

Rimozione di inquinanti emergenti (ritardanti di fiamma bromurati) da fanghi di depurazione durante trattamenti di ozonizzazione



Giuseppe Mascolo

CNR – Istituto di Ricerca Sulle Acque
Via F. de Blasio, 5 - 70132 Bari



Contenuti della presentazione

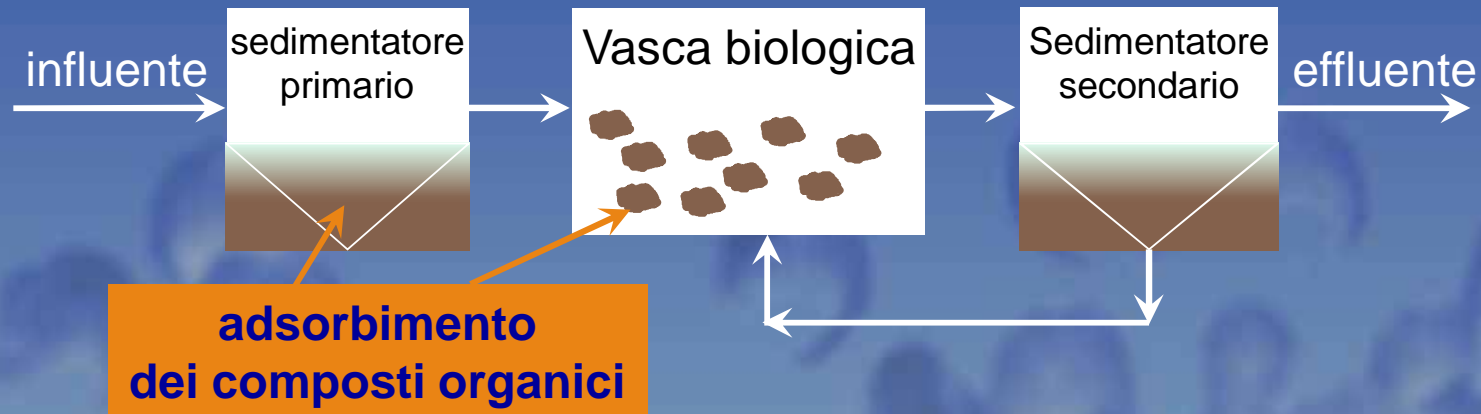
- Problematica degli inquinanti emergenti;
- Benefici dell'ozonizzazione dei fanghi;
- Risultati ottenuti durante l'ozonizzazione dei fanghi di depurazione (primari e digeriti misti) :
 - Efficienza del processo mediante monitoraggio dei gross-parameters
 - Rimozione dei PoliBromo Difenil Eteri (PBDE);
 - Distribuzione del bromo organici tra la fase liquida e quella solida;
 - Formazione e degradazione dei prodotti di degradazione;
- Conclusioni.

Inquadramento della problematica

- La gestione dei fanghi prodotti dagli impianti di trattamento delle acque reflue costituisce un problema economico ed ambientale di notevole rilevanza:
 - Il volume dei fanghi in uscita dal sedimentatore primario e secondario è circa il 2 % del volume delle acque reflue trattate;
 - Il trattamento e lo smaltimento dei fanghi ha dei costi operativi molto alti, valutabili in circa il 50 % del costo totale di gestione dell'impianto;
- Attualmente, una delle opzioni per il riutilizzo dei fanghi è il riuso in agricoltura.
- Sulla base della Direttiva 86/278, i fanghi devono essere riutilizzati tenendo in considerazione sia la richiesta di nutrienti per la crescita delle piante coltivate, sia la qualità del suolo e delle acque.

Inquinanti organici nei fanghi: come è possibile limitare la loro presenza ?

- Durante il funzionamento degli impianti di trattamento reflui gli inquinanti organici idrofobici si adsorbono sui fiocchi di fango.



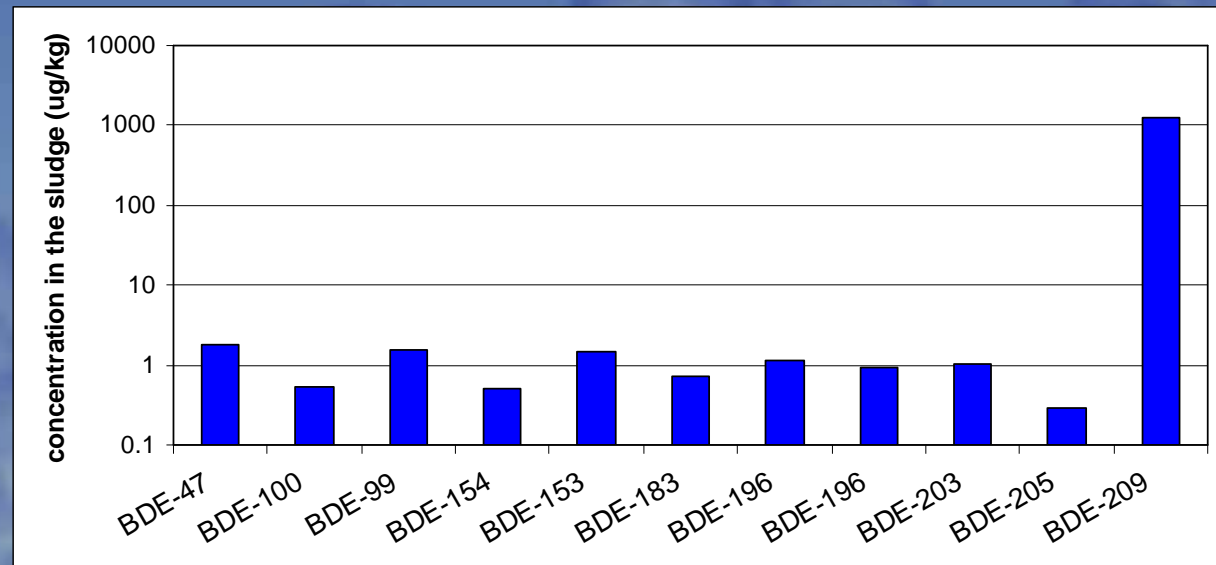
- I ritardanti di fiamma bromurati che entrano negli impianti di trattamento reflui si ripartiscono prevalentemente sulla fase solida a causa delle loro proprietà idrofobiche. Si accumulano sul fango e possono quindi inquinare i siti dove avviene il loro smaltimento.

Inquinanti organici dei fanghi: PoliBromo Difenil Eteri (PBDE)

congenere	Numero di atomi di bromo
BDE-47	4
BDE-99	5
BDE-100	5
BDE-153	6
BDE-154	6
BDE-183	7
BDE-196	8
BDE-197	8
BDE-203	8
BDE-205	8
BDE-209	10



PBDE (209 isomeri)

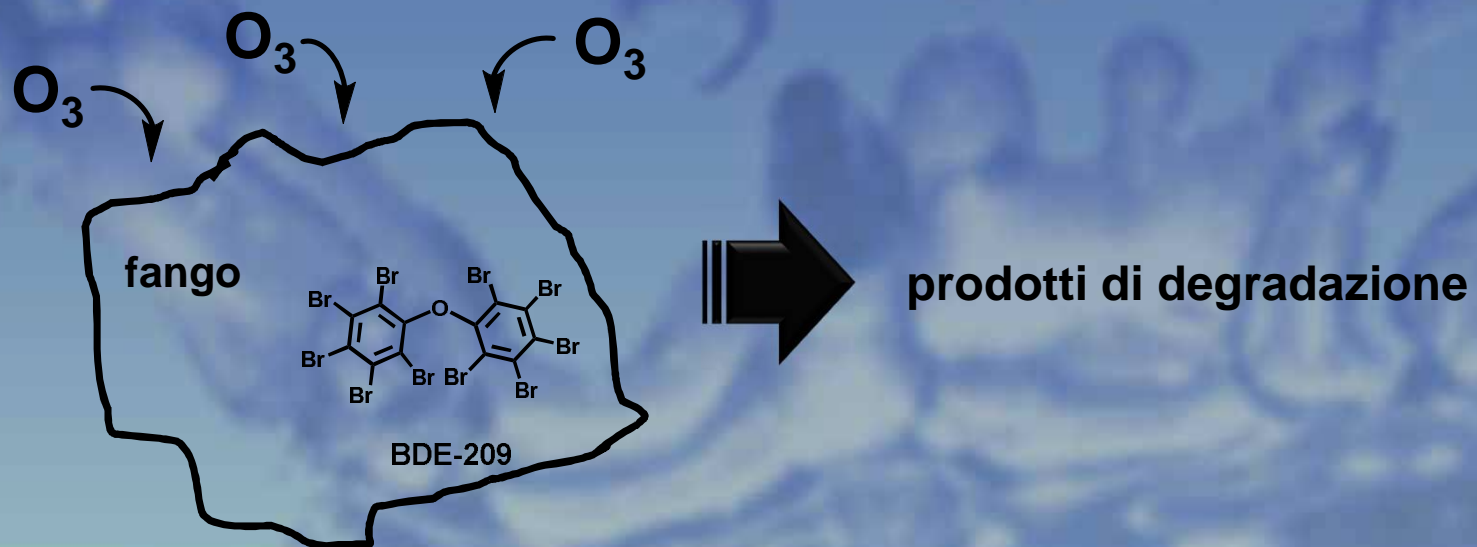


Impiego dell'ozonizzazione per la riduzione dei fanghi



Principali obiettivi dello studio

- ❑ Verifica dell'efficacia dell'ozonizzazione per la degradazione dei ritardanti di fiamma bromurati in fanghi primari e digeriti misti.
- ❑ Identificazione dei prodotti di degradazione e meccanismo di degradazione.



Composizione dell'acqua di scarico (influyente/effluente) del trattamento primario

	TSS, mg/L	VSS, mg/L	VSS/TSS	COD, mg/L	TN, mg/L	N-NH ₄ , mg/L	N-NO ₂ , mg/L	N-NO ₃ , mg/L	P tot, mg/L	IC, mg/L	DOC, mg/L
influyente (totale)	254 ± 37	221 ± 29	0.87 ± 0.03	408 ± 48	52 ± 7	45.2 ± 4.5			7.5 ± 2.0		
influyente (sol.)				116 ± 42	45.8 ± 8.1	39.8 ± 3.7	0.03 ± 0.01	0.14 ± 0.08	5.3 ± 2.1	87.4 ± 6.4	34.2 ± 10
effluente (totale)	120 ± 31	109 ± 24	0.91 ± 0.06	309 ± 47	44.1 ± 4.3	38.1 ± 7.0			5.5 ± 2.1		
effluente (sol.)				127 ± 55	35.7 ± 5.0	32.8 ± 7.2	0.03 ± 0.01	0.20 ± 0.06	3.6 ± 0.9	84.5 ± 9.9	39.6 ± 14

Impianti di Bari-Ovest, 250,000 PE
Portata media = 0.6 m³/s, pH = 7.5-7.9



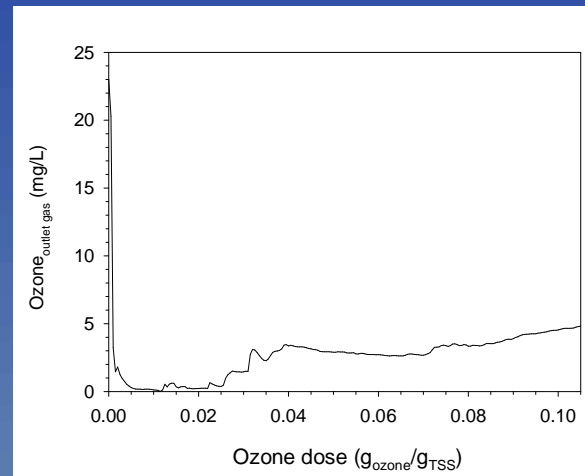
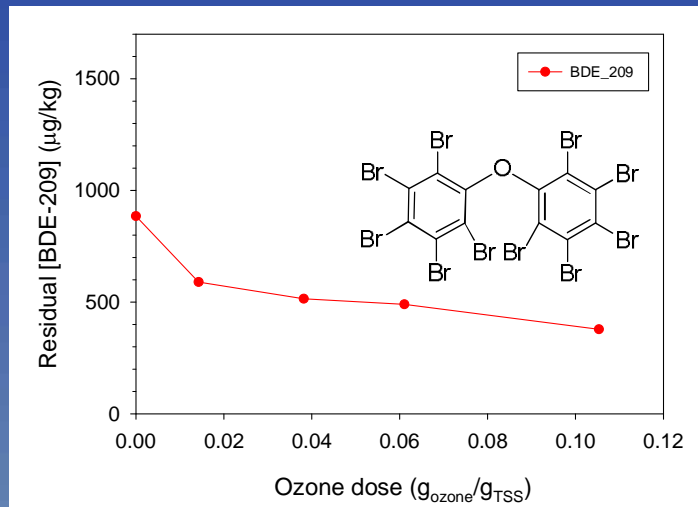
Ozonizzazione del fango digerito misto: gross parameters

dose di ozono g_{ozone}/g_{TSS}	TSS g/L	VSS g/L	VSS/TSS	COD g/L	TN mg/L	N-NH ₄ mg/L	N-NO ₂ mg/L	N-NO ₃ mg/L	P tot. mg/L	IC mg/L	TOC mg/L
total e(fase liquida+ fase solida)											
0	24.3	16.9	0.695	28.6	589	560			316		
0.014	23.2	16.6	0.716	24.6	593	532			298		
0.038	21.2	14.5	0.684	26.4	587	532			297		
0.061	19.8	13.6	0.687	26.6	579	539			317		
0.105	19.6	13.1	0.668	26.5	593	574			311		
Fase liquida											
0				0.44	462	323	3.03	0.45	4.6	543	176
0.014				1.5	498	343	2.77	0.94	5.5	358	539
0.038				2.6	521	385	1.28	3.25	12.2	356	1045
0.061				3.8	584	385	1.86	14.4	13.7	335	1395
0.105				4.5	601	399	1.75	24.4	20.7	290	1886

Ozonizzazione del fango primario: gross parameters

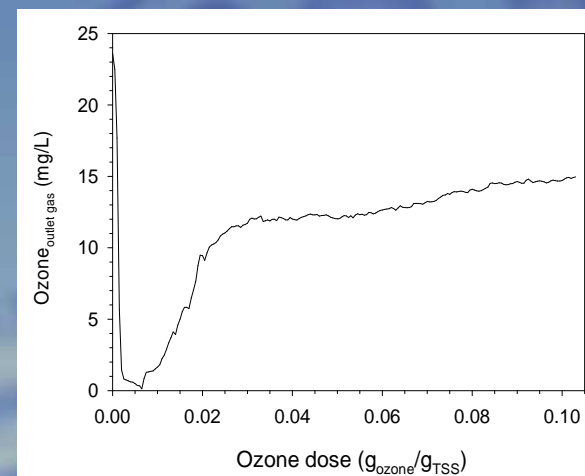
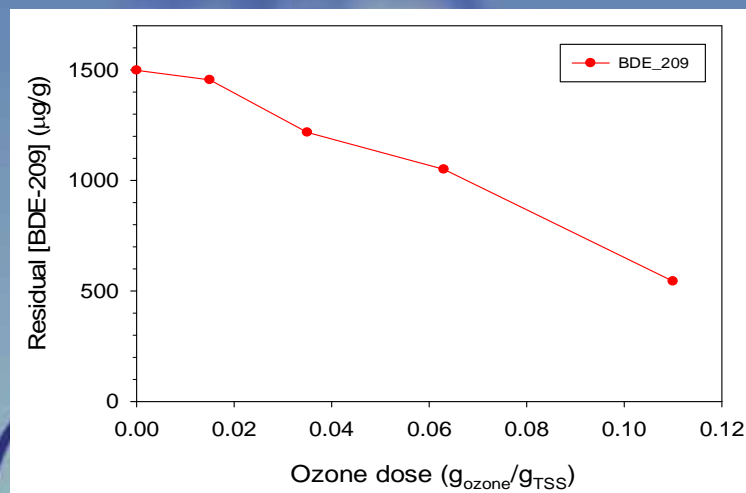
dose di ozone g_{ozone}/g_{TSS}	TSS g/L	VSS g/L	VSS/TSS	COD g/L	TN mg/L	N-NH ₄ mg/L	N-NO ₂ mg/L	N-NO ₃ mg/L	P tot. mg/L	IC mg/L	TOC mg/L
Totale (fase liquida + fase solida)											
0	30.3	23.7	0.78	55	1240	280			390		
0.014	29.3	22.4	0.76	51	1230	283			345		
0.038	27.1	20.6	0.76	48.6	1130	297			326		
0.061	26.9	19.8	0.73	48	1186	313			319		
0.105	22.1	16.0	0.73	38.8	1210	294			374		
Fase liquida											
0				1.5	171	98	<dl	<dl	24.2	132	468
0.014				4.4	296	133	<dl	1.1	25.5	77	1404
0.038				5.8	563	168	1	2	25.9	69	1985
0.061				6.6	695	201	2	28	35.4	27.4	2361
0.105				7.9	802	224	1	59	46.5	26.2	3038

Ozonizzazione del fango primario e digerito misto: Degradazione del BDE-209 ed ozono residuo in uscita



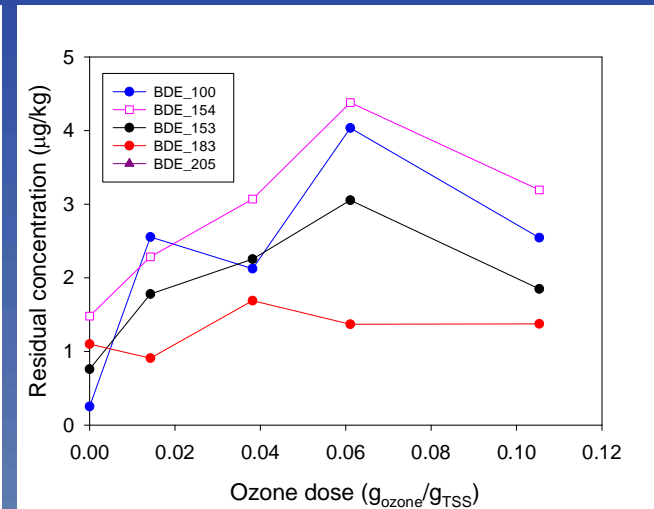
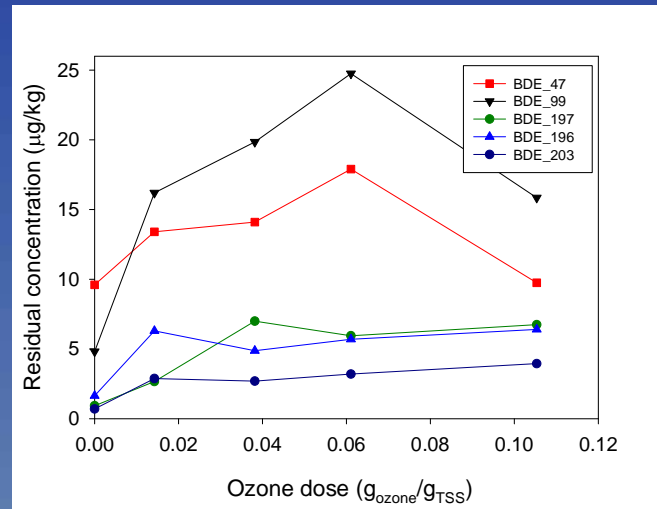
Fango primario

Concentrazione residua di ozono nel gas in uscita durante il processo di ozonizzazione dei fanghi.

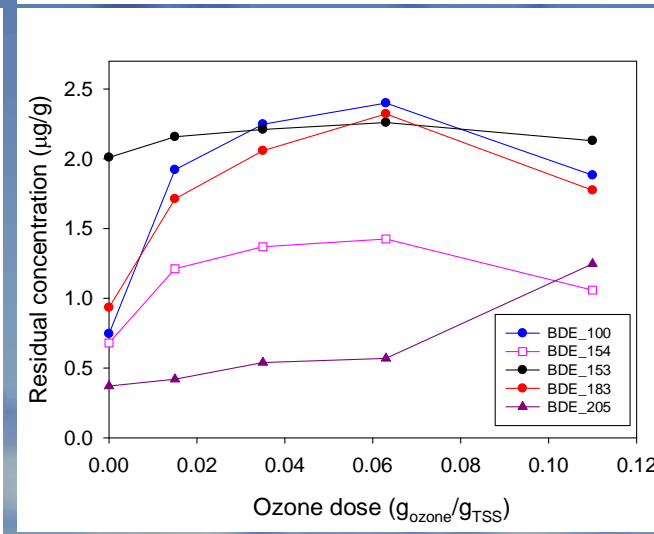
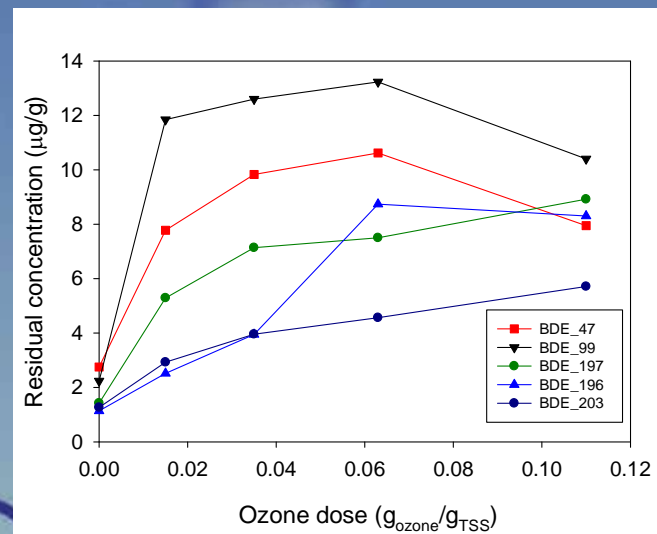


Fango digerito misto

Ozonizzazione del fango primario e digerito misto: Formazione e degradazione dei PBDE



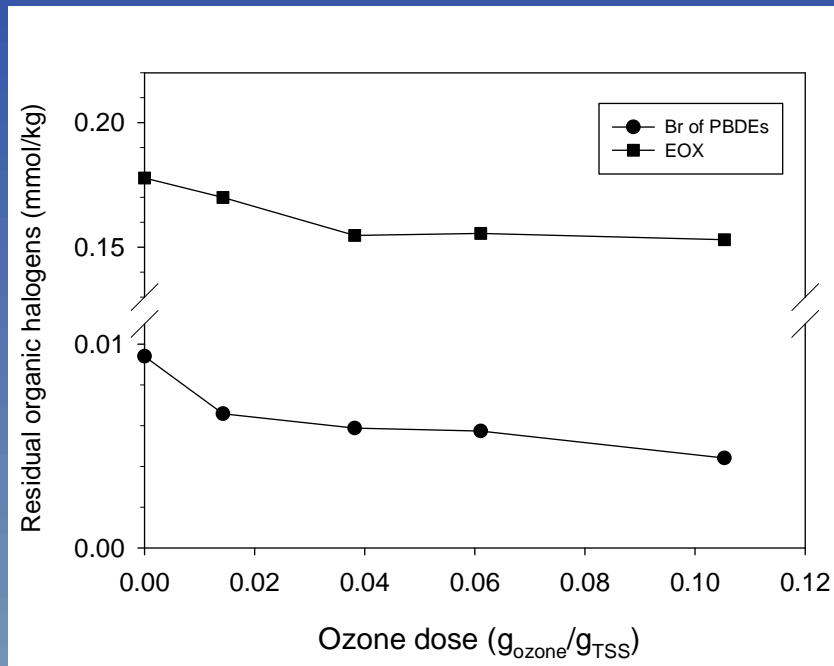
Fango primario



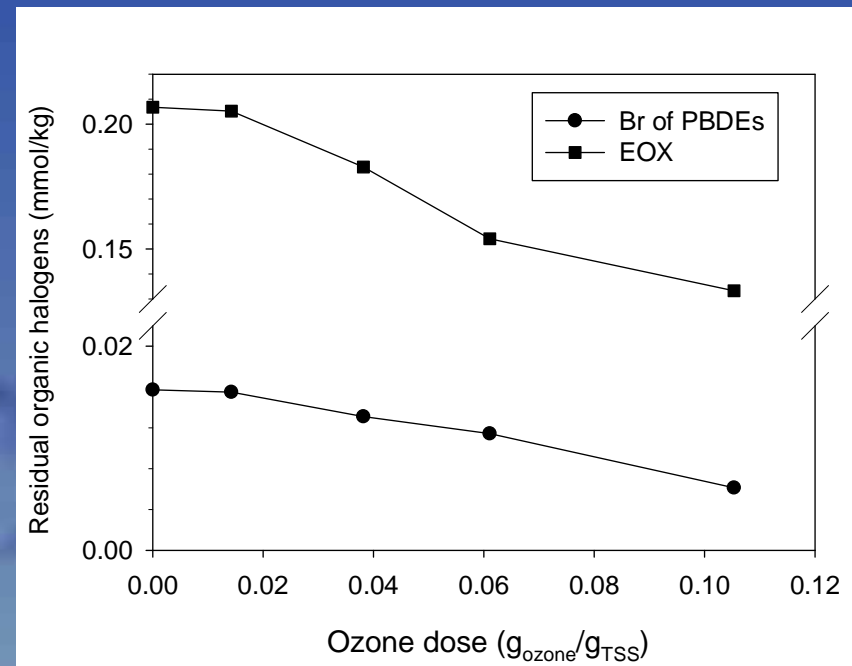
Fango digerito misto

La debromurazione avviene a bassi dosaggi di ozono. Ad alti dosaggi prevale la degradazione.

Ozonizzazione del fango primario e digerito misto: Degradazione del bromo organico

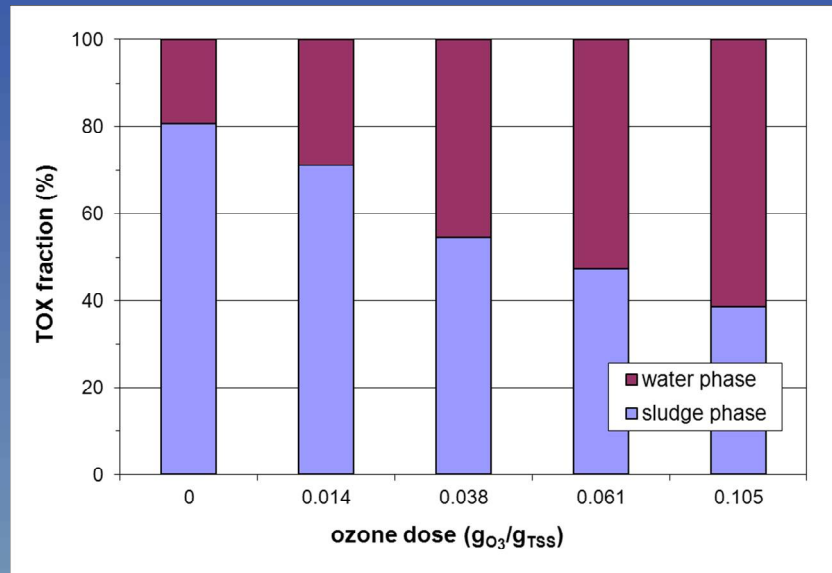


Fango primario

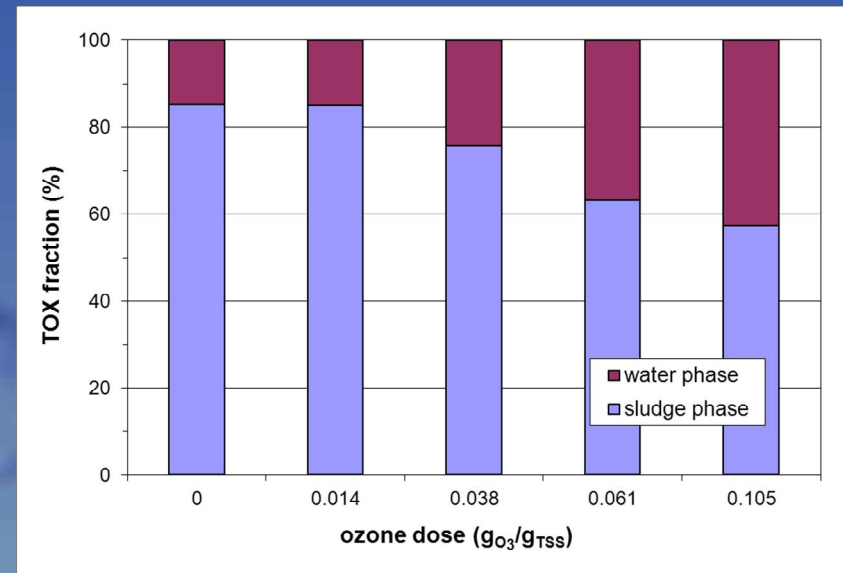


Fango digerito misto

Ozonizzazione del fango primario e digerito misto: Degradazione del bromo organico nella fase liquida e solida



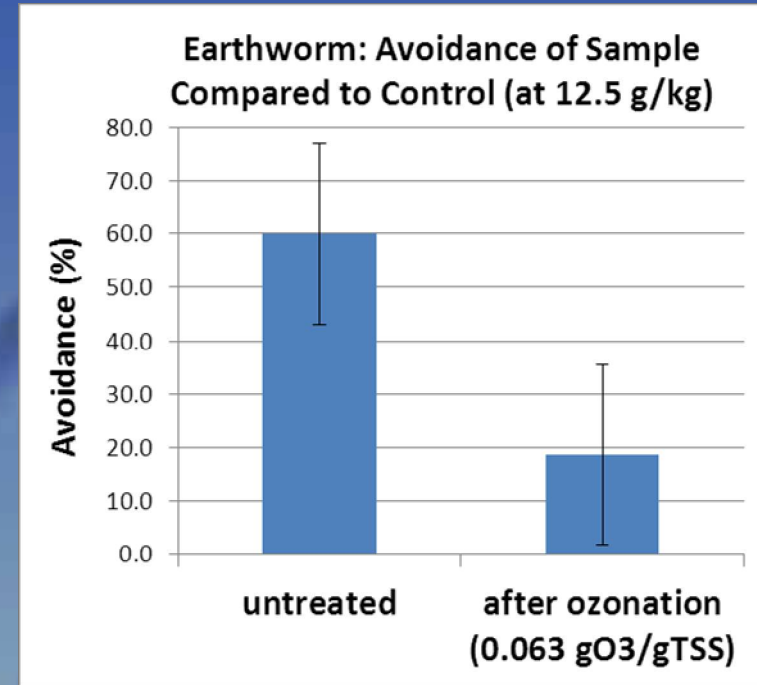
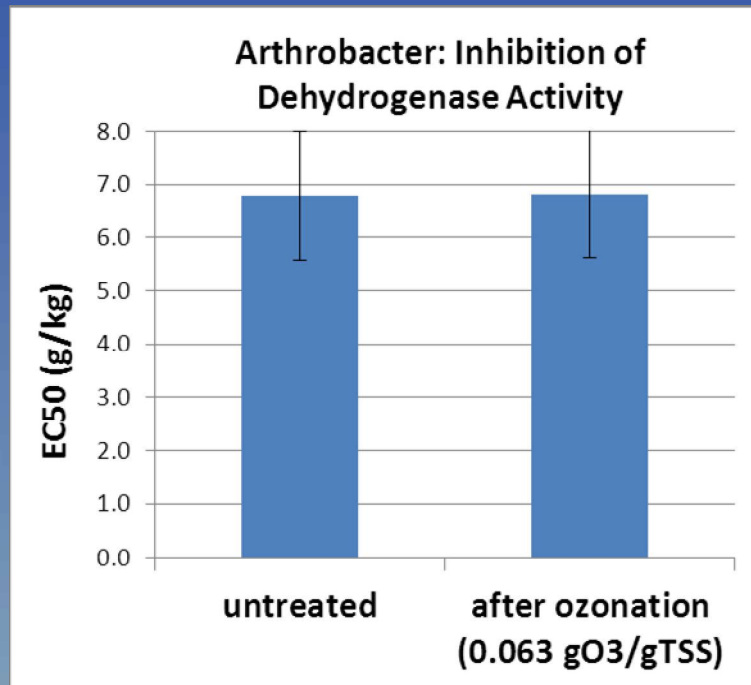
Fango primario



Fango digerito misto

Durante l'ozonizzazione una grande frazione di bromo organico viene trasferito nella fase acquosa.

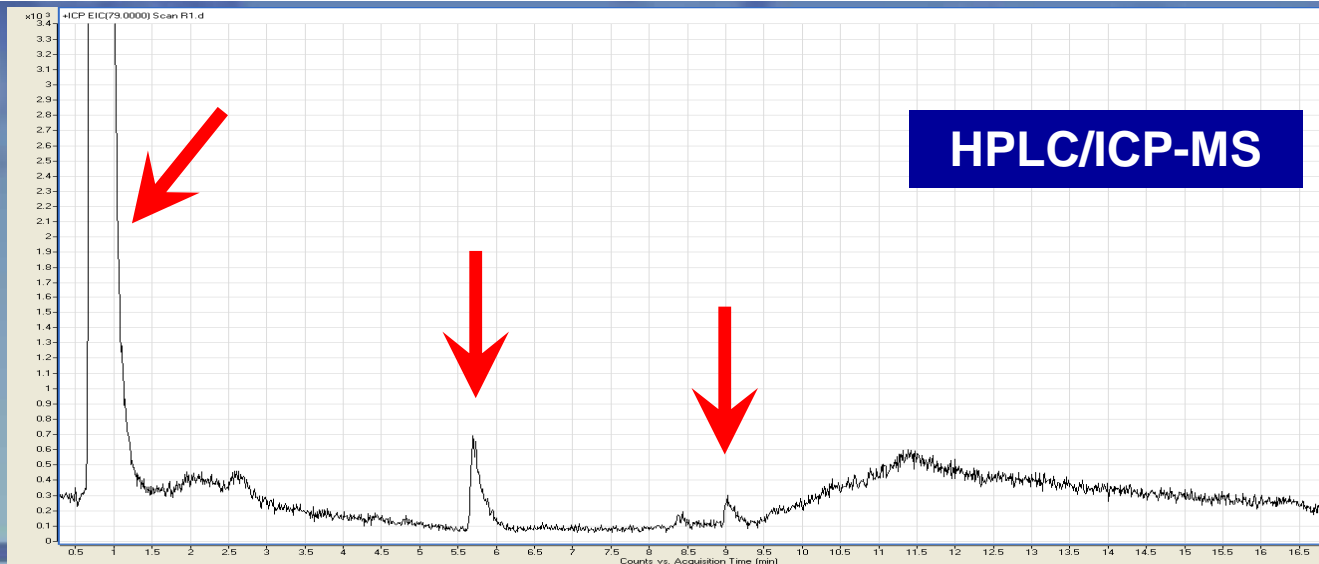
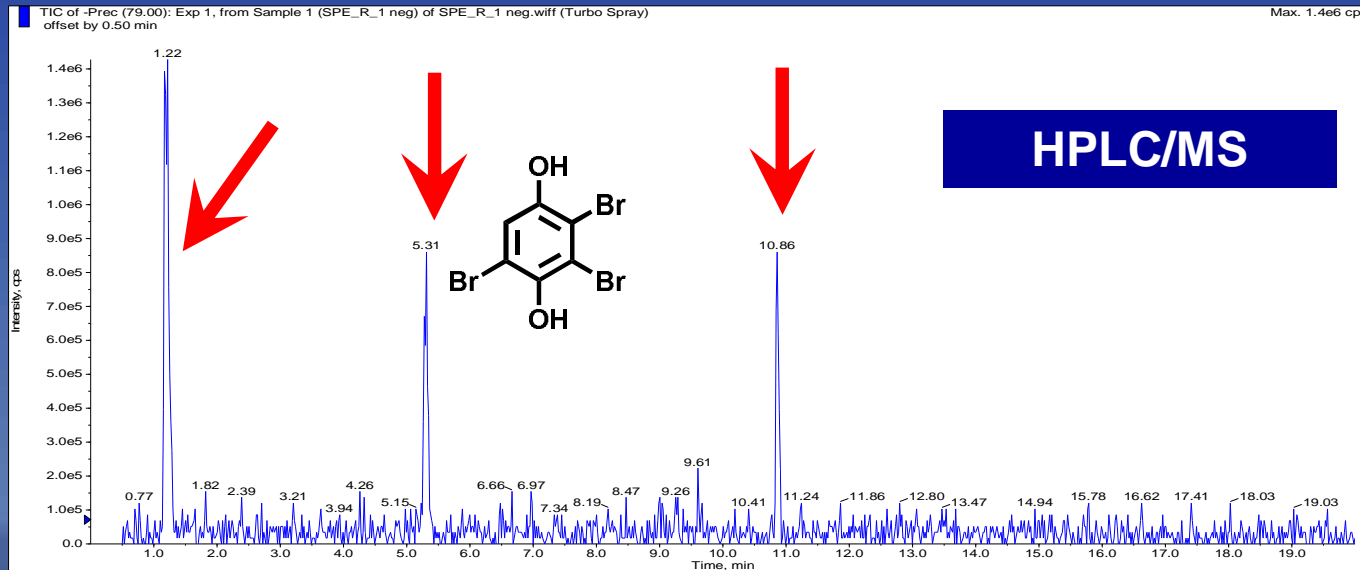
Ozonizzazione del fango primario e digerito misto: Tossicità dei campioni trattati



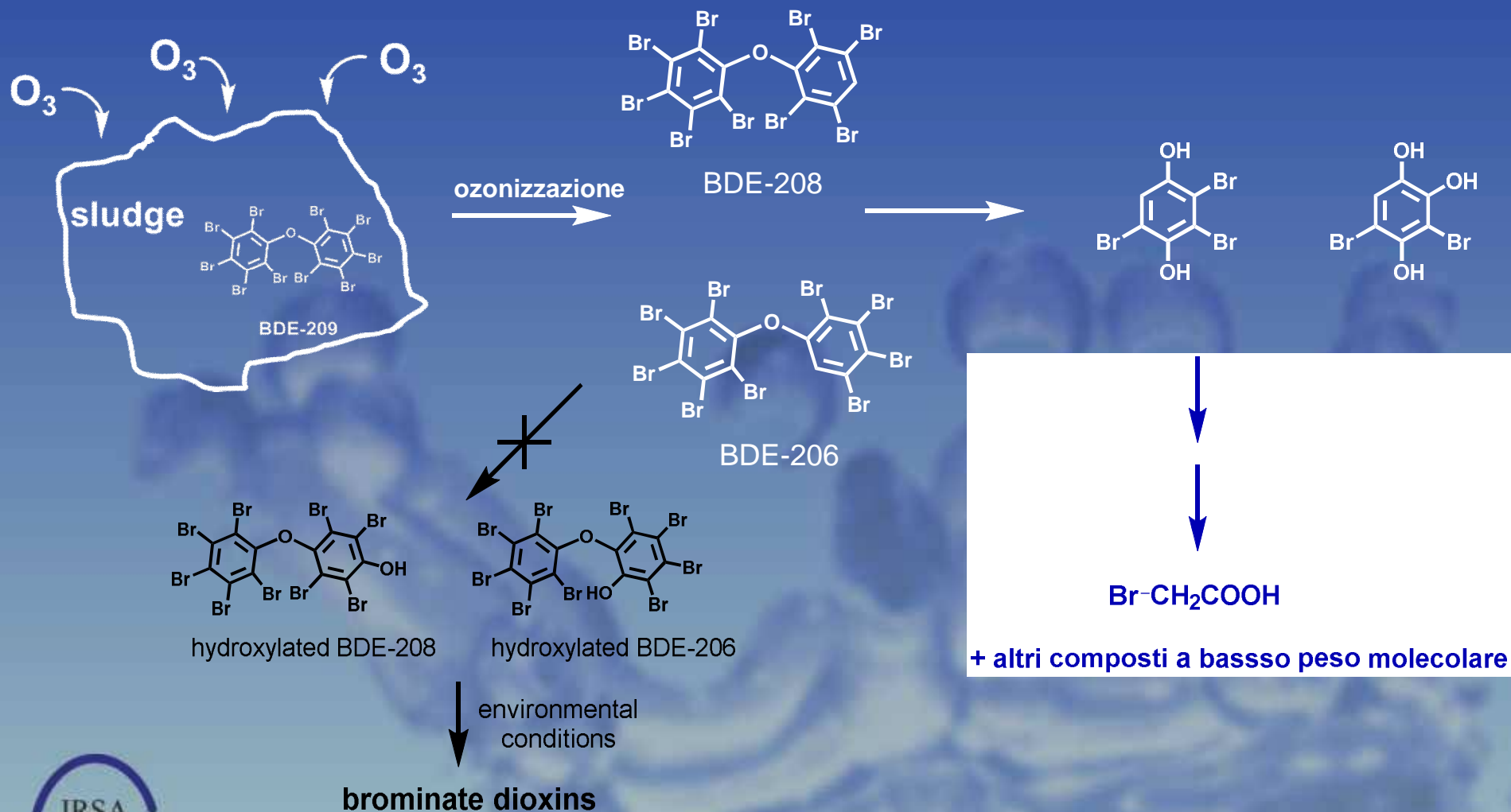
Ozonizzazione del fango primario e digerito misto: Identificazione dei prodotti di degradazione

Classi di composti	Fase solida	Fase acquosa
BDE-idrossilati (mediante HPLC/MS)	non rivelati	non rivelati
altri prodotti (mediante HPLC/MS)	X	X
altri prodotti (mediante HPLC/ICP-MS)	X	X
Br ⁻ (mediante IC)	non rivelati	X
acidi organici bromurati (mediante IC/MS)	non rivelati	X

Ozonizzazione del fango primario e digerito misto: Identificazione dei prodotti di degradazione



Ozonizzazione del fango primario e digerito misto: Identificazione dei prodotti e meccanismo di degradazione



Conclusioni

- L'ozonizzazione è efficace nel rimuovere i ritardanti di fiamma bromurati sia dai fanghi primari che da quelli digeriti misti;
- BDE-209 (il congenere deca-bromurato presente in concentrazione più alta nei fanghi) ha mostrato una degradazione in funzione della dose di ozono;
- Una frazione bromo organico rimosso viene trasferito nella fase liquida (per il fango digerito misto fino al 41% a $0.105 \text{ g}_{\text{ozono}}/\text{g}_{\text{TSS}}$);
- L'ozonizzazione porta alla formazione di prodotti di degradazione polari che hanno un'elevata solubilità in acqua e, quindi, si ripartiscono tra la fase acquosa e quella solida.

Ringraziamenti



IRSA :

G. Mininni, V. Locaputo, R. Ciannarella



Elisabeth Richter, Anja Coors

ECT Oekotoxikologie GmbH, Flörsheim/Main, Germany



Questo studio è parte del **EU ROUTES project** “Novel processing routes for effective sewage sludge management” (Contract No 265156, FP7 2007-2013) finanziato dalla Commissione Europea.

