



Università Politecnica delle Marche

Studio e validazione sperimentale del recupero circolare dei fanghi di potabilizzazione

Experimental study and validation of alum sludge for circular recovery in drinking water sector

Relatore:

Prof.ssa Anna Laura Eusebi

Correlatori:

Prof. Francesco Fatone

Ing. Cecilia Bruni

Laureando:

Bruno Di Giuseppe

Università Politecnica delle Marche

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica

Via Brezze Bianche — 60131 - Ancona, Italy

Sommario

Introduzione.....	3
CAPITOLO 1: Stato dell'Arte.....	6
1.1 Produzione e caratterizzazione del fango	6
1.2 Tipologie di riutilizzo	9
1.2.1 Riutilizzo come materiale per la produzione di ceramiche, cementi e materiali da costruzione.....	9
1.2.2 Riutilizzo per uso agricolo.....	9
1.2.3 Riutilizzo per uso geotecnico	10
1.2.4 Riutilizzo come coagulante e adsorbente	10
1.3 Processo di coagulazione-flocculazione	11
1.4 Risultati della ricerca di letteratura.....	14
CAPITOLO 2: Materiali e Metodi	17
2.1 Descrizione impianto, tipo di fango, caratterizzazione	17
2.2 Descrizione delle modalità di prova	19
2.2.1 Pretrattamento.....	19
2.2.2 Acidificazione.....	20
2.2.3 Modalità di prova e metodi analitici.....	21
CAPITOLO 3: Risultati e discussione.....	32
3.2 Risultati delle prove sperimentali dosando fango essiccato	32
3.2.1 PROVA 1 – 26/10/2022	32
3.2.2 PROVA 2 – 26/10/2022	32
3.3 Risultati delle prove sperimentali con acidificazione.....	33
3.3.1 PROVA 3 – 4/11/2022	33
3.3.2 PROVA 4 – 4/11/2022	34
3.3.3 PROVA 5 – 8/11/2022	34
3.3.4 PROVA 6 – 21/11/2022	35
3.3.5 PROVA 7 – 26/11/2022	36
3.3.6 PROVA 8 – 26/11/2022	36
3.3.7 PROVA 9 – 28/11/2022	37
3.3.8 PROVA 10 – 28/11/2022	38
3.4 Discussione dei risultati.....	38
CAPITOLO 4: Conclusioni.....	44
Appendice.....	46
Riferimenti.....	49
Indice delle figure.....	51
Indice delle tabelle.....	52

Introduzione

I fanghi di potabilizzazione, in inglese noti come Water Treatment Sludges (WTS), sono un rifiuto prodotto negli impianti di trattamento delle acque reflue.

Globalmente, si stima che la produzione giornaliera di WTS superi le 10.000 tonnellate e che la produzione di un singolo impianto di depurazione raggiunga anche le 100.000 tonnellate in un anno (T. Ahmad, 2016a; Bourgeois, 2004; A. G. Mora-Leon', 2022; Tarique Ahmad, Sludge quantification at water treatment plant and its management scenario, 2017).

Generalmente il fango prodotto negli impianti di trattamento delle acque potabili viene smaltito attraverso il conferimento in discarica a seguito di un processo di disidratazione (T. Ahmad, 2016a; Wang, 2018). Lo scarico diretto sul suolo o su corpo di tali reflui è da evitare in quanto non risulta ambientalmente sostenibile, potendo causare contaminazione dell'acqua e del suolo: il conferimento del WTS all'interno di un corpo idrico, infatti, potrebbe causare:

- Un aumento delle concentrazioni dei metalli (specialmente Fe e Al), torbidità, solidi sospesi e colore;
- possibilità di contaminazione della falda freatica;
- variazioni del ciclo dei nutrienti, in particolare del fosforo;
- sviluppo di condizioni anaerobiche in acque o torrenti con bassa velocità (Di Bernardo, 2005; Reis, 2007).

I fanghi smaltiti direttamente sul suolo possono, invece, influenzare la produttività delle colture agricole e contaminare la falda acquifera a causa della concentrazione di Al presente in essi. Inoltre, la messa in discarica del WTS in molte città moderne è diventata un'alternativa non più praticabile per via della difficoltà del reperimento di una discarica e per i relativi costi di smaltimento (Tarique Ahmad, Sludge quantification at water treatment plant and its management scenario, 2017).

Per contribuire alla soluzione di questo problema locale è necessario sviluppare strategie di gestione del WTS adeguate, economiche e rispettose dell'ambiente (Ahmad, 2016b).

Negli ultimi anni molti ricercatori ed esperti hanno studiato e trovato metodologie di riutilizzo "eco-friendly" di tali fanghi, come: substrato nella creazione di zone umide (Bai, 2014), parziale sostituto dell'argilla nella produzione di mattoni (Ren, 2019), riempimento e bonifica di pozzi (VERLICCHI P.), come materiale da costruzione per la produzione di ceramiche e cementi chimici (Danial Nayeri, 2022), fabbricazione di geopolimeri (Waijarean, 2014), trattamento delle acque reflue (Nayeri, 2022) e rimozione di inquinanti.

Il recupero e il riutilizzo di fanghi a base di allume e alluminio, e dei coagulanti presenti al loro interno, sono essenziali per l'economia circolare perché possono ridurre economicamente il consumo di sostanze chimiche e diminuire la produzione di fanghi. Ad esempio, il recupero dell'allume permette una riduzione dei costi operativi, una riduzione di circa il 40-50% del volume dei fanghi e la riduzione del costo di smaltimento (Nayeri, 2022).

La tesi in questione propone lo studio e la validazione del recupero circolare dei fanghi provenienti dagli impianti di potabilizzazione attraverso il riutilizzo di fanghi di allume come coagulanti.

ULTIMATE è un progetto quadriennale finanziato dal programma di ricerca e innovazione Horizon 2020 dell'Unione Europea. Mira alla creazione di una catena di valore e ad aumentare la sostenibilità valorizzando le risorse nel ciclo dell'acqua: "le acque reflue non sono solo una risorsa riutilizzabile, ma anche un vettore di energia e componenti che possono essere estratti, trattati, immagazzinati e riutilizzati" (ultimatewater.eu, s.d.).

Nel progetto ULTIMATE, 27 partner (tra cui l'Università Politecnica delle Marche) provenienti da 11 paesi collaborano per trasformare le acque reflue in una risorsa. Il presente lavoro è sviluppato nell'ambito del caso studio italiano. Tale caso studio prevede lo sviluppo di processi di trattamento innovativi che consentano, attraverso il riutilizzo di materiali di scarto e sottoprodotti, di trattare le acque reflue migliorando la loro qualità al fine di consentire il riutilizzo industriale. Tra questi materiali sono inclusi anche i fanghi a base di alluminio prodotti da impianti di potabilizzazione. Infine, tale attività è anche correlata all'iniziativa Alu Circle (<https://www.alliedwaters.com/project/alucircles/>) la quale sta affrontando la sfida di convertire i fanghi a base di alluminio in una soluzione sostenibile, come l'upcycling o il riciclaggio, ed economica.

La tesi si struttura in 4 capitoli così suddivisi. Nel primo capitolo dopo aver descritto produzione e caratterizzazione del fango, focalizzando l'attenzione sui principali inquinanti normalmente presenti al suo interno, si analizzeranno le tipologie di riutilizzo odierne. Si procederà poi con un focus sulla coagulazione/flocculazione dei fanghi che sono alla base dello studio in questione, e finirà riportando i risultati dell'analisi di letteratura.

Nel secondo capitolo si descriverà l'impianto in esame e il tipo di fango usato durante le nostre prove affiancando ad esso la sua caratterizzazione. Si illustreranno le modalità di prova eseguite e la strumentazione utilizzata, distinguendo le fasi del pretrattamento e del processo di acidificazione.

Nel terzo capitolo, invece, si descriveranno la caratterizzazione del fango e l'archiviazione dei risultati delle prove sperimentali in fogli Excel al fine di elaborare i dati, e ricavare la rimozione % di COD ottenuta dai test di laboratorio.

Nel quarto e ultimo capitolo, si richiameranno gli obiettivi di partenza del lavoro svolto e si sintetizzeranno i risultati raggiunti traendone delle conclusioni.

CAPITOLO 1: Stato dell'Arte

Lo studio in questione ha analizzato e studiato articoli di letteratura sul tema del “Recupero circolare dei fanghi di potabilizzazione”. In particolare, si sono analizzati articoli letterari incentrati sul riutilizzo di WTS come coagulante.

Lo studio di letteratura ha permesso di attingere informazioni essenziali concernenti non solo parametri qualitativi dei reflui e fanghi analizzati, ma anche metodologie tecniche di laboratorio e ricerca in materia.

Di ogni articolo si sono evidenziate, attraverso una tabella Excel (esempio in e), informazioni riguardo: provenienza del fango analizzato, dosaggio chimico, tipologia di fango, quantità, qualità, tipologia di pretrattamento, applicazione e possibile riutilizzo nel settore, dosaggio di fango utilizzato, condizioni operative dei test effettuati sul campione, risultati dei test, note sui temi dell'articolo analizzato e riferimenti.

DWTP	Chemical dosage	Type of Sludge	Quantity	Quality	Pre-treatment	Application/reuse sector
Shahid Beheshti Water Treatment Plant at Hamedan, Iran	alum: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ and calcium hydroxide (lime: $Ca(OH)_2$)	alum-based sludge		Density=0.98, PH=6.6-6.9, Solid content 0.657%, VSS/SS=0.245% Ab>150 mg/g dry weight	Dewatered in an oven at 103-105 °C	coagulant for turbidity removal in drinking water plants
			Table 2		normalities (2.5, 3.0, and	

Figura 1- Esempio Tabella risultati di letteratura, Parte 1

H	I	J	K	L	M
sector	Sludge Dosage	Test operative conditions	Results	Notes/specifications	Ref.
turbidity removal in drinking water plants	5-20 g/L	various sludge concentrations of 0, 3, 7, 10, 15, 20, and 25 g/L 2 min for coagulation process at 100 rpm, 30 min for flocculation at 20 rpm, and 30 min for sedimentation; pH=5.56, Humic Acid=10mg/L	95% of NTU removal with 19.7g/L of sludge	- if the plant undergoes unstable conditions results may be inapplicable - the application of Abs as a coagulant agent is possible for turbidity removal in water treatment plant from processual and health-related points of views - Existence or effect of other probable species (e.g., heavy metals) would be considered at the next stages of this study. - A detailed cost estimation is also needed for the eventual application of Abs in pilot and full-scale systems. hydrochloric acid. The most efficient and cost-effective method to recover coagulants from the WTP is	Foroughi et al., 2018

Figura 2- Esempio Tabella risultati di letteratura, Parte 2

Attraverso l'analisi di letteratura si è ricavata una caratterizzazione dei fanghi analizzati in termini di: pH; umidità; solidi volatili; contenuto di ceneri; contenuto di sabbia, limo, argilla; porosità totale, a sua volta divisa in micro-, meso- e macro-porosità; componenti organici e inorganici.

Analizzando articoli provenienti da fonti diverse e dai temi diversi è stato possibile a loro volta organizzarli in macro-temi, a seconda del riutilizzo proposto nei singoli articoli: coagulante, adsorbimento, rimozione di fosforo, applicazioni geotecniche e wetland, costruzioni e agricoltura.

1.1 Produzione e caratterizzazione del fango

Gli impianti di potabilizzazione purificano l'acqua rendendola idonea al consumo e all'uso umano.

La filiera di depurazione delle acque superficiali per uso potabile è costituita da un insieme di fasi di trattamento successive l'una con l'altra, dette anche "Operazioni Unitarie". Ognuna di esse attraverso un processo chimico, fisico o biologico coopera alla potabilizzazione dell'acqua effluente all'impianto. La configurazione impiantistica di potabilizzazione comprende tipicamente il trattamento di coagulazione, di flocculazione, di sedimentazione, di filtrazione ed infine di disinfezione prima di avviare l'acqua trattata nel sistema di distribuzione (Rizkiy Amaliyah Barakwan, 2019).

La maggior parte degli impianti di depurazione delle acque potabili (Drinking Water Treatment Plants, o anche DWTPs) si affida alla coagulazione e flocculazione per la rimozione della materia organica naturale dei patogeni delle acque grezze, di colore e di torbidità (Bratby, 2016; Anu Matilainena, 2010). Mira a rimuovere impurità colloidali e particelle sospese come sabbia, limo, argilla, ecc... presenti nell'acqua influente all'impianto.

La maggior parte dei DWTPs che operano in tutto il mondo utilizzano dei coagulanti chimici per migliorare la separazione tra solido e liquido nel loro schema di trattamento. I più comunemente utilizzati sono il solfato di alluminio sottoforma di cloruro di ammonio ($Al_2(O_4)_3 \cdot 18 H_2O$) e i sali di ferro (ad esempio $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl$, $Fe(SO_4)_7 H_2O$) (Tarique Ahmad, 2017).

Un sottoprodotto inevitabile della coagulazione-flocculazione è la generazione di grandi volumi di fango chimico (WTS) tipicamente ricco di alluminio o ferro, a seconda del coagulante chimico utilizzato (A. O. Babatunde, 2007).

La quantità e la qualità di questi fanghi prodotti dipendono generalmente dalla qualità delle acque in ingresso all'impianto, dal metodo di trattamento applicato e dalla qualità finale che l'acqua dovrà rispettare all'uscita. Il cambiamento della qualità dell'acqua grezza (influenzata significativamente dalle variazioni stagionali (Tarique Ahmad, 2017)) e/o la variazione della natura e del dosaggio dei coagulanti utilizzati nei processi di trattamento si traduce in un significativo cambiamento nella qualità e nella quantità dei fanghi prodotti. Pertanto, il WTS generato ha concentrazioni variabili di microrganismi, coagulanti, prodotti chimici, materia organica e sospesa (A. O. Babatunde, 2007).

In **Tabella 1** si riporta la caratterizzazione media di tali fanghi ottenuta a partire dalla ricerca di letteratura effettuata. Lo studio condotto ha evidenziato come i fanghi a base di alluminio (e ferro) presentano generalmente un pH neutro pari a $6,65 \pm 0,7$. Granulometricamente sono composti mediamente da circa un 82% di sabbia, 9,5% di limo e 8% di argilla, con una porosità che varia tra $267 \text{ mm}^3/\text{g}$ ai $435 \text{ mm}^3/\text{g}$.

Tabella 1: caratterizzazione media

CARATTERIZZAZIONE MEDIA		
Umidità	%	24.25 ± 18.97
Solidi volatili	%	1.75 ± 1.28
pH	-	6.65 ± 0.7
Contenuto in ceneri	%	75.61 ± 20.03
Sabbia	%	82 ± 5.65
Limo	%	9.5 ± 4.94
Argilla	%	8 ± 11.31
Loss on Ignition	m2/g	13.34 ± 8.9
BET	mm3/g	99.6 ± 54.03
Porosità totale	mm3/g	351 ± 118.79
Microporosità	mm3/g	55.5 ± 50.2
Mesoporosità	mm3/g	134.5 ± 14.84
Macroporosità	mm3/g	161 ± 183.84

La composizione chimica dei fanghi varia a seconda del fango preso in esame. Come si nota facilmente dall'immagine riportata in basso (**Figura 3**), SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O e CaO sono i componenti principali dei fanghi a base di alluminio. Altri elementi contenuti nei WTS sono ad esempio manganese (Mn), boro (B), sodio (Na), zinco (Zg), potassio (K), calcio (Ca), cobalto (Co), piombo (Pb), nichel (Ni), bario (Ba), cadmio (Cd), tallio (Tl) (Danial Nayeri, 2022).

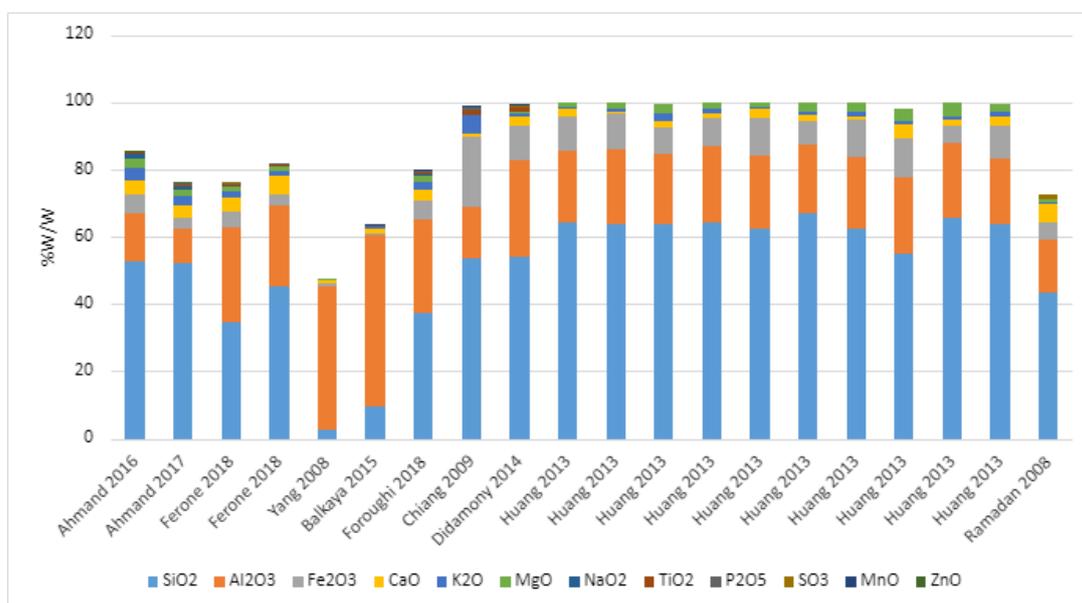


Figura 3- Concentrazioni %W/W elementi chimici contenuti nei WTS degli articoli analizzati

Il WTS oltre ai materiali inorganici contiene materiali organici correlati alla presenza di batteri, alghe e piccole quantità di sostanze polimeriche extracellulari prodotte dai batteri (Danial Nayeri, 2022).

1.2 Tipologie di riutilizzo

La presenza di inquinanti organici e inorganici altamente tossici nei WTS (Al in particolare) e i cattivi metodi di smaltimento dei fanghi di potabilizzazione hanno spinto, negli ultimi anni, la comunità scientifica a studiare nuove opzioni di riutilizzo per questi rifiuti/residui scartati (T. Ahmad, 2016a).

Il riciclaggio dei fanghi di potabilizzazione permette molteplici tipologie di riutilizzo. Le principali alternative di recupero dei WTS sono legate all'utilizzo dei fanghi di potabilizzazione come materiali da costruzione per la produzione di cementi e/o materiali ceramici, riutilizzo per uso geotecnico, riutilizzo in ambito agricolo e riutilizzo negli impianti di trattamento delle acque reflue come adsorbente o coagulante.

1.2.1 Riutilizzo come materiale per la produzione di ceramiche, cementi e materiali da costruzione

La presenza di Fe_2SO_3 amorfo tra i principali componenti dei WTS e le caratteristiche di questi ultimi permettono il riutilizzo dei fanghi di potabilizzazione come potenziale materiale da costruzione (Tarique Ahmad, 2017; Olga Kizinievic, 2013). Infatti, come riportato in (Tarique Ahmad, 2017), il WTS potrebbe essere parzialmente riutilizzato nella produzione come materia prima. Numerosi casi studio hanno riportato applicazioni di tale tipo, in particolare di tali fanghi possono essere utilizzati: nella produzione di cemento sostituendo la materia prima silicea, scisto, con del WTS (Chen, 2010) o sostituendo la materia prima convenzionale assieme ad altri prodotti di scarto per produrre eco-cemento (Yen, 2011); nella produzione di ceramica come pigmento naturale del corpo ceramico e come additivo per migliorare le prestazioni meccaniche e fisiche della ceramica (Olga Kizinievic, 2013); nella produzione di mattoni come colorante naturale e come materiale supplementare (Tarique Ahmad, 2017); nella produzione di aggregati artificiali e calcestruzzo mescolando il WTS nei cementi di base e nella miscela cementizia.

1.2.2 Riutilizzo per uso agricolo

Come riportato nell'articolo (VERLICCHI P.), il riutilizzo agricolo dei fanghi potabili trova applicazione su pascoli e terreni coltivati, foreste, parchi pubblici, vivai, aiuole e bordi delle strade, campi da golf, prati e giardini domestici. Grazie alla presenza degli idrossidi di allume e ferro presenti nei fanghi, l'uso del WTS favorisce la fissazione del fosforo disponibile PO_5 . L'applicazione del fango di potabilizzazione può essere diretta o avvenire a seguito del mescolamento del WTS con

“biosolidi”, cioè materia organica (che può essere ricavata dai fanghi delle acque reflue), ottenendo così un potenziale ammendante e fertilizzante del suolo dai molteplici usi agricoli.

1.2.3 Riutilizzo per uso geotecnico

I WTS, in particolare i fanghi a base di alluminio, sono idonei per usi benefici in applicazioni geotecniche e geoambientali.

I risultati dello studio di (Balkaya, 2015) hanno dimostrato come miscele di fanghi a base di alluminio-zeolite hanno: un'elevata resistenza al taglio, caratteristiche di bassa permeabilità e una bassa comprimibilità, sono economiche e di facile disponibilità, presentano conduttività idrauliche ed elevate stabilità fisiche. Tutte caratteristiche che permettono il recupero e il riutilizzo dei fanghi di potabilizzazione come materiali di sottofondo per le costruzioni stradali, argini, zone umide, riempimento e/o bonifica di pozzi, terrapieni, terreno di copertura delle discariche dei rifiuti, come sistemi di barriera attiva per la sigillatura subacquea di sedi contaminate, e per la rimozione di diversi contaminanti da acqua, acque reflue e suolo (VERLICCHI P.; Balkaya, 2015).

1.2.4 Riutilizzo come coagulante e adsorbente

Altra strategia sostenibile, economica e rispettosa dell'ambiente è il recupero come coagulante dei WTS. Finora sono stati fatti molti tentativi per utilizzare il WTS e il recupero/riutilizzo di coagulanti per la rimozione di diversi inquinanti dalle acque reflue come torbidità, domanda biochimica di ossigeno (BOD), domanda chimica di ossigeno (COD), solidi sospesi totali (TSS), fosforo (P) e azoto (N) totali, e carbonio organico totale (TOC). Rocha et al. 2019 hanno indicato la buona efficienza dei coagulanti di recupero nella rimozione della torbidità nelle acque reflue, e confrontato vari coagulanti, tra cui l'estratto di semi oleosi, l'allume recuperato e un coagulante a base di solfato di alluminio disponibile in commercio. Hanno scoperto che, nella maggior parte dei casi, l'allume recuperato ha mostrato un risultato migliore per la rimozione della torbidità rispetto ai coagulanti vergini (Nayeri, 2022). In particolare, lo studio effettuato da Mazari et al. 2018, sul riutilizzo dei fanghi di allume come coagulante primario, ha dimostrato che la rimozione della torbidità e di COD era paragonabile a quella dell'allume fresco (Nayeri, 2022; Lilia Mazari, 2018).

Dalla **Figura 3** si può dedurre come i fanghi di potabilizzazione a base di allume contengano principalmente SiO_2 e Al_2O_3 , in questo caso il recupero di coagulante consentirebbe di riciclare e riutilizzare gli stessi atomi di coagulanti metallici (A. G. Mora-Leon', 2022). Questa strategia offre una valida alternativa di fine vita per i WTS ed ha il vantaggio di ridurre la quantità di WTS prodotto, nonché i costi relativi allo smaltimento (A. G. Mora-Leon', 2022).

Il recupero di coagulante dal WTS può essere eseguito attraverso diversi metodi come la digestione acida, l'alcalizzazione, lo scambio ionico e la separazione della membrana (Nayeri, 2022). Tra questi il metodo utilizzato nella seguente tesi è il metodo dell'acidificazione, consiste in tre passaggi sequenziali:

- Ispessimento dei fanghi
- Acidificazione dei fanghi
- Decantazione del coagulante disciolto per il riutilizzo

Rappresenta il metodo più efficiente ed economico da quanto appreso dai risultati dell'analisi letteraria.

Assieme al riutilizzo come coagulante anche il recupero del fango di potabilizzazione come adsorbente ha attirato molta attenzione nell'ingegneria ambientale grazie alla sua semplicità, progettazione semplice, basso consumo energetico ed economicità (Nayeri, 2022).

Attraverso il processo di adsorbimento si separano alcuni componenti e inquinanti dalla fase liquida sulla superficie di un adsorbente. Generalmente è un processo articolato in più fasi: il contaminante viene disperso sulla superficie esterna dell'adsorbente, segue una diffusione interna delle molecole all'interno della matrice adsorbente sino alla formazione di uno strato adsorbito sulla superficie attiva, che segna la fine del processo di adsorbimento.

Negli sono stati sintetizzati e impiegati vari adsorbenti per la rimozione dei principali inquinanti delle acque, tra questi c'è il carbone attivo commerciale (AC) usato come carbone attivo granulare (GAC) e/o carbone attivo in polvere (PAC). Il fango di allume contiene vari gruppi funzionali come l'ammina e carbossile, svolgendo così un ruolo importante nell'adsorbimento degli inquinanti (Nayeri, 2022).

Il riciclaggio dei rifiuti provenienti dai DWTP fornirebbe un utilizzo costruttivo e uno smaltimento sostenibile del WTS e allo stesso tempo un trattamento fisico-chimico delle acque reflue economicamente vantaggioso.

1.3 Processo di coagulazione-flocculazione

La coagulazione e la flocculazione sono due trattamenti chimico-fisici: la coagulazione è l'aggregazione delle particelle colloidali destabilizzate sotto forma di coaguli, la flocculazione è la crescita dimensionale dei coaguli sino alla loro sedimentazione. La coagulazione e la flocculazione hanno la finalità di ricreare le condizioni chimico-fisiche ideali alla rimozione di sostanze colloidali.

I materiali soggetti a questi trattamenti sono i Colloidi: solidi dalle dimensioni comprese tra i 10^{-3} e $1 \mu\text{m}$, come sostanze organiche, inorganiche (es. argille, silice, ecc...) e/o oli emulsionati, caratterizzati da elevate insaturazioni superficiali di carica tali da complicarne la rimozione per via gravitazionale.

Come riportato in **Figura 4**, un colloide ha un diverso potenziale che varia in funzione della distanza a cui si fa riferimento:

- **POTENZIALE Z:** potenziale non completamente saturo che blocca l'aggregazione tra più colloidi;
- **POTENZIALE DI STERN:** forme ioniche non saturate;
- **POTENZIALE DI NERTS:** potenziale associato allo stato diffuso o alla soluzione.

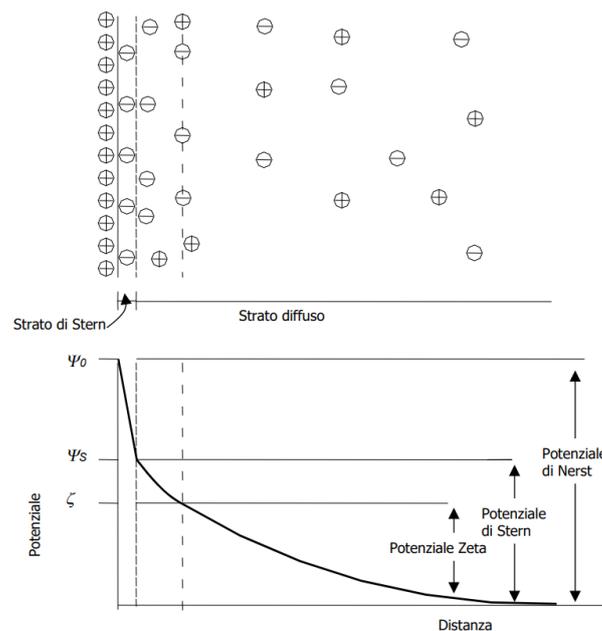


Figura 4 - Modello di Stern per il doppio strato elettrico (MODULO 5C - Prof.ssa Anna Laura Eusebi)

A seguito del dosaggio di un reagente (coagulante minerale o polielettroliti) un “mix veloce” permette la destabilizzazione delle superfici colloidali e la loro coagulazione. Successivamente, un “mix lento” avvia la flocculazione con la formazione di fiocchi, che infine sedimentano. Quest’ultima fase si suddivide in: **FASE PERICINETICA**, in cui i coaguli si aggregano fino a creare strutture di $2 \mu\text{m}$; e **FASE ORTOCINETICA** nella quale avviene la formazione di microfocci, strutture dalle dimensioni variabili tra $60-90 \mu\text{m}$.

Nello specifico, inserendo all'interno del refluo un reagente per la reazione di coagulazione, si ha un abbassamento del POTENZIALE Z cioè l'eliminazione degli ioni che normalmente saturano parzialmente i legami, permettendo così l'aggregazione tra più colloidali.

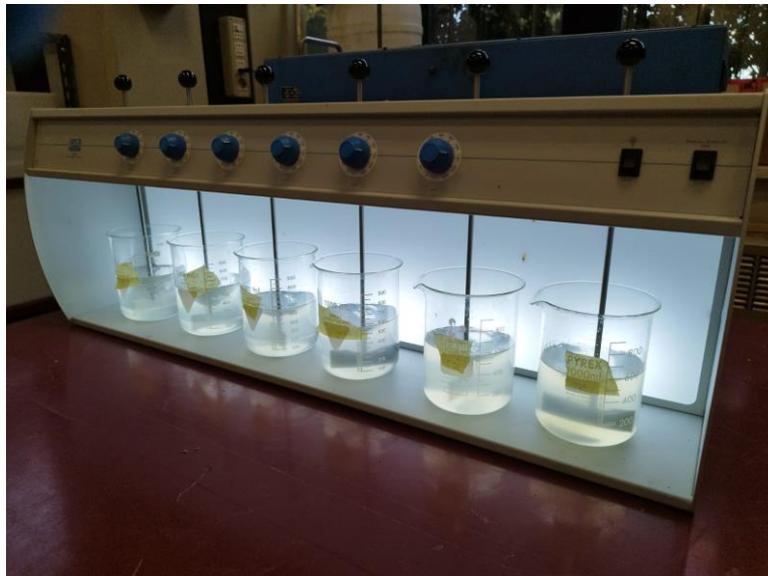


Figura 5- Jar Test con 6 campioni, Flocculation Tester VELP FC6S

Le percentuali ottimali di reagente vengono determinate attraverso prove di laboratorio: prove di Jar Test. Il Jar Test (**Figura 5**) è un test su scala che simula il processo di coagulazione/flocculazione degli impianti di trattamento delle acque, permettendo all'operatore di determinare la giusta quantità di sostanze chimiche per il trattamento. Simulando le reazioni di coagulazione/flocculazione con diversi dosaggi di reagente si definiscono tipologia e quantità ideale.

Sintesi dei riutilizzi

In sintesi, l'analisi di letteratura ha evidenziato come in nessun articolo letto è stato riportato un caso di applicazione in piena scala. Come visibile in **Tabella 2** gli articoli analizzati discutono tesi di laboratorio, come nel caso di: (Rachana Nagara, 2010), (Norah Muisaa, 2020), (Claudio Feronea, 2018) e (VERLICCHI P.); o di progetti a scala pilota come: (A. G. Mora-Leon', 2022), (A. O. Babatunde, 2007) e (Kung-Yuh Chianga, 2009).

Tabella 2: Sintesi dei riutilizzi

Destinazioni possibili	Scala di applicazione	Processo di trattamento prima della valorizzazione	Tipo di fango utilizzato	Referenza

Coagulante	Scala pilota	Essiccamento in forno a 105° e acidificazione	Fango di allume	(A. G. Mora-Leon', 2022)
Adsorbimento	Tesi di laboratorio	Essiccazione all'aria e vagliatura ai 2 mm	Fango di allume e ferrico	(Rachana Nagara, 2010)
Rimozione di fosforo	Tesi di laboratorio	-	Fango di allume	(Norah Muisaa, 2020)
Applicazioni geotecniche	Tesi di laboratorio	-	Fango di allume	(Claudio Feronea, 2018)
Wetland	Scala pilota	Essiccamento	Fango di allume	(A. O. Babatunde, 2007)
Costruzioni	Scala pilota	Triturazione e vagliatura	Fango di allume	(Kung-Yuh Chianga, 2009)
Agricoltura	Tesi di laboratorio	-	Fango di allume e ferrico	(VERLICCHI P.)

1.4 Risultati della ricerca di letteratura

Le informazioni attinte dalla letteratura, legate al riutilizzo come coagulante, sono state specificatamente analizzate e riorganizzate in tre tabelle per dettagliare le informazioni necessarie alle prove sperimentali. Nella prima tabella (**Figura 6**) si sono evidenziati: fase (coagulazione, flocculazione e sedimentazione), reagente/fango, pretrattamento, pH, temperatura, velocità di miscelazione per ogni singola fase, tempo e riferimento. In particolare, si evidenzia come il processo di coagulazione può essere effettuato che su fango tal quale con variazioni nei dosaggi. Per quanto riguarda il fango essiccato risultati simili sono stati ottenuti nei diversi articoli con dosaggi compresi tra 3 e 25 g/l.

Fase	Reagente/fango	Pretrattamento	Dosaggio g/l	pH	Temperatura °C	Velocità miscelazione rpm	Tempo min	Riferimento
Coagulazione	Alum sludge	Dewatered in an oven at 103-105 °C	0, 3, 7, 10, 15, 20, 25	-	5,56	100	2	Foroughi et al., 2018
Flocculazione			19,81****		5,56	20	30	
Sedimentazione							30	
Coagulazione	Alum sludge	Fango liquido (4000 mg/l TSS)	1.6 (1588,1 mg/L)	7		600	10	Kang 2022
Coagulazione	Alum sludge		0,0,0.9,1,1.1,1.2,1.3,1.4,1.5,1.6	7.0 - 9.0		100	40	
Flocculazione								
Sedimentazione								
Coagulazione	WTS (polyaluminium chl)	Dewatered in an oven at 103-105 °C	15*	> 9		100	2	Nair 2015
Flocculazione			5-10-15-20-25	4-5-6-7-8-9-10-11**		20	30	
Sedimentazione							30	

Figura 6- Esempio Tabella 1 (Fase, Reagente/fango, Pretrattamento, ph, Temperatura, Velocità miscelazione, Tempo, Riferimento)

Nella seconda figura (**Figura 7**) sono stati messi in risalto i risultati ottenuti dalle prove di laboratorio come le percentuali di rimozione dei principali contaminanti quali: COD (domanda di ossigeno chimico) con percentuali di rimozione pari (nell'esempio riportato) al 74.2%, BOD (domanda di ossigeno biologico) con percentuali di rimozione pari a 78%, solidi sospesi con percentuali di rimozione pari a 84%, assieme ad azoto, fosforo, e altri composti organici e inorganici inquinanti.

Tipo di fango	Pretrattamento	% rimozione	Note descrittive	Riferimento
polyaluminium chloride (PACl)	sludge has to be pre-treated with gravity thickeners or filter press to reduce the moisture content	74.2%COD removal, 79% phosphate removal, 89% of turbidity removal 84% suspended solids removal, 78% BOD removal, 99% total coliform removal	<ul style="list-style-type: none"> process can be safely applied to agricultural land - WTS reuse thus provides environmental benefits by recycling the nutrients from UASB effluent and simultaneously reducing the nutrients in surface runoff. - One of the potential problems for the use of WTS for treatment of UASB reactor effluent is the high moisture content of WTS which makes the transport of the sludge from its production sites costly. - the lack of information in many developing countries 	Abhilash T. Nair et al., 2015

Figura 7- Esempio Tabella 2 (Tipo di fango, Pretrattamento, % rimozione, Note descrittive, Riferimento)

Nell'ultima tabella (**Figura 8**) invece, sono presenti dati sul processo di acidificazione e sui relativi dosaggi di H₂SO₄(acido solforico) e HCl (acido cloridrico) utilizzati nel processo, il quantitativo di fango utilizzato in tali prove, la normalità, la velocità di miscelazione della fase di coagulazione e il rispettivo tempo, i risultati ottenuti, note e riferimenti.

ESTRAZIONE COAGULANTE DAL FANGO UMIDO		FASI		Dosaggio H2SO4 ml/L	Dosaggio HCl ml/L	Fango disidratato g	Normalità N	Velocità miscelazione rpm	Tempo min	Risultati	Note	Riferimento
Acidificazione fanghi	Coagulazione	-	-	30	30	6 g in 300 ml di acqua distillata	2,5,3,0,3,5	150	60		<ul style="list-style-type: none"> 1) PACl ha generato una diminuzione inferiore 	Mora-Le on 2022
		40	40									
	Sedimentazione	50	50									
Condizionamento acido	Coagulazione	5-10-15-20-25-30	non previsto			1,0,1,5,2,0,2,5,3,5,4,0				<ul style="list-style-type: none"> elimina l'alluminio e i metalli ferrosi dalla matrice dei fanghi che agiscono come coagulanti. 2) La normalità ottimale di H2SO4e risultato essere 3 N alla velocità di 50 ml/L, ha dato la più alta rimozione di torbidità a tutto il 	Suman 2018	
	Sedimentazione											

Figura 8- Esempio Tabella 3 (Fasi, Dosaggio H₂SO₄, Dosaggio HCl, Fango disidratato, Normalità, Velocità miscelazione, Tempo, Risultati, Note, Riferimento)

Anche in questo caso si evidenzia che il processo può essere applicato sia sul fango essiccato che sul fango tal quale. Sia l'Acido cloridrico che l'Acido solforico possono essere adottati con normalità comprese tra 1 e 4 dosaggi generalmente compresi tra 5 e 50 ml/l.

I dati teorici raccolti dall'analisi letteraria hanno permesso di ottenere la **Tabella 3** di sintesi sulla coagulazione e i relativi parametri utilizzati a supporto del successivo studio in laboratorio.

Tabella 3: Tabella sintesi coagulazione in termini di: ml dosati/l, volume, pH ottimale e tempo di contatto.

Coagulazione	ml dosati/l [ml/l]	Volume [ml]	pH ottimale -	Tempo di contatto [min.]
	5-40	500	7	2

CAPITOLO 2: Materiali e Metodi

Nel presente capitolo, dopo una breve presentazione dell'impianto preso in esame e del fango da esso ottenuto, si descrivono le sperimentazioni di laboratorio effettuate. Diverse prove di laboratorio sono state effettuate per valutare l'efficienza in termini di rimozione della sostanza organica. Partendo dalla descrizione del pretrattamento dei campioni e dal processo di acidificazione per il recupero del coagulante, si giunge alla caratterizzazione sulla rimozione di TSS e COD.

2.1 Descrizione impianto, tipo di fango, caratterizzazione

Il fango è stato prelevato da un impianto DWTP (Drinking Water Treatment Plant, o anche "impianto di depurazione delle acque potabili") che tratta una portata media di 500 l/s e la cui configurazione impiantistica comprende:

- pretrattamento con ozonizzazione
- fase di flocculazione con dosaggio PAC
- filtrazione a sabbia
- unità di post-ozonizzazione
- filtrazione a carbone attivo.

Una volta passati attraverso tutte le diverse unità, l'acqua trattata viene inviata allo stoccaggio prima del punto di scarico finale.

Dopo la pre-ozonizzazione, il flusso alimenta due vasche di flocculazione caratterizzate da una HRT di 186 min e una dose media di PAC di 13g/h. L'unità successiva consiste in sei filtri a sabbia, cinque funzionanti in continuo e uno che funge da riserva. Ogni unità ha un volume di 48 m³ e funziona con una HRT di 14min e con aria di contro-lavaggio. Dopo i filtri a sabbia, il processo di post-ozonizzazione viene effettuato in due serbatoi da 150m³ ciascuno, con HRT pari a 517 sec e aria fornita di 35 Nm³/h. Gli effluenti alla post-ozonizzazione vengono inviati alla filtrazione GAC, caratterizzata da quattro unità (due come riserva), con 48m³ di volume ciascuna. L'ultima unità è la disinfezione con cloro, dove vengono dosati 500 g ClO₂/h. Una volta che l'acqua è passata attraverso la disinfezione, viene stanziata all'interno di due serbatoi di accumulo con volume effettivo di 7800 m³ e HRT di 15 h.

Gli influenti sono campionati in media una volta al mese per effettuare analisi di laboratorio per la caratterizzazione chimico-fisica, mentre l'effluente viene analizzato circa ogni 15 giorni.

Il fango utilizzato nel seguente studio è un fango di allume prodotto da un dosaggio di Policlorosolfato di alluminio di circa 18-20 g/m³ di acqua grezza, immesso all'ingresso del chiariflocculatore

dell'impianto. Si presenta come un fango palabile di colore marrone e con caratterizzazione riportata nella tabella seguente (**Tabella 4**):

Tabella 4: Tabella caratterizzazione del fango dell'impianto di potabilizzazione

PARAMETRI	Unità di misura	Risultati analitici
pH (su 1/5 massa-volume)	-	7.1
Residuo secco a 105 °C	%	27.2
Residuo secco a 600 °C	%	19.9
Potere calorifico inferiore	kJ/kg	< 400
Antimonio	mg/Kg	< 1
Arsenico	mg/Kg	< 1
Bario	mg/Kg	74.2
Berillio	mg/Kg	< 0.2
Cadmio	mg/Kg	1.95
Cromo totale	mg/Kg	< 10
Cromo esavalente	mg/Kg	< 0.2
Magnesio	mg/Kg	296
Manganese	mg/Kg	206
Mercurio	mg/Kg	< 0.2
Nichel	mg/Kg	10.6
Piombo	mg/Kg	< 2
Rame	mg/Kg	5.4
Selenio	mg/Kg	< 1
Tellurio	mg/Kg	< 1
Titanio	mg/Kg	< 1
Vanadio	mg/Kg	< 1
Zinco	mg/Kg	282
Idrocarburi C5-C8	mg/Kg	< 1
Idrocarburi C9 – Cumene	mg/Kg	< 1
Idrocarburi C10-C40	mg/Kg	< 5
Idrocarburi C10 - Dipentene	mg/Kg	< 1
Idrocarburi C10 - Naftalene	mg/Kg	< 1
Cicloesano	mg/kg	< 1
Arsenico	mg/l	< 0.1
Bario	mg/l	< 0.1
Cadmio	mg/l	< 0.002
Cromo totale	mg/l	< 0.2
Rame	mg/l	< 0.01
Mercurio	mg/l	< 0.0002
Molibdeno	mg/l	< 0.05
Nichel	mg/l	< 0.2
Piombo	mg/l	< 0.02
Antimonio	mg/l	< 0.005
Selenio	mg/l	< 0.001
Zinco	mg/l	0.46

Cloruro	mg/l	65.7
Fluoruro	mg/l	1.75
Solfato	mg/l	187
DOC	mg/l	56.7
Cianuri	mg/l	<0.01
TDS	mg/l	936

Due chili di fango disidratato sono stati prelevati per lo svolgimento delle prove di laboratorio.

2.2 Descrizione delle modalità di prova

2.2.1 Pretrattamento

Il fango fresco di allume (**Figura 9**) è stato raccolto dall'impianto di potabilizzazione (MC), ottenendo un campione dal peso di circa due chilogrammi.



Figura 9- Campione di fango fresco

In laboratorio, il campione umido e granuloso è stato inizialmente porzionato in contenitori di alluminio ed essiccato in una stufa, visibile in **Figura 10**, alla temperatura di 105 °C per circa 2 ore.



Figura 10- Stufa di laboratorio

Una volta essiccato, è stato vagliato attraverso un setaccio ASTM al fine di ottenere una granulometria di dimensioni minori di 1 mm.

Il WTS essiccato e vagliato è stato poi pesato attraverso una bilancia di laboratorio di precisione ottenendo campioni dal peso di: 1.5, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 e 12.5 grammi. I pesi riportati sono stati ricavati dai risultati dell'analisi di letteratura e corrispondono a concentrazioni di 3, 5, 10, 15, 20 e 25 grammi di fango secco per litro di refluo.

2.2.2 Acidificazione

Assieme all'uso diretto del fango essiccato, si è proceduto anche all'estrazione del coagulante secondo il processo di acidificazione.

Il processo di recupero è stato effettuato con fango secco (D-WTS) raccolto da un Impianto di potabilizzazione. Il D-WTS utilizzato è stato acidificato separatamente con diverse dosi o volumi (30, 40 e 50 ml di acido/l di refluo) di Acido solforico (H_2SO_4) al 95%, e a normalità variabili di 2.5, 3.0 e 3.5 N.

Al fine di recuperare il coagulante partendo da un campione di fango secco, nel processo di acidificazione si è utilizzato un volume di acqua distillata pari a 300 ml, a cui sono stati aggiunti dosaggi di Acido solforico (H_2SO_4) di 30, 40 e 50 ml/l alle diverse normalità. A tale soluzione sono poi dosati separatamente 6 g di fango secco (D-WTS). La prova è stata effettuata all'interno di becher da 1000 ml, le soluzioni sono state mantenute in miscelazione per 60 minuti ad una velocità di 150 rpm. Infine, il campione è stato lasciato sedimentare per ulteriori 60 minuti per separare il surnatante (**Figura 11**) e poterlo riutilizzare come coagulante.



Figura 11- Esempio di separazione surnatante-solidi nella prova sul recupero di coagulante all'interno del D-WTS

Nella **Tabella 5** riportata in basso è possibile notare le caratteristiche dell'Acido solforico al 95% utilizzato nel processo di recupero in termini di: densità, peso soluzione, peso H₂SO₄, volume, massa molare, numero moli, molarità e normalità.

Tabella 5: caratteristiche Acido solforico utilizzato nel processo di recupero del coagulante in termini di: densità, peso soluzione, peso H₂SO₄, volume, massa molare, numero moli, molarità e normalità.

ACIDO AL 95%		
Densità	1.84	g/cm ³
Peso soluzione	100	g
Peso H ₂ SO ₄	95	g
Volume	54	ml
Massa molare	98.079	g/mol
Numero moli	0.969	mol
Molarità	18	mol/l
Normalità	36	eq/l

2.2.3 Modalità di prova e metodi analitici

I test sono stati effettuati su diversi substrati ottenuti dall'impianto di depurazione di acque reflue di Falconara, a diverse concentrazioni di sostanza organica (**Tabella 6**):

Tabella 6: Caratterizzazione in termini di pH, COD e TSS di ogni matrice testata

SUBSTRATO	pH	COD (mg/l)	TSS (mg/l)
EFFLUENTE ALL'IMPIANTO	7.16	15.8	1.25
INFLUENTE ALL'IMPIANTO PRE-SED. I	7.61	76.27	33.0

INFLUENTE ALL'IMPIANTO POST-SED I	-	35.59	-
---	---	-------	---

Per ogni singolo test effettuato in laboratorio, sono stati preparati sei campioni da 500 ml di substrato e disposti all'interno di sei becher dal volume di 1000 ml ciascuno. In ogni batteria è stato possibile effettuare sei prove simultaneamente (una in ogni becher utilizzato), svolgendo dieci batterie quindi è stato condotto un totale di 60 prove.

I sei campioni sono stati testati nella Jar Test (**Figura 12**) per simulare il processo di coagulazione/flocculazione.



Figura 12- Prova Jar Test con campioni numerati e dosaggi crescenti di fango

I becher numerati e riempiti di effluente sono stati disposti all'interno della macchina.

Nel corso del tirocinio sono state effettuate più prove, in ognuna delle quali si è caratterizzata la capacità di rimozione di TSS e di COD, attraverso l'uso di substrati e coagulanti diversi:

Caratterizzazione rimozione TSS e COD con dosaggi crescenti di fango essiccato

Si è studiata la capacità di rimozione dei TSS e del COD del fango essiccato. In ogni becher numerato è stato aggiunto il rispettivo dosaggio di fango essiccato, avviando la prova. I campioni sono stati miscelati attraverso le pale di miscelazione di cui è dotata la Flocculation Tester (**Figura 14**) seguendo 3 differenti velocità di miscelazione e tempi di residenza:

- 150 rpm (velocità angolare al minuto, corrispondente ai “giri al minuto”) per una durata di 3 minuti, alla fine dei quali si è aggiunto un dosaggio di 1 ml di flocculante commerciale (qualora fosse previsto). Il dosaggio utilizzato è stato ricavato all’interno di un matraccio tarato, nel quale a 100 ml di acqua distillata è stato aggiunto un quantitativo di circa 0.5 g di flocculante commerciale (**Figura 13**);



Figura 13- Immagine miscelazione del flocculante commerciale per mezzo della bilancia magnetica

- 30 rpm per un arco di 20 minuti;
- 30 minuti di sedimentazione, a velocità nulla.



Figura 14- Immagine prova Jar Test con effluente unito al corrispondente dosaggio di fango essiccato

Alla fine dei 30 minuti di sedimentazione, per ogni campione, utilizzando una pipetta in vetro graduata da 50 ml, sono stati prelevati circa 150 ml di chiarificato.

Dalla **Figura 15** è possibile notare come su ogni provetta sono stati riportati: un indice alfanumerico per indicare la batteria effettuata, la data relativa allo svolgimento della prova, i grammi di fango essiccato all'interno del campione e un indice TQ per significare 'campione tal quale'.



Figura 15- Esempio di provetta etichettata

I campioni di chiarificato sono stati analizzati attraverso pHmetro Hanna (**Figura 16**) con il quale si sono ricavati pH e temperatura. Per non alterare le caratteristiche in termini di pH e inquinanti presenti nei singoli modelli, la sonda di misurazione è stata opportunamente lavata con acqua distillata alla fine di ogni misurazione.



Figura 18- Sistema filtrante e macchina per indurre una pressione negativa

Una volta azionata la macchina è stato versato il volume di 100ml di campione all'interno del contenitore. Grazie alla pressione negativa imposta dalla pompa aspirante, il fluido è stato filtrato dalla membrana accumulandosi nel contenitore sottostante, come visibile in **Figura 19**.



Figura 19- Sistema filtrante utilizzato per la filtrazione del campione

A filtrazione avvenuta, la membrana è stata fatta asciugare per pochi secondi su un pezzo di carta e posta su un vetrino. È stata poi introdotta nella stufa a 105°C per almeno 2 ore. Al termine

dell'essiccazione è stata recuperata, fatta raffreddare e pesata. Dalla pesa si è ricavato il **peso lordo** (somma dei pesi della membrana e dei solidi sospesi) da cui è stato possibile ricavare il **peso netto** per differenza.

Il valore ottenuto sottratto al peso iniziale fornirà il valore in mg dei TSS, che rapportati al volume di campione analizzato e moltiplicati per 1000 darà i mg TSS/l, come espresso nella formula in **“Appendice”**.

Dal refluo filtrato, accumulatosi nel recipiente sottostante, è stata confezionata un'ulteriore provetta (etichettata questa con l'indice S per significare 'filtrato') dal volume di 50ml.

Per completare la caratterizzazione, dal volume tal quale di 50 ml è stato determinato il COD (Chemical Oxygen Demand, cioè la 'Domanda di ossigeno chimica' o anche 'la quantità di ossigeno necessaria per ossidare le sostanze organiche presenti in acqua').

Nelle apposite provette per l'analisi del COD si inseriscono 20ml di campione con l'aggiunta di alcuni reagenti, quali:

- Una puntina di spatola di Argento solfato (Ag_2SO_4) come catalizzatore;
- Un terzo di cucchiaino di Mercurio solfato (HgSO_4) per bloccare l'ossidazione dei cloruri che potrebbero interferire nella misura;
- 10 ml di Bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) con concentrazione 0.025 N per ossidare la sostanza organica presente nei campioni;
- 25 ml di Acido solforico (H_2SO_4).

Le provette sono state posizionate all'interno del Reattore VELP SCIENTIFICA ECO 6 e sono state coperte con dei condensatori per il recupero dei liquidi evaporati. È stato avviato quindi il programma di riscaldamento a 150°C per 2 ore, tempo necessario per degradare la sostanza organica presente nel campione.

Una volta raffreddato il campione a temperatura ambiente, sono state inserite 3 gocce di ferroina come indicatore, le quali portano ad una colorazione blu-verde dei campioni. Ne consegue quindi la titolazione dell'eccesso di bicromato con soluzione standard di solfato ferroso ammonico $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,125 N, fino a viraggio del colore da blu-verde a marrone-rossastro (**Figure 1**). Una volta noti i ml di solfato ferroso necessari per la titolazione è possibile ricavare la concentrazione di COD con la formula riportata in **“Appendice”**.

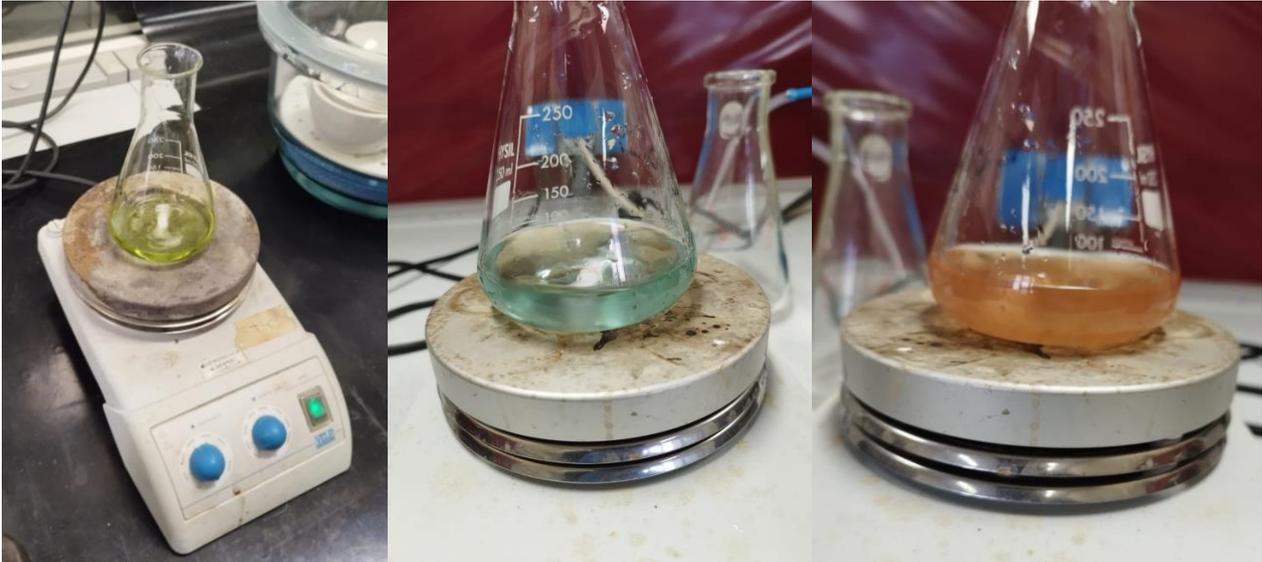


Figure 1- Viraggio di colore del campione in beuta da giallo, a blu-verde, a marrone-rossastro a seguito del dosaggio di acido

Caratterizzazione rimozione TSS e COD con processo di acidificazione del fango attraverso Acido solforico a dosaggi e normalità diversi

In ogni becher numerato è stato aggiunto il rispettivo dosaggio di coagulante ricavato attraverso l'acidificazione. I campioni sono stati miscelati attraverso le pale di miscelazione di cui è dotata la Flocculation Tester (**Figura 20**) seguendo 3 differenti velocità di miscelazione e tempi di residenza: 150 rpm (velocità angolare al minuto, corrispondente ai “giri al minuto”) per una durata di 3 minuti, 30 rpm per un arco di 20 minuti, e infine 30 minuti di sedimentazione, a velocità nulla.



Figura 20- Jar Test, FlocculationTester durante la caratterizzazione con processo di acidificazione del fango

Alla fine del tempo di sedimentazione, per ogni campione sono stati ricavati un volume di 100ml all'interno di una beuta e 50 ml all'interno di una provetta etichettata. Fatta eccezione per il campione tal quale da cui si è ricavato un campione di 200ml.

I campioni da 100ml confezionati sono stati analizzati attraverso il pHmetro Hanna con il quale si sono ricavati ph e temperatura. Per non alterare le caratteristiche in termini di ph e inquinanti presenti nei singoli modelli, la sonda di misurazione è stata opportunamente lavata con acqua distillata alla fine di ogni misurazione.

Per ricavare dal campione la quantità di TSS presenti in esso sono state utilizzate delle membrane MCE sterili retinate bianco/nero da 0.45µm. A seguito di essiccazione in forno alla temperatura di 105°C per almeno 15 minuti, è stata raffreddata e pesata con una bilancia di precisione da laboratorio ottenendo la tara.

Il filtro è stato successivamente posto al di sopra di una pietra porosa collegata inferiormente ad un apparecchio che convoglia il campione filtrato in un recipiente, e superiormente ad un cilindro per evitare che il liquido da filtrare si disperdesse lateralmente. Il recipiente è stato collegato ad una pompa aspirante per accelerare il processo di filtrazione.

Una volta azionata la macchina è stato versato il volume di 100ml di campione ed è stato filtrato dalla membrana accumulandosi nel contenitore sottostante.

A filtrazione avvenuta, il filtro è stato fatto asciugare e posto su un vetrino. È stato introdotto nella stufa a 105°C per due ore, al termine delle quali è stato recuperato, fatto raffreddare e pesato ricavandone il peso lordo.

Il valore ottenuto sottratto al peso iniziale fornirà il valore in mg dei TSS, che rapportati al volume di campione analizzato e moltiplicati per 1000 darà i mg TSS/l, come espresso nella formula in **“Appendice”**.

Dal reflu filtrato, accumulatosi nel recipiente sottostante, è stata confezionata un'ulteriore provetta dal volume di 50ml per analizzare il COD.

Nelle apposite provette per l'analisi del COD si inseriscono 20ml di campione con l'aggiunta dei reagenti, quali: Argento solfato (Ag_2SO_4) come catalizzatore; Mercurio solfato (HgSO_4) per bloccare l'ossidazione dei cloruri che potrebbero interferire nella misura; Bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) con concentrazione 0,1 N per ossidare la sostanza organica presente nei campioni e 25 ml di Acido solforico (H_2SO_4). I dosaggi usati sono gli stessi della **‘Caratterizzazione rimozione TSS e COD con dosaggi crescenti di fango essiccato’**

Le provette sono state posizionate all'interno del Reattore VELP SCIENTIFICA ECO 6 e sono state coperte con dei condensatori per il recupero dei liquidi evaporati. È stato avviato quindi il programma di riscaldamento a 150°C per 2 ore.

Una volta raffreddato il campione a temperatura ambiente, sono state inserite 3 gocce di ferroina e si è proceduto con la titolazione. Una volta noti i ml di solfato ferroso necessari per la titolazione è stato possibile ricavare la concentrazione di COD. I risultati così ottenuti sono stati infine riportati in tabelle Excel ed elaborati.

A valle dei risultati di laboratorio, per ogni singola prova sono stati raccolti e registrati i parametri caratteristici all'interno di fogli e tabelle Excel.

In ogni prova sono stati messi in risalto:

- **data di svolgimento della prova;**
- **coagulante, flocculante e matrice utilizzate.** Di ogni prova è stato specificato il **coagulante** utilizzato: fango essiccato o coagulante ricavato dal processo di acidificazione. Assieme ad esso si è indicato il **flocculante** previsto nella prova e la **matrice** utilizzata. Nel seguente studio sono stati valutati i risultati di coagulazione-flocculazione su matrici diverse, quali: effluente dell'impianto di depurazione di acque reflue municipali, sull'influente e sull'effluente al sedimentatore primario dell'impianto;
- **informazioni sulla batteria eseguita.** Sottoforma di tabella sono esposte le caratteristiche in termini di: n° campione, volume refluo, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD e rimozione % di COD;
- **tara e lordo per i TSS;**
- **tabella calcolo COD,** usata per il calcolo del COD presente nei singoli campioni, e per determinare il corrispondente valore di rimozione % di COD avvenuta in ognuno di essi. In questa tabella sono stati riportati: la normalità di Bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$) pari a 0.025 o 0.1 N in funzione della prova svolta e del contenuto di COD dei campioni; il volume di Bicromato di potassio utilizzato; il contenuto di COD in un campione "**BIANCO**" di acqua distillata; la normalità dello ione ferroso pari a 0.03 N (determinato dal rapporto fra il prodotto della normalità del bicromato e il rispettivo volume dosato, e il contenuto di COD nel campione "**BIANCO**"); il volume del campione pari a 20 ml; il volume dello ione ferroso dosato durante la prova; i mg di O_2/l .

L'obiettivo principale di ogni prova condotta è determinare la **rimozione % di COD** grazie alle metodologie di coagulazione-flocculazione applicate. È stato importante a tal fine determinare il quantitativo di TSS.

Attraverso il calcolo dei TSS e i mg di O₂/l si è potuto calcolare il COD dei singoli campioni. Confrontando il COD dell'i-esimo campione con il COD del campione tal quale si è determinata la percentuale di COD rimossa.

Dallo studio dei quantitativi di TSS presenti nei singoli campioni, del COD contenuto in essi e, in particolare, delle % di COD rimosse, sono stati esaminati i risultati delle prove effettuate.

CAPITOLO 3: Risultati e discussione

Nel capitolo che segue vengono esposti i risultati ottenuti dalla caratterizzazione del fango e dalle prove sperimentali. Viene descritta come l'archiviazione dei dati di laboratorio in fogli e tabelle Excel abbia permesso di evidenziare ed elaborare i parametri essenziali allo studio portato avanti in laboratorio.

3.2 Risultati delle prove sperimentali dosando fango essiccato

3.2.1 PROVA 1 – 26/10/2022

Nella prima prova svolta in laboratorio, in data 26 ottobre, è stata valutata la rimozione % di COD ottenuta dal fango essiccato proveniente dall'impianto di potabilizzazione. In questa batteria il fango di potabilizzazione, utilizzato come coagulante, è stato aggiunto all'effluente dell'impianto di depurazione di Falconara.

Dai dati acquisiti nella caratterizzazione in laboratorio si sono ottenute la seguente **Tabella 7**.

Tabella 7: Batteria 1 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)

BATTERIA 1: Dosaggio fango essiccato								
Campione	Volume	Dosaggio fango	Dosaggio flocc	TSS Misurati	pH	Temperatura	COD	COD removal %
	L	g	ml	mg/l	-	°C	ppm	%
REFLUO TAL QUALE	0.5	-	-	1.5	7.15	24.1	15.64	
1	0.5	1.5		-2	7.7	21.5	22.35	-42.9
2	0.5	2.5		3	7.6	21.6	24.58	-57.1
3	0.5	5.0		8	7.7	21.3	30.17	-92.9
4	0.5	7.5		3	7.7	21.4	45.81	-192.9
5	0.5	10.0		7	7.7	21.5	56.98	-264.3
6	0.5	12.5		3	7.7	21.6	45.81	-192.9

3.2.2 PROVA 2 – 26/10/2022

Nella seconda prova svolta in laboratorio, è stata valutata la rimozione % di COD ottenuta dal fango essiccato utilizzando un dosaggio di flocculante commerciale di 1 ml. Anche in questa batteria la matrice utilizzata è stata l'effluente dell'impianto di Falconara.

La caratterizzazione in laboratorio ha determinato la **Tabella 8**:

Tabella 8: Batteria 2 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)

BATTERIA 2: Dosaggio fango essiccato								
Campione	Volume	Dosaggio fango	Dosaggio flocc	TSS Misurati	pH	Temperatura	COD	COD removal %
	L	g	ml	mg/l	-	°C	ppm	%
REFLUO TAL QUALE	0.5	-	-	1.5	7.15	24.1	15.64	
1	0.5	1.5	1.00	16	7.7	22.2	31.77	-103.1
2	0.5	2.5	1.00	12	7.8	22.3	32.30	-106.5
3	0.5	5.0	1.00	11	7.8	22.3	38.70	-147.4
4	0.5	7.5	1.00	2	7.8	22.3	48.29	-208.7
5	0.5	10.0	1.00	10	7.7	22.7	57.89	-270.1
6	0.5	12.5	1.00	0	7.8	22.2	57.89	-270.1

3.3 Risultati delle prove sperimentali con acidificazione

3.3.1 PROVA 3 – 4/11/2022

Nella **PROVA 3** è stata valutata la rimozione % di COD sull'effluente all'impianto di depurazione di Falconara, utilizzando il processo dell'acidificazione con 3.5 N e un dosaggio di 50 ml di Acido solforico su litro di refluo. Non è stato utilizzato un flocculante commerciale.

Dai risultati ottenuti in laboratorio è stata ricavata la **Tabella 9**.

Tabella 9: Batteria 3 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)

BATTERIA 3: Dosaggio coagulante post acidificazione							
Campione	Volume	Dosaggio fango	Dosaggio flocc	TSS Misurati	pH	COD	COD removal %
	L	ml	ml	mg/l	-	ppm	%
REFLUO TAL QUALE	0.5	-	-	1	7.17	15.96	
1	0.5	5.0		-16	6.9	15.32	4.0
2	0.5	7.5		5	6.8	14.68	8.0
3	0.5	10.0		-3	6.7	15.96	0.0

4	0.5	12.5		-7	6.5	16.60	-4.0
5	0.5	15.0		-16	6.2	17.87	-12.0
6	0.5	20.0		-37	5.1	24.89	-56.0

3.3.2 PROVA 4 – 4/11/2022

Nella quarta prova di laboratorio, svolta il 4 novembre, è stata valutata la rimozione % di COD di un coagulante recuperato dal processo di acidificazione a cui si è aggiunto un flocculante commerciale con dosaggio di 1 ml. Anche in questa batteria si è testata la matrice effluente all'impianto di Falconara, ottenendo la seguente tabella: **Tabella 10**.

Tabella 10: Batteria 4 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)

BATTERIA 4: Dosaggio coagulante post acidificazione							
Campione	Volume	Dosaggio fango	Dosaggio flocc	TSS Misurati	pH	COD	COD removal %
	L	ml	ml	mg/l	-	ppm	%
REFLUO TAL QUALE	0.5	-	1	1	7.17	15.96	
1	0.5	5.0	1.00	4	7.3	19.79	-24.0
2	0.5	7.5	1.00	2	7.1	18.51	-16.0
3	0.5	10.0	1.00	0	6.9	21.06	-32.0
4	0.5	12.5	1.00	4	6.7	17.87	-12.0
5	0.5	15.0	1.00	8	6.4	19.79	-24.0
6	0.5	20.0	1.00	0	5.6	18.51	-16.0

3.3.3 PROVA 5 – 8/11/2022

Nella quinta prova svolta in laboratorio è stata valutata la rimozione % di COD con un coagulante recuperato dall'acidificazione con Acido solforico di normalità pari a 3.0 e con un dosaggio di 40 ml di acido/l di refluo. In questa batteria si è utilizzata una matrice diversa dalle precedenti prove: influente impianto di Falconara (**post sedimentazione primaria**), e non è stato utilizzato alcun flocculante. Inoltre, come visibile in **Tabella 11** dalla quantità maggiore di COD contenuto nella matrice analizzata rispetto le precedenti prove, è stato usato un dosaggio di Bicromato di potassio con normalità pari a 0.1 N.

Tabella 11: Batteria 5 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, COD, COD removal %)

Campione	Volume	Dosaggio fango	COD	COD removal %
	L	ml	ppm	%
REFLUO TAL QUALE	0.5	-	35.59	
1	0.5	5.0	30.51	14.3
2	0.5	7.5	28.81	19.0
3	0.5	10.0	27.97	21.4
4	0.5	12.5	25.42	28.6
5	0.5	15.0	27.12	23.8
6	0.5	20.0	28.81	19.0

In questa batteria non è stato effettuato il calcolo dei TSS: l'obiettivo della prova in questione era concentrato sugli esiti di rimozione % di COD, i quali sono risultati positivi.

3.3.4 PROVA 6 – 21/11/2022

Nella **PROVA 6** è stata valutata la rimozione % di COD da coagulante recuperato con acidificazione attraverso Acido solforico 3N e dosaggio 40 ml acido/l di refluo. Il refluo utilizzato è l'influenza all'impianto prima dell'ingresso alla sedimentazione primaria. Nella seguente batteria è stato testato anche il chiarificato ottenuto lasciando sedimentare per 30 minuti il campione di partenza (tal quale). In questo modo si sono potute ricavare le percentuali di rimozione del COD associate al solo processo di coagulazione evitando di sovrastimare la rimozione sommando anche il COD rimosso dal processo di sedimentazione I.

Dai risultati ottenuti in laboratorio si è ottenuta la **Tabella 12**.

Tabella 12: Batteria 6 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)

BATTERIA 6: Dosaggio coagulante post acidificazione							
Campione	Volume	Dosaggio fango	Dosaggio flocc	TSS Misurati	pH	COD	COD removal %
	L	ml	ml	mg/l	-	ppm	%
REFLUO TAL QUALE	0.5	-	-	33	7.61	76.27	
Chiarificato	-	-	-	7	-	47.06	38.3
1	0.5	5.0		9	7.4	23.73	49.6
2	0.5	7.5		7	7.3	33.90	28.0

3	0.5	10.0		12	7.1	16.61	64.7
4	0.5	12.5		17	7.0	30.51	35.2
5	0.5	15.0		16	6.9	27.12	42.4
6	0.5	20.0		19	6.7	20.34	56.8

3.3.5 PROVA 7 – 26/11/2022

Nella prova svolta in laboratorio in data 26 novembre è stata valutata la rimozione % di COD del coagulante recuperato attraverso il processo di acidificazione con Acido solforico 3.5 N e con dosaggio di 30 ml di acido/l. La matrice testata in questa batteria deriva dall'influente al sedimentatore primario dell'impianto di Falconara. Anche in questa prova non è stato aggiunto un flocculante per migliorare la rimozione % di COD.

Dai dati acquisiti nella caratterizzazione in laboratorio è stata ricavata la **Tabella 13**.

Tabella 13: Batteria 7 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)

BATTERIA 7: Dosaggio fango essiccato								
Campione	Volume	Dosaggio fango	Dosaggio flocc	TSS Misurati	pH	Temperatura	COD	COD removal %
	L	g	ml	mg/l	-	°C	ppm	%
Chiarificato	0.5	0		10	7.98	17.7	36.04	
1	0.5	5.0		10	7.7	16.9	46.85	-30.0
2	0.5	7.5		10	7.6	17.0	32.43	10.0
3	0.5	10.0		6	7.6	17.0	32.43	10.0
4	0.5	12.5		10	7.4	17.4	46.85	-30.0
5	0.5	15.0		10	7.4	17.5	61.26	-70.0
6	0.5	20.0		10	7.2	17.7	36.04	0.0

3.3.6 PROVA 8 – 26/11/2022

Nella PROVA 8 svolta in laboratorio, è stata valutata la rimozione % di COD del coagulante recuperato attraverso acidificazione per mezzo di Acido solforico 2.5 N e 40 ml acido/l, sull'influente al sedimentatore primario dell'impianto di Falconara. Non è stato utilizzato alcun flocculante nella prova.

Dai risultati ottenuti si sono ricavate la seguente tabella (**Tabella 14**):

Tabella 14: Batteria 8 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)

BATTERIA 8: Dosaggio fango essiccato								
Campione	Volume	Dosaggio fango	Dosaggio flocc	TSS Misurati	pH	Temperatura	COD	COD removal %
	L	g	ml	mg/l	-	°C	ppm	%
Chiarificato	0.5	0	-	10	7.98	17.7	36.04	
1	0.5	5.0		10	7.7	25.0	64.86	-80.0
2	0.5	7.5		18	7.7	25.0	46.85	-30
3	0.5	10.0		9	7.6	25.0	39.64	-10
4	0.5	12.5		11	7.6	25.0	32.43	10
5	0.5	15.0		10	7.5	25.0	28.83	20.0
6	0.5	20.0		17	7.3	25.0	28.83	20.0

3.3.7 PROVA 9 – 28/11/2022

Nella **PROVA 9** è stata valutata la rimozione % di COD del coagulante recuperato attraverso acidificazione con Acido solforico 3 N e dosaggio di 30 ml di acido/l di refluo. Anche in questa prova la matrice testata è stata ricavata dall'influente alla sedimentazione primaria. Dai dati acquisiti nella caratterizzazione in laboratorio si è ottenuta la **Tabella 15**.

Tabella 15: Batteria 9 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)

BATTERIA 9: Dosaggio fango essiccato								
Campione	Volume	Dosaggio fango	Dosaggio flocc	TSS Misurati	pH	Temperatura	COD	COD removal %
	L	g	ml	mg/l	-	°C	ppm	%
REFLUO TAL QUALE	0.5	-	-	29	8.2	17.9	69.75	
Chiarificato	0.5	0		31	8.14	18.1	43.24	38
1	0.5	5.0		8	8.0	17.6	4.32	90.0
2	0.5	7.5		12	7.8	17.5	25.95	40.0
3	0.5	10.0		16	7.8	17.6	8.65	80.0
4	0.5	12.5		9	7.7	17.7	4.32	90.0
5	0.5	15.0		12	7.6	17.9	12.97	70.0
6	0.5	20.0		13	7.6	18.0	25.95	40.0

3.3.8 PROVA 10 – 28/11/2022

Nell'ultima prova svolta in laboratorio (**PROVA 10**) si è valutata la rimozione % di COD del coagulante recuperato da acidificazione da Acido solforico 2.5 N e dosaggio di 30 ml di acido/l di refluo. In questa batteria il coagulante utilizzato è stato aggiunto all'influente dell'impianto pre-sedimentazione primaria.

Dai dati ricavati nella caratterizzazione è stata ricavata la seguente tabella (**Tabella 16**):

Tabella 16: Batteria 10 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)

BATTERIA 10: Dosaggio fango essiccato								
Campione	Volume	Dosaggio fango	Dosaggio flocc	TSS Misurati	pH	Temperatura	COD	COD removal %
	L	g	ml	mg/l	-	°C	ppm	%
Chiarificato	0.5	-	-	31	8.14	18.1	43.24	
1	0.5	5.0		9	8.0	17.1	25.95	40.0
2	0.5	7.5		6	7.7	17.6	12.97	70.0
3	0.5	10.0		10	8.1	17.5	25.95	40.0
4	0.5	12.5		4	7.7	17.5	17.30	60.0
5	0.5	15.0		-3	7.6	17.6	30.27	30.0
6	0.5	20.0		-2	7.4	17.7	38.92	10.0

3.4 Discussione dei risultati

Dall'archiviazione dei dati nelle tabelle Excel, riportate nei paragrafi precedenti, si è evinto come nella prova iniziale (**PROVA 1**) l'aggiunta di fango essiccato dell'impianto di potabilizzazione sull'effluente all'impianto non abbia prodotto risultati positivi: invece di registrare una rimozione di COD si è determinato un aumento della quantità di COD rispetto al valore del 'campione tal quale', come si è evidenziato dalla **Figura 21**.

Prova	COD	COD removal %
	ppm	%
	15.64	
	22.35	-42.9
	24.58	-57.1
	30.17	-92.9
	45.81	-192.9
	56.98	-264.3
	45.81	-192.9

Figura 21- Risultati e discussioni PROVA 1 (evidenziazione aumento del COD rispetto al 'campione tal quale')

Tale condizione evidenzia un possibile rilascio di COD da parte del fango essiccato. Si specifica anche che avendo trattato un effluente, il COD iniziale della prova risulta contenuto.

Nella **PROVA 2**, nonostante sia stato inserito 1 ml di flocculante commerciale non si sono registrati miglioramenti: dai risultati della prova si è evinto come l'aggiunta di flocculante abbia determinato un leggero aumento della quantità di COD presente nel refluo rispetto alle quantità ottenute dalla prima prova (**Figura 22**).

Prova	COD	COD removal %
	ppm	%
	15.64	
	22.35	-42.9
	24.58	-57.1
	30.17	-92.9
	45.81	-192.9
	56.98	-264.3
	45.81	-192.9
	15.64	
	31.77	-103.1
	32.30	-106.5
	38.70	-147.4
	48.29	-208.7
	57.89	-270.1
	57.89	-270.1

PROVA 1

PROVA 2

Figura 22- Confronto risultati PROVA 1 e PROVA 2 (in evidenza i contenuti di COD della prima e della seconda prova)

Nella **PROVA 3** si è utilizzato il coagulante recuperato attraverso il processo di acidificazione con Acido solforico 3.5 N e 50 ml di acido/l di refluo (dosaggio ottimale da quanto evinto dai risultati della ricerca di letteratura). Attraverso l'utilizzo dell'acidificazione si è registrato un lieve miglioramento sulla rimozione del COD dell'effluente impianto: nei campioni n° 1 e 2 (campioni con

minore dosaggio di fango: 5 e 7,5ml) si è ottenuta una rimozione in percentuale rispettivamente del 4% e 8% come si vede nella **Figura 23**, nel terzo campione non si è registrata alcuna rimozione, e nei restanti 3 campioni si è registrata invece, come nelle prove precedenti (**PROVA 1** e **PROVA 2**), un aumento di COD.

COD	COD removal %
ppm	%
15.96	
15.32	4.0
14.68	8.0
15.96	0.0
16.60	-4.0
17.87	-12.0
24.89	-56.0

Figura 23- Risultati di rimozione % ottenuti dalla PROVA 3 (in evidenza le percentuali di rimozione ottenute nella seguente prova)

Nella quarta prova effettuata (**PROVA 4**) è stato aggiunto al coagulante (recuperato dal processo di acidificazione con Acido solforico 3.5 N e dosaggio di 50 ml di acido/l di refluo), lo stesso usato nella **PROVA 3**, 1 ml di flocculante. Dai risultati ottenuti si nota però come l'aggiunta del flocculante abbiamo determinato in realtà un aumento di COD; tuttavia, inferiore agli aumenti registrati nelle prime due prove, come è possibile notare dalla **Figura 24**.

COD	COD removal %
ppm	%
15.96	
19.79	-24.0
18.51	-16.0
21.06	-32.0
17.87	-12.0
19.79	-24.0
18.51	-16.0

Figura 24- Risultati sulla rimozione % ottenuti dalla PROVA 4 (in evidenza i contenuti di COD all'interno del campione, maggiori rispetto ai corrispondenti della PROVA 3)

Dalle prime quattro prove si è evinto che il dosaggio di fango tal quale determina un rilascio del COD che è ridotto, anche se non rimosso, nel caso in cui si utilizzi il coagulante recuperato tramite acidificazione. Si sottolinea inoltre il processo applicato ad un refluo con basse concentrazioni di

COD (come l'effluente impianto) non risulta efficace. Per questo motivo, nelle successive prove si è testato un refluo con maggiori concentrazioni di sostanza organica.

Nella **PROVA 5**, si è utilizzata una nuova matrice: influente all'impianto di Falconara post-sedimentazione primaria. Questa matrice rispetto alla precedente ha un valore di COD maggiore, pari a 35.59 ppm (**Figura 25**).

Nella quinta prova si è registrata la rimozione % di COD nei 6 campioni testati, del: 14.3%, 19.0%, 21.4%, 28.6%, 23.8% e 19.0% (**Figura 25**).

COD	COD removal %
ppm	%
35.59	
30.51	14.3
28.81	19.0
27.97	21.4
25.42	28.6
27.12	23.8
28.81	19.0

Figura 25- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 5 (in evidenza il valore di COD contenuto nel campione 'tal quale')

Nella **PROVA 6** è stato testato il coagulante recuperato dal processo di acidificazione 3 N e 40 ml di Acido solforico/l di refluo sull'influente all'impianto di Falconara, prima del processo di sedimentazione primaria. In questa matrice si ha un contenuto in COD maggiore del refluo post-sedimentazione I, ciò è dimostrato dalla colonna relativa al COD nella **Figura 26**. Le percentuali di rimozione sono state calcolate tramite il confronto con il chiarificato per valutare le rimozioni associate al solo processo di coagulazione.

Dalla **Figura 26** si può evincere come i risultati di rimozione % di COD della **PROVA 6** sono risultati i migliori esiti delle prime sei prove effettuate: si sono ottenute percentuali di rimozione che vanno da un minimo del 28% del campione n°2, ad un massimo del 64.7% del campione n°3.

COD	COD removal %	TSS removal %
ppm	%	%
76.27		
47.06	38.3	
23.73	49.6	-35.0
33.90	28.0	-5.0
16.61	64.7	-80.0
30.51	35.2	-155.0
27.12	42.4	-140.0
20.34	56.8	-185.0

Figura 26- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 6 (in evidenza i contenuti di COD all'interno del 'tal quale' e del 'tal quale sedimentato')

Nelle **PROVA 7** (coagulante recuperato da acidificazione con 3.5 N e dosaggio di 30 ml di acido/l di refluo) e **PROVA 8** (coagulante recuperato da acidificazione con 2.5 N e dosaggio di 40 ml di acido/l di refluo) è stato testato l'influente al sedimentatore primario dell'impianto di Falconara. Nella settima prova (**PROVA 7**), come visibile in **Figura 27**, si sono registrati 2 casi di rimozione: nei campioni n°2 e n°3, entrambe del 10%. Nel campione n°6 non si è ottenuta variazione, mentre nei restanti (campioni n°1, n°4 e n°5) si è registrato un aumento di COD, come avvenuto nelle prove iniziali (**PROVA 1**, **PROVA 2**, **PROVA 3** e **PROVA 4**).

Nella **PROVA 8** (**Figura 28**), invece, si sono ottenute percentuali di rimozione positive (10-20%) solo per maggiori dosaggi di coagulante.

36.04	
46.85	-30.0
32.43	10.0
32.43	10.0
46.85	-30.0
61.26	-70.0
36.04	0.0

Figura 27- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 7

64.86	-80
46.85	-30
39.64	-10
32.43	10
28.83	20
28.83	20

Figura 28- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 8

Tali risultati potrebbero essere associati alla minore concentrazione di COD rilevata, pari a 36 mg/l nel campione chiarificato.

Nelle **PROVA 9** (coagulante recuperato da acidificazione con 3.0 N e dosaggio di 30 ml di acido/l di refluo) e **PROVA 10** (coagulante recuperato da acidificazione con 2.5 N e dosaggio di 30 ml di acido/l di refluo), come si può notare dalla **Figura 29**, si è ottenuto il valore più alto di COD del ‘campione tal quale’ riscontrato durante lo studio in questione. In particolare, nella **PROVA 9** (**Figura 29**) sono state registrate rimozioni % che vanno dal 38% (rimozione % del campione n°1) al 90% (rimozione % dei campioni n°2 e n°4).

a	COD	COD removal %
	ppm	%
	69.75	
	43.24	38
	4.32	90.0
	25.95	40.0
	8.65	80.0
	4.32	90.0
	12.97	70.0
	25.95	40.0

Figura 29-Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 9 (in evidenza il contenuto di COD all'interno del 'tal quale' e le % di rimozione di COD)

Anche nella **PROVA 10** in **Figura 30** si sono ottenute buone % di rimozione di COD che vanno da un minimo del 10% per il campione n°6, e un massimo valori del 70% nel campione n°2.

43.24	
25.95	40.0
12.97	70.0
25.95	40.0
17.30	60.0
30.27	30.0
38.92	10.0

Figura 30- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 10

Dai risultati ottenuti è stato possibile appurare l'obbiettivo della tesi.

CAPITOLO 4: Conclusioni

La produzione di questi fanghi, chiamati anche WTS (acronimo dell'inglese "Water Treatment Sludges"), è inevitabile e il cattivo smaltimento, eseguito ancora oggi, comporta l'inquinamento dei luoghi e degli ambienti nei quali esso si verifica, a causa della presenza degli inquinanti organici e inorganici presenti al proprio interno. Negli ultimi anni, i WTS sono stati quindi oggetti di studio da parte di molteplici dipartimenti di ricerca.

Dai primi paragrafi di questa Tesi si è evinto come il recupero dei fanghi prodotti dagli impianti di trattamento permetta molteplici tipologie di riutilizzo, ricadenti in differenti campi ingegneristici.

Questo studio è centrato sul recupero circolare dei fanghi di potabilizzazione attraverso il riutilizzo come coagulanti. A tal fine, sono state condotte delle prove di coagulazione-flocculazione sul fango proveniente dall'Impianto potabilizzatore, su differenti matrici/substrati. Il lavoro svolto ha come obiettivo la rimozione % di COD nei campioni testati.

Nelle prime due prove effettuate, il fango di potabilizzazione secco è stato utilizzato come coagulante su un substrato di effluente all'impianto di Falconara. In entrambe si sono registrati esiti negativi non ottenendo alcuna % di rimozione.

Nelle prove successive il coagulante testato è stato estratto dal fango in esame attraverso il processo di Acidificazione: metodologia (efficace ed economica) per il recupero del coagulante attraverso il dosaggio di un acido (Acido solforico nel nostro caso studio). Nel processo di recupero il fango essiccato è stato acidificato con diversi volumi (30, 40 e 50 ml di acido/l di refluo) di Acido solforico (H_2SO_4) al 95%, e a normalità variabili di 2.5, 3.0 e 3.5 N.

Le prove effettuate con tale metodologia sono state effettuate su una matrice diversa da quella iniziale: è stato utilizzato come substrato l'influente all'impianto pre e post-sedimentazione primaria.

Le prove così effettuate attraverso il recupero di coagulante da acidificazione e l'uso di matrici cariche di COD hanno fatto registrare una rimozione % di questo ultimo. In particolare, le percentuali di rimozione ricavate nelle prove effettuate partono dal 4% riscontrato nella terza prova, sino al 90% ottenuto nella prova n° 9.

Le maggiori percentuali di rimozione sono state ottenute dalle prove basate su recupero di coagulante da acidificazione e in particolare, in tutti i campioni testati su un substrato con ricco carico di materia organica. È questo il caso dell'influente all'impianto di depurazione. La migliore rimozione % di COD ottenuta si è registrata nella nona prova, da un dosaggio di Acido solforico 3 N di 30 ml/l di refluo e dove le percentuali ottenute variano dal 38 al 90%.

Questi risultati dimostrano come il coagulante ricavato dal processo di acidificazione abbia determinato un'effettiva rimozione del COD solo nell'unione con un substrato carico di materia organica. Testando il coagulante recuperato dall'acidificazione su una matrice povera di COD (come l'effluente all'impianto di depurazione) si può incorrere in un aumento, come accaduto nella terza prova: in questo caso il coagulante immesso nel campione non ha rimosso il basso contenuto di COD perché difficilmente rimovibile, ottenendo l'effetto contrario.

Nel caso in cui il coagulante venisse utilizzato su un substrato ricco di COD (come nella PROVA 9 nella quale il 'campione tal quale' presentava un contenuto in COD di 69.75 ppm) reagirebbe rimuovendo parte di quel COD facilmente rimovibile, compensando il leggero rilascio che potrebbe essere associato all'utilizzo di tale tipologia di coagulanti innovativi.

In conclusione, attraverso il recupero e il riutilizzo degli atomi di coagulanti metallici (presenti nel fango di supero) su una matrice carica di COD si ottengono buone percentuali di rimozione del carico di materia organica. Si può quindi affermare come il recupero circolare dei fanghi di potabilizzazione attraverso il riutilizzo come coagulante permette la valorizzazione di questo rifiuto rappresentando un'alternativa sostenibile, economica e rispettosa dell'ambiente. Come aspetti futuri, sarà necessario approfondire eventuali procedure di pretrattamento a supporto del migliore recupero di coagulante e valutare il relativo rilascio di metalli presenti all'interno del coagulante lisciviato. Inoltre, la valutazione del ciclo di vita del processo tramite metodi LCA validerà la sostenibilità per il potenziale sviluppo di questa soluzione circolare.

Appendice

Le prestazioni del processo sono state monitorate nel tempo mediante la caratterizzazione del refluo effluente all'impianto, e influente ed effluente al sedimentatore primario, tramite il prelievo di campioni che sono stati poi analizzati nel laboratorio di Ingegneria Chimica Ambientale del Dipartimento SIMAU dell'Università Politecnica delle Marche per la valutazione dei parametri più significativi, quali:

pH

Il pH (Potential of Hydrogen) è la scala di misura dell'acidità o della basicità di una soluzione acquosa ed indica la concentrazione di ioni idrogeno H^+ in essa presenti e viene definita come:

$$pH = - \log_{10} [H^+]$$

In funzione del valore di pH si distinguono soluzioni acide e soluzioni basiche. Le prime sono tutte quelle sostanze che in acqua creano il rilascio di ioni H^+ liberi determinando valori di pH della soluzione minori di 7, mentre le seconde sono intese come quelle sostanze che in acqua rilasciano ioni OH^- determinando valori di pH della soluzione maggiori di 7. Nel caso in cui il pH risultasse pari a 7 si parla di sostanza neutra (es. l'acqua distillata). La concentrazione di ioni idrogeno è uno dei parametri fondamentali di controllo nei processi biologici.

La determinazione del pH avviene tramite piaccametro, consistente in una sonda costituita da un elettrodo combinato e da un dispositivo elettronico che raccoglie i dati della sonda e li trasforma in valori numerici di pH.

In particolare, la sonda è un elettrodo a vetro che misura la differenza di potenziale elettrico su due lati di una sottile membrana di vetro posta all'estremità dell'elettrodo.

Tale differenza di potenziale è legata alla differenza tra le concentrazioni degli ioni idrogeno all'interno e all'esterno della membrana. Per l'effettiva misurazione si immerge la sonda nel liquido da testare e semplicemente con un movimento lento e rotatorio si attende la lettura che compare sul display.

TSS

I solidi sospesi rappresentano la frazione solida contenuta nel refluo recuperabile tramite filtrazione del campione a $0,45\mu\text{m}$.

Inizialmente si prende il filtro con porosità $0,45\mu\text{m}$, lo si essicca in stufa a 105°C per almeno 2h e lo si raffredda posandolo in un essiccatore a sali igroscopici. Una volta raggiunta la temperatura ambiente si pesa ottenendo il peso reale del filtro.

Il filtro così tarato viene posto al di sopra di una pietra porosa collegato inferiormente ad un apparecchio che convoglia il campione filtrato inferiormente in una beuta e superiormente ad un cilindro metallico per evitare che il liquido da filtrare si disperda lateralmente.

La beuta è collegata ad una pompa aspirante per accelerare il processo di filtrazione.

A filtrazione avvenuta il filtro viene fatto asciugare per pochi secondi su un pezzo di carta e posto su un vetrino che verrà introdotto nella stufa a 105°C per 2 ore, al termine delle quali verrà recuperato, fatto raffreddare nell'essiccatore e successivamente pesato.

Il valore ottenuto sottratto al peso iniziale del filtro fornirà il valore in mg dei TSS, che rapportati al volume di campione analizzato e moltiplicati per 1000 darà i mg TSS/l, come espresso nella formula:

$$\text{Solidi sospesi a } 105^{\circ}\text{C}(\text{mg/l}) = \frac{(P_{105} - T_{105})}{V} * 1000$$

, dove:

- T_{105} = tara del filtro a 105°C (mg);
- P_{105} = tara del filtro + campione essiccato a 105°C (mg);
- V = volume di campione filtrato (ml).

Più alto sarà il volume di campione da analizzare e più preciso sarà il risultato. Nel presente studio si è analizzato un campione di 50 ml.

COD

Quantità di ossigeno richiesta per ossidare chimicamente, con particolari modalità operative standardizzate, le sostanze ossidabili presenti nei liquami.

Si tratta di un indice che individua non solo le sostanze organiche ossidabili biologicamente, ma anche le sostanze organiche ossidabili chimicamente.

Il COD viene normalmente utilizzato come indice del contenuto di sostanze carboniose presenti nel campione, esprime quindi l'entità del carico inquinante. BOD e COD sono due parametri strettamente correlati tra loro, tanto da avere un rapporto caratteristico $rBOD_5/COD$ che per un refluo domestico si aggira tra 0,4 e 0,8.

Negli ultimi anni ed in particolare con l'utilizzo dei modelli parametrici per la simulazione dei processi biologici, il BOD è stato sostituito dal COD nella progettazione degli impianti di depurazione, che è stato ulteriormente suddiviso in sottosistemi più significativi dei quali solo alcuni sono determinabili con metodiche semplici. La ripartizione del COD nelle varie frazioni indicate varia da refluo a refluo.

In una tipica acqua reflua civile le frazioni sono così presenti:

- **rbCOD:** è il COD prontamente disponibile (in soluzione) relativo a composti organici a basso peso molecolare quali VFA, zuccheri, alcoli, aldeidi, etc.. Rappresenta il 15-20% del COD totale;
- **sbCOD:** è la frazione di COD lentamente biodegradabile (in sospensione o particolato) relativa a sostanze a basso peso molecolare ed in sospensione che debbono essere prima adsorbite sulla biomassa e poi idrolizzate a RBCOD, altrimenti possono essere idrolizzati anche in soluzione. Rappresenta invece il 65-70% del COD totale;
- **nbCOD:** è il COD non biodegradabile relativo a composti recalcitranti che si comportano da puri traccianti negli impianti (sia in soluzione con 5% del totale, che in sospensione con 10% del totale).

L'analisi del COD è stata eseguita sul campione totale (COD totale) e sul campione precedentemente filtrato a $0,45 \mu m$ (COD solubile).

Nelle apposite provette per l'analisi del COD si inseriscono 20 ml di campione con l'aggiunta di alcuni reagenti, quali:

- una puntina di spatola di Argento solfato (Ag_2SO_4) come catalizzatore;
- 1/3 di cucchiaino di Mercurio solfato ($HgSO_4$) per bloccare l'ossidazione dei cloruri che altrimenti interferiscono nella misura;
- 10 ml di bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$) per ossidare la sostanza organica presente nei campioni con concentrazione 0,025 N per l'effluente all'impianto, e 0,1 N per l'influente e/o effluente al sedimentatore primario dell'impianto;
- 25 ml di acido solforico (H_2SO_4).

Le provette vengono posizionate all'interno del Reattore della VELP SCIENTIFICA ECO 6 e vengono coperte con dei condensatori per il recupero dei liquidi evaporati. Si avvia quindi il programma di riscaldamento a 150°C per 2 ore.

La concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche ossidabili, secondo la procedura standard, deve essere proporzionale alla quantità di bicromato di potassio consumato.

Al termine della digestione del campione, è necessario lasciare raffreddare le provette a temperatura ambiente e procedere successivamente alla titolazione del campione. Si aggiungono 3 gocce di ferroina come indicatore, le quali portano ad una colorazione blu-verde dei campioni. Ne consegue quindi la titolazione dell'eccesso di bicromato con soluzione standard di solfato ferroso ammonico $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2$ 0,125 N, fino a viraggio del colore da blu-verde a marrone-rossastro. Una volta noti i ml di solfato ferroso necessari per la titolazione è possibile ricavare la concentrazione di COD con la formula:

$$\text{COD}(\text{mg } \text{O}_2/\text{l}) = \frac{(A - B) * N * 8000}{V}$$

Dove:

- A = volume di soluzione di solfato ferroso ammonico usati per la titolazione del bianco (ml);
- B = volume di soluzione di solfato ferroso ammonico usati per la titolazione del campione (ml);
- N = normalità della soluzione di solfato ferroso ammonico (0,125 N);
- V = volume di campione usato per l'analisi (ml).

Riferimenti

- A. G. Mora-Leon', C. C.-J.-M.-O. (2022). Aluminium recovered coagulant from water treatment sludge as an alternative for improving the primary treatment of domestic wastewater . *Elsevier*.
- A. O. Babatunde, Y. Q. (2007). Constructive Approaches Toward Water Treatment Works Sludge Management: An International Review of Beneficial Reuses. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.
- Ahmad, T. A. (2016b). Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept. *J. Clean. Prod.*

- Anu Matilainen, M. V. (2010). Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *ELSEVIER*.
- Bai, L. W. (2014). Reuse of drinking water treatment residuals as a substrate in constructed wetlands for sewage tertiary treatment. *Ecol. Eng.*
- Balkaya, M. (2015). Evaluation of the Geotechnical Properties of AlumSludge, Zeolite, and Their Mixtures for BeneficialUsage. *Wiley Online Library* .
- Bourgeois, J. W. (2004). Treatment of drinking water residuals: comparing sedimentation and dissolved air flotation performance with optimal cation ratios.
- Bratby, J. (2016). *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. IWA publishing.
- Chen, H. M. (2010). *Reuse of water purification sludge as raw material in cement production*. Cement and Concrete Composites.
- Claudio Ferone, b. I. (2018). Sustainable management of water potabilization sludge by means of geopolymers production. *ELVISIER*.
- Danial Nayeri, S. A. (2022). A comprehensive review on the coagulant recovery and reuse from drinking water treatment sludge . *Elsevier*.
- Di Bernardo, L. D. (2005). *Metodos e tecnicas de tratamento de agua. second ed. RiMA, Sao Carlos*.
- Kung-Yuh Chianga, *. P.-H.-R.-L. (2009). Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. *ELVISIER*.
- Lilia Mazari, D. A. (2018). Assessment of coagulation-ultrafiltration performance for the treatment of primary wastewater using alum sludge. *Wiley online library*.
- Nayeri, D. M. (2022). Optimization, modeling, and characterization of water treatment sludge modified by ultrasound-assisted acid activation for enhancing of turbidity removal. *Environ. Dev. Sustain*.
- Norah Muisaa, *. I. (2020). Utilization of alum sludge as adsorbent for phosphorus removal in municipal wastewater: A review. *ELVISIER*.
- Olga Kizinić, R. . (2013). Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products. *ELVISIER*.
- Rachana Nagara, D. S. (2010). Effect of solution chemistry on arsenic sorption by Fe- and Al-based drinking-water treatment residuals. *ELSEVIER*.
- Reis, E. C. (2007). Identificação da influencia do descarte de lodo de estações de tratamento de água. . *Quim. Nova*.
- Ren, B. (2019). Transforming alum sludge into value-added products for various reuse. *HAL archives-ouvertes*.
- Rizkiy Amaliyah Barakwan, Y. T. (2019). Characterization of Alum Sludge from Surabaya Water Treatment Plant, Indonesia. *JEE Journal of Ecological Engineering*.
- Rocha, V. d. (2019). Clarification of high-turbidity waters: a comparison of Moringa oleifera and virgin and recovered aluminum sulfate-based coagulants. *Springer Link*.
- T. Ahmad, K. M. (2016a). Characterization of Water Treatment Plant's Sludge and its Safe. *Elsevier*.
- Tarique Ahmad, K. A. (2017). Characterization and constructive utilization of sludge produced in clarification-flocculation unit of water treatment plant. *Springer International Publishing AG 2017*.

Tarique Ahmad, K. A. (2017). Sludge quantification at water treatment plant and its management scenario. *Springer International Publishing*.

ultimatewater.eu. (s.d.). Tratto da ULTIMATE water: <https://ultimatewater.eu/the-project/#about>

VERLICCHI P., M. L. (s.d.). REUSE OF DRINKING WATER TREATMENT PLANTS SLUDGES IN AGRICULTURE: PROBLEMS, PERSPECTIVES AND LIMITATIONS. Department of Engineering, University of Ferrara, Via G. Saragat 1, I-44100 Ferrara, Italy.

Waijarean, N. A. (2014). The effect of the Si/Al ratio on the properties of water treatment residue (WTR)-based geopolymers. *Key Eng. Mater.*

Wang, L. Z. (2018). A novel type of controlled low strength material derived from alum sludge and green materials. *Construct. Build. Mater.*

Yen, C.-L. T.-H.-T. (2011). *Characterization of feco-cement paste produced from waste sludges*. Chemosphere.

Indice delle figure

Figura 1- Esempio Tabella risultati di letteratura, Parte 1	6
Figura 2- Esempio Tabella risultati di letteratura, Parte 2	6
Figura 3- Concentrazioni %W/W elementi chimici contenuti nei WTS degli articoli analizzati.....	8
Figura 4 - Modello di Stern per il doppio strato elettrico (MODULO 5C - Prof.ssa Anna Laura Eusebi)	12
Figura 5- Jar Test con 6 campioni, Flocculation Tester VELP FC6S	13
Figura 6- Esempio Tabella 1 (Fase, Reagente/fango, Pretrattamento, ph, Temperatura, Velocità miscelazione, Tempo, Riferimento)	15
Figura 7- Esempio Tabella 2 (Tipo di fango, Pretrattamento, % rimozione, Note descrittive, Riferimento)..	15
Figura 8- Esempio Tabella 3 (Fasi, Dosaggio H ₂ SO ₄ , Dosaggio HCl, Fango disidratato, Normalità, Velocità miscelazione, Tempo, Risultati, Note, Riferimento)	15
Figura 9- Campione di fango fresco	19
Figura 10- Stufa di laboratorio	20
Figura 11- Esempio di separazione surnatante-solidi nella prova sul recupero di coagulante all'interno del D-WTS.....	21
Figura 12- Prova Jar Test con campioni numerati e dosaggi crescenti di fango	22
Figura 13- Immagine miscelazione del flocculante commerciale per mezzo della bilancia magnetica	23
Figura 14- Immagine prova Jar Test con effluente unito al corrispondente dosaggio di fango essiccato	23
Figura 15- Esempio di provetta etichettata	24
Figura 16- Phmetro Hanna utilizzato nello studio	25
Figura 17- Membrana filtrante sterile retinata nero/bianco	25
Figura 18- Sistema filtrante e macchina per indurre una pressione negativa	26
Figura 19- Sistema filtrante utilizzato per la filtrazione del campione.....	26
Figura 20- Jar Test, Flocculation Tester durante la caratterizzazione con processo di acidificazione del fango	28

Figura 21- Risultati e discussioni PROVA 1 (evidenziazione aumento del COD rispetto al ‘campione tal quale’)	39
Figura 22- Confronto risultati PROVA 1 e PROVA 2 (in evidenza i contenuti di COD della prima e della seconda prova)	39
Figura 23- Risultati di rimozione % ottenuti dalla PROVA 3 (in evidenza le percentuali di rimozione ottenute nella seguente prova)	40
Figura 24- Risultati sulla rimozione % ottenuti dalla PROVA 4 (in evidenza i contenuti di COD all’interno del campione, maggiori rispetto ai corrispondenti della PROVA 3)	40
Figura 25- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 5 (in evidenza il valore di COD contenuto nel campione ‘tal quale’)	41
Figura 26- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 6 (in evidenza i contenuti di COD all’interno del ‘tal quale’ e del ‘tal quale sedimentato’)	42
Figura 27- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 7	42
Figura 28- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 8	42
Figura 29- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 9 (in evidenza il contenuto di COD all’interno del ‘tal quale’ e le % di rimozione di COD)	43
Figura 30- Risultati rimozione % ottenuti dalla PROVA 10	43

Indice delle tabelle

Tabella 1: caratterizzazione media	8
Tabella 2: Sintesi dei riutilizzi	13
Tabella 3: Tabella sintesi coagulazione in termini di: ml dosati/l, volume, pH ottimale e tempo di contatto.	16
Tabella 4: Tabella caratterizzazione del fango dell'impianto di potabilizzazione	18
Tabella 5: caratteristiche Acido solforico utilizzato nel processo di recupero del coagulante in termini di: densità, peso soluzione, peso H ₂ SO ₄ , volume, massa molare, numero moli, molarità e normalità.	21
Tabella 6: Caratterizzazione in termini di pH, COD e TSS di ogni matrice testata	21
Tabella 7: Batteria 1 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)	32
Tabella 8: Batteria 2 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)	33
Tabella 9: Batteria 3 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)	33
Tabella 10: Batteria 4 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)	34
Tabella 11: Batteria 5 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, COD, COD removal %)	35
Tabella 12: Batteria 6 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)	35
Tabella 13: Batteria 7 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)	36
Tabella 14: Batteria 8 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)	37

Tabella 15: Batteria 9 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)	37
Tabella 16: Batteria 10 (n° campione, volume campione, dosaggio di fango, dosaggio di flocculante, TSS misurati, pH, temperatura, COD, COD removal %)	38