



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
DIPARTIMENTO DELLE SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

CORSO DI LAUREA

SCIENZE AMBIENTALI E PROTEZIONE CIVILE

PROCESSI DI DEPURAZIONE DELLE ACQUE REFLUE INDUSTRIALI CON
PARTICOLARE ATTENZIONE AL TRATTAMENTO DEI REFLUI VINICOLI

PROCESSES FOR INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT WITH PARTICULAR
ATTENTION TO THE TREATMENT OF WINE WASTEWATER

Tesi di Laurea di
Alessandro Garbuglia

Docente referente
Prof. Antonio Dell'Anno

Trattamenti delle acque reflue

Due trattamenti principali tradizionali: la fotodegradazione e la degradazione biologica, con risultati di quest'ultima non sempre soddisfacenti

Ricerca di nuovi sistemi di abbattimento del contenuto di sostanze recalcitranti

Utilizzo di trattamenti combinati: Processi di Ossidazione Avanzata (AOPs) e processi biologici

Parametri e test di laboratorio

La varietà delle tipologie di acque reflue impone lo studio di vari AOPs e della loro combinazione con i processi biologici.

Per i primi è fondamentale conoscere le cinetiche e i vari parametri chimici (DOC, COD, TOC).

Per i secondi, i test di biodegradabilità e le analisi di tossicità forniscono valori riguardo a: BOD, COD e il loro rapporto, oltre che il consumo di ossigeno.

Altri parametri importanti: efficienza, fattibilità economica, eco-compatibilità, potenziale riuso delle acque trattate, capacità di decontaminazione.



Trattamenti delle acque reflue industriali

Classificazione acque reflue (Scott & Ollis 1995)

- acque con macromolecole non facilmente biodegradabili (industria tessile e cartaria)
- acque con quantità così grandi di inquinanti biodegradabili che richiedono l'uso di AOPs (acque da processi di produzione dell'olio, da distillerie e dall'industria vinicola)
- acque con composti inibitori o tossici per una percentuale di colture biologiche (acque contenenti pesticidi, o farmaci o percolato)
- acque con intermedi inerti (metaboliti specifici) che, accumulandosi, inibiscono la crescita dei microorganismi

Reflui da aziende vinicole

Caratteristiche principali:

Parametro	Unità	Valore minimo	Valore massimo	Valore medio
Domanda Chimica di Ossigeno (COD)	mg/L	320	49105	11886
Domanda Biologica di Ossigeno (BOD ₅)	mg/L	203	22418	6570
Carbonio Organico Totale (TOC)	mg/L	41	7363	1876
pH		2.5	12.9	5.3
Conducibilità Elettrica (EC)	mS/cm	1.1	5.6	3.46
Solidi Totali (TS)	mg/L	748	18332	8660
Solidi Totali Volatili (TVS)	mg/L	661	12385	5625
Solidi Sospesi (SS)	mg/L	66	8600	1700
Fosforo Totale (TP)	mg/L	2.1	280	53
Azoto Totale (TN)	mg/L	10	415	118
Composti Fenolici Totali (TPh)	mg/L	0.51	1450	205

Dati i valori molto variabili, risulta assai difficile stabilire un metodo migliore per il loro trattamento (per le differenti caratteristiche di ogni refluo), ma fra i vari AOPs si è visto che questi danno i migliori risultati se impiegati come post-trattamento rispetto ai processi biologici: ad esempio l'ozonizzazione assieme ai meccanismi anaerobi o aerobi a fanghi attivi mostra risultati promettenti

Potenziali impatti delle acque reflue

Influenza sui diversi comparti abiotici e biotici:

Eutrofizzazione

Variazione della composizione delle acque di falda

Riduzione della disponibilità dei nutrienti a causa del basso pH

Ritardi nella germinazione delle piante dati dal cambiamento di conduttività dell'acqua e quindi dal diverso tasso di assorbimento delle radici

Aumento della tossicità data dai composti fenolici



Processi degradativi attualmente usati

Obiettivo: riduzione del carico organico/inorganico e dei SST

Vari processi noti:

fisico-chimici e biologici, già applicati a scala industriale

filtrazione a membrana e separazione, con il problema della gestione dei liquidi derivanti

combinazione fra i processi avanzati di ossidazione (AOPs) e quelli di degradazione biologica

Processi fisico-chimici

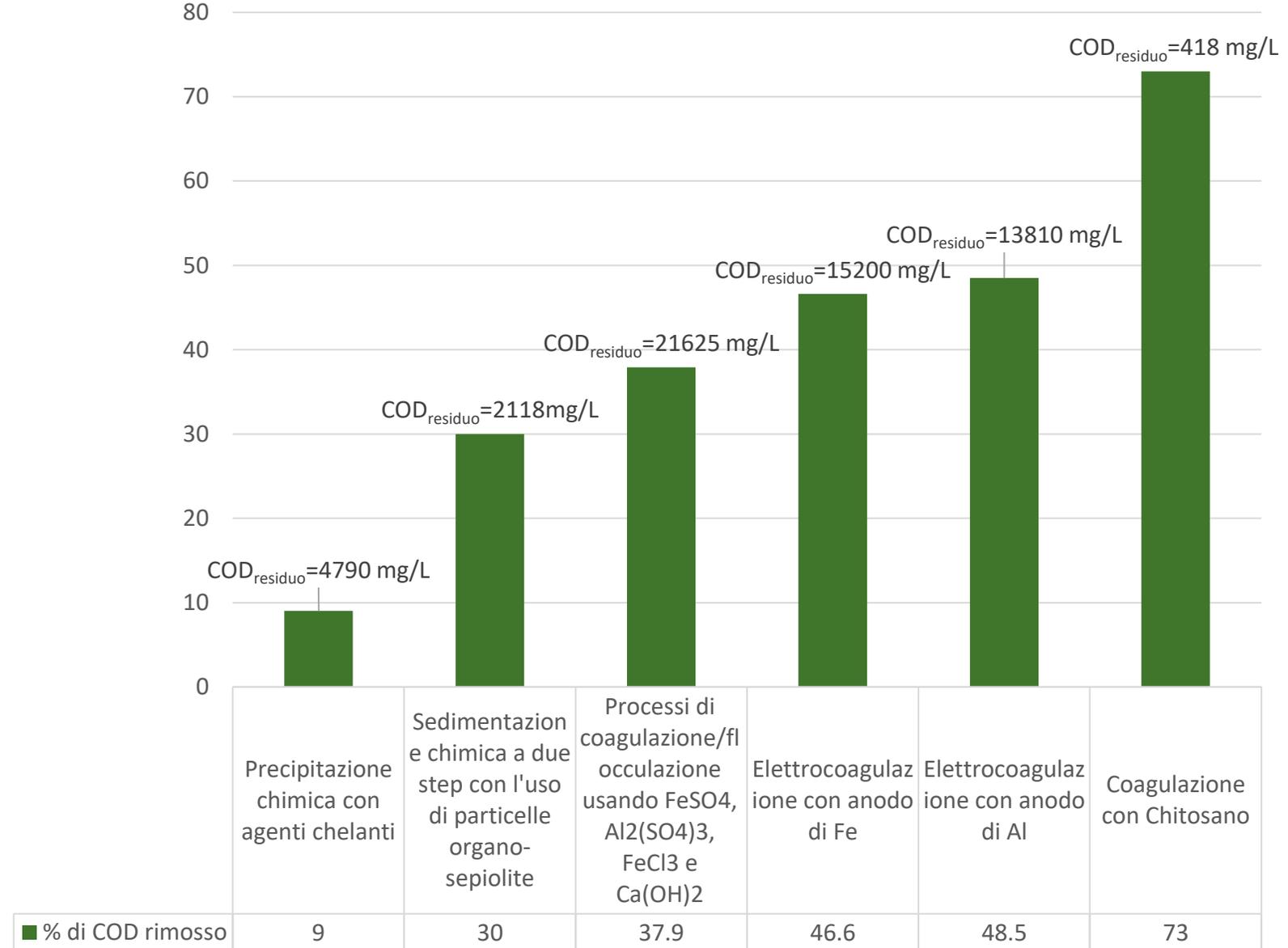
-in questa categoria rientrano numerosi processi (precipitazione chimica con agenti chelanti, sedimentazione usando dei flocculanti, elettrocoagulazione ed altri)

-il migliore risulta essere la coagulazione per mezzo del chitosano:

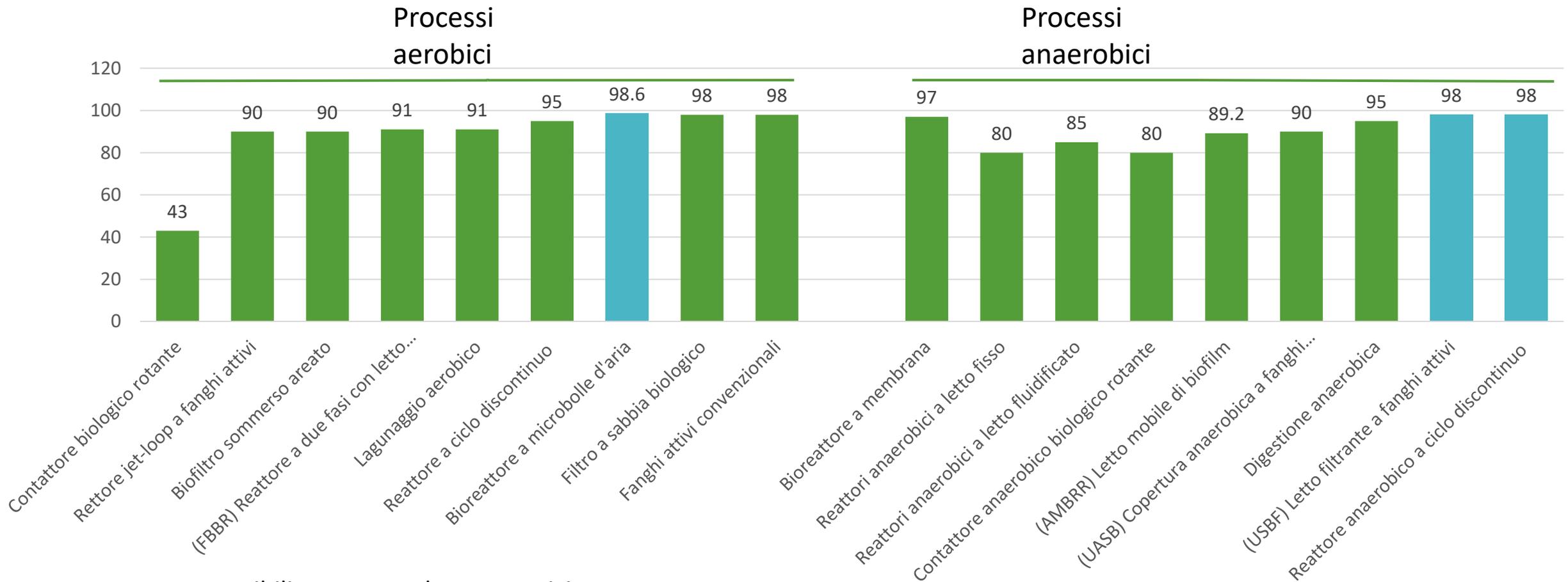
-l'uso di coagulanti naturali, permette di evitare che quelli basati sui metalli possano rimanere in tracce nel fango organico alla fine del processo

-l'efficienza di rimozione risulta essere di: 80% per i TSS, 92% per la torbidità e 73% per il COD (con un residuo di 418 mg/L)

% di COD rimosso



Processi biologici



-sono ecocompatibili, spesso anche economici

-risulta difficile la degradazione dei reflui vinicoli date le loro caratteristiche

-si attua quindi una selezione di consorzi microbici resistenti, oltre che usare trattamenti costanti per concentrazione e volume degli effluenti

Processi di filtrazione a membrana e separazione

- possono raggiungere alti livelli di rimozione di solidi disciolti, carbonio organico, ioni inorganici e composti organici
- due sono i processi analizzati fin'ora per le acque reflue vinicole

NANOFILTRAZIONE

- i risultati sono stati ottenuti da una simulazione del refluo attraverso l'uso di succo d'uva, ottenendo una rimozione del TPh del 74%
- la permeabilità della membrana è raddoppiata passando da 32 a 45 bar, mentre il flusso del permeato è aumentato del 3% per ogni grado Celsius di temperatura in più
- la crescita del fouling è funzione dei solidi sospesi, della presenza di colloidali e della configurazione della membrana

OSMOSI INVERSA

- si sono ottenuti valori di rimozione di: 97% per il COD, 67% per i TN, 76.3% per il TP, 94% per il TSS, 96% per i TS, 94% per la conduttività e 100% per la tossicità (misurata tramite l'immobilizzazione della *Daphnia magna*)
- ha una facile manutenzione, un'eccellente flessibilità attraverso anche diverse temperature e livelli di pH
- richiede specifiche caratteristiche del refluo in entrata per i TSS, fibre ed oli
- il concentrato in uscita ha alti livelli di inquinanti organici refrattari e sali inorganici

Meccanismi
combinati:
processi
biologici e AOPs

Usati per ridurre le concentrazioni di parametri organici (COD, TOC, TPh) ed inorganici (TN, TP ed altri) e tossicità di effluenti (misurata ad esempio tramite *D. magna* e fototossicità).

Gli AOPs possono essere impiegati come pretrattamenti o post-trattamenti rispetto a quelli biologici.

Meccanismi combinati aventi AOPs come pretrattamenti

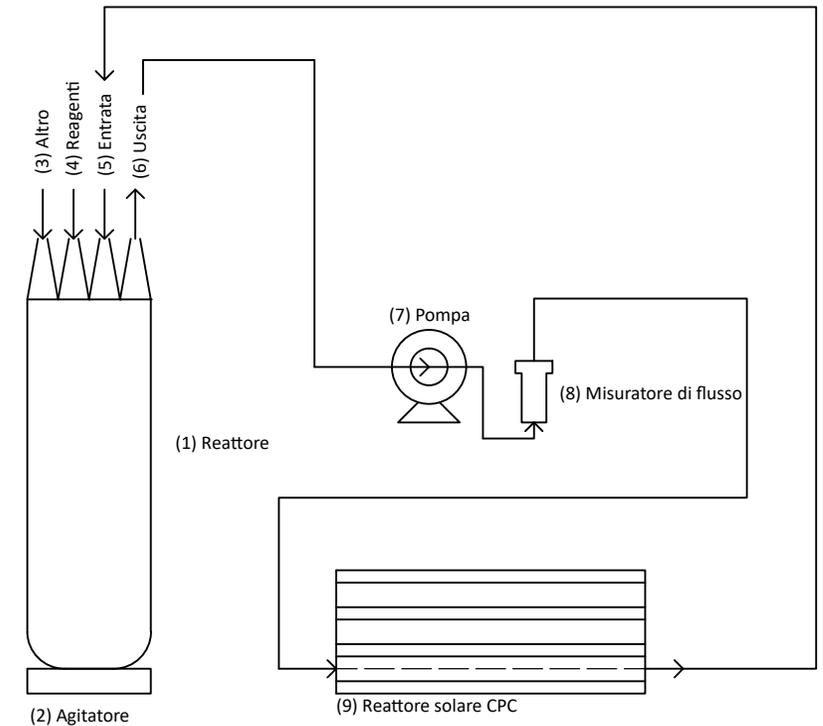
AOPs riducono la tossicità e convertono alcuni inquinanti in composti biodegradabili, permettendo di usare una degradazione biologica per mineralizzarli.

Si ha una riduzione dei costi e un aumento dell'efficacia rispetto ai meccanismi singoli.

Due diverse tipologie:

Ossidazione eterogenea solare di Fenton e fanghi attivi

Ossidazione solare di foto-Fenton e IBR



Reattore di foto-Fenton

Meccanismi combinati aventi AOPs come pretrattamenti

OSSIDAZIONE ETEROGENEA SOLARE DI FENTON E SISTEMA A FANGHI ATTIVI

-si è immesso in un reattore esposto al sole: refluo vinicolo, catalizzatore di Fenton e H_2O_2

-si sono registrati: temperatura, TOC, pH oltre che concentrazione di Fenoli e presenza di H_2O_2

-si sono prelevati i liquidi ottenuti e li si è trasferiti in un reattore areato con aggiunta di fanghi attivi già acclimatati

-valore di rimozione del COD: 96%

OSSIDAZIONE SOLARE DI FOTO-FENTON E SISTEMA A FANGHI ATTIVI IN IBR

Ossidazione:

-si è immesso del refluo vinicolo in un CPC, si è regolato il pH e fatto ricircolare il tutto al buio per 15 minuti

-si è aggiunto di solfato ferroso eptaidrato e fatto ricircolare al sole per altri 15 minuti

-sono stati prelevati diversi campioni

Sistema a fanghi attivi:

-si è immesso del refluo vinicolo neutralizzato una vasca colonizzata con biomassa attiva

-si sono registrati vari parametri ad intervalli regolari di tempo

I valori ottenuti dai due passaggi sono stati elaborati per valutare la rimozione del COD in un processo combinato: 95% dopo 6 giorni di trattamento

Meccanismi combinati aventi AOPs come post-trattamenti

In base alla letteratura scientifica, esistono due tipi di reflui che sono adatti a questa tipologia di meccanismi: quelli contenenti composti organici recalcitranti e quelli altamente biodegradabili. È a questa seconda categoria che appartengono le acque derivanti dall'industria vinicola

Due tipologie di trattamenti:

Sistema a fanghi attivi e ossidazione di Fenton

Processo di conservazione areata a lungo termine seguito da ossidazione di Fenton



Stesso campione di acqua e Fanghi attivi a distanza di pochi minuti

Meccanismi combinati aventi AOPs come post-trattamenti

SISTEMA A FANGHI ATTIVI E OSSIDAZIONE DI FENTON

- si è inoculato in un reattore SBR del refluo urbano, per fornire i microorganismi necessari a degradare quello vinicolo (immesso in precedenza)
- si è mescolato in aerobiosi per 3-4 giorni, prelevando regolarmente campioni
- si è filtrato il liquido ottenuto e lo si è trasferito in un reattore con del reagente di Fenton
- si è condotta l'ossidazione a temperatura e pH costanti per 180 minuti
- si sono registrati i valori di COD, composti fenolici e aromatici
- si è avuta una degradazione del COD del 98%

PROCESSO DI CONSERVAZIONE AREATA A LUNGO TERMINE SEGUITO DA OSSIDAZIONE DI FENTON

- si è svolto l'esperimento a scala da banco in un reattore di 4L, con un HRT di 11 settimane
- rispetto allo stesso processo in anaerobiosi si è raggiunto un grado di degradazione simile, senza la produzione di odori sgradevoli o nocivi
- in combinazione all'ossidazione di Fenton, si sono avuti valori di rimozione del COD del 99.5%
- inoltre il COD residuo è stato di 100 mg/L, conforme alla normativa portoghese per il riuso e lo scarico in corpi d'acqua o in suoli

Confronto tra trattamenti





Conclusioni e prospettive future

Data la varietà dei reflui (derivante dai diversi processi industriali) è difficile stabilire il metodo migliore in assoluto per la loro degradazione: ognuno va valutato singolarmente. È indubbio però che la combinazione fra trattamenti biologici e AOPs è essenziale per ridurre i livelli di COD e di tossicità.

Fra questi, il processo più promettente per quanto riguarda i reflui vinicoli è la combinazione fra sistema a fanghi attivi in SBR seguito da ossidazione di Fenton.