 3÷3.5) e successiva reazione dell' H_2O_2 e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ per 60 minuti (*Figura 36*);
- Aggiunta del latte di calce per portare il pH a 10.5 con un ulteriore tempo di reazione pari a 20 minuti e successivo dosaggio di polielettrolita anionico quale flocculante;
- Sedimentazione in cono Imhoff per 30 minuti e conseguente determinazione del COD.



Figura 36: Esecuzione della prima parte del processo Fenton in piattaforma Jar-test

Dopo i primi test eseguiti dosando il solfato ferroso come fonte di ferro, altre prove sono state condotte utilizzando il cloruro ferrico (FeCl_3 – soluzione 40%). Questa scelta si è resa necessaria per una maggior reperibilità del prodotto (già presente nell'impianto di trattamento) e per la sua natura, ossia già distribuito allo stato liquido (il solfato ferroso viene commercializzato allo stato solido). Con il dosaggio del cloruro ferrico i tempi di reazione sono risultati maggiori per la differenza dello stato di ossidazione dello ione ferro contenuto nel cloruro ferrico rispetto al solfato ferroso.

In funzione del tipo di refluo trattato e del rapporto ferro\perossido, durante l'intera sperimentazione, i volumi e la massa dei reagenti dosati sono variati al fine di ottenere il miglior rapporto efficienza/prezzo.

Per quanto sopra, in *Tabella 13* si riportano i principali rapporti di $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ per i dosaggi di solfato ferroso, cloruro ferrico e perossido d'idrogeno utilizzati durante la sperimentazione del refluo elastomeri non pretrattato, mentre in *Tabella 14* si

riportano i rapporti di Fe/H₂O₂ nelle applicazioni del refluo in uscita dal pretrattamento.

Tabella 13: Principali rapporti di Fe/H₂O₂ per i dosaggi di solfato ferroso, cloruro ferrico e perossido d'idrogeno utilizzati durante la sperimentazione del refluo elastomeri tal quale

Trattamento con Solfato ferroso		
Fe/H ₂ O ₂	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ O ₂ (soluzione 35%)
0.30	0,8÷1,0 grammi	0,48÷0,60 grammi
0.32	0,8÷1,6 grammi	0,71÷0,9 grammi
Trattamento con Cloruro ferrico		
Fe/H ₂ O ₂	FeCl ₃ (soluzione 40%)	H ₂ O ₂ (soluzione 35%)
0.44-0.49	1,14÷1,70 grammi	0,8÷1,35 grammi
0.62	1,28÷1,85 grammi	0,71÷1,02 grammi

Tabella 14: Principali rapporti di Fe/H₂O₂ per i dosaggi di solfato ferroso, cloruro ferrico e perossido d'idrogeno utilizzati durante la sperimentazione del refluo elastomeri pretrattato

Trattamento con Solfato ferroso		
Fe/H ₂ O ₂	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ O ₂ (soluzione 35%)
0.12-0.13	0,06÷0,10 grammi	0,51÷0,79 grammi
Trattamento con Cloruro ferrico		
Fe/H ₂ O ₂	FeCl ₃ (soluzione 40%)	H ₂ O ₂ (soluzione 35%)
0.43	0,71÷1,28 grammi	0,57÷1,02 grammi
0.49-0.50	0,78÷0,85 grammi	0,68÷0,91 grammi

L'acido solforico è stato dosato in funzione del pH del refluo. In alcuni casi non è stato necessario acidificare, poiché il dosaggio dei reagenti (di natura acida) ha permesso di raggiungere l'intervallo di pH richiesto (2÷4). Generalmente, se il refluo elastomeri presentava un pH abbastanza basico (NBR B), si procedeva con una preventiva acidificazione. Al contrario, durante la produzione di gomma NBR A, tale operazione spesso non risultava necessaria poiché il refluo presentava già un pH vicino alla neutralità. Il solfato veniva dosato in forma granulare, senza preparazione di una soluzione, e somministrato prima del perossido. Si attendevano generalmente alcuni minuti per permettere al solfato di sciogliersi completamente prima di aggiungere il perossido. Trascorsi 60 minuti, si effettuava il dosaggio della calce fino a raggiungere un pH di 10.5 (valore minimo necessario). Occasionalmente, il pH veniva portato a 11.0 per valutare le differenze di prestazione, ma la variazione era minima. Pertanto, è stato stabilito il valore ottimale di 10.5 per il processo. La calce è stata dosata sia in polvere sia preparando una sospensione di "latte di calce" con una concentrazione di 100 g L⁻¹.

Dopo 5 minuti di reazione con la calce, avveniva l'aggiunta di polielettrolita anionico (soluzione al 2%) per favorire lo sviluppo del fiocco e la successiva separazione solida/liquida.

Terminata la sedimentazione (30 minuti) si procedeva alla determinazione del COD.

A differenza delle prove eseguite con il solfato ferroso, con il cloruro ferrico, visto il differente numero di ossidazione del ferro (Fe^{2+} solfato e Fe^{3+} ferrico) i tempi di reazione, affinché si potessero ottenere buone efficienze di rimozione, sono raddoppiati. Non solo, dopo l'eventuale acidificazione (anche in questo caso non sempre necessaria), è stato necessario lasciare reagire il cloruro ferrico per cinque minuti prima di poter dosare il perossido.

Nella prima parte di questo paragrafo verranno presentati i risultati del processo sul refluo tal quale, mentre nella seconda parte quelli ottenuti dal refluo dopo il pretrattamento.

Gli obiettivi condivisi per entrambe le applicazioni erano:

1. Ottenere in uscita dal processo una concentrazione di COD totale inferiore a 300 mg L^{-1} ;
2. Verificare l'eventuale biodegradabilità del refluo in uscita dal processo.

15.1 Test 1 - Refluo tal quale – Applicazione con solfato ferroso eptaidrato

Come prima analisi verranno valutate le prove condotte utilizzando il solfato ferroso eptaidrato in polvere, il perossido d'idrogeno (soluzione al 35%) e l'acido solforico come correttore di pH (soluzione al 50%).

In *Tabella 15* vengono riportati i dati più significativi riscontrati durante questa prima parte di sperimentazione.

Tabella 15: Principali risultati ottenuti sul refluo tal quale. Si riportano le concentrazioni di COD in ingresso e in uscita dal processo, i dosaggi di FeSO_4 e H_2O_2 , il rapporto $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ utilizzato e la rispettiva efficienza di rimozione.

	COD in mg L⁻¹	FeSO₄ g L⁻¹	H₂O₂ mL L⁻¹	Fe/H₂O₂	COD out mg L⁻¹	Eff. Rim. %
<i>C. SF1</i>	1.680	1,28	0,71	0,32	520	69,0
<i>C. SF2</i>	1.680	1,28	0,71		400	76,2
<i>C. SF3</i>	1.386	1,28	0,71		465	66,5
<i>C. SF4</i>	1.386	1,60	0,90		365	73,7
<i>C. SF5</i>	1.652	1,28	0,71		357	78,4
<i>C. SF6</i>	1.452	1,6	0,90		229	84,2
<i>C. SF7</i>	1.532	1,28	0,71		528	65,5
<i>C. SF8</i>	1.904	1,28	0,71		450	76,4

<i>C. SF9</i>	1.652	1,0	0,60	0,30	380	77,0
<i>C. SF10</i>	1.498	0,9	0,54		434	71,0
<i>C. SF11</i>	1.498	1,0	0,60		433	71,1
<i>C. SF12</i>	1.498	0,8	0,48		532	64,5
<i>C. SF13</i>	1.480	0,9	0,54		420	71,6
<i>C. SF14</i>	1.480	0,8	0,48		450	69,6
<i>C. SF15</i>	1.660	1,0	0,60		398	76,0

Numerosi test sono stati eseguiti con questi dosaggi; tuttavia, quelli che hanno dimostrato la massima efficienza di rimozione e ripetibilità sono stati condotti utilizzando un rapporto Fe/H₂O₂ compreso tra 0.30 e 0.32.

Da questo set di prove è risultata una linearità di risultati sia operando con un rapporto Fe/H₂O₂ pari a 0.30, sia con 0.32, ottenendo un'efficienza media di rimozione rispettivamente di 72,7% (con deviazione standard di 6,8) e 71,5% (deviazione standard di 4,2).

Pertanto, è possibile rappresentare i due set operativi di prove in modo uniforme e riassumere i risultati ottenuti nella seguente *Tabella 16*.

Tabella 16: Risultati complessivi ottenuti considerando un rapporto Fe/H₂O₂ di 0.30 e 0.32.

	g FeSO₄	g H₂O₂	Eff. Rim. %
<i>Min</i>	0,80	0,48	64,1
<i>Max</i>	1,60	0,90	84,2
<i>Media</i>	1,13	0,65	72,2

Considerando questi risultati, nell'ipotesi di dover applicare su scala reale il processo Fenton con questa configurazione, si avrebbe un consumo medio di 1,13 kg di solfato ferroso eptaidrato e 0,65 litri di perossido d'idrogeno (soluzione al 35%) per metro cubo di refluo trattato. A fronte di una portata volumetrica media di 140 m³ h⁻¹ si avrebbe un consumo di 158 kg h⁻¹ di solfato e di 91 L h⁻¹ di perossido, rispettivamente pari a 3.792 kg d⁻¹ e 2,18 m³ d⁻¹.

15.2 Test 2 - Refluo tal quale – Applicazione con cloruro ferrico

Il secondo test è stato condotto utilizzando il cloruro ferrico in soluzione al 40%, il perossido d'idrogeno (soluzione al 35%) e l'acido solforico come correttore di pH (soluzione al 50%).

In *Tabella 17* vengono riportati i dati più significativi riscontrati durante questa prima parte di sperimentazione ottenuti dosando il cloruro ferrico.

Tabella 17: Principali risultati ottenuti sul refluo tal quale. Si riportano le concentrazioni di COD in ingresso e in uscita dal processo, i dosaggi di FeCl₃ e H₂O₂, il rapporto Fe/H₂O₂ utilizzato e la rispettiva efficienza di rimozione.

	COD in mg L⁻¹	FeCl₃ mL L⁻¹	H₂O₂ mL L⁻¹	Fe/H₂O₂	COD out mg L⁻¹	Eff. Rim. %
C. CF1	1.844	1,20	1,35	0,44	268	85,5
C. CF2	2.070	1,20	1,35		363	82,5
C. CF3	1.626	0,90	0,80	0,48÷0,49	374	77,0
C. CF4	1.626	1,0	0,9		373	77,1
C. CF5	1.529	0,90	0,80		404	73,6
C. CF6	1.850	0,80	0,71		394	78,7
C. CF7	1.850	0,90	0,80		400	78,4
C. CF8	2.386	0,90	0,63	0,62	528	77,9
C. CF9	1.844	0,90	0,63		460	75,1
C. CF10	1.712	1,30	0,90		374	78,2

Anche da questo set di prove è emersa una certa linearità di risultati, soprattutto operando con un rapporto Fe/H₂O₂ compreso tra 0.48÷0.49 e 0.62. In questo range si è ottenuto un'efficienza media di rimozione rispettivamente di 76,9% (con dev. Standard di 2,0) e 77,0% (dev. Standard pari a 1,7).

Pertanto, è possibile rappresentare i due set operativi di prove in modo uniforme e riassumere i risultati ottenuti nella seguente Tabella 18.

Tabella 18: Risultati complessivi ottenuti considerando un rapporto Fe/H₂O₂ compreso tra 0.48÷0.49 e 0.62.

	mL FeCl₃	g H₂O₂	Eff. Rim. %
<i>Min</i>	0,80	0,63	73,6
<i>Max</i>	1,30	0,90	78,7
<i>Media</i>	0,95	0,95	77,0

In funzione dei risultati ottenuti, qualora si dovesse applicare su scala reale il processo Fenton utilizzando questa configurazione, si avrebbe un consumo medio di un litro di cloruro ferrico (soluzione al 40%) e di perossido d'idrogeno (soluzione al 35%) per metro cubo di refluo trattato. A fronte di una portata volumetrica media di 140 m³ h⁻¹ si avrebbe un consumo di circa 140 L h⁻¹ di cloruro ferrico e di perossido, pari a 3.360 L d⁻¹ cadauno.

15.3 Test 3 - Refluo pretrattato – Applicazione con solfato ferroso eptaidrato

In questa seconda fase dell'applicazione del processo Fenton, visto l'esito delle prove eseguite sul refluo tal quale, i test sono stati condotti principalmente

utilizzando il cloruro ferrico. Tuttavia, come nel precedente step, in prima analisi valuteremo le prove condotte utilizzando il solfato ferroso eptaidrato in polvere sempre in combinazione con il perossido d'idrogeno (soluzione al 35%) e l'acido solforico come correttore di pH (soluzione al 50%).

In *Tabella 19* vengono riportati i dati più significativi riscontrati durante questa prima parte di sperimentazione.

Tabella 19: Principali risultati ottenuti sul refluo pretrattato. Si riportano le concentrazioni di COD in ingresso e in uscita dal processo, i dosaggi di FeSO₄ e H₂O₂, il rapporto Fe/H₂O₂ utilizzato e la rispettiva efficienza di rimozione.

	COD in mg L⁻¹	FeSO₄ g L⁻¹	H₂O₂ mL L⁻¹	Fe/H₂O₂	COD out mg L⁻¹	Eff. Rim. %
<i>C. SF1</i>	657	0,50	0,70	0,12÷0,13	269	59,1
<i>C. SF2</i>	613	0,40	0,60		227	63,0
<i>C. SF3</i>	792	0,30	0,45		435	45,1
<i>C. SF4</i>	735	0,30	0,45		440	40,1
<i>C. SF5</i>	745	0,40	0,60		391	47,5
<i>C. SF6</i>	719	0,40	0,60		536	25,5

Le prove che hanno fatto registrare una maggiore efficienza di rimozione e ripetibilità sono quelle realizzate utilizzando un rapporto Fe/H₂O₂ compreso tra 0.12÷0.13.

Da questo set di prove è emersa una certa linearità di risultati ottenendo un'efficienza media di rimozione di 46,7 (con dev. Standard di 13,5).

In *Tabella 20* sono riassunti i principali valori ottenuti in questo set di prove.

Tabella 20: Risultati complessivi ottenuti considerando un rapporto Fe/H₂O₂ compreso tra 0.12÷0.13.

	g FeSO₄	g H₂O₂	Eff. Rim. %
<i>Min</i>	0,30	0,45	25,5
<i>Max</i>	0,50	0,70	63,0
<i>Media</i>	0,38	0,57	46,7

Considerando questi risultati, nell'ipotesi di dover applicare su scala reale il processo Fenton in questa configurazione, si avrebbe un consumo medio di 0,38 kg di solfato ferroso eptaidrato e 0,57 litri di perossido d'idrogeno (soluzione al 35%) per metro cubo di refluo trattato. A fronte di una portata volumetrica media di 140 m³ h⁻¹ si avrebbe un consumo di 53,2 kg h⁻¹ di solfato e circa 80 L h⁻¹ di perossido, rispettivamente pari a 1.277 kg d⁻¹ e 1.920 L d⁻¹.

15.4 Test 4 - Refluo pretrattato – Applicazione con cloruro ferrico

Le prove condotte mediante cloruro ferrico costituiscono l'ultima fase dell'applicazione del processo Fenton. Come per le precedenti applicazioni il cloruro ferrico (sol. 40%) è stato dosato insieme al perossido d'idrogeno (soluzione al 35%) e all'acido solforico come correttore di pH (soluzione al 50%).

In *Tabella 21* vengono riportati i risultati delle prove che hanno fatto registrare la maggiore efficienza di rimozione e ripetibilità.

Tabella 21: Principali risultati ottenuti sul refluo pretrattato. Si riportano le concentrazioni di COD in ingresso e in uscita dal processo, i dosaggi di FeCl₃ e H₂O₂, il rapporto Fe/H₂O₂ utilizzato e la rispettiva efficienza di rimozione.

	COD in mg L⁻¹	FeCl₃ mL L⁻¹	H₂O₂ mL L⁻¹	Fe/H₂O₂	COD out mg L⁻¹	Eff. Rim. %
<i>C. CF1</i>	1.196	0,90	0,90	0,43	378	68,4
<i>C. CF2</i>	1.196	0,80	0,80		370	69,1
<i>C. CF3</i>	1.056	0,80	0,80		348	67,0
<i>C. CF4</i>	1.056	0,70	0,70		345	67,3
<i>C. CF5</i>	1.220	0,70	0,70		399	67,3
<i>C. CF6</i>	1.220	0,60	0,60		418	65,7
<i>C. CF7</i>	764	0,60	0,60		235	69,2
<i>C. CF8</i>	764	0,50	0,50		297	61,1
<i>C. CF9</i>	772	0,60	0,60		243	68,5
<i>C. CF10</i>	772	0,50	0,50		267	65,4
<i>C. CF11</i>	700	0,60	0,60		205	70,7
<i>C. CF12</i>	866	0,60	0,60		280	67,7
<i>C. CF13</i>	938	0,60	0,60		363	61,3
<i>C. CF14</i>	940	0,90	0,80	0,49÷0,50	255	72,9
<i>C. CF15</i>	1.176	0,80	0,71		376	68,0
<i>C. CF16</i>	1.176	0,70	0,62		418	64,5
<i>C. CF17</i>	1.220	0,80	0,70		405	66,8
<i>C. CF18</i>	1.220	0,70	0,60		405	66,8
<i>C. CF19</i>	790	0,90	0,80		235	70,3
<i>C. CF20</i>	790	0,70	0,60		279	64,7

Anche da questo set di prove è emersa una certa linearità di risultati, soprattutto operando con rapporti Fe/H₂O₂ di 0.43 e compresi tra 0.49 e 0.50. All'interno di questi intervalli si sono ottenute efficienze medie di rimozione rispettivamente di 66,8 (con dev. Standard di 2,87) e 67,7 (dev. Standard pari a 3,02).

Pertanto, è plausibile rappresentare univocamente i due set operativi di prove e riassumere i risultati ottenuti nella seguente *Tabella 22*.

Tabella 22: Risultati complessivi ottenuti considerando un rapporto Fe/H₂O₂ compreso tra 0.43 e 0,49÷0.50.

	mL FeCl ₃	g H ₂ O ₂	Eff. Rim. %
<i>Min</i>	0,50	0,50	61,1
<i>Max</i>	0,90	0,90	72,9
<i>Media</i>	0,70	0,67	67,1

Considerando questi risultati, nell'ipotesi di dover applicare su scala reale il processo Fenton in questa configurazione, si avrebbe un consumo medio di 0,7 litri di cloruro ferrico (soluzione al 40%) e 0,67 litri di perossido d'idrogeno (soluzione al 35%) per metro cubo di refluo trattato. A fronte di una portata volumetrica media di 140 m³ h⁻¹ si avrebbe un consumo di circa 98 L h⁻¹ di cloruro ferrico e circa 94 L h⁻¹ di perossido, all'incirca pari a 2.300 L d⁻¹ ciascuno.

16. Processo di chiariflocculazione terziaria

Il processo di chiariflocculazione è stato applicato all'intero refluo in ingresso al depuratore, prelevato a valle della fase di ossidazione biologica, immediatamente dopo i sedimentatori secondari.

Considerando che la futura rimodulazione dei volumi potrebbe comportare un raddoppio del carico organico in ingresso, la sperimentazione mirava a ottenere una riduzione del COD pari al 50%, così da rendere gestibile la nuova configurazione degli scarichi influenti.

I test relativi al processo di chiariflocculazione sono stati condotti dapprima in batch tramite Jar-test (*Figura 37*) e successivamente in continuo utilizzando un impianto pilota. I campioni di refluo sottoposti ad esame provenivano dalla sezione di sedimentazione secondaria, a monte della fase di disinfezione e filtrazione.

Le prove in laboratorio sono state condotte per tre settimane prelevando aliquote di campione da 1 Litro da testare giornalmente.



Figura 37: Esecuzione del processo di chiariflocculazione su piattaforma Jar-test.

Il processo ha previsto un dosaggio iniziale di PAC10, a concentrazioni variabili (0,2÷0,5 mL per litro di refluo trattato) per un tempo di contatto pari a 5 minuti. Dopodiché, a seguito dell'aggiunta di flocculante (polielettrolita anionico in soluzione allo 0,2%) si è proceduto alla successiva fase di sedimentazione della durata di circa 30 minuti (*Figura 38*). Al termine del processo di separazione solido/liquido è stata eseguita l'analisi del COD sull'effluente chiarificato.



Figura 38: Sedimentazione in cono Imhoff: si evidenzia la separazione fango/refluo trattato

I risultati più significativi in termini di efficienza sono stati ottenuti impiegando dosaggi compresi tra 0,4 e 0,5 mL per litro di campione.

Con questi dosaggi sono stati riscontrati rendimenti depurativi medi pari al 50%, che hanno dimostrato costanza di rendimento e ripetibilità al variare delle condizioni del refluo sottoposto a trattamento durante l'intera sperimentazione.

A seguito dei risultati soddisfacenti ottenuti nelle prove di laboratorio, il processo è stato implementato in continuo utilizzando l'impianto pilota.

L'impianto è stato alimentato con una portata costante di 8 L min^{-1} direttamente con il refluo proveniente dallo scarico finale. Nella parte centrale della vasca di reazione è stato dosato il PAC10 (3 mL min^{-1}), mentre, nell'ultima parte della vasca di reazione, subito a monte della sezione di decantazione, è stato inserito il dosaggio della soluzione di polielettrolita anionico (sol. 2%) pari a circa 50 mL min^{-1} .

Grazie al basso HRT il processo permette di verificare immediatamente le rese di abbattimento ed effettuare eventuali modifiche di dosaggio durante l'operazione.

Con questa configurazione sono stati condotti sei mesi di sperimentazione che hanno permesso di ottenere i seguenti risultati:

- Dati per n.122 osservazioni;
- Efficienza media di rimozione sufficientemente costante pari al 49,2%, con una varianza del $\pm 7,00 \%$;
- Valore massimo di abbattimento pari al 74,2%;
- Valore minimo di abbattimento pari al 34,5%.

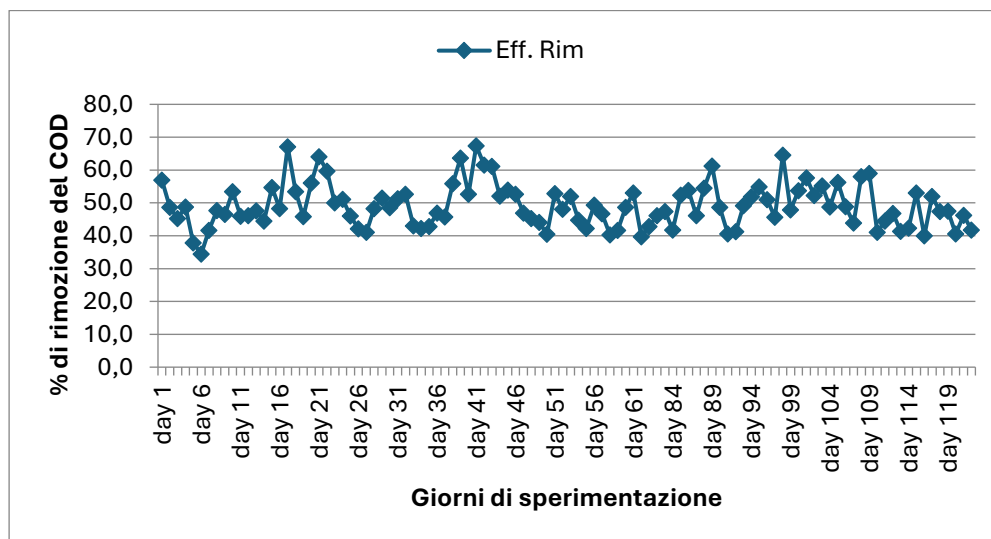


Figura 39: Andamento dell'efficienza di rimozione del COD totale durante il periodo di sperimentazione tramite impianto pilota.

Preso atto delle future condizioni operative, relative a una portata di circa $500 \text{ m}^3/\text{h}$, per garantire un'efficienza di rimozione media del 50%, si prevede un consumo giornaliero di $4,5 \text{ m}^3$ di PAC10 e 12 m^3 di polielettrolita anionico.

Un elemento del processo che merita particolare attenzione è il pH. Durante il processo, in relazione al valore di pH presente durante la reazione, l'alluminio contenuto nel PAC10, può essere inglobato nel fango o rimanere in soluzione.

Questo fenomeno è strettamente correlato al pH e alla curva di solubilità dell'alluminio. Nello specifico, l'alluminio raggiunge il suo valore minimo di solubilità in condizioni di pH neutro, mentre la sua solubilità aumenta sia in ambienti acidi che basici.

Come descritto nel §3.3, durante la reazione di coagulazione si formano idrossidi metallici. In questo caso specifico, dopo il dosaggio del PAC10, si ha la formazione di idrossidi di alluminio. Questi idrossidi, essendo anfoteri, reagiscono sia con acidi che con basi, rilasciando ioni di alluminio in soluzione. Per questo motivo, dal momento che il PAC10 è un coagulante a base acida, un eccessivo dosaggio, sebbene garantisca una notevole efficienza di rimozione, può causare una diminuzione del pH nel campione e provocare un'elevata concentrazione di alluminio nell'effluente chiarificato.

A tal proposito, considerando gli elevati quantitativi di PAC10 necessari per ottenere i rendimenti ottimali e la delicatezza del processo rispetto al pH e alla presenza di ioni di alluminio nell'effluente chiarificato, recentemente sono stati testati anche due prodotti alternativi della società Tillmans S.r.l. come possibili sostituti parziali o totali del PAC10.

CONSIDERAZIONI

Un impianto di depurazione consortile nasce con l'obiettivo strategico di convogliare e trattare tutte le acque contaminante provenienti dai siti produttivi presenti all'interno di un determinato territorio. In tale prospettiva, negli anni '80 fu realizzato il depuratore di Porto Torres per gestire le acque dell'intero stabilimento petrolchimico e della pertinente zona industriale. Tuttavia, con il passare del tempo e il progressivo mutamento delle attività produttive, la composizione e il volume del refluo incidente hanno subito variazioni significative, imponendo una revisione profonda della filiera di trattamento.

La struttura di un processo depurativo si fonda sulla sinergia di singoli processi:

- fisici, principalmente meccanici (grigliatura e dissabbiatura);
- chimici (neutralizzazione e disinfezione);
- chimico-fisici (chiariflocculazione e flottazione);
- biologici (nitrificazione e denitrificazione).

Questi processi, interconnessi e regolati in funzione delle caratteristiche del refluo, devono essere costantemente adattati alle nuove condizioni operative. È proprio in questo scenario che la ricerca assume un ruolo centrale e imprescindibile: solo attraverso un approccio tecnico, scientifico e sperimentale è possibile individuare soluzioni efficaci e sostenibili.

È in quest'ottica che nasce l'esigenza di integrare la filiera di trattamento del Depuratore al fine di adeguare il processo depurativo alle nuove condizioni incidenti.

Preso atto che il refluo elastomeri costituisce, tra tutti gli scarichi convogliati al Depuratore, quello con il maggior impatto in termini di complessità gestionale, l'attenzione è stata prioritariamente indirizzata verso l'ottimizzazione del suo trattamento.

Il progetto di ricerca ha avuto come obiettivo primario l'individuazione di un processo integrativo o sostitutivo del pretrattamento esistente, capace di garantire il rispetto dei limiti emissivi e la sostenibilità tecnico-economica.

La prima fase sperimentale ha previsto il potenziamento del processo biologico a biomassa sospesa mediante l'aggiunta di carbone attivo in polvere. I risultati, però, non hanno soddisfatto le aspettative: l'efficienza di rimozione del COD è rimasta insufficiente e il consumo di carbone eccessivo (360 kg/giorno).

Pur non avendo raggiunto gli obiettivi prestazionali attesi, l'attività di ricerca ha comunque messo in luce l'elevata efficacia depurativa del carbone, aprendo la strada alla sperimentazione della filtrazione con carbone attivo granulare, una soluzione più sostenibile e operativamente vantaggiosa rispetto alla variante in polvere, grazie alla possibilità di rigenerazione e riutilizzo. Dopo aver selezionato il carbone più performante tramite isoterme, sono stati installati filtri a sabbia e a carbone. Anche in questo caso, però, l'obiettivo prestazionale non è stato raggiunto e l'elevato consumo di GAC (250 tonnellate/mese) ha portato all'abbandono della soluzione.

Preso atto dell'impossibilità di gestire i trattamenti con carbone attivo per eccessivo consumo degli stessi, si è optato per sperimentare il processo Fenton, sia sul refluo tal quale che sul refluo pretrattato.

I test effettuati hanno confermato rendimenti depurativi elevati in entrambe le condizioni operative. Tuttavia, il consumo elevato di reagenti, la sensibilità del processo alle variazioni di COD e la difficoltà di gestire il processo, hanno sollevato dubbi sulla sua applicabilità in continuo. Questi ultimi due aspetti, insieme al consumo non del tutto trascurabile di reagenti, ha portato a scartare anche questo tipo di trattamento e a percorrere altre strade.

Un nuovo spunto è emerso durante la determinazione dell'USCOD sul campione in uscita dal trattamento biologico, che ha rivelato una frazione di COD ancora rimovibile per via chimico-fisica.

Da qui, la ricerca ha orientato l'attenzione sulla chiariflocculazione, testata su campioni prelevati a valle del comparto biologico.

I risultati hanno dimostrato un rendimento depurativo stabile intorno al 50%, una risposta rapida alle variazioni operative e una capacità di adattamento che rende il processo strategico per la gestione di grandi volumi.

La rapidità di formazione dei coaguli e la velocità di separazione solido/liquido permettono valutazioni tempestive sull'efficienza del trattamento, rendendo il processo particolarmente adatto a scenari dinamici e complessi.

Tale caratteristica rappresenta un elemento strategico nella gestione dei processi depurativi, soprattutto in presenza di grandi volumi trattati, poiché consente di effettuare una rapida valutazione dell'efficienza del trattamento e, se necessario, di intervenire tempestivamente per ripristinare le condizioni operative ottimali.

Alla luce dei risultati ottenuti, si procederà con ulteriori approfondimenti tecnici e progettuali per valutare la fattibilità dell'implementazione su scala reale, con l'obiettivo di incrementare la capacità depurativa dell'impianto di Porto Torres.

In questo contesto, la ricerca sperimentale ha avuto un ruolo determinante: ha guidato ogni decisione strategica e ha contribuito in modo decisivo all'individuazione della tecnologia più idonea da adottare.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Andreottola G., Foladori P., Ragazzi M., Ziglio G. “I sistemi MBBR per il trattamento delle acque reflue. Principi e applicazioni” - Laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale. Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale. Università degli Studi di Trento (2002).
- [2]. Agenzia per la Protezione dell’Ambiente e per i servizi Tecnici (APAT), Istituto di Ricerca sulle Acque (IRSA), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), “Metodi Analitici per le Acque – Manuali e linee guida”, (Settembre 2003).
- [3]. Bertanza G., Collivignarelli C., “Pretrattamento dei Reflui industriali: confronto tra il Processo Fenton e i processi di Ossidazione Alternativa” – *IA- Ingegneria Ambientale* – Vol.XXIX, n.6 (Giugno 2000).
- [4]. Bonomo L., “Trattamenti delle acque reflue” – McGraw-Hill, (Marzo 2008).
- [5]. Carucci A., (2014), “Appunti corso Impianti di trattamento delle acque di rifiuto”, Università degli Studi di Cagliari, Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio.
- [6]. Carucci A., Cappai G., Camedda C., Erby G., Puggioni G., Milia S., Tocco G., “Unbiodegradable Soluble COD Removal from Industrial Wastewater by a Hybrid Moving Bed Biofilm Reactor”, *16th International Conference on Environmental Science and Technology* – (September 2019).
- [7]. Collivignarelli C., Riganti V., “Trattamento Chimico di Effluenti Industriali con Reattivo di FENTON” – *IA- Ingegneria Ambientale* – Vol.XXI, n.1 (Gennaio 1992).
- [8]. Cooney David O., “Adsorption Design for Wastewater Treatment” - CRC Press / Lewis Publishers (Boca Raton, Florida, USA), 1999.
- [9]. Curreli L., (2014), “Lucidi corso Trattamento dei fluidi”, Università degli Studi di Cagliari, Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio.
- [10]. De Feo G., De Gisi S., Galasso M., “Acque reflue – Progettazione e gestione di impianti per il trattamento e lo smaltimento” – Dario Flaccovio Editore (Marzo 2012).
- [11]. Falletti L., Andreottola G., Canziani R., Foladori P., “Il processo depurativo a letto mobile (MBBR)” – *Tecniche Nuove* (Giugno 2012).

- [12]. Lallai A., (2013), “Lucidi corso Impianti di trattamento degli effluenti gassosi”, Università degli Studi di Cagliari, Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio.
- [13]. Masotti L., “Depurazione delle acque. Tecniche ed impianti per il trattamento delle acque di rifiuto” – Edagricole Calderini (Marzo 2012).
- [14]. Mappa G., “Pretrattamento di Ossidazione Chimica FENTON - Knowledge Model Application” - ANOVA Studi e Ricerche Interdisciplinari (Dicembre 2014).
- [15]. Metcalf & Eddy, “Ingegneria delle acque reflue – Trattamento e riuso” - McGraw-Hill Education (Gennaio 2006).
- [16]. Mogens Henze, Mark C.M. van Loosdrecht, George A. Ekama, Damir Brdjanovic, “Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design” - IWA Publishing (London, UK), 2008.
- [17]. Muntoni A., (2014), “Lucidi corso Bonifica dei siti contaminati”, Università degli Studi di Cagliari, Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio.
- [18]. Raboni M., Torretta V., Urbini G., “Ingegneria Sanitaria Ambientale – Processi e impianti” – Dario Flaccovio Editore (Gennaio 2015).
- [19]. Riva P. A., Guadagni A., “Manuale dell’ingegnere civile e ambientale” – Hoepli (2015).
- [20]. Sigmund C., “Teoria e pratica della depurazione delle acque reflue – Procedure di smaltimento e progettazione” – Dario Flaccovio Editore (Settembre 2008).

RINGRAZIAMENTI

Desidero rivolgere un sentito ringraziamento al Consorzio Industriale Provinciale di Sassari, in particolare al Dott. Valerio Scanu e all'ing. Salvatore Demontis per avermi dato l'opportunità di intraprendere questo importante percorso formativo.

Un sentito grazie a tutti i colleghi del Settore Ambiente, con un pensiero speciale per G. Matteo Erby, il cui supporto scientifico e accademico è stato fondamentale per il raggiungimento di questo importante traguardo. Un ulteriore ringraziamento all'ing. Graziano Mura, responsabile di settore, e all'ing. Mauro Delogu, per il loro contributo nella revisione di alcuni elaborati sviluppati nel corso degli anni di ricerca.

Ci tengo a ringraziare in particolar modo i miei due più stretti colleghi, Franco Delogu e Mauro Barmina, per la loro immensa disponibilità e per l'impegno dimostrato nel seguire, talvolta in mia vece, le sperimentazioni in corso. Il loro contributo è stato prezioso e insostituibile.

Un ringraziamento speciale va anche a tutto il personale operativo e amministrativo del Depuratore di Porto Torres, per il prezioso supporto fornito nell'installazione e nella manutenzione dei macchinari e delle strumentazioni di vario tipo, e per la pazienza dimostrata nei momenti più impegnativi. Grazie ad Andrea S., Aniello R., Antonello S., Antonello T., Antonio M., Antonio V., Carmine I., Francesco R., Giovanni A., Giovanni R., Leonardo P., Luciano M., Roberto P., Roberto V., Salvatore F., Sergio P., Simone S., Umberto G..

Grazie al Professor Andrea Piana, tutor di questo mio percorso non sempre lineare.

Infine, ma sicuramente non per importanza, desidero rivolgere un immenso ringraziamento alla mia bellissima e insostituibile famiglia: Adriana, Niccolò e la piccola Bianca. Negli ultimi mesi vi ho sottratto tempo prezioso per completare questo lavoro, consapevole del sacrificio che ciò ha comportato. Eppure, non mi avete mai fatto mancare il vostro affetto e il vostro sostegno.

Adriana, questo risultato è anche tuo. So quanto ti avrebbe fatto piacere raggiungere un traguardo così e, in molti momenti, eri persino più felice tu di me all'idea che potesse arrivare. Per questo sento che questo passo porta anche il tuo nome. GRAZIE.

