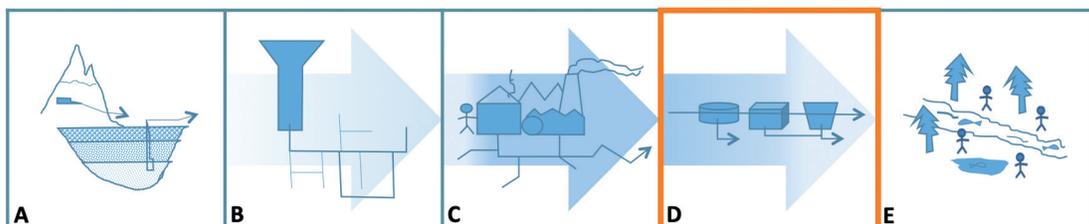


QUADERNI AUSIR **D-3**

trattamenti terziari alternativi per le acque di cartiera: il caso di Tolmezzo

a cura di
Silvia Mulloni



Stampa

Impressum, Marina di Carrara (Ms)

© **FORUM** 2023

Editrice Universitaria Udinese

FARE srl con unico socio

Società soggetta a direzione e coordinamento

dell'Università degli Studi di Udine

Via Palladio, 8 – 33100 Udine

Tel. 0432 26001 / Fax 0432 296756

www.forumeditrice.it

ISBN 978-88-3283-397-3

QUADERNI AUSIR D-3

**trattamenti terziari alternativi per
le acque di cartiera: il caso di Tolmezzo**

a cura di
Silvia Mulloni

INDICE

Prefazione	p.	7
1. Acqua nel settore industriale	»	9
1.1. La risorsa idrica e la ‘chiusura’ del ciclo	»	9
1.2. Sostenibilità nell’industria cartaria	»	10
1.2.1. Acqua utilizzata nel processo produttivo	»	11
1.2.2. Standard qualitativi per la ‘chiusura’ del ciclo	»	13
1.3. L’importanza dei trattamenti terziari per il riutilizzo	»	13
2. Reflui di cartiera: generalità e caso studio	»	15
2.1. Inquinanti nel refluo	»	15
2.2. Impianto consortile di Tolmezzo	»	18
2.2.1. Scarichi	»	18
2.2.2. Linea acque	»	20
2.2.2.1. <i>Unità di pre-trattamento</i>	»	20
2.2.2.2. <i>Unità di trattamento secondario</i>	»	21
2.2.2.3. <i>Unità di trattamento terziario</i>	»	23
2.2.3. Problemi nell’utilizzo di <i>chemicals</i>	»	26
3. Trattamenti terziari su reflui di cartiera	»	27
3.1. Sedimentazione flocculata	»	27
3.1.1. Applicazione della sedimentazione flocculata per refluo di cartiera	»	29
3.2. Ozonizzazione	»	29
3.2.1. Applicazione dell’ozonizzazione per refluo di cartiera	»	30
3.3. Filtrazione	»	32
3.3.1. Applicazione della filtrazione per refluo di cartiera	»	38
3.4. Adsorbimento	»	39
3.4.1. Applicazione dell’adsorbimento per refluo di cartiera	»	42

4. Caratterizzazione dell'acqua in uscita dalla sezione biologica	»	43
4.1. Analisi dimensionale delle particelle	»	44
4.2. COD particolato e solubile	»	45
4.2.1. COD solubile per acqua reflua in uscita dal decantatore	»	46
4.2.2. COD solubile per acqua reflua in uscita dal decantatore trattata chimicamente	»	49
5. Filtrazione a tela	»	51
5.1. Materiali e metodi	»	52
5.1.1. Impianto pilota filtrante utilizzato	»	52
5.1.2. Determinazione delle concentrazioni di TSS e di COD	»	55
5.2. Procedure di sperimentazione eseguite	»	56
5.3. Risultati ottenuti	»	61
6. Prove di adsorbimento	»	71
6.1. Materiali e metodi	»	71
6.2. Risultati ottenuti	»	75
6.3. Rimozione della polvere di carbone attivo	»	79
7. Conclusioni	»	83
Bibliografia	»	87

PREFAZIONE

Questo studio comprende fasi di ricerca, analisi e sperimentazioni eseguite nel campo dell'Ingegneria Sanitaria Ambientale. La finalità dell'intero lavoro è quella di testare vari trattamenti terziari alternativi applicabili a un impianto di depurazione che tratta acqua reflua proveniente da un'industria produttrice di carta e pasta di cellulosa.

Tale sperimentazione permette di avvalorare l'importanza della ricerca e dello sviluppo di nuove tecnologie nell'ambito delle filiere di depurazione delle acque reflue a livello regionale, in quanto l'intero percorso sperimentale è incentrato sull'impianto consortile di Tolmezzo, in provincia di Udine.

Già nel 2019 per lo stesso impianto consortile sono stati messi in pratica esperimenti per un possibile utilizzo di un'unità di ozonizzazione come trattamento per acque reflue di cartiera. Ad oggi, grazie all'utilizzo di un impianto pilota di filtrazione con dischi a tela e, in scala di laboratorio, l'uso di polveri adsorbenti è stato possibile valutare l'efficacia di trattamenti alternativi da applicare in coda alla filiera di trattamento, in sostituzione al trattamento di sedimentazione floccolata attualmente in esercizio.

L'obiettivo generale è quello di ottenere un effluente idoneo allo scarico nel corpo idrico ricettore, in modo da avvicinarsi maggiormente al concetto di 'chiusura' del ciclo idrico integrato, migliorando gli aspetti legati alla sostenibilità ambientale sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo. Oltre a ciò, si auspica anche il raggiungimento del riciclo delle acque per il settore produttivo cartario. L'importanza di questi concetti viene ampiamente messa in evidenza nel capitolo 1 dello studio concentrando l'attenzione su tutte le azioni che, nello specifico, un'industria cartaria può mettere in pratica per avvicinarsi al concetto di sostenibilità ambientale.

A seguire, nel capitolo 2 è stato necessario chiarire quali sono gli aspetti critici degli inquinanti presenti in un refluo proveniente da un'industria

produttrice di carta. Inoltre, vengono sommariamente descritte le unità di trattamento presenti nell'impianto di depurazione oggetto di studio, mettendo in evidenza come la necessità di sostituire l'unità di trattamento terziario presente non riguarda solo la crescente sensibilizzazione nei confronti dell'impatto ambientale, ma è anche un tentativo di ottimizzare i costi operativi ed energetici dell'impianto.

Nel capitolo 3 vengono approfonditi i concetti riguardo i trattamenti di affinamento riportando anche documentazioni e casi studio presenti in letteratura, inerenti l'applicazione di tali trattamenti di finissaggio per la depurazione finale di acque reflue dell'industria cartaria.

La prima parte dello studio risulta necessaria per chiarire gli aspetti teorici legati ai trattamenti terziari applicati su reflui di cartiera. Con il termine 'caratterizzazione' delle acque reflue si intende determinare una serie di parametri fisici, chimici e biologici attraverso l'applicazione di criteri tecnico-metodologici omogenei in modo da valutare correttamente quale trattamento depurativo debba essere applicato, con la finalità di rispettare i limiti imposti da legge con riferimento all'Allegato 5, Parte terza del Decreto legislativo del 3 aprile 2006, n. 152, inerente i limiti di emissione degli scarichi idrici.

Sulla base delle considerazioni fatte, la seconda parte del lavoro svolto prevede applicazioni sperimentali sull'acqua reflua e sui trattamenti di depurazione proposti per l'impianto consortile di Tolmezzo oggetto di studio. Poiché lo scopo di questa sperimentazione è quello di valutare l'efficacia di varie unità di trattamento poste in coda all'impianto di depurazione, nel capitolo 4 sono riportate analisi e considerazioni eseguite per la caratterizzazione delle acque reflue in uscita dalla sezione biologica, mettendo in evidenza come i parametri indice di inquinamento su cui l'unità terziaria deve intervenire sono la concentrazione di solidi sospesi (*Total Suspended Solids*, TSS) e la domanda chimica di ossigeno (*Chemical Oxygen Demand*, COD).

Il trattamento testato a scala pilota è un'unità di filtrazione a tela. Il capitolo 5 raccoglie tutte le informazioni inerenti alla sperimentazione eseguita con questo impianto filtrante. La simulazione di un trattamento di adsorbimento come unità di finissaggio si è limitata a prove in scala di laboratorio, i cui risultati sono riportati al capitolo 6, fornendo importanti basi per uno sviluppo di prove a scala pilota per studi futuri.

1. ACQUA NEL SETTORE INDUSTRIALE

1.1. La risorsa idrica e la 'chiusura' del ciclo

Da recenti rapporti redatti dalla Commissione Europea, è emersa la necessità di adottare adeguate misure con la finalità di rendere maggiormente agevole il passaggio da un modello di economia lineare ad un modello di economia circolare (Beccari, 2021).

Negli ultimi anni, il problema di scarsità d'acqua costituisce un grave problema per alcuni Stati dell'Unione Europea; è stato documentato che almeno l'11% della popolazione europea e il 17% del suo territorio hanno affrontato situazioni di insufficienza idrica.

La risorsa idrica è destinata ad essere fortemente influenzata a causa dello sfruttamento messo in opera dall'uomo nei vari settori in cui esso opera (Sharma et al., 2021), oltre a ciò, secondo dati diffusi dal Gruppo Intergovernativo degli Esperti sul Cambiamento Climatico (GIEC), tra gli effetti dei cambiamenti climatici riveste un ruolo determinante la riduzione della disponibilità dell'acqua (Beccari, 2021).

Considerando, inoltre, le attività che prevedono un ingente consumo idrico, tra le più rilevanti si ricorda il settore agricolo e quello industriale, lo scenario futuro relativo alla scarsità della risorsa idrica si presenta allarmante.

Per quanto concerne il settore industriale, per esempio, è stato registrato un consumo annuo mondiale che ammonta a 34 miliardi di m³ di acqua e previsioni future, eseguite sotto questo aspetto, anticipano che questo consumo idrico è destinato a triplicarsi al raggiungimento del 2050. I settori industriali che vengono classificati come maggiori consumatori di acqua sono le industrie produttrici della carta, le industrie tessili, le industrie del cibo oltre ad una qualsiasi branca produttiva che si dedica allo sviluppo di prodotti chimici (Mauchauffee et al., 2012).

Risulta necessario operare un adeguamento infrastrutturale per migliorare gli aspetti legati alla sostenibilità ambientale sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo, in modo tale da avvicinarsi maggiormente al

concetto di ‘chiusura dei cicli’ (Petta et al., 2019). Con tale terminologia si intende sostenere un approccio che favorisca il riutilizzo della stessa acqua, opportunamente trattata, all’interno di un ciclo produttivo, se si fa riferimento a risorse idriche utilizzate nei settori industriali, o la reimmissione dell’acqua depurata in natura senza che le caratteristiche qualitative e quantitative alterino l’equilibrio ambientale nei corpi idrici naturali (Clauser, 2009). La gestione delle acque reflue in ottica di economia circolare è descrivibile come il riutilizzo dell’acqua depurata, senza raggiungere standard qualitativi tali da rendere l’acqua potabile per la fruizione dell’uomo, ma almeno ottenendo dei parametri tali da soddisfare i requisiti richiesti per le irrigazioni in agricoltura oppure per il riutilizzo nei processi industriali cartari, tessili e chimici.

Per quanto concerne il riutilizzo delle acque industriali all’interno del processo produttivo, ancora non sono stati presi provvedimenti mirati tali da promuovere il riutilizzo delle acque reflue, opportunamente depurate, fino al raggiungimento di caratteristiche tali da mantenere inalterata la qualità di produzione di un certo prodotto.

Il focus di questo lavoro è il trattamento depurativo applicato ad acque reflue di cartiera, perciò nei paragrafi a seguire si focalizzerà l’attenzione sulle acque di scarto industriali provenienti da stabilimenti produttori di carta e suoi derivati.

1.2. Sostenibilità nell’industria cartaria

Le industrie produttrici di carta appartengono a un settore industriale che consuma ingenti quantità di acqua, captandola direttamente da corpi idrici superficiali oppure da serbatoi naturali sotterranei (Barjoveanu et al., 2006).

Nell’ultimo decennio, l’industria della carta sta cercando di adottare sempre di più delle tecnologie innovative di trattamento depurativo con l’obiettivo di avvicinarsi maggiormente al concetto di *zero liquid discharge* che consiste nel ridurre l’utilizzo dell’acqua considerata come risorsa in modo da avvicinarsi ai regolamenti ambientali, i quali implicano la chiusura dei cicli (Hermosilla et al., 2015).

Come già affermato in precedenza, l’utilizzo sostenibile dell’acqua è oggi una preoccupazione rilevante e vari tentativi sono messi in pratica per minimizzare il consumo idrico, come anche ridurre l’impatto ambientale dell’effluente finale.

Nonostante questi notevoli sviluppi, avvenuti negli anni, sulla riduzione della quantità di acqua consumata per la produzione di carta, solitamente le sole tecnologie di trattamento di acqua reflua, presenti all'interno delle industrie cartarie, non sono in grado di rimuovere i contaminanti recalcitranti che permangono nell'effluente. Di conseguenza trattamenti più mirati devono essere applicati dagli impianti di depurazione delle acque reflue, i quali, dopo il passaggio nella filiera di trattamento primario, secondario e terziario, possono considerare di convogliare l'acqua trattata agli impianti di produzione cartari per un successivo ciclo di lavorazione (Hermosilla et al., 2015). Il refluo di cartiera solitamente contiene componenti organici che implicano ad alte concentrazioni di COD (*Chemical Oxygen Demand*) e SS (*Suspended Solids*) e, anche dopo un trattamento in una filiera convenzionale di depurazione, possono non essere soddisfatti gli standard qualitativi non solo per il riutilizzo ma soprattutto per lo scarico in natura nel corpo idrico ricettore. Questo fatto è essenzialmente dovuto alla quota di COD recalcitrante che non può essere rimossa attraverso una sezione biologica.

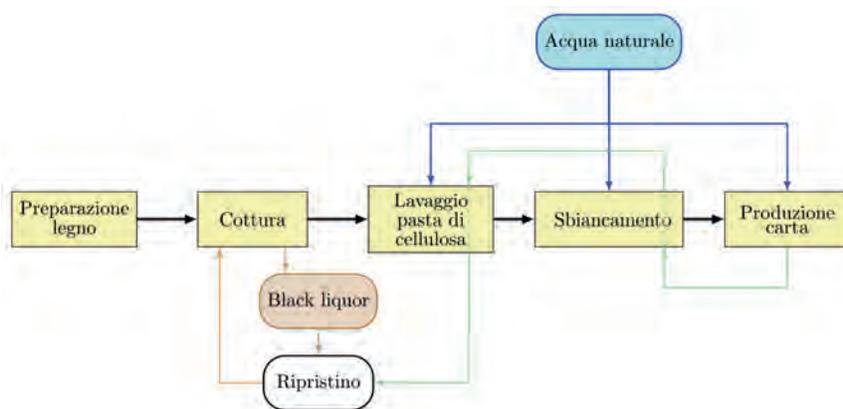
1.2.1. Acqua utilizzata nel processo produttivo. Per il processo produttivo della carta ci sono vari step, ognuno dei quali è caratterizzato dalla necessità di un utilizzo di grandi quantità di acqua, che è fondamentale imposta dalla tecnologia di produzione. L'acqua è principalmente utilizzata come mezzo di trasporto e diluizione per le materie prime e per la pasta di fibre di cellulosa. Si fa menzione dei principali step produttivi (Barjoveanu et al., 2006): preparazione del materiale naturale: scortecciamento del legno e produzione del cippato; *pulping*: preparazione della pasta di cellulosa; *bleaching*: sbiancamento della pasta di cellulosa; produzione della carta.

A seconda del tipo di processo, si generano differenti quantità e tipologie di effluenti, ovviamente la qualità di tale refluo dipende anche dalle caratteristiche del legno utilizzato come materia prima (Thompson et al., 2001).

La gestione della risorsa acqua in ogni cartiera deve concentrarsi anche sul limitare la quantità di acqua da immettere nel sistema produttivo. È evidente come i costi di investimento per operare la depurazione, siano direttamente proporzionali ai volumi da trattare; con l'aumento anche dei costi di esercizio e quelli relativi al consumo di energia. Un tempo, per ogni processo era utilizzata l'acqua captata da un corpo idrico superficia-

le o sotterraneo presente in natura, mentre negli ultimi anni è stata rivolta una particolare attenzione alla razionalizzazione dei consumi d'acqua con un notevole sviluppo nel riciclo delle acque di processo. Infatti, in alcuni step produttivi viene impiegata come l'alimentazione acqua che ha subito un degrado di qualità in fasi di lavorazione precedenti. Ovviamente queste acque 'usate' vengono impiegate in quei processi che non necessitano di standard di qualità elevati (Pandolfo et al., 2005). In Figura 1.1 viene mostrata una tra le tante soluzioni per il riutilizzo dell'acqua all'interno del ciclo di produzione della carta. Risulta, inoltre, evidente come una struttura che si dedica alla produzione della carta, ed eventuali sottoprodotti, a meno che non adotti tecnologie mirate al trattamento delle acque in uscita, sarà soggetta ad un progressivo accumulo di inquinanti nell'acqua che deve essere rimosso prima del riutilizzo o lo scarico nel corpo idrico ricettore (Barjoveanu et al., 2006). La quantità di inquinanti presenti nello scarico in uscita dipende principalmente dalle procedure adottate nella fase di *pulping* e *bleaching*. In particolare, per quanto riguarda la fase di imbiancamento della pasta di cellulosa è importante soffermarsi sull'adozione quasi totalitaria da parte delle cartiere di ossidanti privi di cloro, rafforzando il concetto di produzione di paste *Elementar Chlorine Free* o *Total Chlorine Free*. Il motivo di questa è dettato dalla comparsa di sostanze tossiche come diossine, furani e composti organoalogenati (AOX), in particolare sostanze organo-clorurate.

Fig. 1.1. *Processo produttivo della carta.*



1.2.2. Standard qualitativi per la 'chiusura' del ciclo. L'emissione in ambiente di acqua reflua, proveniente da cartiera o a seguito di un processo di depurazione standard, che presenta alte concentrazioni dei parametri di COD e di SS, potrebbe causare nel corpo idrico spiacevoli conseguenze, quali: crescita di melma; formazione di schiume; impatti termici; problemi di colore; perdita di proprietà estetiche ed eutrofizzazione (Houa et al., 2020).

Affinché venga rispettato il concetto di chiusura del ciclo idrico integrato, l'effluente di cartiera deve essere opportunamente trattato in impianti di depurazione. L'effluente finale, che deve essere immesso in natura, deve rispettare i requisiti necessari tali da non creare alterazioni qualitative nel corpo idrico ricettore e compromettere i sensibili equilibri della biosfera (Goi, 2021). In Italia, i limiti di accettabilità per lo scarico in natura sono imposti dal D.lgs 152/2006, entrato in vigore il 29 aprile di quell'anno.

Di nostro interesse per il tema acque, è la Parte terza, Allegato 5 del D.lgs. 152/2006, dove vengono indicati limiti di emissione degli scarichi all'interno di tabelle. Inoltre, viene fatta la distinzione tra parametri e valori di parametro per effluenti che scaricano in fognatura e quelli che si immettono direttamente nei corpi idrici ricettori. La tabella 3 dell'Allegato 5 della Parte terza del Decreto legislativo raccoglie i limiti imposti da legge per la restituzione, direttamente in ambiente, degli effluenti trattati in relazione ai limiti per lo scarico in fognatura.

1.3. L'importanza dei trattamenti terziari per il riutilizzo

È sovente, soprattutto per impianti industriali di piccole dimensioni, convogliare le acque reflue, utilizzate nel processo produttivo, in impianti di depurazione esterni. Per i singoli stabilimenti manifatturieri, questo aspetto risulta conveniente dal punto di vista economico e soprattutto di gestione; lo stesso non è possibile affermare per gli impianti di depurazione che devono trattare acque dalle composizioni variabili in base alla loro origine, ossia a seconda del settore industriale di provenienza. Di conseguenza, la filiera di trattamento è solitamente progettata in modo da rendere ottimale la depurazione degli scarichi industriali che presentano caratteristiche molto diverse rispetto le acque reflue urbane.

Per quanto concerne gli effluenti provenienti da processi di produzione della carta, si sono monitorate notevoli quantità di composti organici

complessi, oltre ad una serie di sostanze ad elevato peso molecolare; i tradizionali sistemi biologici, che si ricordano essere sistemi di trattamento secondario che si dedicano alla rimozione della sostanza organica, azotata e fosforata, non sono sufficienti ad abbattere in maniera adeguata la porzione organica recalcitrante difficilmente biodegradabile (Bijan et al., 2005). Infatti, solitamente per reflui industriali con un carico inquinante più elevato come il caso delle cartiere, si pone l'esigenza di più spinti livelli depurativi. Queste fasi di trattamento aggiuntive, a valle della sezione secondaria della filiera d'impianto, prendono il nome di trattamenti terziari, o più raramente di affinamento.

In molti casi, un incremento apprezzabile di qualità dei reflui si registra a seguito della semplice rimozione dei solidi sospesi sfuggiti alla decantazione secondaria, attuabile mediante trattamenti fisici di filtrazione, talvolta potenziata con l'uso di reagenti chimici per favorire l'aggregazione di fiocchi (Bonomo, 2008).

Le cartiere rappresentano uno dei più importanti candidati per l'implementazione di tecnologie avanzate di trattamento dell'acqua reflua, in modo da poter chiudere il ciclo dell'acqua e ridurre gli impatti ambientali negativi (Barjoveanu et al., 2006). I vari trattamenti terziari applicabili, in particolar modo, agli scarichi provenienti da industrie produttrici di carta, si riassumono brevemente nell'elenco sottostante, per ognuno di essi verrà eseguito un opportuno approfondimento nel capitolo 3:

- trattamento chimico-fisico;
- tecniche di ossidazione avanzata;
- filtrazione;
- adsorbimento.

Lo sviluppo di tecnologie che permettono un affinamento della depurazione rientra tra le azioni e attività condotte in chiave di ottimizzazione dei cicli produttivi, in modo da favorire il riutilizzo dell'acqua e spingersi verso un'ottica di gestione sostenibile delle acque reflue.

2. REFLUI DI CARTIERA: GENERALITÀ E CASO STUDIO

Valutati, quindi, gli aspetti inerenti all'importanza della chiusura del ciclo attraverso il trattamento delle acque reflue industriali, in questo capitolo si intende descrivere le caratteristiche qualitative del refluo proveniente da un processo di produzione cartario, in modo tale da capire quali trattamenti devono essere utilizzati in una filiera di depurazione di acque reflue. Inoltre, verrà descritto l'impianto consortile oggetto di studio, ponendo particolare attenzione al trattamento di affinamento ad oggi in uso nell'impianto di depurazione di Tolmezzo.

2.1. Inquinanti nel refluo

L'acqua effluente da un'industria cartaria presenta un alto carico inquinante organico a causa della presenza di sostanze ausiliare del processo di produzione (Clauser, 2009). Le acque reflue rilasciate sono spesso altamente concentrate e uno dei maggiori problemi degli scarichi di cartiera è l'elevata concentrazione di COD. Tale parametro qualitativo è esprimibile in milligrammi di ossigeno per litro e rappresenta la quantità di ossigeno necessaria per la completa ossidazione dei composti organici e inorganici presenti nell'acqua (Goi, 2021). Le acque di cartiera sono caratterizzate da un ampio range di COD, con valori tra $0,5 \div 115$ gO₂/L. Come affermato in precedenza, queste caratteristiche dipendono fortemente dal processo di produzione e dal substrato impiegato. Solitamente gli effluenti di cartiera contengono il 40÷50% di materiali vergini quali fibrille e fibre sfuggite ai vari sistemi di recupero, includendo anche cellule della lignina, tannini, acidi grassi, fenoli e tante altre particelle che, alla fine del processo di depurazione, andranno a costituire i cosiddetti fanghi (Clauser, 2009; Hermosilla et al., 2015).

Il refluo che proviene dallo scarico del processo di *pulping*, ossia il *black liquor* o liscivio, presenta un'alta concentrazione di lignina e suoi derivati, ciò è dovuto al fatto che tale procedura ha lo scopo di dividere la pasta di cellulosa dalla lignina (Barjoveanu et al., 2006). Questi sono componenti organici refrattari che permangono nel refluo anche dopo il passaggio ai trattamenti primari e secondari tipici di un impianto di depurazione. Ciò comporta la presenza di un refluo in uscita dal trattamento, tipicamente, biologico con dei valori di COD molto alti e quindi non idoneo allo scarico in ambiente o al riciclo per il processo produttivo (Houa et al., 2020). Si ricorda, inoltre, che la lignina presente nel refluo anche dopo il trattamento secondario fa assumere all'acqua una colorazione giallastra. Tra i tanti parametri qualitativi, nell'ambito dell'industria cartaria, quando l'obiettivo è il riciclo dell'acqua nei processi, il colore assume particolare rilevanza.

Un'importante caratterizzazione deve essere fatta sui solidi sospesi presenti, che comprendono non solo le particelle che sedimenterebbero ma anche particelle di dimensioni inferiori, come i colloidali, che per il loro stato fisico non sedimentano e rimangono in sospensione. La presenza di solidi influisce notevolmente sul parametro di COD che può essere misurato. La suddivisione del COD totale può essere eseguita attraverso un approccio basato sulle caratteristiche fisico-chimiche oppure su caratteristiche biologiche. Per quanto riguarda il frazionamento fisico-chimico particolare rilevanza viene acquisita dalla presenza di solidi e ovviamente dalle loro caratteristiche. Il COD totale si può scomporre in: frazione sedimentabile; frazione colloidale; frazione solubile (Goi, 2021).

Tab. 2.1. *Frazionamento COD in funzione delle dimensioni delle particelle.*

Frazione del COD	Dimensione particelle [μm]
COD Totale	0.001 ÷ 100
COD Solubile	< 0.1
COD Colloidale	0.01 ÷ 50
COD Sedimentabile	> 50

I solidi colloidali e sedimentabili permettono la definizione del COD particolato, che si differenzia dal COD solubile proprio per la dimensione delle particelle presenti nel refluo, infatti la frazione solubile è costituita da composti organici disciolti. Tale caratterizzazione fisica sul COD può permettere una classificazione dimensionale delle particelle: valori indicativi su dimensioni e frazioni di COD sono riportati in Tabella 2.1.

Si tratta di dimensioni orientative, in modo da comprendere l'ordine di grandezza a cui si può fare riferimento, ovviamente non è possibile attribuire un valore soglia esatto tra le varie frazioni.

Il COD solubile viene a rigore descritto considerando la presenza di particelle con dimensione inferiore ai $0.1 \mu\text{m}$, tuttavia nella pratica comune questo valore soglia viene approssimato a $0.45 \mu\text{m}$, in quanto i filtri di laboratorio usati convenzionalmente presentano una maglia porosa approssimata a tale valore. Risulta evidente come il valore del COD dipenda strettamente dai solidi presenti nel refluo, perciò è necessaria una caratterizzazione preliminare dell'acqua da trattare in modo tale da capire la percentuale di solidi presenti e, a seguito di una classificazione, definire se essi siano rimovibili attraverso trattamenti fisici o chimico-fisici (Goi, 2021). Un altro frazionamento consiste in una classificazione biochimica del COD, infatti è possibile suddividere il COD totale considerando la biodegradabilità o meno dei composti che lo costituiscono. In questo caso si considerano le seguenti frazioni:

- frazione rapidamente biodegradabile (*Readily Biodegradable* COD, RBCOD);
- frazione lentamente biodegradabile (*Slowly Biodegradable* COD, SBCOD);
- biomassa batterica;
- frazione non biodegradabile.

Le classificazioni fisico-chimiche e biologiche sul frazionamento del COD non sono indipendenti tra loro. Il COD rapidamente biodegradabile ricade principalmente nel sottogruppo della frazione solubile, in riferimento alla suddivisione fisico-chimica, e in minima parte a quello colloidale. Per quanto concerne la frazione di COD lentamente biodegradabile la sua appartenenza è affiliata a COD particolato, ossia quello dipendente da solidi sedimentabili e colloidali. Generalmente, si assume in prima approssimazione che la frazione rapidamente biodegradabile appartenga completamente al COD solubile (indicato come S), mentre la frazione lentamente biodegradabile ricade nel COD particolato (indicato come X) (Goi, 2021).

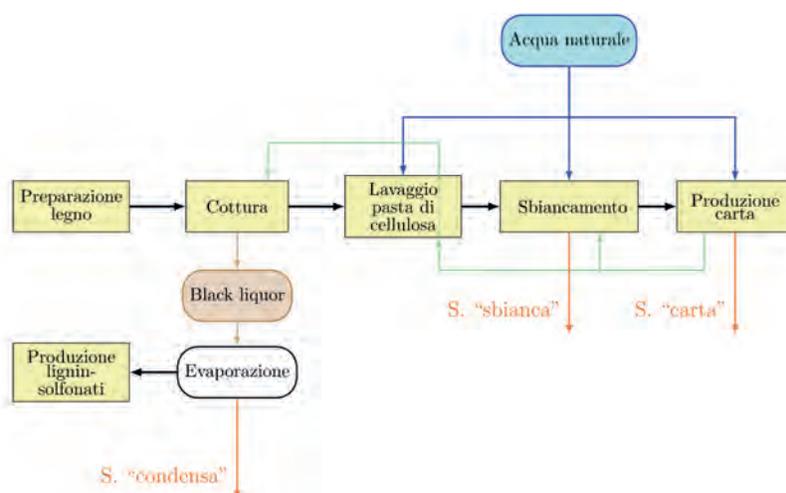
2.2. Impianto consortile di Tolmezzo

L'impianto di depurazione oggetto di studio è ubicato nella zona industriale di Tolmezzo, paese a nord della regione Friuli Venezia Giulia. Questo impianto tratta sia scarichi provenienti dalla fognatura urbana sia scarichi industriali, in particolare l'acqua reflua in uscita dalla cartiera Mosaico S.r.l. (ex Burgo S.p.a.). Le acque reflue urbane corrispondono solo al 5% dell'acqua in entrata all'impianto di depurazione. La portata prevalente proviene proprio dagli scarichi industriali della cartiera.

2.2.1. Scarichi. La cartiera di Tolmezzo, rispetto ad un generico impianto produttore di carta e pasta di cellulosa (mostrato in Figura 1.1), è dotato di un'ulteriore linea di lavorazione per la produzione e vendita di lignin-solfonati (Burgo Group, 2018) come schematizzato in Figura 2.1, dove è presentata l'intera linea di lavorazione che viene eseguita dalla cartiera insieme agli scarichi di acqua reflua che verranno spiegati nel seguito. I lignin-solfonati vengono ricavati a seguito di un trattamento di evaporazione del liscivio di cottura esausto, che si ricorda essere scarto del processo di *pulping* per la solubilizzazione della lignina in modo da ottenere la pasta di cellulosa.

In ingresso all'impianto di depurazione di Tolmezzo si contano tre scarichi industriali provenienti dalla cartiera limitrofa che differiscono tra loro

Fig. 2.1. Schema a blocchi del processo produttivo della cartiera di Tolmezzo.



Tab. 2.3. Caratteristiche degli scarichi in ingresso all'impianto di Tolmezzo.

Linee di ingresso	Portata [m ³ /h]	Portata (% sul totale)	COD [mg/L]	pH
Condensa	48	3.9	3 566	3.5
Sbianca	510	41.9	846	6.8
Carta	478	39.2	156	7.1
Urbano	182	15.0	214	7.9
Totale	1 218	100	588	6.9

sia per carico inquinante, sia per portata giornaliera. In seguito, è riportato un elenco descrittivo delle varie linee di ingresso industriale, ognuna delle quali è caratterizzata da una propria denominazione che evidenzia il processo di provenienza:

- *condensa*: questo scarico deriva dal reparto di concentrazione del liscivio esausto per la produzione dei ligninsolfonati. Presenta un'alta concentrazione di COD, un pH acido, un'abbondante quantità di sostanze organiche e vari composti a base di zolfo;
- *sbianca*: lo scarico che deriva dal processo di imbianchimento della cellulosa è quello che occupa il primo posto per carico inquinante. Questo refluo deriva dal trattamento e dal lavaggio della pasta di cellulosa a mezzo di una soluzione con acqua ossigenata e acido solforico. Tuttavia, all'utilizzo di perossido di idrogeno consegue un aumento del carico inquinante dal punto di vista del COD (Hermosilla et al., 2015);
- *carta*: si tratta dello scarico che deriva dalle ultime fasi della lavorazione della carta. Questo scarico presenta il maggior flusso idraulico, tuttavia è caratterizzato da un basso valore di COD rispetto agli scarichi precedentemente descritti.

In Tabella 2.3 sono riportate le caratteristiche delle linee di scarico provenienti dalla cartiera appena descritte.

2.2.2. Linea acque. La filiera di trattamento di acque reflue oggetto di studio, rispetto ad un generico impianto, è caratterizzata dalla mancanza delle unità di trattamento primario, come per esempio un sedimentatore primario, atte alla rimozione della parte solida presente nell'acqua reflua. Tuttavia, sono presenti unità di pre-trattamento dedicate alle diverse linee in entrata, quali acque industriali e acque urbane, seguite dai trattamenti secondari di tipo biologico, mentre le unità di affinamento sono di tipo chimico-fisico. È presente tra le prime unità di trattamento una sezione anaerobica, progettata e dimensionata nella relazione tecnica di progetto risalente all'anno 2005, ma rimasta in disuso fino al 2020. Questa filiera di trattamento consente di rispettare i valori limite per lo scarico in acque superficiali imposti dal D.lgs. 152/2006. Tuttavia, l'Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) per l'esercizio dell'attività svolta da CAFC S.p.a. presso l'installazione sita nel Comune di Tolmezzo impone dei limiti più stringenti per alcuni parametri. In particolare, viene imposto che lo scarico idrico deve rispettare i limiti stabiliti nelle colonne '>10 000' e 'Concentrazione' della tabella 1 dell'Allegato 5 della Parte terza del D.lgs. 152/2006, prevedendo un campionamento medio ponderato nell'arco delle 24 ore. Questa tabella impone dei limiti più stringenti rispetto alla tabella 3 dello stesso Allegato ed è tipicamente riferita a impianti di acque reflue urbane.

2.2.2.1. Unità di pre-trattamento. Nell'impianto consortile di Tolmezzo sono state progettate e dimensionate diverse unità di pre-trattamento, le quali differiscono a seconda delle linee acqua in ingresso. Le linee di acqua industriale e quella urbana presentano caratteristiche qualitative molto differenti tra loro, di conseguenza sono sottoposte a pre-trattamenti specifici in base alla provenienza. A seguito dei pre-trattamenti dedicati, tutte le linee acque vengono convogliate in una vasca di omogenizzazione.

Dall'industria cartaria limitrofa all'impianto vengono convogliate le tre linee di scarico, le quali giungono in testa alla filiera di trattamento di acque reflue attraverso condotte separate e presentano diverse caratteristiche tra loro a seconda della fase di lavorazione. In particolare, lo scarico denominato condensa è quello che presenta una maggior concentrazione di COD (Buttazzoni, 2019). La portata di tale scarico viene parzializzata e circa il 20% dell'acqua reflua viene convogliata ad un'unità anaerobica. Infatti, dal 2020 è in funzione una sezione anaerobica dedicata al pretrat-

tamento delle acque di condensa. Si tratta di un reattore UASB, acronimo di *Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*, ed è una tecnologia indicata al trattamento di reflui con alta concentrazione di COD. Tale reattore presenta un duplice vantaggio: oltre a favorire un notevole abbattimento del carico inquinante in termini di COD (si stima una resa di abbattimento del 78÷80%); permette la quasi completa trasformazione dei fanghi di scarto in biogas (Mainardis e Goi, 2019).

Il restante 80% della portata che interessa lo scarico di condensa viene miscelato alle altre linee in uscita dalla cartiera, ossia sbianca e carta, al refluo urbano in uscita dalle unità di pre-trattamento. L'unione di tutte le linee di scarico avviene in un bacino di pre-areazione dal volume di 500 m³ e che garantisce un tempo di permanenza di 20 minuti. In questa fase si uniscono i reflui con caratteristiche molto diverse tra loro e lo scopo del suddetto bacino è quello di operare una miscelazione tale da aumentare lo stato di omogenizzazione e areazione di tutte le linee in ingresso all'impianto (Buttazzoni, 2019).

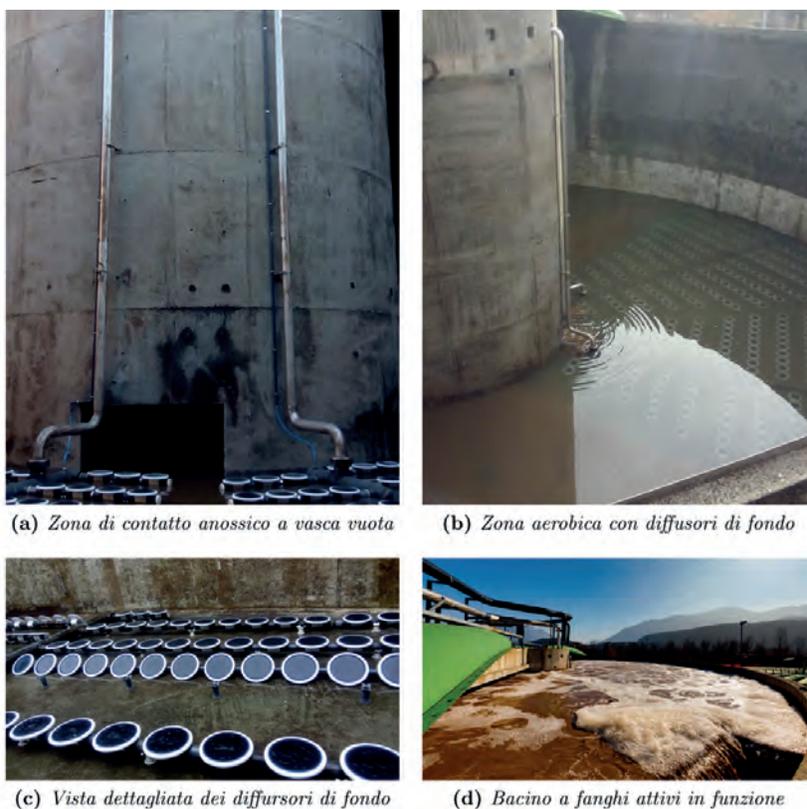
I reflui provenienti dalla rete fognaria mista, prevedono delle fasi di pre-trattamento differenti prima dell'unione di tutte le linee nella vasca di miscelazione. I pre-trattamenti dedicati a questa linea di reflui sono una grigliatura e una dissabbiatura-disoleatura. Quest'ultimo permette la rimozione delle sabbie, ossia quelle particelle di modesta grandezza che presentano delle caratteristiche dimensionali dal diametro di 0.2÷0.5 mm e una densità di 2.5÷2.7 kg/L (Goi, 2021).

Convogliate tutte le acque nel bacino di raccolta, due pompe con potenzialità di 1000 m³/h, consentono un flusso costante di acqua da trattare all'unità di trattamento secondario.

2.2.2.2. Unità di trattamento secondario. L'unità di trattamento secondario principale è rappresentata da due bacini a fanghi attivi dove avviene la rimozione della sostanza organica. Si tratta di un sistema aerobico a biomassa sospesa (Goi, 2021). La sezione biologica è caratterizzata da due vasche circolari, tali bacini presentano una zona di contatto anossico fra il refluo da trattare e il fango di ricircolo nella parte centrale, riportata in Figura 2.2a. Il tempo di permanenza in questa zona anossica risulta limitato, circa mezz'ora, in cui vengono degradate le sostanze organiche facilmente biodegradabili. Successivamente il refluo fluisce nella zona aerobica limitrofa (Fig. 2.2b), il tempo di permanenza in questa zona è notevolmente maggiore ed è circa di 9 ore, ciò è dovuto all'ampio spazio

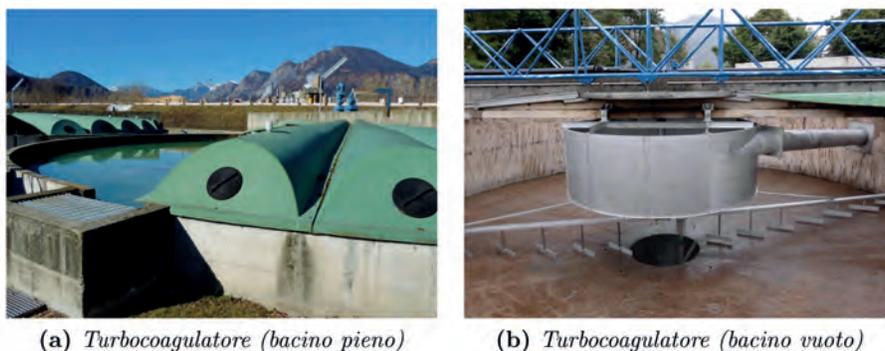
dedicato a queste vasche (diametro di 32.2 m). Sul fondo di tali vasche sono presenti dei diffusori di fondo di ossigeno a bolle fini, riportati in Figura 2.2c, che permettono l'aerazione della miscela di biomassa e refluo in modo da favorire l'abbattimento della sostanza organica. In Figura 2.2d si può apprezzare l'effetto dell'aerazione sul refluo, inoltre dei mixer sommersi garantiscono un'adeguata miscelazione all'interno delle vasche. Dal reattore biologico, trascorso il tempo necessario alla biomassa per agire attraverso la degradazione del substrato, il refluo dopo una fase di degasaggio, viene trasferito in quattro decantatori secondari, che hanno il compito di separare la biomassa dal refluo depurato. Il refluo depurato sfiora dalle vasche di decantazione e convogliato al sistema di trattamento terziario.

Fig. 2.2. Foto relative all'unità di trattamento secondario di Tolmezzo.



Nel caso in esame, il trattamento di affinamento risulta necessario: si monitorano infatti concentrazioni di COD all'ingresso della sezione biologica con valori medi intorno ai 600 mg/L, mentre il refluo in uscita dai trattamenti secondari, dedicati proprio alla rimozione della sostanza organica, presenta dei valori di concentrazione di COD che si aggirano intorno ai 180÷200 mg/L. L'abbattimento ad opera della sezione biologica risulta soddisfacente, tuttavia non può essere ritenuto idoneo né per lo scarico in ambiente, dove sono consentiti valori di COD nettamente inferiori intorno all'ordine di 100 mg/L, né per il riutilizzo delle acque per la produzione industriale.

2.2.2.3. *Unità di trattamento terziario.* Le unità di affinamento, presenti nell'impianto consortile oggetto di studio, si basano su un principio chimico-fisico. In particolare, viene favorita una coagulazione attraverso l'aggiunta di additivi chimici, successivamente il processo chimico permette la formazione di fiocchi soggetti ad una precipitazione fisica. Tali trattamenti terziari permettono di ottenere un abbattimento ottimale dei parametri indicatori della concentrazione di COD, ma riducono notevolmente anche la concentrazione di solidi sospesi che non sono sedimentati nella precedente sezione di decantazione. Vengono addizionati tre diversi reagenti chimici, che in seguito verranno richiamati come *chemicals*, e corrispondono a: calce idrata; derivato polimerico ammidico in soluzione acquosa e polielettrolita cationico. I *chemicals* vengono aggiunti al refluo proveniente dal decantatore secondario in tre vasche di miscelazione differenti, ognuna delle quali fa confluire l'acqua all'interno di tre bacini che prendono il nome di turbocoagulatori, in Figura 2.3a è possibile apprezzare uno dei tre sedimentatori chimici. All'interno di questi ultimi avviene il processo chimico di coagulazione e flocculazione, per il quale i solidi sospesi presenti, generalmente colloidali, vengono destabilizzati a causa della presenza del coagulante e successivamente grazie all'azione del flocculante viene favorita l'agglomerazione dei fiocchi che sono destinati a sedimentare (Goi, 2021). La progressiva sedimentazione avviene nella zona centrale, apprezzabile in Figura 2.3b, i fanghi chimici depositati sul fondo vengono condotti nello scarico centrale grazie ad un raschiatore di fondo. Il refluo depurato sfiora in superficie di ogni turbocoagulatore, le tre linee presenti vengono quindi unificate e, dopo aver attraversato il pozzetto di controllo, localizzato in prossimità del confine orientale dell'insediamento, vengono immesse nella Roggia di Tolmezzo e da qui scaricate nel corpo idrico ricettore del Tagliamento.

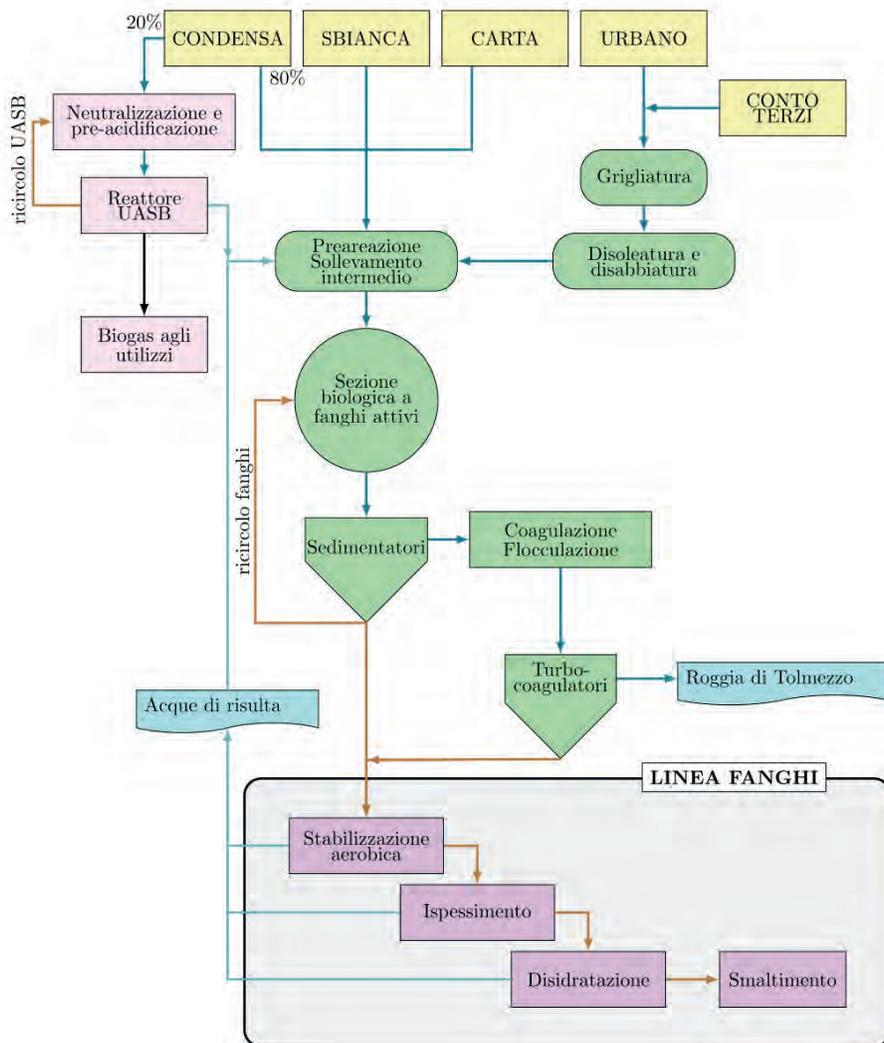
Fig. 2.3. *Turbocoagulatore dell'impianto di Tolmezzo.*

Il trattamento di terziario applicato permette di ottenere uno scarico in uscita con caratteristiche qualitative ottimali della concentrazione di COD e solidi sospesi, in rispetto dei limiti imposti dal D.lgs. 152/2006. In Tabella 2.4 sono riportati i valori di parametro medi mensili di COD e solidi sospesi monitorati per l'anno 2019 e 2020 a valle del trattamento terziario. Si apprezza un notevole abbattimento del carico inquinante di COD e solidi sospesi, tanto da poter prendere in considerazione il riciclo dell'acqua depurata per il processo produttivo della cartiera. In Figura 2.4 viene schematizzata la filiera di depurazione dell'impianto di Tolmezzo.

Tab. 2.4. *Valori COD e TSS in uscita dai turbocoagulatori.*

	2019		2020	
	COD [mg/L]	TSS [mg/L]	COD [mg/L]	TSS [mg/L]
Gennaio	13	< 10	51	< 5
Febbraio	60	< 10	53	< 5
Marzo	34	< 10	45	< 5
Aprile	37	< 10	47	5
Maggio	37	< 10	40	< 5
Giugno	27	10	70	< 5
Luglio	36	< 10	44	6
Agosto	25	< 10	47	< 5
Settembre	36	< 10	38	10
Ottobre	52	< 10	20	< 5
Novembre	53	< 10	58	30
Dicembre	50	< 5	53	< 5

Fig. 2.4. Schema dell'impianto di depurazione di Tolmezzo.



2.2.3. Problemi nell'utilizzo di *chemicals*. Nonostante il soddisfacimento dei requisiti imposti per lo scarico in natura, la società CAFC S.p.a. si sta adoperando negli ultimi anni alla ricerca di un trattamento terziario tale da poter sostituire l'attuale unità presente, o quanto meno associare a tale tecnologia un'ulteriore tecnica di affinamento acque, in modo tale da ridurre il più possibile il consumo di *chemicals*, che risulta essere poco sostenibile rispetto altre tecniche innovative per i trattamenti terziari, che puntano a ridurre il loro utilizzo per diminuire l'impatto ambientale da un lato relativo alla produzione degli stessi, dall'altro dello scarico degli effluenti trattati.

In quest'ottica, nel 2019 è stata condotta una sperimentazione, a cura del dottor Marco Buttazzoni, atta a testare l'efficacia di un trattamento ad ozono sui reflui della cartiera di Tolmezzo. Le acque in uscita dal decantatore secondario sono state trattate con ozono attraverso l'ausilio di un impianto pilota. I risultati si sono mostrati soddisfacenti dal punto di vista dell'abbattimento del carico inquinante. Tuttavia, a causa dei costi elevati per l'impiego di tale tecnologia, la società CAFC S.p.a. non ha ritenuto vantaggioso l'investimento in un'unità di trattamento ad ozono.

Negli ultimi mesi del 2021, l'ente Gestore si è predisposto nell'investire risorse per la ricerca di un trattamento alternativo, quale oggetto di questa sperimentazione: un impianto pilota atto alla rimozione fisica degli inquinanti mediante dei filtri a tela. Come verrà illustrato ampiamente al capitolo 5, sono state testate due tipologie di tele filtranti e sono stati valutati scenari alternativi sull'acqua da trattare con il filtro a tela non escludendo completamente l'utilizzo di *chemicals*, ma riducendone il dosaggio.

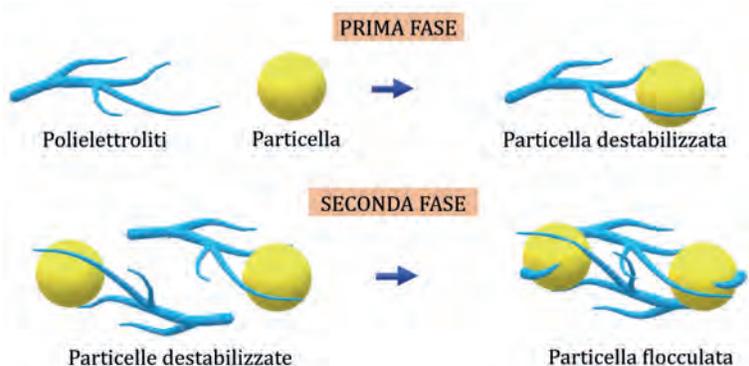
3. TRATTAMENTI TERZIARI SU REFLUI DI CARTIERE

In questo capitolo verranno descritti i principali trattamenti finalizzati al completamento del processo depurativo, ossia a valle del comparto biologico. Processi di finissaggio sono ritenuti indispensabili qualora le caratteristiche qualitative del refluo in uscita dalla filiera di trattamento non risultassero idonee. I trattamenti terziari che verranno descritti in seguito prevedono: unità di trattamento chimico-fisico di coagulazione e sedimentazione; ossidazione chimica ad opera di ozono; filtrazione e adsorbimento. I primi due processi citati sono già stati testati a valle dei trattamenti secondari nell'impianto consortile di Tolmezzo. Le tecniche di filtrazione ed adsorbimento sono state prese in considerazione attraverso la loro applicazione sperimentale in questo studio.

3.1. Sedimentazione flocculata

Il processo di coagulazione e flocculazione, mirato a perseguire la sedimentazione dei solidi sospesi presenti nel refluo, è largamente utilizzato come trattamento terziario grazie alla sua semplicità operativa e all'alta efficienza di rimozione (Wang, 2018). Si tratta di un processo sia chimico che fisico in quanto la formazione di particelle sedimentabili avviene a mezzo di additivi chimici e successivamente gli aggregati di particelle più pesanti sono destinati a depositarsi sul fondo. L'azione di questo trattamento interessa i solidi sospesi, ossia il materiale organico o inorganico particolato con dimensioni tra $0.01 \div 10 \mu\text{m}$. Queste sostanze rimangono in sospensione per tempi lunghissimi a causa della loro bassa velocità di sedimentazione. Le particelle colloidali che si trovano nell'acqua reflua hanno tipicamente una carica superficiale negativa. La dimensione dei colloidali è tale che le forze di attrazione tra le particelle sono considerate minori delle forze repulsive relative alle cariche elettriche. Sotto queste condizioni stabili, le particelle permangono in uno stato in sospensione.

Fig. 3.1. Processo chimico di coagulazione e flocculazione.



Il processo di sedimentazione flocculata ha come obiettivo l'annullamento della carica dello strato di interfaccia solido-liquido delle particelle in modo tale che sia favorita l'aggregazione tra le particelle che non presentano più forze di repulsione (Bonomo, 2008). L'utilizzo di opportune sostanze chimiche addittivanti all'acqua reflua, permettono di mettere in atto il processo di coagulazione e flocculazione. È importante fare una distinzione tra i due processi (Goi, 2021):

- *coagulazione*: processo che porta alla destabilizzazione delle sospensioni colloidali, ossia la neutralizzazione della carica superficiale, realizzata tramite l'aggiunta di un addittivante chimico chiamato coagulante;
- *flocculazione*: processo che favorisce l'agglomerazione delle particelle di piccole dimensioni in particelle più grandi, a mezzo dell'introduzione nella soluzione di sostanze polimeriche che si combinano con le particelle colloidali destabilizzate. Ciò comporta di ottenere delle particelle 'filamentose' che più facilmente si aggregano tra loro formando il fiocco che, grazie al suo peso, andrà a sedimentare.

Uno schema semplificato che illustra la fase di processo chimico si può apprezzare in Figura 3.1.

A valle di questo processo chimico che comprende prima la coagulazione e successivamente un'aggregazione di particelle, la rimozione di quest'ultime citate avviene a mezzo di un processo fisico che nella maggior parte dei casi si traduce in una sedimentazione all'interno di un ba-

cino opportunamente dimensionato, mentre più raramente la rimozione avviene con l'ausilio di mezzi filtranti (Tchobanoglous et al., 2003).

3.1.1. Applicazione della sedimentazione flocculata per refluo di cartiera.

L'impianto oggetto di studio è testimonianza diretta di un'applicazione della procedura di sedimentazione flocculata come trattamento terziario in una filiera dedicata alla depurazione di acque reflue. Come già descritto nel paragrafo 2.2.2.3, le unità di affinamento presenti nell'impianto consortile di Tolmezzo si basano su un principio chimico-fisico con il principale obiettivo di ridurre non solo la concentrazione di solidi sospesi, ma anche la componente di COD disciolto e il colore. Infatti, l'azione del derivato polimerico ammidico, banalmente denominato anche come decolorante, agisce su parte dei solidi disciolti conducendo ad un abbattimento del parametro di COD maggiore del 50%. L'acqua che sfiora dalle vasche dei turbocoagulatori, inoltre, risulta priva del colore giallo dovuto alle componenti disciolte dei derivati della lignina, che vengono rimosse dal processo chimico-fisico.

3.2. Ozonizzazione

Ozonizzare un'acqua reflua significa operare un'ossidazione chimica a mezzo di ozono e radicali attivi che si formano nella fase di ozonolisi (Goi, 2021). Tale tecnologia di abbattimento rientra nei trattamenti di ossidazione avanzata (AOPs) che vengono impiegati per ossidare i costituenti organici complessi che si trovano nell'acqua reflua e che sono difficilmente degradabili biologicamente attraverso i tipici trattamenti finali solitamente impiegati.

I processi di ossidazione avanzata, tipicamente, comportano la generazione e l'utilizzo di radicali attivi ossidrilici ($\text{OH}\bullet$) come reagenti ossidanti per distruggere i composti difficilmente biodegradabili (Goi, 2021). Per quanto concerne l'utilizzo dell'ozono, questo si produce per ionizzazione dell'ossigeno sottoposto ad un'elevata differenza di potenziale (Buttazzoni, 2019). In soluzione acquosa, l'ozono (O_3) aggredisce i composti sia attraverso un'azione diretta sia indirettamente, poiché si decompone formando diversi radicali attivi, tra cui il radicale ossidrilico. L'ozono è considerato l'agente disinfettante più efficace disponibile in commercio (Buttazzoni, 2019), considerando il suo impiego sia in una filiera di potabilizzazione che in una filiera di trattamento di acque reflue, tuttavia, è

caratterizzato da un'elevata instabilità (Bonomo, 2008; Goi, 2021). Tale caratteristica dipende da vari fattori, quali: il pH, la temperatura, concentrazione di sostanze organiche e l'efficienza di trasferimento del gas nella massa liquida (Hermosilla et al., 2015).

Per quanto concerne il trasferimento dell'ozono nella massa liquida, questo gas risulta difficilmente solubile in acqua e per il raggiungimento di un'efficacia di trattamento ottimale l'iniezione del gas nella fase liquida deve avvenire attraverso opportuni strumenti in grado di formare bolle di gas molto piccole in modo da favorire il trasferimento (come diffusori porosi a bolle fini in materiale ceramico resistente all'azione ossidante dell'ozono (Bonomo, 2008), oppure aumentando la portata di gas (Buttazzoni, 2019). In particolare, è sovente l'applicazione tecnica di ossidazione chimica con il gas citato per acque reflue con una bassa concentrazione di COD. A causa dell'elevato costo di produzione dell'ozono che riguarda non solo l'acquisto di ossigeno, ma anche un consumo energetico rilevante, non risulta conveniente questo trattamento per acque molto inquinate (Hermosilla et al., 2015; Tchobanoglous et al., 2003).

3.2.1. Applicazione dell'ozonizzazione per refluo di cartiera. Per quanto concerne il trattamento che prevede la tecnica di ossidazione chimica attraverso l'ausilio delle peculiarità ossidative dell'ozono su un refluo proveniente dall'industria cartaria, sono stati effettuati numerosi studi e applicazioni posizionando questa unità di trattamento in diverse fasi nella filiera di depurazione. Come affermato in precedenza, è già stata eseguita una sperimentazione con l'ozono nel trattamento delle acque reflue dell'impianto consortile oggetto di studio. Un riepilogo sui risultati ottenuti sarà necessario al fine di operare un confronto sull'efficacia del trattamento con la tecnica di finissaggio in uso nell'impianto di Tolmezzo e con le unità di trattamento terziario sperimentate.

Come già ampiamente descritto al capitolo 2, la criticità alla base della gestione e del trattamento dei reflui di cartiera consiste nella complessità delle sostanze presenti nelle acque: ricerche sperimentali hanno condotto ad affermare che la lignina e i suoi derivati presenti nelle acque di scarico dei vari processi di produzione della carta, presentano una bassa velocità di degradazione per processi di trattamento tradizionali.

Tutte le sperimentazioni eseguite con l'ozono hanno dimostrato che questa tecnica risulta molto efficiente, anche adottata singolarmente, nella rimozione del colore anche con dosaggi di ozono relativamente bassi. Per

quanto riguarda la rimozione della concentrazione di COD e carbonio organico totale (*Total Organic Carbon*, TOC), non si ottengono risultati ottimali di riduzione come per il parametro che monitora la colorazione: utilizzando solamente la tecnica di ozonizzazione su un refluo proveniente da cartiera, i dosaggi da utilizzare per ottenere un abbattimento significativo sarebbero così alti da rendere l'intero processo economicamente non sostenibile. Ragion per cui l'ausilio di unità di processo ossidativo risulta più performante ed economicamente vantaggiosa in combinazione con ulteriori trattamenti, che essi siano biologici o di ulteriore affinamento.

Nel seguito si focalizzerà l'attenzione su applicazioni di trattamenti ad ozono, posti a valle di generici sistemi biologici. Merayo et al. hanno condotto uno studio in modo da valutare gli effetti di due tipi processi di ossidazione avanzata, in combinazione con un trattamento biologico, applicato proprio ad un refluo proveniente da cartiera. I valori relativi al COD del refluo si aggiravano tra i 1500÷2500 mg/L e sono stati valutati gli abbattimenti percentuali. L'ozono utilizzato come pre-trattamento ad una sezione biologica non ha dato risultati significativi, mentre la sua applicazione come post trattamento ha permesso di ottenere ottimi risultati nella rimozione non solo della concentrazione di COD ma anche del colore, documentando, rispettivamente un abbattimento del 90% e 95%, in aggiunta ad un incremento della biodegradabilità dell'effluente. Tali risultati sono stati ottenuti dosando un quantitativo di ozono pari a 1 g/L, l'applicazione in solitaria del processo di ozonizzazione sull'effluente industriale (Hermosilla et al., 2015) (Merayo et al., 2013).

Per quanto riguarda la sperimentazione messa a punto da Buttazzoni et al. nel 2019, la tecnologia ad ozono è stata testata su varie miscele prelevate in diversi punti della filiera di trattamento di acque reflue ubicata nella zona industriale di Tolmezzo. Di nostro interesse, tuttavia, risultano solo i risultati ottenuti a seguito dell'ozonizzazione della miscela in uscita dai decantatori secondari.

È stato monitorato un abbattimento di COD superiore al 50% dopo un trattamento di soli 40 minuti prevedendo un dosaggio di 80 gO₃/h. Prolungando i tempi di trattamento a 3 ore, prevedendo il medesimo dosaggio, è stato possibile raggiungere un abbattimento di COD pari al 90% rispetto al valore registrato in uscita dai decantatori. Per lo stesso tempo di contatto di 360 minuti si ottengono risultati ottimali anche con un dosaggio di ozono dimezzato, raggiungendo una percentuale di abbattimento dell'80% (Buttazzoni, 2019).

3.3. Filtrazione

In linea generale, un trattamento di filtrazione agisce sulla rimozione di particelle colloidali inorganiche o organiche, come anche solidi sospesi (Tchobanoglous et al., 2003).

In particolare, all'interno di una filiera di trattamento, la filtrazione può costituire un trattamento di affinamento autonomo, oppure può essere utilizzata come trattamento preliminare a protezione di stadi successivi, dove la presenza di solidi sospesi potrebbe comprometterne il corretto funzionamento (Bonomo, 2008).

I miglioramenti qualitativi sono rilevanti, nel caso di filtrazione fisica, principalmente in termini di solidi sospesi e dei parametri ad essi riconducibili, come per esempio la frazione di COD relativa al particolato.

Esistono quindi tre classificazioni generali di cui due hanno caratteristiche molto simili tra loro:

- filtrazione di volume o di profondità per la quale la rimozione del materiale sospeso presente nell'acqua reflua avviene prevalentemente all'interno e sulla superficie di un letto di materiale granulare filtrante, tipicamente in sabbia. I meccanismi di rimozione avvengono per effetto di intercettazione, impatto, adesione tra il mezzo filtrante e le particelle di SS;
- filtrazione di superficie o a membrana dove la rimozione delle particelle colloidali avviene per l'effetto setacciante esercitato da una superficie in tessuto, nel caso di filtri a tela, da un setto metallico o da una sottile membrana attraverso le quali viene fatto fluire il refluo da trattare. La rimozione è dipendente, perciò, dalla dimensione relativa dei solidi presenti e dalla dimensione dei pori sulla superficie filtrante (Bonomo, 2008; Cheryan, 1998).

In uno studio condotto da Haecker et al. sono state paragonate le prestazioni di un filtro a sabbia e di un filtro a superficie con dischi a tela. Da queste valutazioni è emerso come per un trattamento terziario l'impiego di un filtro a tela sia più vantaggioso considerando la gestione e manutenzione oltre all'area occupata dai due macchinari. Il tutto si traduce in un maggior vantaggio economico nell'utilizzo di un filtro a superficie (Haecker et al., 2006). Alla luce di ciò, nel seguito si dedicherà l'attenzione alle sole tecnologie che operano con filtrazione superficiale ossia tele di diverso intreccio, setacci metallici e membrane composte da una varietà di materiali sintetici.

La differenza sostanziale tra i filtri a superficie e la sottocategoria che comprende le tecnologie a membrana corrisponde al meccanismo utilizzato per consentire il deflusso dell'acqua reflua attraverso il mezzo filtrante: per gravità o per differenza di pressione.

Per quanto concerne i filtri a tela (*Cloth Media Filter*, CMF) il deflusso avviene per gravità dall'esterno verso l'interno di dischi o tamburi filtranti, mostrati in Figura 3.2, che risultano completamente immersi in un opportuno bacino contenente il refluo.

Diverso approccio è messo in pratica per consentire il passaggio dell'acqua attraverso una membrana, la cui configurazione adottata principalmente è in moduli cilindrici che inducono alle migliori performance idrodinamiche (Barjoveanu et al., 2006).

Per garantire il deflusso attraverso un filtro a membrana, risulta necessaria l'applicazione di una pressione idraulica e, a causa della resistenza della membrana, si viene a creare una differenza di pressione tra i due lati della stessa. Questo gradiente di pressione esercitato sulla membrana prende il nome di pressione trans-membrana (TMP) e rappresenta la forza motrice per la permeazione. Le tecnologie per la filtrazione a membrana comprendono: Microfiltrazione (MF); Ultrafiltrazione (UF); Nanofiltrazione (NF); Osmosi inversa (RO).

Da Figura 3.3, seguendo l'ordine dell'elenco citato, risulta necessaria l'applicazione di pressioni sempre più alte. Tale fatto si verifica in quanto la resistenza al deflusso esercitata dalla membrana aumenta al diminuire del diametro dei pori della stessa, lasciando defluire l'acqua e le sole particelle di dimensione inferiore a quella dei passaggi (Cheryan, 1998).

Fig. 3.2. Tipologie di filtri a tela (MITA Biorulli S.r.l., 2022).

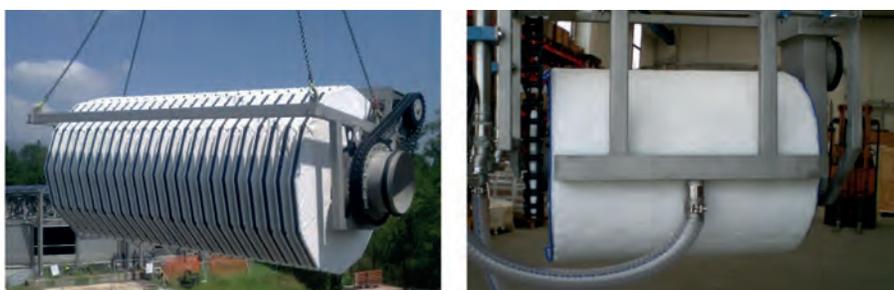
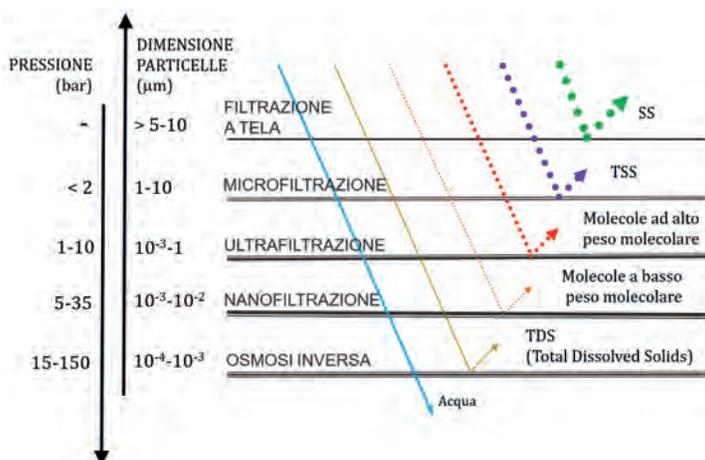


Fig. 3.3. *Caratteristiche di separazione per vari processi di filtrazione.*



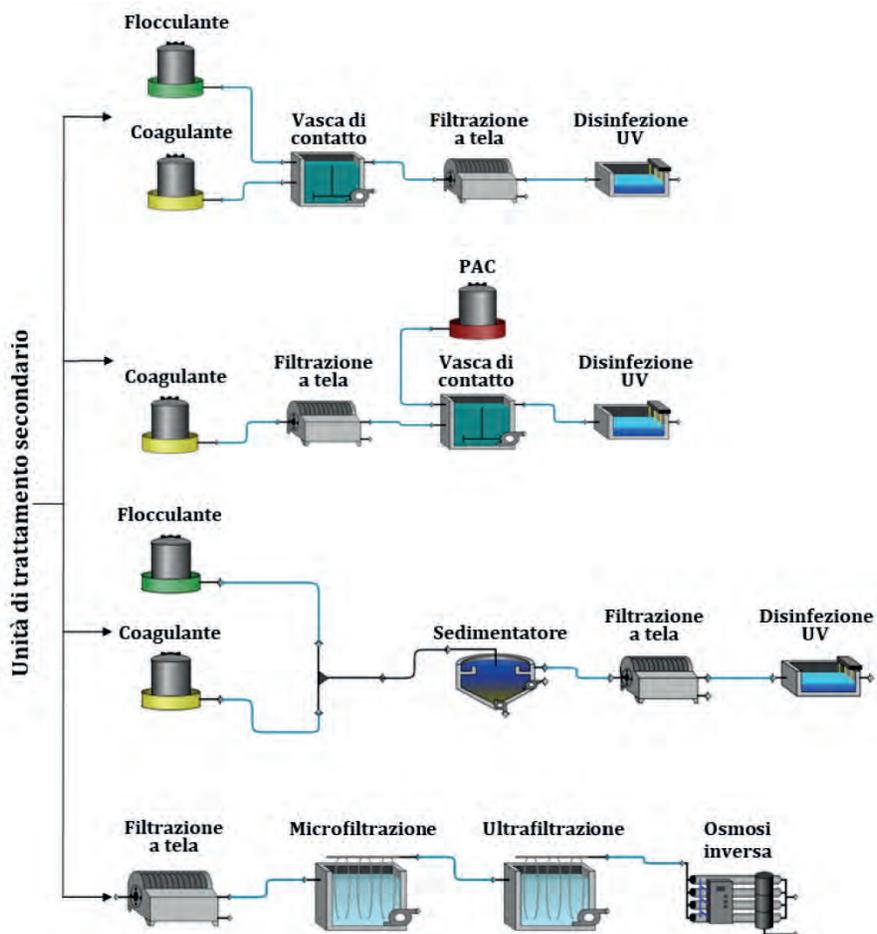
Diversa trattazione deve essere fatta per i filtri a tela, i quali permettono il deflusso senza l'applicazione di un gradiente di pressione tra i due lati del mezzo filtrante. I filtri a tela, inoltre presentano ulteriore particolarità: alcuni materiali filtranti possono essere molto sottili (50÷100 μm), caso dei filtri micro-screen, i quali la rimozione delle particelle è favorita esclusivamente grazie al trattenimento superficiale; mentre filtri tessuti-tessuti o tessuti-non tessuti, che hanno spessore di 3÷8 mm, offrono anche una filtrazione di profondità grazie al loro spessore (Bourgeois et al., 2003). In Tabella 3.1 vengono riportate le caratteristiche principali di tutte le tecniche di filtrazione superficiale menzionate considerando la diversa tipologia di forza motrice di deflusso e la dimensione dei composti trattenibili.

Tab. 3.1. *Caratteristiche processi di filtrazione.*

Processo di filtrazione	Forza motrice del flusso	Dimensione particelle trattenute	Composti trattenuti
Filtrazione a tela	Gravità	> 5 μm	Parte di SS
Microfiltrazione	Pressione	10 ⁻¹ ÷ 10 μm	SS
Ultrafiltrazione	Pressione	10 ⁻³ ÷ 1 μm	Molecole HMW Molecole LMW,
Nanofiltrazione	Pressione	10 ⁻³ ÷ 10 ⁻² μm	sali divalenti, acidi dissociati
Osmosi inversa	Pressione	10 ⁻⁴ ÷ 10 ⁻³ μm	TDS

Un altro aspetto peculiare inerente al processo di rimozione per filtrazione consiste in un aumento della resistenza del mezzo filtrante grazie al fenomeno di colmataggio. Questo fenomeno permette di aggiungere alla resistenza di filtrazione un supporto supplementare dato dalle particelle che, nel corso del processo di filtrazione, si accumulano sulla superficie della tela o della membrana formando un deposito che prende il nome di *cake*. Proprio a causa della formazione di tale 'barriera', che da un lato permette di ottenere una miglior filtrazione, ma superato un certo limite di solidi trattenuti comporta un arresto nell'interno processo di trattamento. A tal riguardo, le tecnologie a filtro di superficie sono dotate di un sistema di controlavaggio costituito da elementi aspiranti o getti d'acqua ad alta pressione (Bonomo, 2008). L'attivazione del controlavaggio delle tele o membrane risulta automatizzato e dipendente da un intervallo temporale imposto preventivamente. Tuttavia, la formazione dello strato *cake* sulle tele dipende dalla concentrazione di solidi sospesi nel flusso di acqua reflua in alimentazione, di conseguenza è sempre previsto un sistema di sensori per l'attivazione del controlavaggio che sfrutta il monitoraggio della pressione o delle perdite di carico. Un fenomeno non reversibile attraverso l'azione di un lavaggio in controcorrente è l'incrostamento dei pori interni al mezzo filtrante, che prende il nome di *internal fouling*. Particelle di dimensioni inferiori della struttura porosa del filtro possono aderire internamente al mezzo a causa di interazioni chimiche e con il procedere del trattamento si verifica l'otturazione progressiva dei pori interni (Obotey Ezugbe et al., 2020). Questo incrostamento si verifica dopo un periodo di funzionamento abbastanza lungo, il che richiede un lavaggio in una soluzione con acido citrico, in genere a cadenza mensile per le membrane e annuale per i CMF (Barjoveanu et al., 2006). Interventi di manutenzione straordinaria necessari prima del tempo, possono essere dovuti all'utilizzo di agenti chimici, per processi di coagulazione e flocculazione, che risultano incompatibili con il materiale della tela filtrante (Evans et al., 2006). È sovente, infatti, l'utilizzo dei trattamenti di filtrazione in combinazione ad altri processi terziari. In Figura 3.4 sono riportati esempi, tipicamente in uso, di filiere di trattamento a valle della sezione biologica. È stato documentato che il 50% degli impianti che adottano una tecnologia di filtri a tela sono preceduti da un reattore batch per il dosaggio di *chemicals*, mentre il restante 50% precede ai filtri a tela una struttura di sezione biologica a fanghi attivi e un sedimentatore secondario (Furuya et al., 2005).

Fig. 3.4. *Tipiche combinazioni di trattamenti di affinamento con filtrazione.*



Uno studio eseguito a Manteca (California, USA) da Furuya et al. aveva come scopo di valutare le prestazioni dei filtri a tela applicati ad un effluente proveniente dai trattamenti secondari, in modo da valutare se il refluo in uscita potesse soddisfare i criteri di riutilizzo in termini di concentrazione di solidi sospesi, torbidità e trasmittanza. I filtri a tela utilizzati presentavano una dimensione dei pori di $10\ \mu\text{m}$, inoltre la valutazione sull'efficienza di rimozione è stata imposta per due scenari: dosaggio

di *chemicals* prima della filtrazione (coagulanti e flocculanti) e filtrazione diretta dell'effluente proveniente dalla sezione biologica.

L'aggiunta di coagulanti e flocculanti per la formazione di fiocchi ha permesso di ottenere un miglioramento considerevole nella rimozione dei solidi solo per il range di particelle la cui dimensione è compresa tra 2 μm e 5 μm , per le quali la percentuale di abbattimento è passata da un valore inferiore al 10% fino a raggiungere una rimozione di quasi il 40% dopo aver additivato il refluo con gli agenti chimici. Mentre l'efficienza di rimozione per particelle di dimensione maggiore non ha subito un sostanziale cambiamento tra i due scenari di prova, portando alla conclusione che il filtro a tela utilizzato singolarmente sia sufficiente per la rimozione di particelle di dimensione maggiore di 5 μm (Furuya et al., 2005).

Anche Ljunggren et al., nel testare le capacità di rimozione di una tela microscreen come trattamento terziario, hanno applicato al refluo da filtrare un pre-trattamento chimico. Sono state provate varie combinazioni di dosaggi, tra coagulante e flocculante, che hanno permesso di evidenziare come la sola aggiunta del coagulante all'effluente dal trattamento secondario abbia favorito la formazione di micro-fiocchi privi della resistenza necessaria per un passaggio su una tela filtrante. Infatti, il fiocco formatasi risultava debole e veniva 'distrutto' dalla forza idraulica agente sul setaccio, a tal riguardo è stata necessaria l'aggiunta del polielettrolita per aumentare la resistenza dei fiocchi che venivano facilmente trattenuti dal setaccio (Ljunggren, 2006).

Prove con impianti pilota sono state eseguite per lo studio condotto da Evans et al. che aveva come obiettivo di ottenere un effluente con caratteristiche tali da rispettare i limiti imposti per l'immissione in un lago, impiegando una combinazione di tecnologie filtranti (CMF e MF) oltre l'aggiunta di *chemicals* all'acqua reflua da trattare con la finalità di far flocculare il fosforo che risulta principalmente disciolto. È stato provato che l'utilizzo dei filtri a tela a monte della tecnologia a membrana, atta ad operare una microfiltrazione, è servito come mezzo di protezione nei confronti dei moduli a membrana.

Analoghe conclusioni sono state raggiunte dalla sperimentazione condotta da Tooker et al., per la quale sono stati valutati gli effetti combinati dei CMF con la microfiltrazione a membrana. Come per l'altro studio, è stato messo in evidenza il vantaggio operativo, di gestione ed economico

nel sottoporre l'acqua reflua ad un pre-trattamento con tele filtranti prima dell'intervento delle membrane (Tooker, 2007).

3.3.1. Applicazione della filtrazione per refluo di cartiera. Per quanto concerne l'applicazione delle tecniche di filtrazione ad un refluo industriale proveniente da cartiere o impianti produttori di pasta di cellulosa, si evidenzia come il progressivo affinamento della tecnica filtrante adottata permetta di agire non solo sulla rimozione della concentrazione di solidi sospesi, ma anche sulla rimozione delle sostanze disciolte. Applicando quindi in successione le varie tecnologie filtranti (CMF-MF-UF-NF-RO) è possibile agire anche su parametri significativi, quali COD e colore, che nella maggior parte dei casi sono il problema principale per il quale non è consentito lo scarico diretto dopo un trattamento secondario, considerando sempre reflui provenienti da cartiere.

Uno studio condotto da Barjoveanu et al., ipotizza teoricamente che una tecnica di ultrafiltrazione può essere usata come processo all'interno dell'impianto di produzione carta, riciclando l'acqua, oppure in impianto di depurazione per il riciclo dell'effluente secondario o come trattamento terziario prima dello scarico nel corpo idrico ricettore.

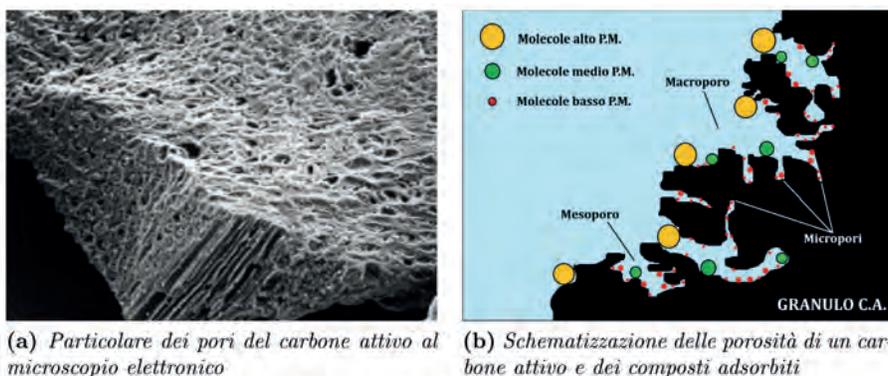
Per la scelta della membrana si deve considerare un'ottimizzazione tra massimizzare la produttività della membrana e minimizzare le dimensioni dell'impianto, il consumo di energia e le procedure di gestione. La più grande sfida è quella di mantenere la portata di permeato alta a dispetto del *fouling* e di trovare una condizione ottimale per il consumo d'acqua della pulizia della membrana. Si evidenzia come un'importante caratterizzazione che deve essere fatta riguarda i SS, in quanto le proprietà dimensionali dei solidi sospesi o disciolti sono di importanza cruciale per l'applicazione UF (Barjoveanu et al., 2006).

Una sperimentazione su refluo proveniente da una cartiera in Italia ha previsto l'utilizzo in successione di varie tecnologie filtranti. A causa dell'alto valore di COD, prima dello scarico in natura nel corpo idrico ricettore, è stato adottato come trattamento di affinamento la tecnologia filtrante: sono state messe in successione strumentazioni per applicare una micro-filtrazione, ultra-filtrazione e in coda della filiera il processo di osmosi inversa. La prima tecnologia ha permesso una riduzione del COD particolato, mentre le filtrazioni successive hanno permesso di agire anche sulla componente disciolta del COD (Pizzichini et al., 2005).

3.4. Adsorbimento

L'adsorbimento è un processo chimico-fisico (Bonomo, 2008) che permette l'accumulo delle sostanze inquinanti che sono presenti nella soluzione di acqua reflua su un'interfaccia di separazione (Tchobanoglous et al., 2003). In particolare, tale fenomeno è governato da un fenomeno di trasporto di massa, che prevede il trasferimento di uno o più componenti, comprese molecole e atomi, presenti in una fase fluida, che sia essa liquida o gassosa, verso la superficie porosa del materiale adsorbente. La concentrazione delle sostanze avviene sull'interfaccia di separazione tra l'adsorbato e il solido adsorbente per effetto di legami di natura sia fisica che chimica che seguono le leggi generali dei fenomeni di diffusione (Bonomo, 2008; Goi, 2021; Raboni et al., 2015). Nell'applicazione di tale unità negli impianti di depurazione di acque reflue, il fenomeno di trasferimento che prevale è di tipo fisico e generalmente reversibile, ciò significa che il mezzo adsorbente può essere rigenerato quando ha esaurito le sue capacità (Bonomo, 2008). Negli impianti di depurazione, tale processo è utilizzato come unità di affinamento atta alla rimozione degli inquinanti disciolti, sia organici che inorganici, che non sono stati rimossi in maniera efficace dalle precedenti fasi biologiche. Il processo di adsorbimento risulta efficace per diverse sostanze, quali (Bonomo, 2008): coloranti; tensioattivi; fenoli; composti clorurati aromatici e non; idrocarburi ad alto peso molecolare; metalli. Il carbone attivo presenta una struttura porosa all'interno della massa solida di carbone, apprezzabile in Figura 3.5, grazie a canalicoli che presentano dimensioni dei pori variabili, da valori minori di 20 Å per i micropori a valori maggiori di 500 Å per i macropori. Il carbone attivato presenta una notevolmente l'area superficiale interna per unità di massa ($700 \div 1800 \text{ m}^2/\text{g}$ per circa $400 \div 740 \text{ kg}/\text{m}^3$) sulla quale si concretizza il fenomeno di rimozione di inquinanti per adsorbimento. Per i trattamenti tradizionali in un impianto di depurazione di acque reflue l'applicazione del carbone attivo può essere messa in pratica sia mediante l'ausilio di polvere (*Powdered Activated Carbon*, PAC) ma anche di granuli (*Granular Activated Carbon*, GAC), per i quali valori indicativi sui loro parametri sono riportati in Tabella 3.2.

La capacità di adsorbimento si riferisce alla massa inquinante rimovibile per unità di massa della sostanza adsorbente. La massa inquinante che viene rimossa dalla soluzione può essere espressa attraverso i parametri globali per la quantificazione dell'inquinamento, quali BOD, COD oppure il colore (Bonomo, 2008).

Fig. 3.5. *Dettagli sul carbone attivo e la sua capacità di adsorbimento.*

La capacità di adsorbimento non dipende solamente dal materiale adsorbente utilizzato, per il quale ne esistono in commercio diverse tipologie con diversa superficie specifica ma anche per diversa interazione chimica con la soluzione. Infatti, la rimozione degli inquinanti è strettamente correlata anche alle caratteristiche della soluzione. Ci sono molti parametri da prendere in considerazione per ottenere un'efficienza di rimozione ottimale, quali: pH; temperatura; concentrazione del soluto; interazione dell'adsorbente con altre sostanze presenti; dosaggio di materiale adsorbente. La valutazione della capacità di adsorbimento deve essere condotta per via sperimentale per ogni caso specifico di studio e analisi attraverso specifiche prove di laboratorio per la determinazione delle isoterme di adsorbimento. Queste funzioni permettono la quantificazione della capacità di adsorbimento di un adsorbente in riferimento ad una specifica soluzione da sottoporre a trattamento (Bonomo, 2008; Goi, 2021; Houa et al., 2020).

Tab. 3.2. *Valori indicativi dei principali parametri del carbone attivo.*

Parametro	u.m.	Carbone in granuli (GAC)	Carbone in polvere (PAC)
Dimensione granulometrica	mm	0.8 ÷ 1.05	0.005 ÷ 0.050
Densità apparente	g/L		350 ÷ 550
Superficie specifica	m ² /g		500 ÷ 1500

La temperatura e il pH della soluzione devono preventivamente essere fissate in quanto la variazione di questi due parametri comporta un'alterazione nella quantità di adsorbato che può essere trasferita sulla superficie del materiale adsorbente. Sperimentalmente deve essere definita la massa di inquinante rimossa per massa unitaria di adsorbente utilizzato in condizioni di equilibrio, esprimibile con la seguente relazione:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

dove:

C_0 è la concentrazione iniziale del soluto adsorbato (parametro relativo all'inquinamento);

C_e è la concentrazione finale dell'adsorbato dopo che il trattamento di adsorbimento ha raggiunto l'equilibrio;

V è il volume del liquido da trattare;

m è la massa di adsorbente dosata;

x corrisponde, quindi, alla massa di soluto adsorbito all'equilibrio.

La formulazione matematica più utilizzata per l'interpretazione dei dati ricavati a seguito delle prove sperimentali è l'isoterma di Freundlich. Si tratta di un modello di derivazione empirica in grado di descrivere le caratteristiche di adsorbimento del carbone attivo utilizzato per il trattamento di acque reflue. La funzione è definita come:

$$\frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

dove K_f e $1/n$ sono due parametri che mettono in relazione le caratteristiche del materiale adsorbente con i composti adsorbiti peculiari di ogni acqua reflua da trattare. Le costanti relative all'isoterma di Freundlich possono essere determinate attraverso la linearizzazione della 3.2:

$$\log \left(\frac{x}{m} \right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.3)$$

Riportando i dati sperimentali in un piano bi-logaritmico sono facilmente determinabili come intercetta e coefficiente angolare della retta di interpolazione. In generale, valori del coefficiente di adsorbimento di Freundlich K_f elevati indicano buone capacità adsorbenti, mentre valori elevati del coefficiente empirico n vogliono indicare che la capacità di adsorbimento risulta poco influenzata dalla concentrazione di adsor-

bente. La maggior parte dei composti organici presenta valori di 1/n inferiori all'unità (Bonomo, 2008).

3.4.1. Applicazione dell'adsorbimento per refluo di cartiera. Focalizzando l'attenzione sulla componente di COD dovuta alle sostanze disciolte e al parametro del colore, un loro abbattimento può essere messo a punto sfruttando un'unità di trattamento terziario di adsorbimento. L'adsorbimento può essere messo in pratica mediante l'ausilio del più prestante tra i materiali adsorbenti, ossia il carbone attivo, come eseguito dalla sperimentazione condotta da Houa et al. nel 2020 per il trattamento di un refluo di un'industria produttrice di carta e pasta di cellulosa, ubicata in Cina. Diverso materiale adsorbente è stato utilizzato per il trattamento del refluo di cartiera sempre in Cina da una sperimentazione condotta da Duan et al. nel 2010, nella quale si è testata la capacità di adsorbimento attraverso l'utilizzo di una polvere di bentonite.

Per quanto concerne la sperimentazione più recente citata, sono state valutate più condizioni operative attraverso la variazione di pH, temperatura, tempo di contatto e dosaggio di carbone attivo, andando a valutare la sua capacità di abbattimento sul parametro di COD. In particolare, un refluo acido favorisce una percentuale di riduzione del COD prossima all'85% per ridursi gradualmente fino al 70% con un pH basico di 12, ciò ha portato alle conclusioni che l'efficienza di rimozione decresce all'aumentare del pH.

Il range di temperatura ottimale per ottenere le migliori prestazioni si aggira tra i 15÷20 °C, per cui bassi valori favoriscono il processo di adsorbimento, in particolare in questo range di temperatura l'efficienza di rimozione aumenta all'aumentare della temperatura, poi oltre i 20 °C l'abbattimento del COD diminuisce.

Per quanto concerne l'effetto del dosaggio del carbone attivo, il test messo in pratica ha previsto un aumento del dosaggio della polvere da 0.4 g/L a 1.8 g/L e il grado di adsorbimento è passato da un minimo di 61.03% ad un massimo di 75.05%.

4. CARATTERIZZAZIONE DELL'ACQUA IN USCITA DALLA SEZIONE BIOLOGICA

Preventivamente all'impiego di una qualsiasi tecnologia in una filiera di trattamento di acque reflue, è opportuno adoperarsi a mettere in pratica una caratterizzazione delle proprietà e qualità delle acque provenienti dalla cartiera di Tolmezzo. La caratterizzazione è strettamente legata ai processi di trattamento che devono essere eseguiti. Diversamente dalla caratterizzazione delle acque potabili non c'è una legge a cui fare riferimento per la caratterizzazione delle acque reflue, tuttavia, come è già stato largamente trattato nei capitoli introduttivi, ci sono dei parametri da rispettare per la reimmissione in natura delle acque con la finalità di chiudere il ciclo idrico integrato. Una caratterizzazione deve essere messa in atto considerando parametri con relativi valori e unità di misura, avendo ben chiari i processi di trattamento che devono essere implementati.

Alla luce di tali considerazioni, è doveroso eseguire una caratterizzazione delle acque in uscita dalla sezione biologica dell'impianto di Tolmezzo per cercare di capire quale sia la causa principale di un alto carico inquinante e applicare quindi il più opportuno trattamento di affinamento. In Tabella 4.1 sono riportati i valori dei parametri per eseguire una semplice caratterizzazione. In particolare, come già messo in evidenza nel capitolo 2, i valori relativi alla concentrazione di solidi sospesi e di COD eccedono rispetto ai valori limite di accettabilità allo scarico, ciò si può notare anche dai dati medi mensili monitorati per l'anno 2019 e 2020, riportati in Tabella 4.2. I bassi valori monitorati nel mese di agosto sono diretta causa dell'interruzione della produzione da parte della cartiera.

A tal riguardo è stata operata un'analisi approfondita per questi due indici di inquinamento, in modo tale da capire quale sia il trattamento più opportuno per ottenere un abbattimento ottimale.

In particolare, per la caratterizzazione relativa ai solidi sospesi che permangono nell'acqua reflua anche dopo le fasi di trattamento secondario è

Tab. 4.1. Parametri e valori degli indici di inquinamento delle acque in uscita dalle fasi di trattamento secondario di Tolmezzo.

Parametri	u.m.	Valori
TSS	mg/L	15 ÷ 150
COD	mgO ₂ /L	110 ÷ 250
BOD ₅	mgO ₂ /L	8 ÷ 13
Azoto	mgN/L	0.48 ÷ 0.6
Fosforo	mgP/L	0.22 ÷ 0.4

Tab. 4.2. Valori COD e TSS in uscita dai decantatori.

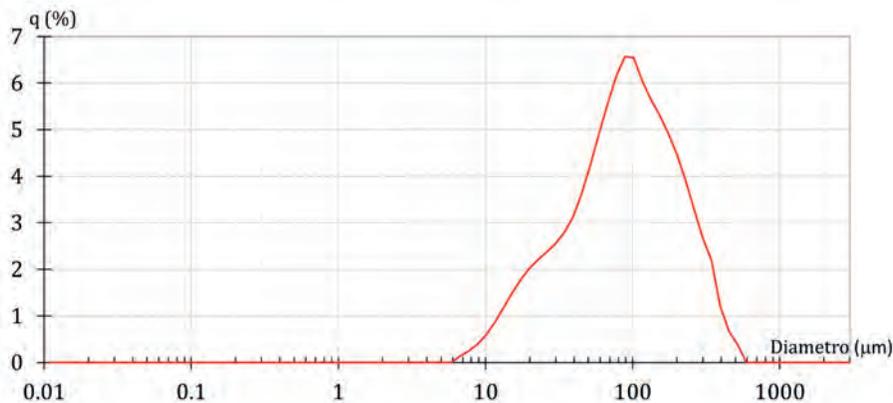
	2019		2020	
	COD [mgO ₂ /L]	TSS [mg/L]	COD [mgO ₂ /L]	TSS [mg/L]
Gennaio	213	99	127	22
Febbraio	327	139	162	28
Marzo	169	21	169	39
Aprile	148	20	162	28
Maggio	151	19	128	49
Giugno	174	28	191	31
Luglio	193	39	119	16
Agosto	78	10	80	18
Settembre	143	26	130	17
Ottobre	129	18	162	19
Novembre	144	25	105	15
Dicembre	116	27	192	27

stata eseguita un'analisi dimensionale delle particelle in sospensione, in modo tale da capire quale tecnologia filtrante potrebbe essere ideale al fine di ottenere dei valori in uscita idonei allo scarico. Per la componente di COD relativa a quelle sostanze recalcitranti alla degradazione biologica e che persistono in seguito ai comuni trattamenti adottati, è stata eseguita una semplice procedura di 'frazionamento' del COD per determinare le percentuali di COD_{solubile} e COD_{particolato}.

4.1. Analisi dimensionale delle particelle

Al fine di operare una caratterizzazione sui solidi presenti nell'acqua reflua, si è optato per eseguire un'analisi dimensionale delle particelle in sospensione per capire quale sia il trattamento da utilizzare per un loro abbattimento. L'analisi dimensionale è stata eseguita attraverso un apposito strumento che sfrutta la tecnica di diffrazione laser. Si tratta di una procedura largamente utilizzata per la misura della granulometria di vari materiali in un range dimensionale che va da decine di nanometri a diversi millimetri. È stato possibile ottenere la distribuzione granulometrica illustrata nel grafico in Figura 4.1, dove sull'asse delle ascisse sono riportati in scala logaritmica i valori del diametro delle particelle e sull'asse delle ordinate la loro percentuale sul totale.

Fig. 4.1. *Analisi dimensionale delle particelle presenti nell'acqua reflua in uscita dai decantatori.*



Non sono state individuate particelle di dimensioni inferiori ai 5 µm, monitorando quindi la prevalenza di particelle colloidali di grandi dimensioni. Facendo riferimento alla Figura 3.3 o alla Tabella 3.1, dove vengono messe a confronto le tecnologie filtranti in relazione alla dimensione delle particelle da esse trattenute, risulta chiaro come l'utilizzo di un filtro a tela dalla maglia porosa più fitta sia presumibilmente sufficiente per ottenere un abbattimento ottimale dei solidi presenti nell'acqua reflua di questo caso studio.

4.2. COD particolato e solubile

Come accennato nella parte introduttiva di questo capitolo, l'altro parametro a cui dedicare attenzione nella fase di caratterizzazione è la domanda chimica di ossigeno richiesta dalle sostanze per la loro ossidazione. L'obiettivo è quello di quantificare le percentuali di cui è composto il COD, in particolare: COD particolato X_{COD} e COD solubile S_{COD} .

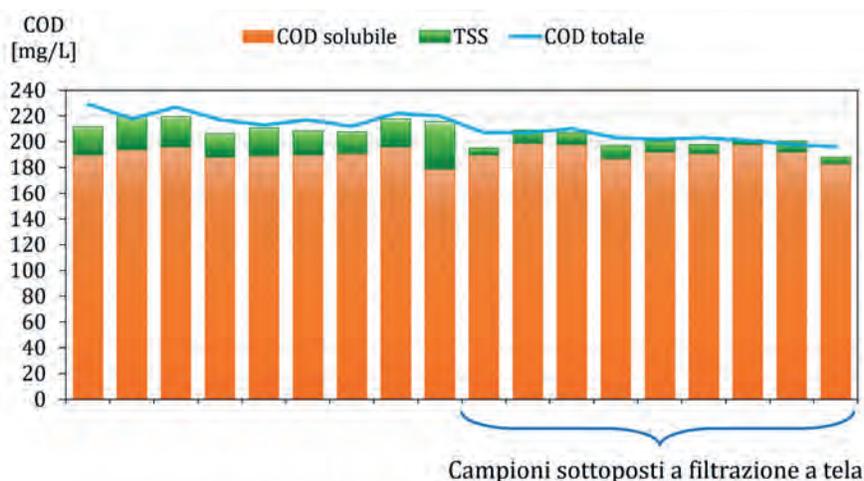
Poiché si analizza l'acqua in uscita dal sedimentatore a valle della sezione biologica a fanghi attivi, il COD particolato dovrebbe essere caratterizzato dalla sola presenza della frazione colloidale, a meno del verificarsi il fenomeno di trascinalimento fanghi dalla sezione biologica che provoca un aumento della frazione sedimentabile.

La determinazione della concentrazione di COD viene eseguita mediante l'ausilio di specifici kit, seguendo la procedura redatta dall'Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici (APAT), ulteriori approfondimenti sulla metodologia adottata per queste misurazioni saranno redatti al paragrafo 5.1.2 dedicato. Il COD totale, dato dalla somma del COD particolato e solubile, viene determinato attraverso misurazioni, come anche la parte solubile del COD; mentre il COD particolato viene determinato come differenza tra le due misurazioni eseguite. Per ottenere un refluo caratterizzato dalle sole componenti solubili è stato sufficiente far passare il liquido attraverso una membrana porosa di laboratorio in esteri misti di cellulosa (MCE) con dimensione dei pori pari a $0.45\ \mu\text{m}$. Sul filtro a membrana, quindi, si depositano tutte quelle particelle, recalcitranti al trattamento biologico, facenti parte del gruppo dei colloidali, che corrispondono ai solidi in sospensione. Il refluo raccolto, dopo il passaggio sul filtro a membrana, contiene solamente composti e sostanze disciolte, perciò l'analisi chimica di questa soluzione permetterà ottenere il valore della frazione di COD solubile.

Sono state eseguite due campagne di misura, misurando S_{COD} e determinando X_{COD} , sia per il refluo tal quale in uscita dai decantatori, sia per un refluo con dosaggio parziale dell'agente 'coagulante'. Le misure finalizzate al frazionamento del COD sono state eseguite per dei campioni raccolti nell'arco della giornata con una cadenza temporale di un'ora. Inoltre, sono stati raccolti anche i campioni in uscita dall'impianto pilota con i filtri a tela in modo da capire se l'abbattimento dei solidi potesse incidere in maniera preponderante sulla variazione del COD.

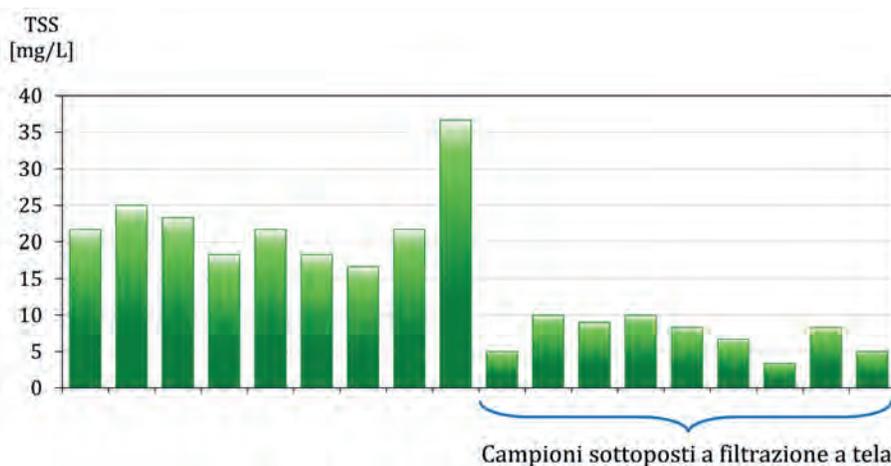
4.2.1. COD solubile per acqua reflua in uscita dal decantatore. Per quanto concerne le analisi relative al refluo in uscita dai decantatori, la caratterizzazione di tale refluo risulta particolarmente importante in quanto permetterà di comprendere se il solo utilizzo di una tecnologia filtrante a tela come trattamento di affinamento possa essere sufficiente ad ottenere un grado di depurazione acque idoneo allo scarico in natura o al suo riutilizzo in fase di produzione. Il carico inquinante relativo al COD per la giornata di prove oscillava intorno al valore di $220\ \text{mgO}_2/\text{L}$, si tratta di un carico inquinante relativamente alto rispetto ai valori medi monitorati mensilmente per gli anni 2019 e 2020, riportati in Tabella 4.2, e quindi adatto per valutare una situazione di criticità all'interno dell'intero processo depurativo messo in atto dalle varie sezioni di impianto.

Fig. 4.2. COD totale e solubile in relazione ai TSS presenti per vari campioni.



Sono stati raccolti nell'arco della giornata nove campioni in ingresso e in uscita dall'impianto pilota. Ogni campione è stato sottoposto a misura di: solidi sospesi totali; COD totale; COD del refluo filtrato con la membrana da laboratorio, ossia S_{COD} . La procedura per la determinazione dei TSS consiste nella raccolta dei solidi mediante filtrazione su membrana e successiva determinazione per via gravimetrica a valle di un processo di essiccazione in stufa. Il COD totale e solubile sono stati misurati come descritto precedentemente. In Figura 4.2 sono riportati graficamente le frazioni di COD solubile e quello totale in relazione alle concentrazioni di solidi sospesi presenti, per tutti i campioni raccolti. Si nota immediatamente come la frazione di COD solubile risulta preponderante rispetto a quella relativa alla componente particolata, apprezzabile visivamente come differenza tra il COD totale e quello del filtrato. Inoltre, la raccolta dati ha messo in evidenza come la concentrazione di solidi sospesi sia la maggior parte delle volte approssimabile anche alla quantità di ossigeno richiesta per la loro ossidazione. In linea di massima la componente di COD particolato si aggira in un range del 12÷18% rispetto al totale per il refluo proveniente dai decantatori secondari. Per quanto riguarda i campioni sottoposti a filtrazione con l'impianto a dischi a tela, si può notare una riduzione della componente solida rispetto ai campioni non trattati, tale dettaglio è maggiormente apprezzabile dal grafico in Figura 4.3.

Fig. 4.3. Concentrazione di TSS per vari campioni.



Tuttavia, non sono state monitorate differenze per quanto riguarda la componente solubile del COD, documentando una certa costanza nei risultati dei campioni di ingresso e di uscita dall'impianto pilota.

Differenze di qualche mgO_2/L sono dovute al grado di sensibilità dei kit e dello spettrofotometro utilizzato per la misurazione.

In seguito a questa caratterizzazione eseguita per l'acqua reflua in uscita dai processi di trattamento secondari, è possibile giungere alla conclusione che il solo utilizzo di una tela filtrante non possa abbattere in maniera considerevole il carico inquinante relativo alla concentrazione di COD. Questo fatto è principalmente dovuto alla preponderante partecipazione, nel valore totale di domanda chimica di ossigeno, delle sostanze solubili recalcitranti, le quali sono con grande probabilità riconducibili ai composti tipici di un refluo di cartiera, ossia composti di lignina o fenolici e loro derivanti. Per la tipologia di acqua reflua di questo caso studio si dovrebbe ricorrere a processi di ultrafiltrazione, nanofiltrazione e osmosi inversa. Un treno di trattamento di affinamento, mettendo in serie tecnologie filtranti con grado di filtrazione sempre più fitto, risulta particolarmente efficiente, in quanto i filtri a maglia più porosa fungono da protezione per le tecnologie a seguire, riducendo quindi processi di controlavaggio o fenomeni di *fouling* per i moduli a membrana. Questa soluzione applicativa permette di ottenere un refluo idoneo allo scarico sfruttando dei trattamenti sostenibili, tuttavia il costo di

investimento per tutte queste tecnologie filtranti in serie potrebbe risultare eccessivo rispetto ad altre soluzioni operative. A tal riguardo, è stato preso in considerazione l'utilizzo combinato della filtrazione con i dischi filtranti a tela insieme ad additivi chimici per agire anche sulla frazione solubile di COD, dedicando una fase di caratterizzazione nel seguente paragrafo. Inoltre, per agire sulle componenti solubili si è fatto ricorso anche a trattamenti di adsorbimento, approfondimenti su questa procedura sperimentale sono riportati al capitolo 6.

4.2.2. COD solubile per acqua reflua in uscita dal decantatore trattata chimicamente. Si è deciso di trattare chimicamente l'acqua reflua con il coagulante utilizzato nei normali processi di trattamento terziario nell'impianto di depurazione di Tolmezzo. Tale additivo chimico, poiché si tratta di un decolorante, agisce sulle componenti solubili che conferiscono all'acqua reflua un colore giallo, permettendo la creazione di 'micro' fiocchi classificabili, per dimensione, a colloidali. All'acqua reflua è stata aggiunta una dose di decolorante pari al 50% rispetto la dose normalmente utilizzata per il trattamento di sedimentazione flocculata e successivamente sono state eseguite le procedure sperimentali già descritte al paragrafo precedente per la misurazione del COD totale, COD solubile, TSS e determinazione del COD particolato. Per questa campagna di prove sono stati testati i campioni relativi a due giornate per un totale di 24 campioni. Il carico inquinante relativo al COD era relativamente basso oscillando tra 100 mgO₂/L e 150 mgO₂/L. Come mostrato dal grafico in Figura 4.4, i valori del COD solubile risultano inferiori a quelli del COD particolato, dovuto alla presenza di solidi, e che in ogni caso non superano il valore di 50 mgO₂/L. Solo metà dose di decolorante e il passaggio attraverso un filtro a membrana di laboratorio ha permesso di ottenere un refluo con valori COD idonei allo scarico in corpo idrico superficiale. L'azione del decolorante ha permesso di agire sui composti solubili, facendoli rientrare nella classe di solidi sospesi, questo fatto trova supporto anche sul monitoraggio dei solidi, i cui valori sono riportati graficamente in Figura 4.5. Valori così elevati di solidi sospesi per le acque reflue in uscita dai decantatori secondari sono difficilmente verificabili nelle normali condizioni di esercizio dell'impianto. Questa procedura ha permesso di ottenere un COD particolato corrispondente al 60÷70% rispetto al valore di COD complessivo e rimovibile attraverso un processo fisico. Per questa prova si è simulata in laboratorio l'azione di un filtro

Fig. 4.4. COD totale e solubile in relazione ai TSS presenti per vari campioni con un dosaggio di coagulante al 50%.

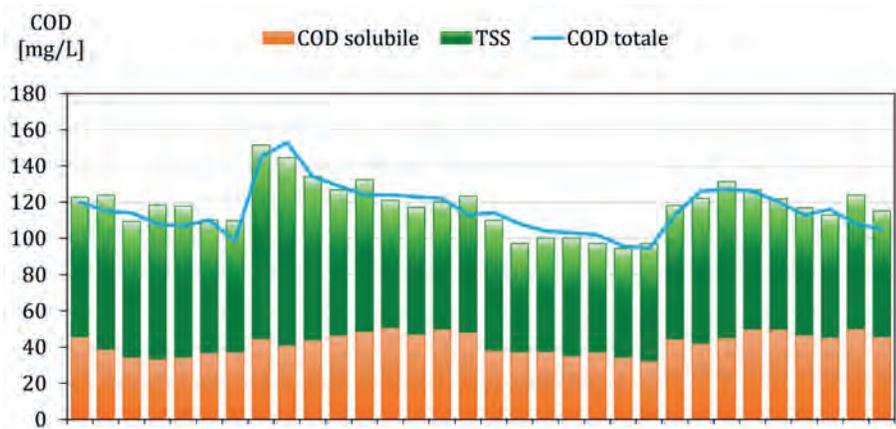
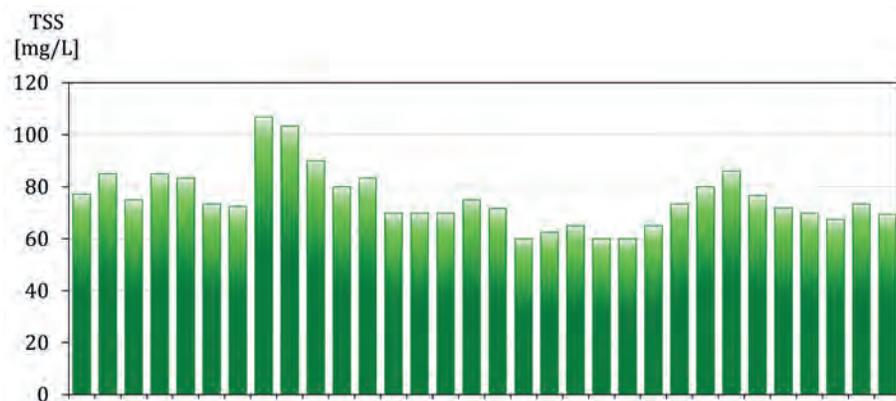


Fig. 4.5. TSS per vari campioni con un dosaggio di coagulante al 50%.



a membrana come mezzo di rimozione, risultando particolarmente efficace per gli scopi ultimi imposti, sia in termini di abbattimento del COD, dei solidi sospesi, ma anche del parametro colore.

5. FILTRAZIONE A TELA

In questo capitolo verranno descritti i mezzi e le procedure messe in atto per l'applicazione di un trattamento di affinamento di tipo fisico, quale la filtrazione. Tra le strumentazioni descritte nella Sezione 3.3, la società CAFC S.p.a. ha deciso di investire in una tecnologia Cloth Media Filter, ossia una filtrazione eseguita mediante tele filtranti. Come già ampiamente descritto al paragrafo dedicato, questo processo di separazione fisica a mezzo di superfici filtranti in tela è il primo step per la rimozione dall'acqua reflua dei composti caratterizzati da una dimensione particellare tipica dei materiali colloidali.

Dalla semplice caratterizzazione delle acque in uscita dalla sezione biologica a fanghi attivi, esposta al capitolo 4, è emerso come il COD totale sia per la maggior percentuale dovuto alla componente disciolta nel reflu, mentre la frazione dipendente dai solidi è nettamente inferiore. A tal riguardo, risulta ovvio come, dal punto di vista dell'abbattimento del COD, non sia sufficiente una rimozione del particolato messa in atto da una strumentazione che adotta come mezzo filtrante delle superfici in tela, ma si debba ricorrere a combinazioni di vari trattamenti di depurazione avanzata. Nel seguito verrà descritto l'impianto pilota dato in dotazione dalla società MITA Biorulli S.r.l., spiegando i principi di funzionamento dello strumento testato. Il monitoraggio dei parametri qualitativi dell'acqua reflua trattata è stato eseguito solamente per le concentrazioni di COD e TSS, in quanto risultano i principali parametri indice di inquinamento. Le analisi chimiche sono state condotte in accordo con il metodo APAT, che corrisponde al riferimento legislativo inerente alle metodologie da utilizzare nel campo delle analisi di laboratorio. Saranno esposte anche le procedure di sperimentazione messe in atto durante i mesi di prova tra novembre 2021 e febbraio 2022, pianificate in modo tale da stabilire le condizioni operative più idonee al fine di ottenere risultati soddisfacenti sia dal punto di vista di abbattimento dei solidi sospesi presenti, sia per la rimozione del COD solubile.

5.1. Materiali e metodi

Dapprima si dedica l'attenzione alla descrizione dell'impianto pilota dato in dotazione all'impianto consortile di Tolmezzo.

Successivamente è necessaria anche una breve descrizione sulle procedure inerenti alle analisi chimiche eseguite direttamente nel laboratorio interno allo stabilimento di depurazione a Tolmezzo.

5.1.1. Impianto pilota filtrante utilizzato. L'impianto pilota utilizzato durante questa sperimentazione è un dispositivo a filtri a tela a dischi ad asse verticale fornito dalla MITA Biorulli S.r.l., in particolare la divisione MITA Water Technologies. Il modello dato in dotazione è il MSF PECV-VM 2/10 (Fig. 5.1), si tratta di una tecnologia adatta ad impianti di depurazione medio-piccoli. Si tratta di una tecnologia ad asse verticale, dotata di due dischi in tela per una superficie filtrante complessiva di 10 m^2 , altre specifiche tecniche del modello sono riportate in Tabella 5.1. I dischi filtranti hanno una struttura rigida di supporto cava e sono ricoperti dalla superficie in tela, come mostrato in Figura 5.2. La società MITA ha messo a disposizione due tipologie di tele che si differenziano tra loro per il materiale di cui sono realizzate, ma presentano anche diversi gradi di filtrazione. Nella sperimentazione di questo caso studio sono state adoperate entrambe le tele ed ognuna è stata sottoposta alle medesime condizioni di trattamento, escludendo in alcuni casi degli scenari di prova per una delle due tele a causa delle limitazioni di esercizio che presenta.

Fig. 5.1. *Impianto pilota filtrante MITA.*



Tab. 5.1. *Dati tecnici del modello MSF PECV-VM 2/10.*

Superficie	m^2	10
N° dischi filtranti	-	2
Area suolo occupata	m^2	6.2
Potenza installata	$\text{kW}(\text{max})$	3.67
Potenza assorbita	kW	1.18

Fig. 5.2. Settori di tele filtranti per la composizione dei dischi.



(a) Settori modulari che compongono i dischi a tela



(b) Apertura che mette in collegamento la parte centrale del disco con la zona di accumulo di acqua filtrata

Fig. 5.3. Dettaglio delle tele fornite da MITA.



(a) Tela STD



(b) Tela Microfibr

Nel seguito si descrivono le caratteristiche, peculiarità e limitazioni delle due tele utilizzate, riportando anche i dati tecnici dei filtri in Tabella 5.2. La tela denominata STD è composta da due diversi materiali sintetici, in particolare presenta una trama rigida di supporto in polietereolfone (PES), presa singolarmente può essere assibilabile ad una microrete, tuttavia in questo caso funge solamente da supporto per le fibre libere in poliammide (PA) che sono tessute su di esso, come mostrato in Figura 5.3. Le fibre in poliammide sono lunghe circa 13 mm e conferiscono alla tela il vantaggio di applicare non solo una filtrazione di superficie, ma anche una filtrazione di profondità. Il grado di filtrazione è comparabile ad un setaccio con dimensione dei pori di 10 μm . Tuttavia, la fibra libera in poliammide presenta qualche problematica. Questo materiale, infatti, non tollera alte dosi di polielettrolita (agente flocculante), nel caso in cui

Tab. 5.2. *Dati tecnici del modello MSF PECV-VM 2/10.*

Denominazione	Tela STD "Polstoff, PA 12" (pile / fibra libera)	Tela Microfibra "Polstoff, PES 12" (pile / fibra libera)
Caratteristiche di fabbricazione		
Materiale (composizione)		
Fibra libera	100% PA	100% PES
Trama di supporto	100% PES	100% PES
Peso complessivo	900 g/m ² ± 5%	910 g/m ² ± 5%
Dimensioni della fibra libera distesa	12 mm ± 5%	12 mm ± 5%
Spessore della fibra	27 μm	8.5 μm ± 5%
Caratteristiche di lavorazione		
Grado di filtrazione	10 μm	5 μm
Fibre libere		
Colore	Bianco	Bianco
Aspetto visivo	Figura 5.3 (a)	Figura 5.3 (b)
Grado di ruvidezza	Morbida al tatto	Morbida al tatto

si preveda l'utilizzo dei filtri a valle di un trattamento chimico di coagulazione. Questo agente chimico crea nel breve periodo un sottile film sulla tela filtrante, che non è possibile rimuovere con l'azione delle pompe di controlavaggio. La tela in microfibra è stata realizzata per sopperire alle problematiche presentate dalla precedente. È stata eliminata la presenza della poliammide e sostituita con fibre libere in PES. I dischi a tela sono calettati su un albero centrale verticale che rimane statico per tutta la durata della fase di filtrazione. Il sistema a dischi risulta completamente immerso in una vasca alimentata dal refluo da trattare che passa attraverso la tela filtrante per gravità. Il deflusso avviene quindi dall'esterno verso l'interno dei filtri, l'effluente filtrato convoglia nell'albero centrale cavo e viene allontanato da un tubo di scarico, mentre il deposito di solidi trattenuti ricopre progressivamente l'esterno dei dischi filtranti, dando inizio al fenomeno di colmataggio. Lo strato di solidi che si deposita riduce progressivamente la permeabilità della tela in quanto aumenta la resistenza al deflusso, il ciò conduce ad un graduale aumento delle perdite di carico e del livello nella vasca. Una volta raggiunto il valore massimo ammissibile, si ha l'attivazione del sistema di controlavaggio costituito da

due elementi aspiranti dalla larghezza pari a quella dei settori, collocati in posizione fissa sui lati esterni di ciascun disco. Durante questa fase l'albero centrale mette in rotazione i dischi in modo che tutta la loro superficie venga sottoposta all'aspirazione dei solidi depositati. L'acqua in controcorrente permette l'allontanamento della sospensione solida verso una tubazione di scarico fanghi. Interventi di manutenzione straordinaria risultano necessari nel momento in cui la tela non adempie più alle sue funzionalità, riscontrando alcune problematiche, quali:

- il deflusso dell'acqua attraverso la tela filtrante risulta difficoltoso, provocando un aumento nel numero di controlavaggi giornalieri. Ciò si verifica nel momento in cui il fenomeno di *internal fouling* è in stato avanzato oppure, nel caso della tela in poliammide che tratta un refluo additivato chimicamente con polielettroliti;
- deposito di materiale nel lato interno della tela, ossia sulla struttura di supporto, che può essere rilasciato nell'effluente filtrato durante il processo.

Durante le prove sperimentali, è stata mantenuta una portata in ingresso pari a $51 \text{ m}^3/\text{h}$, su consiglio della casa produttrice, infatti, il modello dato in dotazione presenta come limite massimo di carico idraulico un valore di circa $6\div 7 \text{ m/h}$ a cui corrisponde una portata massima di $60\div 70 \text{ m}^3/\text{h}$.

5.1.2. Determinazione delle concentrazioni di TSS e di COD. Il piano di campionamento delle acque ha previsto la raccolta di campioni puntuali, nella misura di un litro di reflu, durante l'arco delle giornate dal lunedì al venerdì. A seconda delle condizioni operative messe in pratica si è scelto di effettuare il prelievo ogni ora oppure ogni 30 minuti, sia per la condotta in ingresso all'impianto pilota sia per la condotta in uscita della tecnologia filtrante in modo tale da valutare l'indice di abbattimento dei parametri testati. La raccolta prove ha subito un'interruzione dal 20 dicembre 2021 al 12 gennaio 2022, in quanto la produzione della cartiera è stata interrotta, come di prassi, per il periodo natalizio. Le analisi chimiche sono state eseguite direttamente nel laboratorio interno dell'impianto di depurazione di Tolmezzo. Sono stati determinati i solidi sospesi totali e il COD totale, conducendo analisi in accordo con i metodi APAT.

Il parametro relativo alla concentrazione dei solidi sospesi totali è stato determinato seguendo il metodo B della metodica analitica per le acque 2090. Con il termine 'solidi sospesi totali' (TSS) si intendono tutte quelle sostanze insolubili che possono essere trattenute da un filtro a membrana

quando il campione stesso viene sottoposto a filtrazione. Il filtro da utilizzare, per ottenere una separazione della totalità di solidi sospesi (colloidi compresi), deve avere pori di diametro medio pari a 0.45 μm . I solidi sospesi totali, presenti in una nota aliquota di campione, vengono raccolti per filtrazione sul filtro a membrana e determinati per via gravimetrica previa essiccazione del filtro in stufa ad una temperatura di 103÷105 °C, fino a quando il peso essiccato risulta costante. Dopo un'ora di essiccazione, è possibile determinare la concentrazione dei solidi sospesi totali attraverso la relazione:

$$TSS_{[mg/L]} = \frac{(M_1 - M_0) \cdot 1000}{V} \quad (5.1)$$

dove:

M_1 è il peso del filtro e del residuo dopo l'essiccamento [mg];

M_0 è il peso del filtro [mg];

V è il volume di campione sottoposto a filtrazione [mL].

Per la determinazione dei pesi è necessario l'utilizzo di una bilancia analitica con risoluzione di 0.1 mg (APAT e CNR-IRSA, 2003).

Il metodo classico per la determinazione del COD, ossia la richiesta chimica di ossigeno, corrisponde al numero 5130 dei metodi APAT. Tuttavia, il laboratorio dell'impianto consortile di Tolmezzo dispone di specifici kit pronti all'uso, in grado di misurare con facilità la concentrazione di COD. Questa procedura utilizzata permette la misurazione del COD in matrice acquosa mediante il metodo in cuvetta, tale metodologia è stata messa a punto dal Sistema ARPA/APPA (Sistema delle Agenzie Regionali e Provinciali di Protezione dell'Ambiente).

5.2. Procedure di sperimentazione eseguite

Per ragioni che saranno chiare nel seguito, è stato necessario ipotizzare vari scenari alternativi di trattamento con l'obiettivo di ottenere i risultati prefissati vincolanti da legge, ma anche nella ricerca di una soluzione alternativa migliore ai trattamenti già presenti e testati per la specifica tipologia di acqua reflua trattata dall'impianto di depurazione di Tolmezzo.

Principalmente la sperimentazione è stata suddivisa in due parti:

- per il primo periodo, dal 9 novembre al 10 dicembre 2021, sono stati utilizzati i dischi filtranti rivestiti con la tela STD, che da qui in seguito verrà denominata Tela 1;
- dal 15 dicembre 2021 fino al 4 febbraio 2022 sono stati utilizzati i mezzi filtranti caratterizzati dalla tela in microfibra realizzata completamente con il materiale PES, ad essa si farà riferimento con la denominazione Tela 2.

Per entrambe le tele utilizzate sono state simulate le stesse condizioni operative; in particolare è stata sottoposta a filtrazione l'acqua in uscita dai decantatori a valle della sezione biologica con valori variabili di concentrazioni di solidi e di COD, valutando perciò carichi inquinanti soggetti a fluttuazioni.

Inoltre, si è deciso di simulare un treno completo di trattamento di affinamento, come consigliato da studi effettuati reperiti in letteratura e riportati al paragrafo 3.3, in quanto è stato documentato come l'applicazione della sola filtrazione a mezzo di tele filtranti non consenta di ottenere un abbattimento del carico inquinante apprezzabile soprattutto quando quest'ultimo risulta abbastanza elevato. A supporto di tali considerazioni teoriche, che si ricorda dipendono strettamente dal refluo considerato e dalle tecnologie applicative, è stata eseguita una caratterizzazione sull'acqua reflua in uscita dalle unità di trattamento secondario, esposta al capitolo 4. Dai risultati ottenuti, in particolare si fa riferimento alla quantificazione fatta sulla percentuale di COD solubile rispetto a quello totale, risulta chiaro come la sola azione della tela filtrante non possa essere sufficiente per la rimozione del carico inquinante relativo al COD. A tal riguardo, infatti, si è scelto di sottoporre a filtrazione anche un refluo trattato chimicamente attraverso gli agenti coagulanti e flocculanti usati già nell'impianto dedicato al trattamento di affinamento.

Ovviamente non è stato preso in considerazione il dosaggio completo utilizzato per il processo di sedimentazione floccolata, ma sono state provate varie combinazioni di dosaggi di *chemicals* in modo tale da formare dei fiocchi dalle dimensioni abbastanza grandi tali da restare sulla superficie filtrante di separazione, ma non così consistenti da poter essere considerati sedimentabili. Si ricorda, inoltre, come il principale interesse della società CAFC S.p.a. sia quello di ridurre le spese relative all'acquisto degli agenti chimici.

Poiché la Tela 1 con le fibre in poliammide non tollera dosaggi eccessivi di agenti flocculanti, quali il polielettrolita, i dosaggi di *chemicals* testati si sono focalizzati sulla variazione dell'agente coagulante e solamente prima della procedura di cambio tele si sono provati dei dosaggi anche con l'utilizzo di polielettrolita, riscontrando le problematiche relative a questa tipologia di tela descritte al paragrafo 5.1.1.

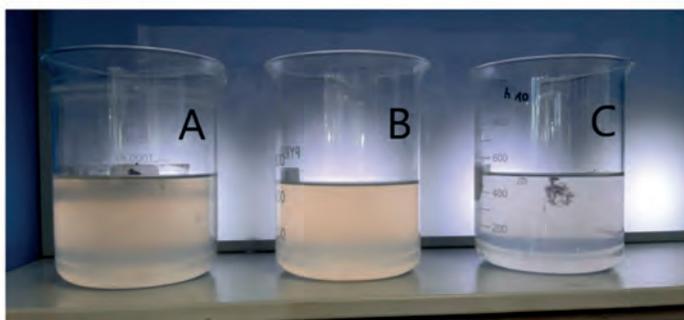
Per la Tela 2 non sono stati esclusi a priori i dosaggi di agente flocculante, ma si sono anche ripetute le prove eseguite sulla precedente tela con il solo dosaggio di decolorante. In questa seconda fase di prova si sono riscontrati dei problemi tecnici per quanto riguarda il corretto funzionamento dell'impianto pilota, che hanno compromesso i risultati delle prove, ma hanno permesso anche di prendere coscienza delle limitazioni operative di questa tecnologia filtrante. Approfondimenti relativi a questo aspetto verranno redatti al paragrafo 5.3.1. In Tabella 5.3 vengono riportate le percentuali di *chemicals* addittivate al refluo in uscita dai decantatori secondari e in ingresso all'impianto di filtrazione a tela dato in dotazione per le varie prove eseguite.

Nella seconda fase i dosaggi sul polielettrolita sono stati eseguiti mantenendo un quantitativo di coagulante pari al 50% rispetto al dosaggio all'equilibrio, variando il quantitativo di polielettrolita da utilizzare. In Tabella 5.3 il dosaggio di *chemicals* corrispondente a un quantitativo pari al 50% di coagulante e tre volte il quantitativo di flocculante (di costo minore rispetto al coagulante) utilizzato per il normale processo di sedimentazione flocculata nei turbocoagulatori è stato determinato a valle di prove in laboratorio con la strumentazione per *jar test*. La prova è stata eseguita dosando quantitativi crescenti di polielettrolita all'interno di un refluo contenente il 50% di agente decolorante.

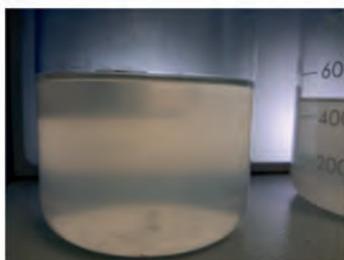
Tab. 5.3. *Dosaggi di chemicals per i vari test.*

Tela 1		Tela 2	
Coagulante	Flocculante	Coagulante	Flocculante
50%	–	50%	–
70%	–	70%	–
100%	–	50%	100%
50%	50%	50%	300%

Fig. 5.4. Prova in scala di laboratorio relativa al dosaggio di polielettrolita.



(a) Prova in scala di laboratorio relativa al dosaggio di polielettrolita



(b) Becker A - 50% coagulante
200% flocculante



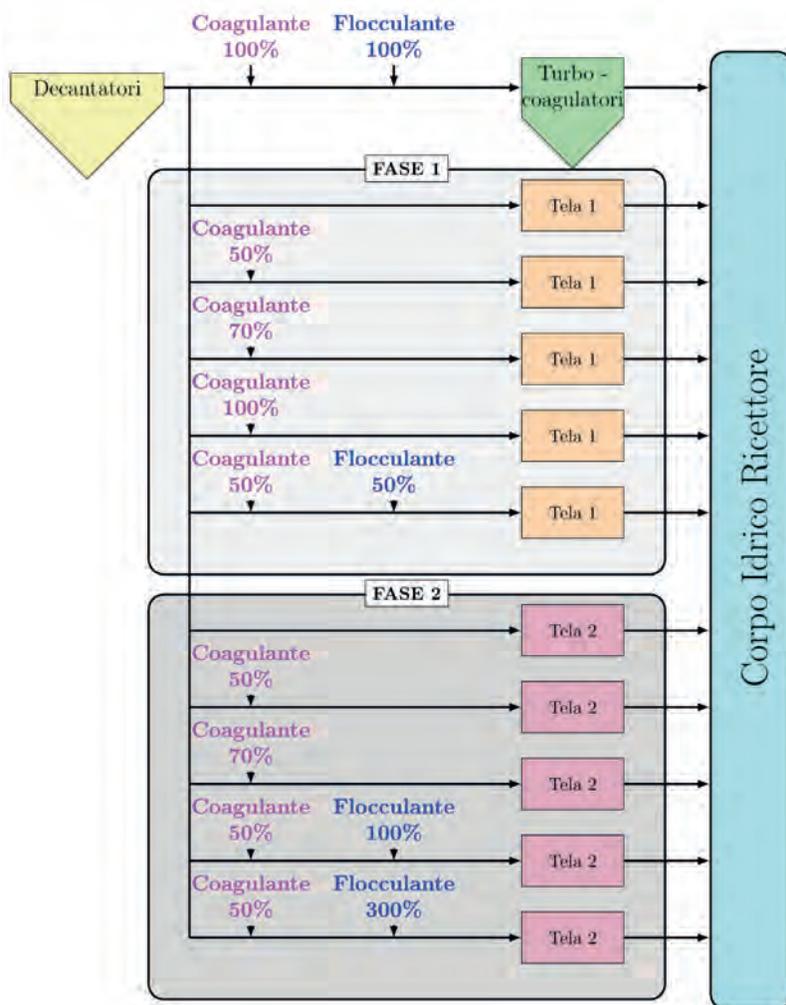
(c) Becker C - 50% coagulante
300% flocculante

In Figura 5.4a il becker centrale B contiene un refluo trattato con la dose di polielettrolita tipicamente utilizzata all'equilibrio; nel becker A e nel becker C è stato rispettivamente raddoppiato e triplicato il dosaggio di flocculante. Dalla Figura 5.4b si può apprezzare un ingrandimento sul refluo contenuto, è possibile notare in sospensione dei microflocchi di dimensioni ridotte rispetto ai microflocchi presenti nel becker C, il cui contenuto è messo in evidenza dalla Figura 5.4c. Il refluo con il dosaggio pari al 300% dell'agente flocculante presenta fiocchi in sospensione di dimensioni apprezzabili ad occhio nudo, inoltre rispetto alle altre soluzioni si nota in particolare una variazione nel colore. Si è deciso di riprodurre tale condizione di prova in scala maggiore, in modo da testare l'efficienza di rimozione ad opera dei dischi a tela dell'impianto pilota.

Nel paragrafo a seguire verranno esposti i risultati ottenuti per tutte le prove eseguite e riportate schematicamente in Figura 5.5.

Ancora una volta, si precisa come l'obiettivo principale al quale mira la società CAFC S.p.a. sia quella trovare un trattamento di affinamento avanzato, tale da ridurre il quantitativo di *chemicals* utilizzato, e allo stesso tempo che superi, o quantomeno eguagli, il grado di abbattimento sia dei solidi sospesi che della concentrazione di COD rispetto alla tecnologia di sedimentazione flocculata.

Fig. 5.5. Schema relativo alle prove eseguite sul filtro a tela.



5.3. Risultati ottenuti

La prima fase di raccolta dati ha previsto il trattamento dell'acqua reflua in uscita dall'unità di sezione biologica mediante la filtrazione con la Tela 1. In particolare, il filtro a tela ha dato dimostrazione delle sue prestazioni in una situazione di criticità, infatti durante una delle giornate di prova dalla sezione biologica a fanghi attivi c'è stata un problema di trascinalimento fanghi. A fronte di questa situazione la concentrazione di solidi nel refluo ha subito un notevole incremento, presentando valori maggiori di 35 mg/L, tuttavia il mezzo di separazione liquido-solido testato ha garantito all'effluente delle concentrazioni di solidi sempre inferiori ai 15 mg/L. In Figura 5.6 sono riportati graficamente i valori della concentrazione dei solidi misurati prima e dopo il trattamento di filtrazione a mezzo dell'impianto pilota, da cui si può notare come effettivamente per i campioni prelevati puntualmente, la componente solida del carico inquinante subisce un abbattimento notevole, tra 78÷100%, in particolar modo nel momento in cui le concentrazioni monitorate risultano elevate. Per gli stessi campioni raccolti in questa fase di prove, si sono eseguite anche le analisi relative al COD. In Figura 5.7 sono riportati graficamente i valori misurati del COD per i campioni in ingresso e in uscita dall'impianto di filtrazione, mettendo in evidenza anche il limite consentito per lo scarico nel corpo idrico ricettore. Risulta evidente, dall'esigua distanza che intercorre sulle colonne del grafico tra il valore misurato in ingresso e in uscita, che l'abbattimento non è così rilevante, rispetto le grandezze misurate. Tale risultato è congruente con le considerazioni fatte al capitolo 4. L'opzione che prevede come trattamento di affinamento la sola filtrazione a tela non può essere accolta come soluzione per perseguire gli obiettivi ricercati. In Figura 5.8 si vuole mettere in evidenza come le concentrazioni di solidi sospesi e COD rimosse dall'acqua reflua presentano lo stesso ordine di grandezza. A tal riguardo, come affermato in precedenza, si può meglio comprendere come il filtro a tela agisca sulla componente del COD dipendente dalla quantità di solidi sospesi presenti nel refluo.

A fronte di tali risultati non soddisfacenti, è stata accolta dal Gestore la proposta di poter simulare un 'treno' di trattamento, sottoponendo il refluo a monte del filtro a tela ad un trattamento chimico di coagulazione e flocculazione. Le prove che sono state eseguite e descritte al paragrafo 5.2 con l'utilizzo di *chemicals* hanno previsto una parzializzazione delle dosi tipicamente utilizzate nel processo, sintetizzate in Tabella 5.3.

Fig. 5.6. *Variazione TSS dovuta al trattamento di filtrazione (refluo in uscita decantatori, Tela 1).*

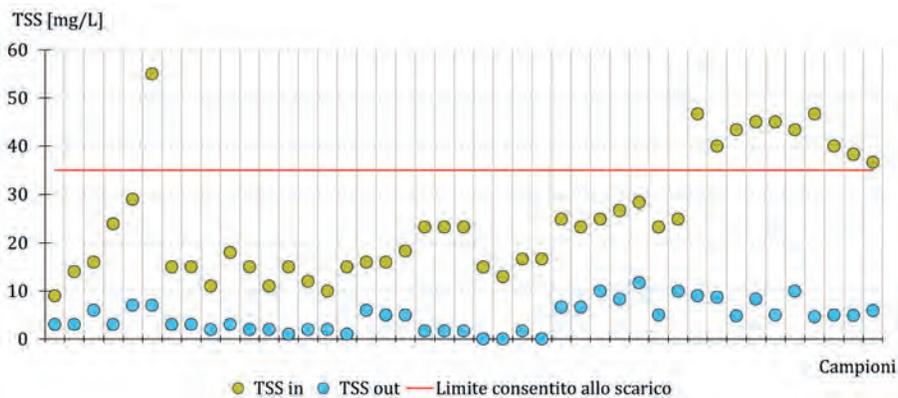
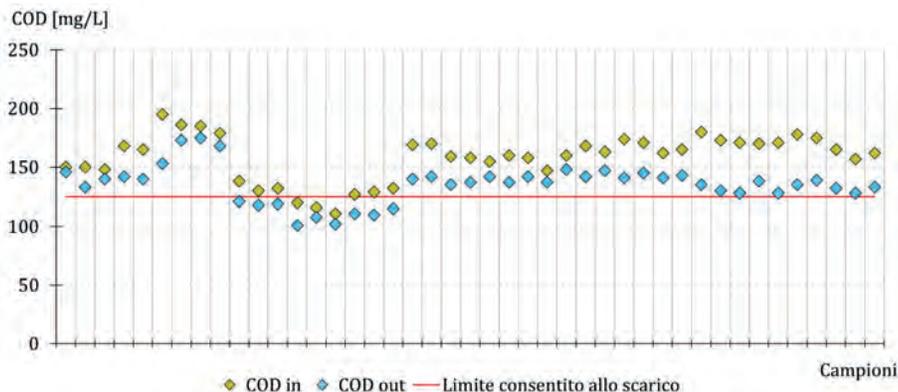
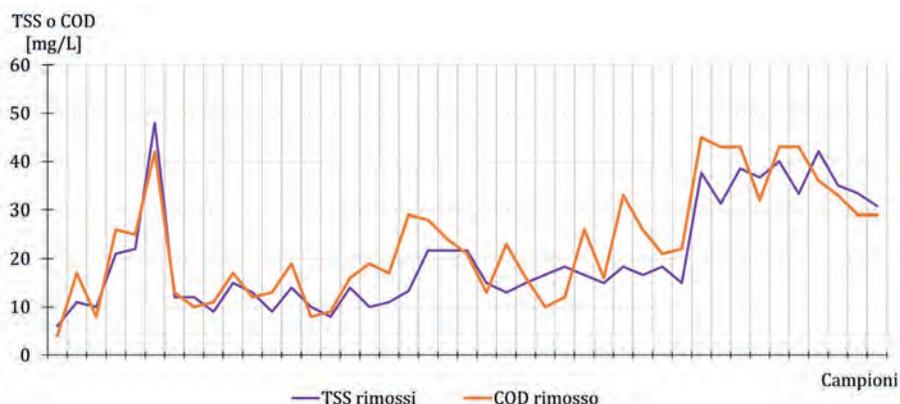


Fig. 5.7. *Variazione COD dovuta al trattamento di filtrazione (refluo in uscita decantatori, Tela 1).*



La Tela 1 presenta delle limitazioni di esercizio, in quanto le fibre di poliammide non sono compatibili con l'uso di flocculanti quali polielettroliti. Si è scelto quindi di agire con il solo coagulante dosando, inizialmente il 50% della quantità di decolorante tipicamente utilizzata.

Fig. 5.8. Entità della rimozione di TSS e COD dovuta al trattamento di filtrazione (refluo in uscita decantatori, Tela 1).



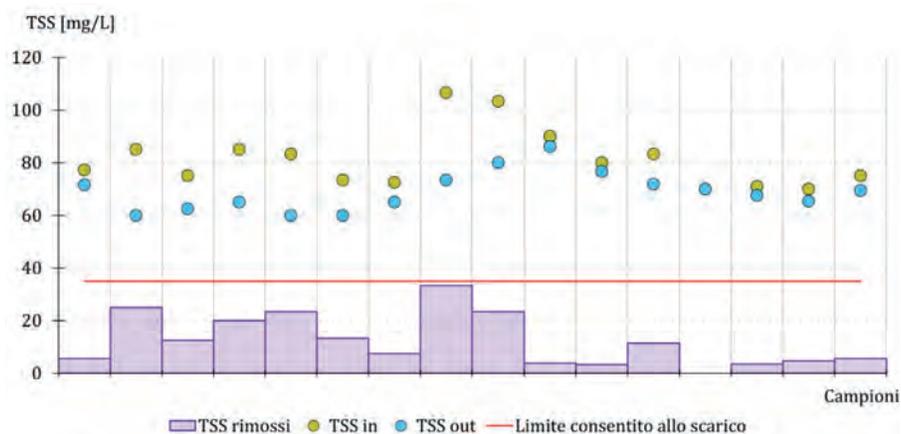
L'azione del coagulante dosato, essendo un prodotto decolorante, è ricaduta sulle sostanze disciolte responsabili del colore dell'acqua reflua. Dalle analisi di laboratorio eseguite tra campioni in ingresso e in uscita al filtro considerando la variazione dei TSS e del COD si sono ottenuti i risultati presentati rispettivamente nei grafici in Figura 5.11a e 5.11b.

Ciò che risulta immediatamente evidente è un aumento della concentrazione dei solidi sospesi presenti nell'acqua reflua, che in uscita dai decantatori, nelle giornate di prova eseguite si mantenevano al di sotto dei 20 mg/L. Questa variazione di concentrazione di solidi è principalmente dovuta all'azione del coagulante sulle sostanze disciolte, che sono passate ad uno stato di sospensione nella soluzione. L'azione di rimozione del filtro a tela, tuttavia, non sembra agire sui microflocchi formatasi in quanto sono caratterizzati da una dimensione particellare inferiore ai 10 μm . Come si può notare in Figura 5.11a, la quantità di TSS rimossi, rappresentata con il grafico a barre, fa riferimento alle concentrazioni di solidi sospesi presenti nell'acqua reflua prima dell'aggiunta del coagulante. Poiché il filtro a tela non è stato in grado di separare dall'acqua reflua tutta la componente solida presente, in maniera analoga non si è riscontrato un abbattimento considerevole in termini di COD.

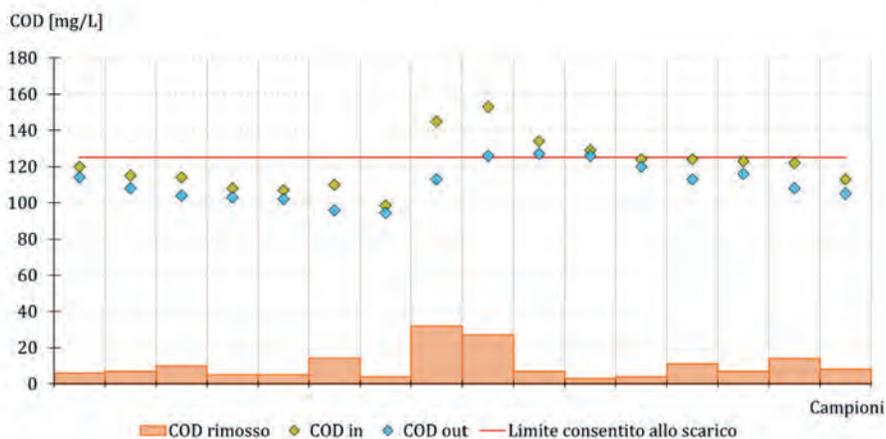
Aumentando il dosaggio dell'agente chimico coagulante, prima al 70% e successivamente al 100% della quantità utilizzata per il trattamento di sedimentazione flocculata nei turbocoagulatori, non si sono riscontrate variazioni significative nell'abbattimento di solidi e del COD rispetto alla

prova con il dosaggio al 50%. Gli abbattimenti monitorati sono dovuti alla rimozione della sola componente solida in sospensione con dimensione delle particelle superiori ai 10 μm . In Figura 5.10a e 5.10b sono riportate rispettivamente le variazioni della concentrazione dei solidi sospesi e del COD ad opera del trattamento di filtrazione con l'impianto pilota di dischi a tela, applicando i vari dosaggi di coagulante al 50%, 70% e 100%.

Fig. 5.9. *Variazione TSS e COD dovuta al trattamento di filtrazione (coagulante al 50%, Tela 1).*

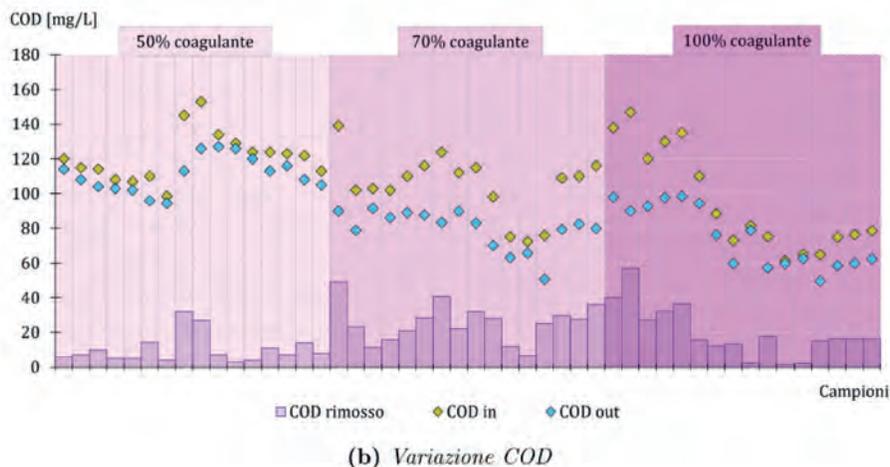
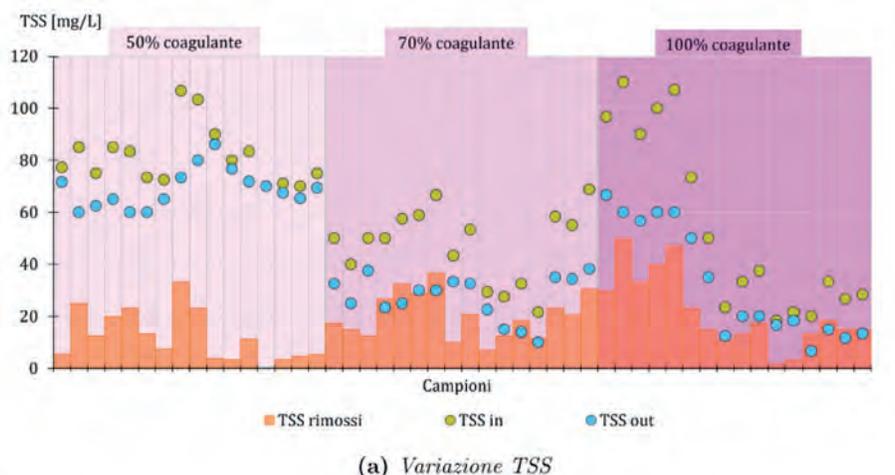


(a) *Variazione TSS*



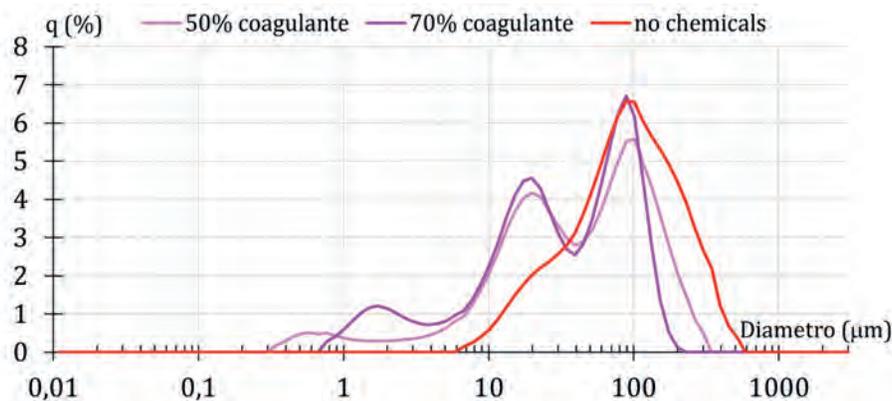
(b) *Variazione COD*

Fig. 5.10. *Variazione TSS e COD dovuta al trattamento di filtrazione (coagulante al 50%, 70% e 100%, Tela 1).*



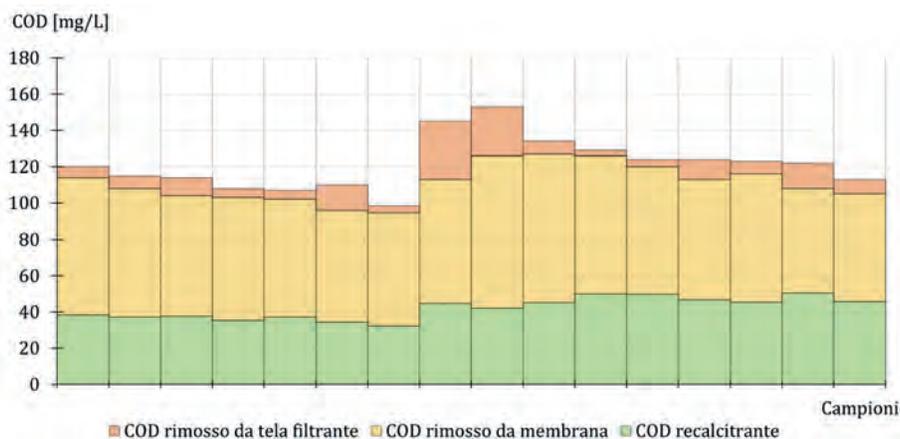
Prestando attenzione all'entità dell'inquinante rimosso in termini di TSS e di COD è stata monitorata un'evidente variabilità che permette di decretare come il solo incremento dell'agente coagulante non comporti alcuna modifica sostanziale nella formazione di fiocchi rimovibili attraverso il passaggio per tela filtrante in dotazione. Si ricorda, inoltre, che un dosaggio di coagulante maggiore del 50% non risulta una scelta economicamente vantaggiosa per quanto riguarda le spese sostenute dall'impianto di Tolmezzo.

Fig. 5.11. *Analisi dimensionale delle particelle presenti nel refluo con coagulante al 50% e al 70%.*



A supporto delle considerazioni fatte, è stata eseguita un'analisi dimensionale delle particelle di due campioni di acqua reflua additivati con il 50% e 70% di coagulante. Questo permette anche di comprendere come l'azione dell'agente chimico influisca sulla dimensione delle particelle rispetto ad un campione di acqua reflua in uscita dalla sezione biologica, per il quale è stata eseguita la medesima analisi e riportata al paragrafo 4.1. In Figura 5.11 è riportata in percentuale la presenza delle varie particelle con diverso diametro. Si nota immediatamente che rispetto all'analisi eseguita sul campione di acqua reflua in uscita dall'unità di trattamento secondario, sono presenti quasi per il 20% sul totale, particelle con diametro inferiore ai 10 µm. Per quanto concerne il campione non additivato, non si sono monitorate particelle con diametro inferiore ai 5 µm, perciò, in questo caso la loro presenza è ovviamente dovuta all'azione del decolorante sulle sostanze disciolte nell'acqua reflua. Particelle di dimensioni comprese tra 0.1 µm e 10 µm possono essere rimosse attraverso l'ausilio di un modulo di filtrazione a membrana che permette la separazione tra liquido e tutti i solidi sospesi. La microfiltrazione può essere preceduta da un filtro a tela in modo da facilitare la gestione operativa del modulo filtrante. Nel seguito, si è deciso pertanto di simulare un 'treno' di trattamento che prevede: dosaggio di coagulante al 50%; filtrazione a tela e microfiltrazione.

Fig. 5.12. Frazionamento del COD mediante utilizzo di filtri con dimensione dei pori differenti.



Gli stessi campioni, le cui analisi hanno condotto a determinare le concentrazioni di TSS e COD riportate graficamente in Figura 5.9, sono stati sottoposti ad una filtrazione con membrana filtrante dal diametro dei pori di $0.45\ \mu\text{m}$ al fine di rimuovere tutti i solidi sospesi presenti nell'acqua reflua. Il campione filtrato è stato successivamente sottoposto ad una misurazione del COD rimanente. I risultati sono riportati nel grafico in Figura 5.12 dove vengono riportate le concentrazioni di COD rimosse dalla tela filtrante attraverso l'impianto pilota e dalla membrana di laboratorio. La frazione di COD particolato relativo alle particelle da $0.45\div 10\ \mu\text{m}$ risulta essere circa il $50\div 60\%$ del COD totale, mentre quello rimosso con i dischi filtranti a tela dell'impianto pilota si aggira intorno al $2\div 17\%$ per i campioni analizzati. Da tali considerazioni una filiera di trattamento terziario che prevede l'ausilio di membrane microfiltranti potrebbe essere considerata come plausibile soluzione per le acque reflue industriali trattate dall'impianto di Tolmezzo, in quanto i microfocchi formatasi, con il solo utilizzo di mezza dose di coagulante, possono essere rimossi da una tecnologia filtrante più spinta rispetto alle tele.

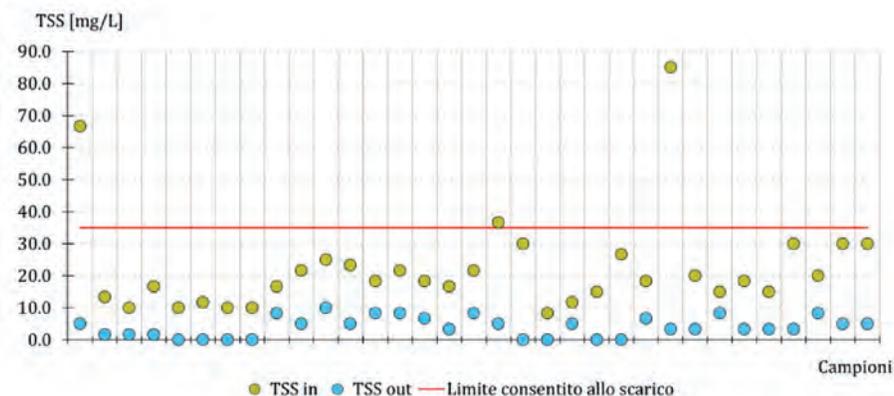
Nonostante l'incompatibilità della Tela 1 con l'utilizzo di flocculanti, si è deciso di sottoporre al filtro un'acqua reflua con le dosi dimezzate degli agenti chimici utilizzati per la sedimentazione flocculata nei turbocoagulatori. L'azione del flocculante permette l'aggregazione dei microfocchi, di conseguenza si è voluto testare la possibile agglomerazione dei fiocchi.

I risultati ottenuti in termini di abbattimento delle concentrazioni di TSS e di COD non presentano alcun miglioramento rispetto ai dosaggi con il solo coagulante, ciò significa che fiocchi di dimensioni maggiori di $10\ \mu\text{m}$ si possono ottenere con dosaggi superiori al 50% di polielettrolita. Non è stato possibile trattare un refluo incrementando la quantità di agenti chimici, in quanto si sono presentate le criticità attese dovute all'azione combinata di polielettroliti con la Tela 1. Alla base delle fibre di poliammide della tela si è formato un film denso non rimovibile con gli usuali controlavaggi. Inoltre, a seguito delle prove eseguite con l'utilizzo di polielettroliti, è aumentato il numero di cicli di controlavaggi orari, attivati dalla differenza di livello tra l'acqua filtrata presente nella vasca interna e il livello monitorato nella vasca interna, mettendo in evidenza come il film formatosi ha diminuito la permeabilità della tela.

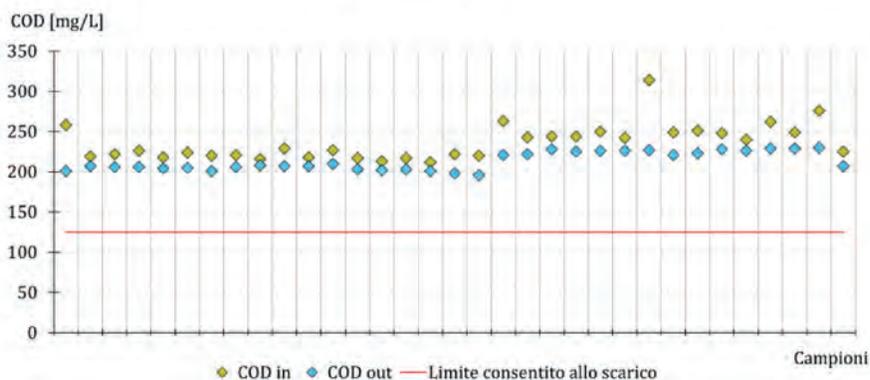
A seguito di tali risultati si sono decretate risolte le prove con la Tela 1.

La seconda fase delle prove con l'impianto di filtrazione ha previsto la sostituzione delle Tele 1 con le Tele 2; quest'ultime sono realizzate interamente in polietereolfone in modo tale da sopperire alle problematiche presentate dall'altra tela per la presenza di fibre di poliammide. Ciò significa che non si sono esclusi a priori trattamenti chimici con il polielettrolita come agente flocculante sull'acqua reflua da filtrare. Inoltre, il grado di filtrazione per questo mezzo filtrante è approssimabile a un setaccio con dimensione dei pori di $5\ \mu\text{m}$. Dapprima è stata sottoposta a filtrazione l'acqua reflua non trattata chimicamente. In queste giornate di prove come è possibile notare dai grafici in Figura 5.13a, la matrice solida presente nell'acqua reflua risulta in media molto bassa, ad eccezione di due episodi dove si sono monitorate delle situazioni di trascinarsi fanghi dalla sezione biologica. In ogni caso la tela filtrante ha sempre garantito un effluente con una concentrazione di solidi sospesi inferiore ai $10\ \text{mg/L}$ anche nei momenti di criticità monitorati. Per quanto concerne la matrice inquinante relativa al COD, si nota come rispetto alle prove condotte nella fase 1 per il medesimo effluente, i valori risultano molto più alti. Questo fatto è probabilmente dovuto a qualche variazione nella produzione dell'industria cartaria che ha portato ad alte concentrazioni del COD solubile recalcitrante. Come previsto l'abbattimento relativo al COD corrisponde solamente alla sua componente particolata. Dopo queste prove, la cartiera di Tolmezzo ha interrotto i cicli produttivi per l'usuale chiusura di fine anno.

Fig. 5.13. *Variazione TSS dovuta al trattamento di filtrazione (refluo in uscita decantatori, Tela 2).*



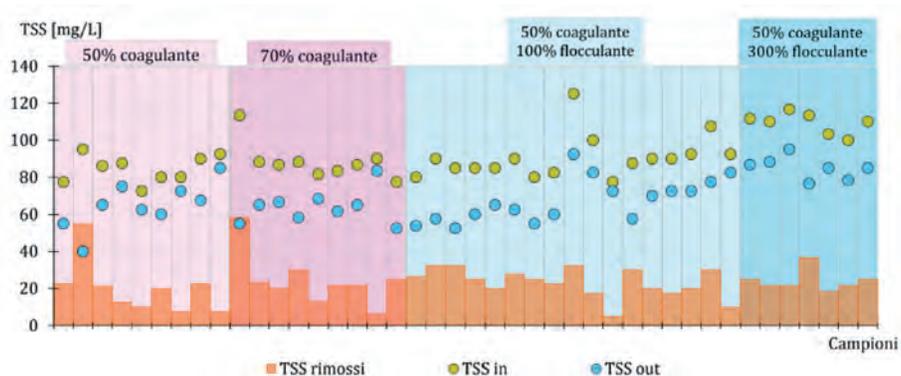
(a) *Variazione TSS*



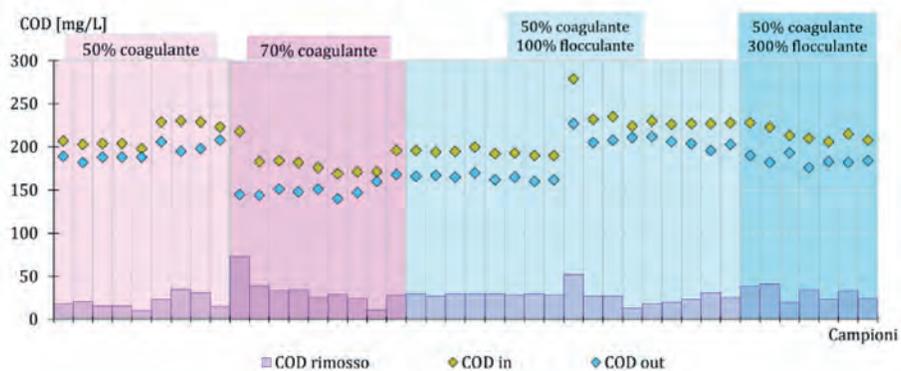
(b) *Variazione COD*

Una volta ripreso l'usuale regime di produzione, la campagna di misure che interessa questa sperimentazione è proseguita secondo il programma pianificato. Le prove successive sono state eseguite apportando delle modifiche con agenti chimici al refluo in ingresso all'apparato filtrante, secondo la pianificazione descritta al paragrafo 5.2 e sintetizzata nello schema in Figura 5.5. In Figura 5.14 sono riportate le variazioni dei solidi sospesi e del COD in ingresso e in uscita dall'impianto pilota per i vari dosaggi di *chemicals* testati.

Fig. 5.14. *Variazione TSS e COD dovuta al trattamento di filtrazione con vari dosaggi di chemicals, Tela 2.*



(a) *Variazione TSS*



(b) *Variazione COD*

6. PROVE DI ADSORBIMENTO

Come descritto al capitolo 3, vari impianti di depurazione che trattano acque reflue di natura industriale cartaria adottano come trattamento, atto all'abbattimento del COD e del colore, la tecnica di adsorbimento. A tal riguardo, in questo capitolo sono esposte le procedure messe in atto per testare l'efficacia di materiali adsorbenti sul refluo in uscita dal trattamento biologico e focalizzate sulla riduzione della concentrazione di COD che, come si evince dalla caratterizzazione eseguita al paragrafo 4.2, risulta in maniera preponderante dovuta alle componenti disciolte nel refluo e non alle particelle in sospensione presenti. Le prove eseguite si sono limitate a test in scala da laboratorio, essendo il primo passo per valutare un potenziale investimento in un impianto pilota.

6.1. Materiali e metodi

Si sono testate le capacità di adsorbimento di due tipi di materiali considerando il loro intervento su quelle sostanze disciolte o in sospensione che determinano un alto valore nella concentrazione di COD. L'adsorbente più utilizzato nei sistemi di depurazione acque è il carbone attivo e per queste prove è stato impiegato in forma polverizzata. Il secondo materiale adsorbente, di cui si sono testate le capacità, è il biochar. Si disponeva di tale materiale in forma granulare, tuttavia per le prove si è deciso di macinarlo in modo tale da ottenere una polvere dalla granulometria simile a quella della polvere di carbone attivo. Il biochar è un carbone vegetale che si ottiene dalla pirolisi di diversi tipi di biomassa vegetale, la sua economicità e sostenibilità dal punto di vista ambientale è dovuta principalmente ai materiali utilizzati per la sua produzione. È stata eseguita un'analisi BET per la determinazione dell'area superficiale specifica sia della polvere di carbone attivo sia del biochar macinato e ridotto in polvere, i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 6.1.

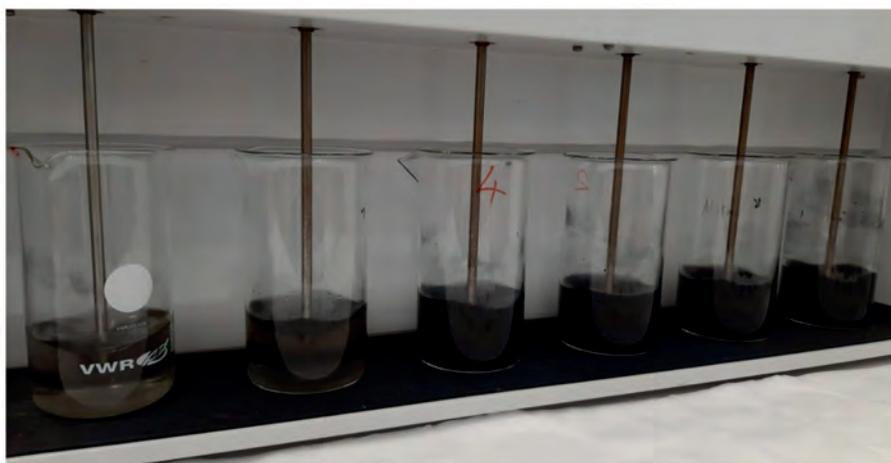
Tab. 6.1. *Area superficiale per i due materiali adsorbenti testati.*

Tipo di adsorbente	Area superficiale specifica [m ² /g]
Polvere di Carbone	693.6
Attivo (PAC)	149.7
Biochar	149.7

Si nota fin da subito come l'area superficiale specifica del carbone attivo sia nettamente superiore rispetto a quella del biochar, in quanto quest'ultimo è stato prodotto solamente da un processo di pirolisi senza la fase di carbonatazione necessaria per rendere il materiale adsorbente 'attivo' e di conseguenza con un'area superficiale più estesa, grazie all'aumento della porosità. Da questa caratterizzazione eseguita sui materiali adsorbenti, ciò che si prevede dalle prove è che ci sia una netta differenza nella capacità di adsorbimento tra la polvere di carbone attivo e la polvere di biochar. Un'interessante opzione, da poter approfondire in studi futuri, potrebbe consistere nel tentare di attivare chimicamente il biochar e valutare i miglioramenti in termini di capacità di adsorbimento. L'efficienza di adsorbimento, tuttavia, non può essere imputata al solo materiale adsorbente, devono essere infatti prese in considerazione un gran numero di variabili che permettono di definire uno specifico contesto. In particolare, per quanto concerne l'acqua reflua, l'adsorbimento dipende anche da: dosaggio dell'adsorbente; natura/tipologia di acqua reflua; adsorbente di cui si monitora l'abbattimento; pH dell'acqua reflua; temperatura dell'acqua reflua e tempo di contatto tra materiale adsorbente e sostanza/e adsorbito.

Le prove di adsorbimento sono state eseguite attraverso la strumentazione per *jar test*, aggiungendo delle dosi crescenti di polvere adsorbente da 50 mg/L a 1 g/L all'interno di becker contenenti 300 mL di acqua reflua, in uscita dalle fasi di trattamento secondario, e mantenute in miscelazione a 150 rpm per 30 minuti, come mostrato in Figura 6.1. Tali condizioni si sono adoperate sia per valutare l'adsorbimento della polvere di carbone attivo, sia per valutare l'efficienza della polvere di biochar rispetto all'altro materiale adsorbente, che da un'analisi BET preliminare è risultato più prestante.

Fig. 6.1. Prove di adsorbimento con la strumentazione per jar test.



Lo scopo principale per cui si sono eseguite queste prove riguarda essenzialmente l'abbattimento della concentrazione di COD. È stata monitorata la variazione di COD prima e dopo il trattamento con i materiali adsorbenti, in modo tale da determinare l'efficienza di rimozione di questo parametro indice di inquinamento, attraverso la relazione:

$$\text{Efficienza di rimozione del COD [\%]} = \frac{(COD_0 - COD_e)}{COD_0} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

dove:

COD_0 è la concentrazione iniziale della concentrazione di COD;

COD_e è la concentrazione finale della concentrazione di COD dopo che il trattamento di adsorbimento ha raggiunto l'equilibrio.

Per quanto concerne il valore del pH e della temperatura dell'acqua reflua da trattare, dal paragrafo 3.4 risulta chiaro come una loro variazione incida notevolmente sull'efficienza di rimozione. Dalla sperimentazione condotta da Houa et al. nel 2020, focalizzata sulla capacità di rimozione del COD attraverso l'utilizzo del carbone attivo in polvere per un refluo proveniente da cartiera (Houa et al., 2020), è emerso come un pH acido permetta di ottenere un'efficienza di rimozione del COD migliore rispetto ad un pH basico, inoltre per quanto riguarda la temperatura le migliori prestazioni si ottengono per un range tra 15÷20 °C.

Condizioni analoghe alla sperimentazione eseguita da Houa et al. si presentano per il caso studio trattato in questo lavoro, in quanto il refluo da trattare corrisponde ad acque di scarto dal processo produttivo della carta. Tuttavia, tra le prove eseguite attraverso la strumentazione per *jar test* in laboratorio non sono state considerate variazioni di pH o temperatura, mantenendo inalterate le caratteristiche del refluo in uscita dai decantatori. Questa scelta esecutiva è stata adottata con la prospettiva di poter sviluppare un impianto di trattamento con polvere adsorbente in scala pilota e, in caso di esiti positivi, in scala reale come unità di trattamento terziario. Il pH dei campioni analizzati corrispondeva a 7.6, mentre per quanto riguarda la temperatura, al momento del prelievo essa corrispondeva a 25°C.

In Tabella 6.2 sono riportate le condizioni operative adottate per l'esecuzione dei test sulla valutazione della tecnica di adsorbimento.

Il tempo di contatto, affinché venisse raggiunto l'equilibrio, è stato fissato in maniera preliminare a 30 minuti per le prove incentrate a ricercare il dosaggio ottimale da utilizzare al fine di ottenere un buon grado di abbattimento del COD. In seguito, è stato valutato anche l'andamento dell'abbattimento in relazione al tempo di contatto, facendo agire la polvere di carbone attivo per intervalli di tempo crescenti, partendo da 15 minuti fino a 3 ore di miscelazione continua a 150 rpm.

Nel seguente paragrafo verranno esposti i risultati ottenuti dalle prove con ulteriori considerazioni in merito.

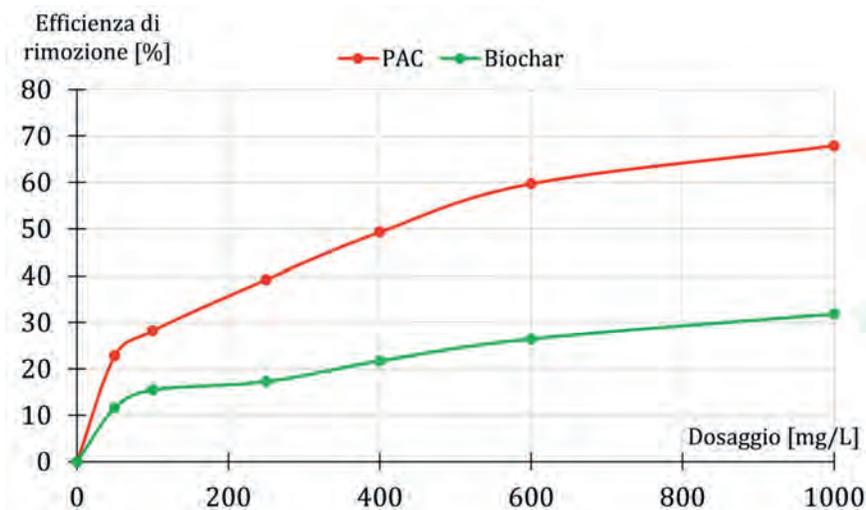
Tab. 6.2. *Condizioni operative per i test di adsorbimento con PAC e Biochar.*

Parametri	Valori	u.m.
pH	7.6	—
Temperatura	25	°C
Velocità miscelazione	150	rpm
Tempo di contatto	30	minuti
Dosaggi PAC e Biochar	50	mg/L
	100	mg/L
	250	mg/L
	400	mg/L
	600	mg/L
	1000	mg/L
Volume acqua reflua	300	mL

6.2. Risultati ottenuti

I campioni di acqua reflua sottoposti a trattamento di adsorbimento con carbone attivo e con biochar presentavano concentrazioni iniziali di COD diversi, rispettivamente: 186 mg/L e 168 mg/L. Per entrambe le polveri adsorbenti sono stati impiegati gli stessi dosaggi e valutata con l'equazione 6.1 l'efficienza di rimozione del COD. Come riportato in Tabella 6.2, le concentrazioni di polvere adsorbente addittivate a volumi di acqua reflua corrispondenti a 30 mL variano da un minimo di 50 mg/L ad un massimo di 1 g/L. Come già descritto al paragrafo 3.4, la funzione empirica 3.2, permette di quantificare la capacità di adsorbimento di un materiale adsorbente in riferimento ad un particolare sostanza soluto da rimuovere attraverso il trattamento. In questo caso si mette in relazione il COD rimosso per massa unitaria di adsorbente utilizzato con la concentrazione di COD che permane nella soluzione una volta raggiunto l'equilibrio. Ciò permette di valutare la variazione della capacità di adsorbimento in relazione ai diversi dosaggi utilizzati. Facendo riferimento alla Figura 6.2, si può valutare l'efficienza di rimozione del COD ad opera della polvere di carbone attivo e della polvere di biochar a seconda dei vari dosaggi utilizzati. Come previsto dall'analisi relativa all'area superficiale specifica dei materiali adsorbenti utilizzati, il biochar, presentando una superficie specifica nettamente inferiore rispetto al carbone attivo, presenta una capacità di rimozione, del parametro indice di inquinamento valutato, non soddisfacente per gli scopi previsti. Anche con il dosaggio massimo di 1 g/L di biochar l'efficienza di rimozione raggiunge un valore del 32%. Nonostante per il campione testato il COD non fosse relativamente elevato, mantenendosi nel valore medio tipico dei normali processi di depurazione nell'impianto di Tolmezzo, il biochar non ha permesso di raggiungere un abbattimento tale da garantire l'idoneità allo scarico delle acque depurate in natura. Inoltre, all'aumentare dei dosaggi di adsorbente non si nota un evidente miglioramento nella rimozione del COD, infatti l'efficienza di rimozione varia da un minimo di 12% ad un massimo di 32%. Diversa risposta è stata ottenuta facendo le prove con la polvere di carbone attivo, per la quale l'efficienza di rimozione varia da un minimo di 23% a un valore massimo prossimo al 70%. Per eguagliare la capacità massima di rimozione presentata utilizzando il biochar, è bastato un decimo della dose di polvere di carbone attivo, mettendo in evidenza come questo materiale adsorbente sia uno dei migliori utilizzati nel campo di depurazione.

Fig. 6.2. Efficienza di rimozione del COD utilizzando vari dosaggi di PAC e Biochar, pH 7.6, temperatura 25 °C, tempo di contatto 30 minuti, velocità di miscelazione 150 rpm.



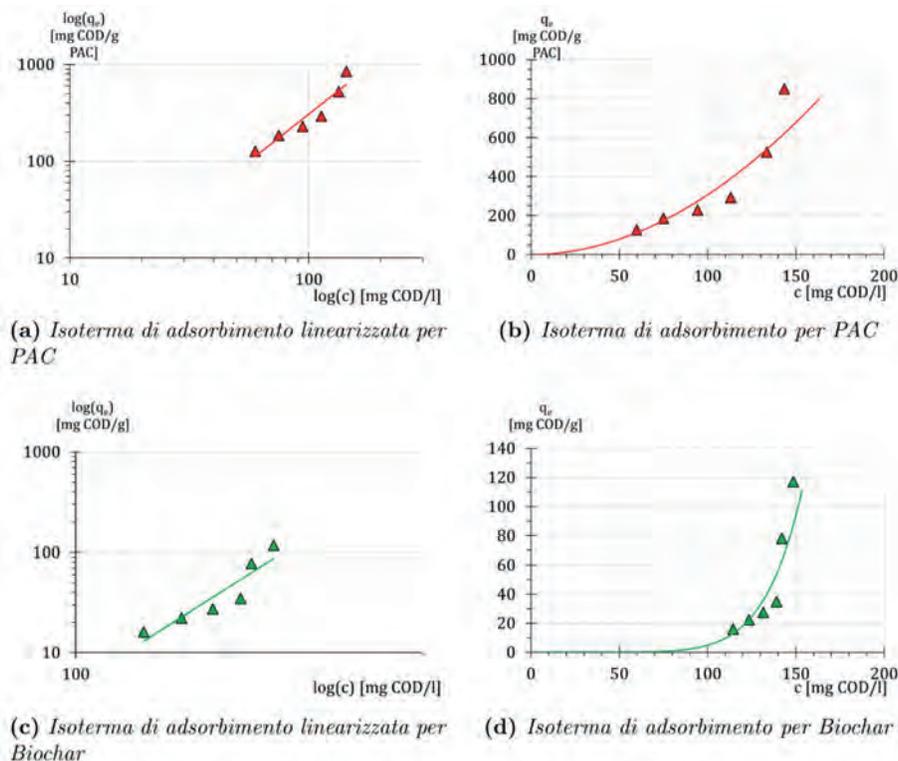
Da un dosaggio di 100 mg/L ai 400 mg/L l'efficienza di rimozione risulta abbastanza lineare presentando un miglioramento del 10% per incrementi della dose di 150 mg/L. Tuttavia, per dosaggi superiori la crescita dell'efficienza di rimozione subisce un rallentamento presentando un massimo di 68% per una concentrazione di 1 g_{PAC}/L.

A supporto delle considerazioni fatte, si sono costruite le isoterme di adsorbimento di Freundlich sia per i risultati ottenuti con il carbone attivo sia per il biochar. Per quanto concerne la polvere di carbone attivo testata con il refluo di cartiera, in Figura 6.3a è illustrato l'andamento dell'isoterma linearizzata su un grafico in scala bi-logaritmica, ottenuto empiricamente attraverso i risultati ottenuti dalle prove sperimentali in *jar test*, in modo da determinare i parametri per la costruzione dell'isoterma di Freundlich (Fig. 6.3b) e riportati anche in Tabella 6.3. In Figura 6.3c e 6.3d, invece, sono presentate le isoterme relative all'utilizzo del materiale adsorbente biochar.

Tab. 6.3. Parametri relativi all'isoterma di Freundlich per PAC e Biochar.

Adsorbente	Parametri isoterma Freundlich		
	K_f	$1/n$	R^2
PAC	0.037	1.95	0.87
Biochar	10^{-14}	7.32	0.87

Fig. 6.3. Isotherme di adsorbimento di Freundlich per PAC e Biochar, pH 7.6, temperatura 25 °C, tempo di contatto 30 minuti, velocità di miscelazione 150 rpm.

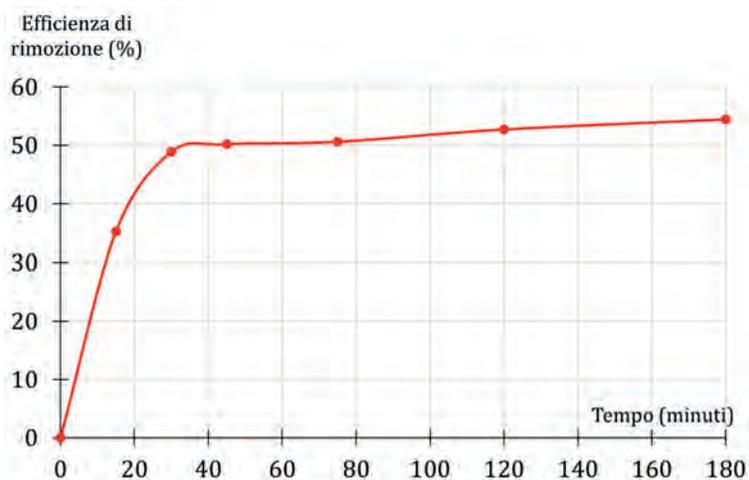


I parametri ottenuti dalle isoterme di Freundlich come anche la loro rappresentazione grafica, ci permette di confermare come la polvere di carbone attivo risulti più efficiente nella rimozione delle sostanze disciolte presenti nell'acqua reflua. Il valore della costante K_f molto piccolo, otte-

nuto attraverso le prove con il biochar, indica che per l'acqua reflua trattata tale materiale adsorbente non presenta buone capacità adsorbenti. Inoltre, il fatto che nelle prove effettuate non sia stato possibile ridurre ulteriormente la concentrazione di COD può suggerire la presenza nel refluo da trattare di una componente non adsorbibile di entità indicativamente pari al valore residuo per i massimi dosaggi di polvere adsorbente, nel caso del trattamento con la polvere di carbone attivo.

Valutando l'utilizzo della polvere di carbone attivo come valida alternativa da poter sviluppare in studi futuri, sperimentando tale tecnologia a scala maggiore, si è scelto di eseguire delle prove per confermare o smentire la scelta preliminare fatta sul tempo di contatto necessario per raggiungere l'equilibrio. Come affermato in precedenza, per una dose di PAC pari a 400 mg/L, ossia la concentrazione che permette di raggiungere un grado di efficienza di rimozione pari circa al 50%, si sono valutati più intervalli temporali per portare a compimento il trattamento di adsorbimento. In Figura 6.4 è riportato l'andamento dell'efficienza di rimozione del COD nel tempo. Si nota come la fase di adsorbimento si concentra nei primi 30 minuti di miscelazione, i campioni per cui è stato lasciato agire il materiale adsorbente con le sostanze adsorbate per un tempo superiore non presentano una percentuale di miglioramento di importanza tale da essere presa in considerazione.

Fig. 6.4. *Efficienza di rimozione del COD per diversi tempi di contatto, pH 7.6, temperatura 25 °C, velocità di miscelazione 150 rpm, concentrazione PAC 400 mg/L.*



A valle dei risultati ottenuti dalle prove di adsorbimento, si può affermare che la tipologia di carbone attivo utilizzata ben si adatta al trattamento delle acque reflue di provenienza industriale, incentrata nel settore della produzione di carta e cellulosa, presente a Tolmezzo. Gran parte delle sostanze disciolte, che permangono nell'acqua anche in seguito alla depurazione nelle unità biologiche, vengono adsorbite dalla polvere di carbone attivo conducendo ad un buon abbattimento del COD oltre ad una riduzione del colore, che per questa sperimentazione si è valutato solamente visivamente mettendo a confronto il refluo prima e dopo il trattamento con carboni attivi.

Per fare in modo di agire solamente sulle sostanze disciolte difficilmente biodegradabili, l'impiego della polvere di carbone attivo può essere previsto in un reattore dedicato posto a valle del sedimentatore secondario. Ovviamente, questo reattore che si dedica alla messa in opera di un trattamento di affinamento attraverso l'immissione in sospensione nell'acqua reflua del PAC, deve prevedere un'unità di separazione solido/liquido.

Le numerose tecnologie adottate per tale scopo possono essere: sedimentatore a serbatoio; sedimentatore lamellare; flottatori; micro-setacci o filtri a tela (Platz et al., 2012).

6.3. Rimozione della polvere di carbone attivo

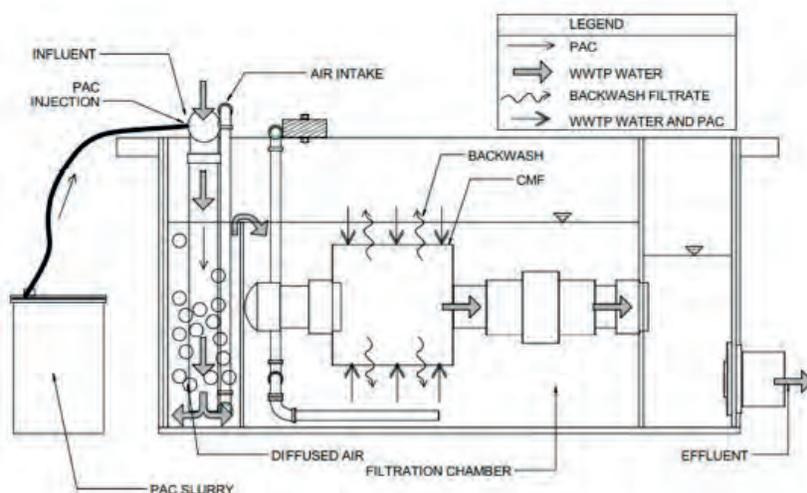
Le prove eseguite in *jar test* hanno consentito di determinare, per la polvere di carbone attivo utilizzata, il dosaggio e il tempo di contatto ottimale affinché il trattamento potesse essere compatibile con il refluo di cartiera in uscita dal trattamento secondario dell'impianto di Tolmezzo. Con l'obiettivo di sviluppare questa tecnologia su un impianto a scala pilota per prove più approfondite, si presenta il problema di rimozione della polvere di carbone attivo dal refluo trattato. Tra le tecniche citate nella parte finale del paragrafo precedente, una sperimentazione condotta da Platz et al., focalizzata sulla determinazione della miglior strumentazione per la separazione della polvere di carbone attivo dall'acqua reflua, ha permesso di valutare la tecnologia filtrante a tela come miglior soluzione per il caso proposto (Platz et al., 2012).

Incentrando l'attenzione su un processo di separazione tra solido e liquido puramente fisico, implicando quindi l'utilizzo di un impianto di filtrazione a tela, per cui si è documentata una capacità di rimozione della polvere di carbone attivo pari al 95%, si propone come soluzione da te-

stare in futuro nell'impianto di depurazione di Tolmezzo un 'treno' di tecnologie combinate in modo da garantire un efficiente abbattimento del carico inquinante sia in termini di COD sia in termini di solidi sospesi totali. L'impianto pilota dovrà essere dotato di almeno tre camere come mostrato in Figura 6.5:

1. la prima vasca accoglie l'acqua reflua proveniente dall'uscita dai decantatori secondari, immettendo anche il dosaggio di PAC necessario alla reazione di abbattimento del COD e mantenendo la soluzione in miscelazione grazie a diffusori d'aria. Questa vasca deve essere opportunamente dimensionata per garantire i tempi di contatto tra adsorbente e adsorbato necessari;
2. il refluo trattato con la polvere di carbone attivo viene convogliato nella seconda vasca dove avviene il processo di separazione della componente solida da quella liquida attraverso l'ausilio dei dischi filtranti a tela, il cui funzionamento è ormai noto e spiegato al paragrafo 5.1.1;
3. la terza camera raccoglie l'acqua trattata depurata che può essere mandata allo scarico. Questa camera di accumulo risulta necessaria al fine di garantire il corretto funzionamento del filtro nella fase di controllavaggio.

Fig. 6.5. Prototipo di impianto pilota per eseguire prove di adsorbimento su PAC, garantendone la rimozione (Madden, 2017).

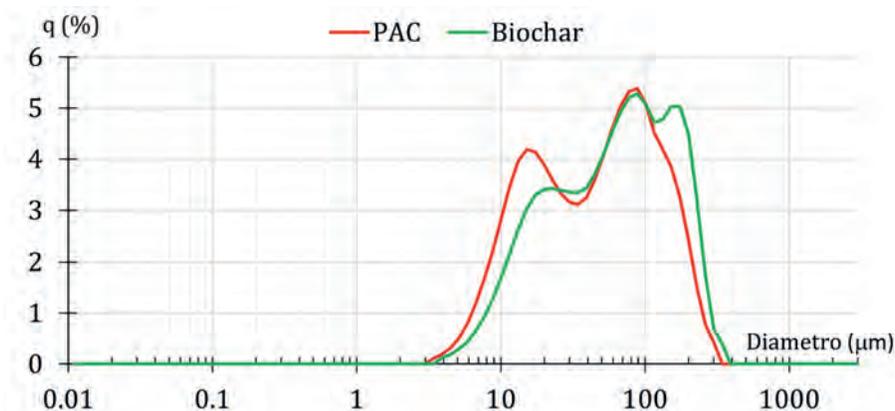


Un impianto pilota di questo tipo è stato realizzato nella sperimentazione condotta da Madden nel 2017 dove si sono testate le capacità di rimozione della polvere di carbone attivo a mezzo di una tecnologia di filtrazione a tela.

Al fine di comprendere se la tipologia di tele filtranti provate in questa sperimentazione possano essere il mezzo di separazione ideale per la polvere di carbone attivo o polvere di biochar utilizzate nelle prove di laboratorio messe in pratica, è stata eseguita un'analisi dimensionale delle particelle solide delle polveri adsorbenti. È stato utilizzato lo stesso strumento che sfrutta la tecnica di diffrazione laser, impiegato per eseguire l'analisi dimensionale delle particelle solide presenti nel refluo in uscita dai decantatori secondari, operando quindi la caratterizzazione riportata al paragrafo 4.1. In Figura 6.6 è riportata la distribuzione granulometrica ottenuta.

Per quanto riguarda la polvere di carbone attivo, il 90% delle particelle presenta un diametro maggiore di 10 μm , di conseguenza la tela, denominata Tela 1 nel paragrafo 5.2 che presenta un grado di filtrazione approssimabile a 10 μm , sarebbe in grado di separare dall'acqua reflua le particelle solide di diametro maggiore. La Tela 2, con un diametro dei pori dimezzato rispetto all'altra tela provata, funge da barriera separatrice per il 98.9% delle particelle di carbone attivo presenti nell'acqua reflua trattata.

Fig. 6.6. *Analisi dimensionale delle particelle delle polveri adsorbenti.*



Per quanto concerne il biochar, la Tela 1 e la Tela 2 garantirebbero il recupero rispettivamente del 94.5% e 99.4% della polvere adsorbente utilizzata. Per le due tipologie di polveri adsorbenti testate nella sperimentazione di questa ricerca, la Tela 2 risulta la più adatta al fine di trattenere la più alta percentuale di polvere possibile, tuttavia nei casi in cui la distribuzione dei granelli di polvere a carbone attivo risultasse più grossolana, l'adozione della prima tela permetterebbe il raggiungimento di un buon risultato. Sarebbe opportuno, per studi futuri, valutare la possibilità della rigenerazione della polvere di carbone attivo, separandolo dalle sostanze adsorbite per un riciclo del materiale adsorbente. Ovviamente sarebbero da condurre prove atte a documentare la perdita di efficienza di adsorbimento del carbone attivo recuperato.

7. CONCLUSIONI

L'obiettivo da perseguire in questo lavoro sperimentale ha previsto la ricerca di un trattamento terziario alternativo a quello già utilizzato nell'impianto di depurazione di Tolmezzo come affinamento delle acque in uscita dai decantatori secondari. I parametri indice del carico inquinante considerati sono i solidi sospesi totali (TSS) e il COD, che a valle della sezione a fanghi attivi risultano spesso superiori ai limiti previsti per lo scarico in corpo idrico superficiale. Grazie alla caratterizzazione eseguita sull'acqua reflua e riassunta al capitolo 4, è stato possibile imputare alla frazione disciolta del COD la causa principale del carico inquinante elevato. Anche i valori di solidi sospesi totali risultano elevati e di conseguenza il Gestore si è attivato per trovare soluzioni maggiormente performanti al trattamento. È stato provato, inoltre, che il contributo dei solidi sul COD totale non risulta così rilevante, tanto da attribuire alle sole sostanze disciolte presenti gli alti valori della concentrazione di COD.

Ad oggi per la sezione di trattamento di finissaggio nella filiera depurativa di Tolmezzo sono state testate in tutto quattro diverse tecnologie, oltre a plausibili combinazioni delle stesse:

- processo di sedimentazione flocculata (unità terziaria attualmente in uso);
- processo di ozonizzazione (prove sperimentali eseguite nel 2019 (Buttazzoni, 2019));
- tecnologia filtrante a tela;
- processi di adsorbimento.

Il processo di sedimentazione flocculata, attualmente applicato nell'impianto consortile oggetto di studio, consiste nell'additivare all'acqua reflua degli agenti chimici in modo da favorire il processo di coagulazione, flocculazione e infine sedimentazione dei fanghi chimici all'interno di apposite vasche che prendono il nome di turbocoagulatori. Questo processo permette di

ottenere un effluente con parametri di TSS e COD idonei allo scarico, tuttavia, l'ausilio di agenti chimici atti alla rimozione di sostanze inquinanti è poco sostenibile dal punto di vista ambientale. Inoltre, il costo dei *chemicals* negli anni ha subito un notevole incremento, rendendo questa tecnologia economicamente dispendiosa per il Gestore. La sperimentazione eseguita con l'ozono nel 2019 ha permesso di confermare i buoni risultati reperiti in letteratura riguardo l'abbattimento del COD per dei reflui provenienti da cartiera. L'ozono è in grado di ossidare la componente di COD solubile, preponderante nell'acqua reflua dell'impianto consortile oggetto di studio, dove sono stati monitorati abbattimenti superiori al 50% per un periodo di trattamento di 40 minuti prevedendo un dosaggio di 80 gO₃/h.

Tra le tecnologie di trattamento testate in questa sperimentazione, è emerso come la tecnica filtrante con dischi a tela adottata sul refluo di cartiera, attraverso l'ausilio dell'impianto pilota fornito dalla società MITA S.r.l., permetta di ottenere ottimi risultati per quanto riguarda la rimozione dei solidi sospesi. Analoghi risultati non si sono evidenziati per quanto concerne l'abbattimento del COD, infatti, una riduzione del COD totale è dovuta solamente alla rimozione del COD particolato, dovuto alla presenza dei solidi in sospensione, a cui corrisponde solamente il 12÷18% del COD totale. Per l'abbattimento di quest'ultimo parametro di inquinamento citato, è stata ricercata una soluzione mediante la combinazione di due tipi di trattamento: un trattamento chimico, aggiungendo all'acqua diverse dosi di coagulante e flocculante in modo da aumentare la percentuale di COD particolato, seguito dal trattamento fisico ad opera del mezzo filtrante in tela. Tuttavia, come già precedentemente esposto al capitolo 5, tutti gli scenari che hanno previsto un duplice trattamento terziario, inviando al filtro un'acqua reflua trattata con diversi dosaggi di *chemicals*, hanno ottenuto risultati non del tutto soddisfacenti. La combinazione di un trattamento chimico prima del filtro è stata messa in pratica in modo tale da agire sui composti disciolti responsabili di un'alta concentrazione di COD. I fiocchi formati al termine della coagulazione e/o flocculazione hanno sempre comportato come effetto indesiderato un aumento eccessivo della concentrazione dei solidi sospesi nell'acqua reflua. Inoltre, le particelle in sospensione creatasi avevano dimensioni troppo piccole rispetto alla maglia filtrante in tela, rendendo evidente come fosse necessario l'eventuale impiego di una tecnologia filtrante a membrana applicando un processo di microfiltrazione, testato in

queste fasi sperimentali solo in scala di laboratorio, ottenendo abbattimenti del COD superiori al 60%.

Tutte le prove eseguite, per ottimizzare le capacità dell'impianto di filtrazione a tela sul refluo di cartiera di Tolmezzo, hanno permesso di decretare come questa tecnologia risulti ottimale per la riduzione di solidi sospesi con dimensioni delle particelle superiori a 5 μm , ottenendo buoni abbattimenti per le acque in uscita dai decantatori che presentano una distribuzione particellare dei solidi (Fig. 4.1) compatibile con la tela filtrante utilizzata. Per quanto concerne l'abbattimento del COD di questa particolare acqua reflua industriale, un processo fisico di separazione dei solidi con il mezzo filtrante in tela non è l'approccio tecnologico adatto.

Il secondo trattamento di affinamento, le cui prove per questo lavoro sperimentale sono state eseguite in scala di laboratorio, che ha permesso di ottenere buoni risultati in termini di abbattimento del COD è l'adsorbimento su carboni attivi, i cui risultati sono riportati nel capitolo 6. Poiché l'efficienza di adsorbimento non è imputata solo al tipo materiale adsorbente utilizzato, ma anche dalle caratteristiche dell'acqua reflua trattata, sono state condotte prove, a pH e temperatura costanti, per determinare il dosaggio e il tempo di contatto necessario a due tipologie di polvere adsorbente per aumentare l'efficienza di rimozione del COD. Un dosaggio di 400 mg/L della polvere di carbone attivo, utilizzata in questa sperimentazione, è sufficiente ad ottenere un'efficienza di rimozione del COD pari al 50% considerando un tempo di contatto di 30 minuti. Queste prove possono essere considerate il primo passo per valutare un potenziale investimento in un impianto pilota per eseguire delle simulazioni di trattamento a scala maggiore come fatto per il filtro a tela, non escludendo la possibilità di testare le capacità adsorbenti di altri materiali oltre alla polvere di carbone attivo utilizzata. Risulta evidente, inoltre, come la sola tecnologia adsorbente, supponendo l'utilizzo di una vasca di contatto, non possa essere utilizzata come trattamento terziario isolato, in quanto la polvere adsorbente, che aumenta la concentrazione di solidi presenti, deve essere successivamente rimossa dall'acqua depurata. A tal riguardo, considerando i risultati ottimali ottenuti per quanto concerne la rimozione dei solidi sospesi attraverso un impianto a dischi filtranti in tela, questa tecnologia di separazione solido-liquido, preceduta da una vasca di sedimentazione, può essere considerata come processo finale per una filiera di trattamento terziario che utilizza la polvere di carbone attivo.

In conclusione, i risultati ottenuti da questo lavoro sperimentale, insieme alle fasi di ricerca eseguite in passato, saranno una base importante per la valutazione dell'impatto ambientale attraverso il confronto dei vari scenari proposti come filiere di trattamento terziario da poter applicare all'acqua reflua proveniente dalla cartiera di Tolmezzo.

BIBLIOGRAFIA

- APAT e CNR-IRSA. Metodi analitici per le acque. Manuali e Linee Guida, 2, sez. 2000, 5000. 2003.
- G. Barjoveanu, C. Teodosiu. 'Advanced treatment for pulp and paper wastewater recycling by membrane processes'. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 5.2 (2006).
- M. Beccari et al. Ciclo dell'Acqua ed Economia Circolare. Fondazione per lo Sviluppo Sostenibile, ENEA, Università di Bologna, 2021.
- L. Bijan, M. Mohseni. 'Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds'. *Water Research*, 39.16 (2005), 3763-3772.
- L. Bonomo. Trattamenti delle acque reflue. Milano, McGraw-Hill, 2008.
- Burgo Group. Ligninsolfonati Burgo. Bretax Brochure, 2018.
- K.N. Bourgeois et al. 'Performance Evaluation of a Cloth-Media Disk Filter for Wastewater Reclamation'. *Water Environment Research*, 75.6 (2003), 532-538.
- M. Buttazzoni. Trattamento ad ozono di reflui di cartiera: il caso di Tolmezzo (UD). Tesi di laurea magistrale, 2019.
- M. Cheryan. Ultrafiltration and microfiltration handbook. Lancaster, Technomic, 1998.

- N. Clauser. L'ozono nei processi di depurazione delle acque in cartiera. Istituto Salesiano, 2009.
- Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152. 'Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche'. Parte terza, Allegato 5, 'Limiti di emissione degli scarichi idrici'.
- A. Evans et al. 'Pilot Testing Microfilters and Cloth-Media Filters for Lake Augmentation'. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 6 (2006), 6233-6238.
- A. Furuya et al. 'Evaluation and design of a cloth disk filter to meet Title 22 reuse criteria'. *Proceedings of the Water Environment Federation. 78th Annual Conf. Exposition (CD-ROM)*. 2005.
- D. Goi. Appunti delle lezioni di Ingegneria Sanitaria Ambientale. 2021.
- D. Goi. Ipertesto Introduttivo di Ingegneria Sanitaria Ambientale. 2021.
- D. Goi e Gruppo di Ricerca Università degli Studi di Udine. Inquinamento e depurazione dell'ambiente. 2021.
- S. Haecker, J. Healy. 'Innovative Technology to Implement a Reuse Water Program'. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 10 (2006), 2716-2722.
- D. Hermosilla et al. 'The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review'. *Environmental Science and Pollution Research*, 22.1 (2015), 168-191.
- R. Houa et al. 'Tertiary treatment of biologically treated effluents from pulp and paper industry by microwave modified activated carbon adsorption'. *Desalination Water Treat*, 182 (2020), 118-126.
- M. Ljunggren. 'Micro screening in wastewater treatment-an overview'. *Vatten*, 62.2 (2006), 171.

- B.C. Madden. 'Removal of Powdered Activated Carbon by Cloth Tertiary Filters'. Tesi di dottorato, The Florida State University, 2017.
- M. Mainardis, D. Goi. 'Pilot-UASB reactor tests for anaerobic valorisation of high-loaded liquid substrates in friulian mountain area'. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7.5 (2019), p. 103348.
- M. Mainardis et al. 'Evaluation of ozonation applicability to pulp and paper streams for a sustainable wastewater treatment'. *Journal of Cleaner Production*, 258 (2020), p. 120781.
- S. Mauchauffee, M.-P. Denieul, M. Coste. 'Industrial wastewater reuse: closure of water cycle in the main water consuming industries – the example of paper mills'. *Environmental technology*, 33.19 (2012), 2257-2262.
- N. Merayo et al. 'Assessing the application of advanced oxidation processes, and their combination with biological treatment, to effluents from pulp and paper industry'. *Journal of hazardous materials*, 262 (2013), 420-427.
- MITA Biorulli S.r.l. MITA Water Technologies. 2022. <https://www.mitawatertechnologies.com/>.
- E. Obotey Ezugbe, S. Rathilal. 'Membrane technologies in wastewater treatment: a review'. *Membranes*, 10.5 (2020), p. 89.
- R. Pandolfo et al. 'I residui dell'industria cartaria: la depurazione dei rifiuti e possibilità di riutilizzo dei fanghi'. 2005.
- L. Petta et al. 'La chiusura dei cicli nella gestione della risorsa idrica'. *Energia, ambiente e innovazione*, 3 (2019), 122-124.
- M. Pizzichini, C. Russo, C. Di Meo. 'Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop'. *Desalination*, 178.1-3 (2005), 351-359.

- S. Platz, U. Menzel, M. Wett. 'Removal of Microconstituents by Adsorption Focusing on the Separation of Powdered Activated Carbon'. *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2012: Session 51 through Session 60* (2012), 3805-3816.
- M. Raboni, V. Torretta, G. Urbini. *Ingegneria sanitaria ambientale: processi e impianti*. Palermo, Dario Flaccovio, 2015.
- P. Sharma, H.M.N. Iqbal, R. Chandra. 'Evaluation of pollution parameters and toxic elements in wastewater of pulp and paper industries in India: A case study'. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, (2021), 100-163.
- G. Tchobanoglous, F.L. Burton, D.H. Stensel. 4th ed. McGrawHill series in civil and environmental engineering. Boston, McGraw-Hill, 2003.
- G. Thompson et al. 'The treatment of pulp and paper mill effluent: a review'. *Bioresource technology*, 77.3 (2001), 275-286.
- N.B. Tooker, J.L. Darby. 'Cloth media filtration and membrane micro-filtration: Serial operation'. *Water Environment Research*, 79.2 (2007), 125-130.
- D. Wang et al. 'Technical, economic and environmental assessment of coagulation/filtration tertiary treatment processes in full-scale wastewater treatment plants'. *Journal of cleaner production*, 170 (2018), 1185-1194.

I Quaderni AUSIR, nati da una convergenza di idee di Massimo Canali, Marcello Del Ben, Daniele Goi e Lorenzo Tosolini, rappresentano una forma di divulgazione dei lavori realizzati in collaborazione tra l'Università degli Studi di Udine e l'Autorità Unica per i Servizi Idrici e i Rifiuti della Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, sui temi della risorsa acqua e dei rifiuti. Essi riportano attività di innovazione e ricerca su tematiche relative a: captazione (A), trattamento-distribuzione (B), utilizzo-scarico (C), depurazione (D), recupero-reimmissione in ambiente (E) della risorsa idrica. Vi sono compresi anche altri temi come: la comunicazione (ç), gli aspetti economico-giuridici (€) e di gestione (@) relativi all'articolato mondo dell'acqua, dei rifiuti e non solo.

I contributi includono vari livelli di impegno: parti dei lavori di tesi degli studenti di vari corsi di laurea, sintesi descrittive di risultati ottenuti in borse di ricerca, relazioni di assegni di ricerca annuali o pluriennali, studi svolti in percorsi di dottorato di ricerca, descrizioni dei risultati raggiunti in ricerche approfondite e pubblicate in giornali dedicati di livello nazionale e internazionale.

Silvia Mulloni ha conseguito la laurea in Ingegneria Civile (2019) e in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio (2022) presso il Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura dell'Università degli Studi di Udine. È titolare di Borsa di studio Area Science Park per attività di ricerca, sviluppo, formazione tecnico-scientifica e tecnologica, annualità 2022 (azienda ospitante Idrostudi S.r.l.).

