

# RIMOZIONE DI CROMO DA LIQUAMI: VALUTAZIONE DELL'UPGRADING DI UN DEPURATORE DI REFLUI E RIFIUTI INDUSTRIALI

Andrea Re<sup>1</sup>, Elisabetta Zanardini<sup>2</sup>, Domiziano Ivan Basilico<sup>3</sup>,  
Marcello Rigon<sup>3</sup>, Marco Vanotti<sup>4</sup>, Cristiana Morosini<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Università degli Studi dell'Insubria, Dipartimento di Scienze Teoriche e Applicate.

<sup>2</sup> Università degli Studi dell'Insubria, Dipartimento di Scienza e Alta Tecnologia.

<sup>3</sup> SEAM engineering s.r.l.

<sup>4</sup> Ecologica Naviglio S.p.A.

**Sommario** – La Decisione di Esecuzione 2018/1147 prevede un nuovo e più restrittivo limite allo scarico per il cromo, fissato a 0,01-0,3 mg L<sup>-1</sup>; tale prescrizione, per gli impianti esistenti, dovrà essere rispettata entro quattro anni dalla sua notifica. Il presente studio si è prefisso l'obiettivo di valutare, tramite lo svolgimento di Jar Test atti a testare l'attuale efficienza dello stadio di chiariflocculazione, l'upgrading di un impianto di depurazione di reflui e rifiuti industriali, al fine di comprendere se tale intervento possa essere sufficiente per rispettare il futuro limite normativo. Le prove svolte suggeriscono come sia essenziale un intervento di correzione delle tempistiche ad oggi adottate nel trattamento chimico-fisico, passando da 20 a 3 min per la coagulazione e da 7 a 30 min per la flocculazione. Utilizzando i reagenti normalmente impiegati nell'impianto, si è riscontrato un pH ottimale, per l'abbattimento del metallo, compreso nell'intervallo 8,0-8,5, ed è stato dimostrato che, aumentando del 50% i dosaggi, non si verificano incrementi significativi delle efficienze di rimozione. L'uso di latte di calce (attualmente non dosato), invece, ha portato ad ottenere risultati migliori a pH maggiori. Gli esiti dei Jar Test hanno inoltre evidenziato come il cromo residuo risulti trovarsi prevalentemente in forma disciolta: su questa è stato quindi valutato l'effetto del trattamento biologico, la cui efficienza di abbattimento si è mediamente attestata sul 20%, presentando però un importante range di variabilità. Infine, l'adozione di un eventuale trattamento di affinamento, mediante i reagenti impiegati nell'impianto, ha mostrato un'ulteriore rimozione di cromo disciolto del 16-20% circa. Tutte le soluzioni individuate, tuttavia, non sono sufficienti a garantire un adeguato margine di sicurezza rispetto al nuovo limite; sarà quindi indispensabile valutare l'implementazione di tecnologie specifiche per la rimozione avanzata del metallo.

**Parole chiave:** Decisione di Esecuzione, cromo, acque reflue industriali, Jar Test, upgrading depuratori.

## CHROMIUM REMOVAL FROM WASTEWATER: EVALUATION OF AN INDUSTRIAL PLANT UPGRADING

**Abstract** – The European Decision 2018/1147 establishes a new discharge emission level for chromium, called Best Available Techniques-Associated Emission Level (BAT-AEL), which will be placed equal to 0,01-0,3 mg L<sup>-1</sup>. Therefore, the present work evalu-

ates, by Jar Tests implementation, the upgrading of an industrial wastewater treatment plant (WWTP) in order to fulfil this new requirement. We focused on the clariflocculation phase, currently operated at the WWTP. In order to achieve a higher chromium removal, the results obtained by carrying out the Jar Tests showed that it is recommended to change the duration of the clariflocculation process by switching it from 20 min to 3 min for the coagulation phase and from 7 min to 30 min for the flocculation one. The best pH value was observed in the range 8,0-8,5 by dosing the chemicals currently used at the plant. No evident benefits were obtained by increasing the chemicals dosage up to 50%. On the contrary, the introduction of lime milk (not yet used at the plant) allowed to achieve better removal efficiencies at higher pH values. Moreover, the Jar Test results pointed out that the residual chromium is mainly present in the dissolved form. For this reason, we also evaluated the biological treatment effect on this form, which resulted in an average removal efficiency of 20%. Finally, a potential refining treatment, carried out by dosing the chemicals currently used at the plant, could increase the removal of dissolved chromium of about 16-20%. All the interventions, nonetheless, are not enough to guarantee the achievement of the new emission level. The assessment of other feasible solutions and the implementation of specific and advanced technologies for chromium removal are therefore required.

**Keywords:** European Decision, chromium, industrial wastewater, Jar Tests, wastewater treatment plants upgrading.

Ricevuto il 24-9-2021; Correzioni richieste il 30-9-2021; Accettazione finale il 4-10-2021.

## 1. INTRODUZIONE

Nel corso degli anni, l'attenzione nei confronti dell'ambiente è aumentata e, grazie all'avanzamento delle conoscenze scientifiche, l'uomo è oggi in grado di rimuovere diversi tipi di inquinanti, adottando tecnologie sempre più complesse e sofisticate. L'acqua è, fra le varie matrici ambientali, quella che, a causa della sua limitata disponibilità, riveste una particolare importanza e necessita quindi di interventi volti a preservarne la fruibilità, spesso compromessa da contaminazioni di origine sia naturale, che antropica. Per questo motivo, il tratta-

\* Per contatti: Via G.B. Vico 46 (c/o Villa Toeplitz), 21100 Varese. Tel. 0332.218785; fax 0332.218779. E-mail: cristiana.morosini@uninsubria.it

mento degli scarichi civili e industriali, mediante impianti di depurazione, è fondamentale per poter riutilizzare tale risorsa e per garantire la sicurezza dell'uomo e dell'ambiente.

Nelle aree industrializzate, i metalli pesanti rappresentano una fonte rilevante di contaminazione delle acque, a causa della loro tossicità anche a basse concentrazioni (Piazzoli e Antonelli, 2018); tali inquinanti, a differenza di quelli organici, non sono biodegradabili e tendono ad accumularsi negli organismi viventi (Fu e Wang, 2011).

Oltre a rame (Cu), cadmio (Cd), nichel (Ni), arsenico (As) e piombo (Pb), il cromo (Cr), contenuto in molti tipi di effluenti industriali, desta particolare preoccupazione, in quanto il suo utilizzo in vari settori (galvanici, conciari, di finitura dei metalli e numerosi altri) ha contribuito all'inquinamento dei corpi idrici e del suolo (Sobhanardakani *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2017; Piazzoli e Antonelli, 2018). Questo metallo pesante può presentare differenti stati di ossidazione; tuttavia, le forme prevalenti in ambiente naturale risultano essere quella trivalente (Cr(III)) e quella esavalente (Cr(VI)) (Remoundaki *et al.*, 2007), differenti in termini di tossicità e mobilità. Il cromo trivalente è relativamente meno solubile e meno tossico nei sistemi acquatici di quanto non lo sia quello esavalente, caratterizzato da una forte solubilità e da un'elevata tossicità, che può indurre cancerogenesi e mutagenesi (Chen *et al.*, 2017); è comunque importante precisare che la solubilità del cromo dipende molto dal suo stato di ossidazione (EFSA, 2014) e che la presenza di composti organici nelle acque reflue può alterare questa proprietà (Remoundaki *et al.*, 2007).

Il D.Lgs 152/2006 fissa, per il cromo totale, un limite di emissione pari a 4 mg L<sup>-1</sup>, per lo scarico in fognatura, e pari a 2 mg L<sup>-1</sup> per lo scarico in acque superficiali. Nelle conclusioni contenute nella Decisione di Esecuzione 2018/1147, riguardanti l'applicazione delle migliori tecniche disponibili (*Best Available Techniques* – BATs) per il trattamento dei rifiuti, si afferma tuttavia che, per ogni inquinante, si debba raggiungere il cosiddetto BAT-Associated Emission Level (BAT-AEL), fissato a 0,01-0,3 mg L<sup>-1</sup> per il cromo. Il presente lavoro si pone quindi, come obiettivo, la valutazione dell'upgrading dell'impianto di trattamento di reflui e rifiuti industriali Ecologica Naviglio S.p.A., in vista dell'adeguamento a questo nuovo limite allo scarico, che, per i depuratori esistenti, è previsto entro quattro anni dalla notifica della suddetta Decisione, avvenuta il 10 agosto 2018 (ARPAE, 2018).

## 2. MATERIALI E METODI

### 2.1. Tecniche di rimozione del cromo

Per l'abbattimento del cromo, presente nelle acque, è possibile utilizzare differenti tecnologie, che sfruttano meccanismi chimico-fisici e biologici. Generalmente, però, il trattamento di questo metallo consiste nel passaggio di speciazione dalla forma esavalente, qualora presente, a quella trivalente, per poi separarla dal refluo (Remoundaki *et al.*, 2007).

Tra le varie tecniche, è possibile individuare la riduzione fotocatalitica, risultata efficace nella rimozione di vari metalli pesanti, tra cui anche il Cr(VI); in tale processo, quando semiconduttori fotocatalitici, come TiO<sub>2</sub>, vengono illuminati da raggi UV, vengono generati elettroni altamente riduttivi, che innescano la riduzione di ioni di metalli pesanti presenti nelle acque reflue (Ku e Jung, 2001). I processi fotocatalitici possono trattare simultaneamente composti organici e metalli pesanti, nonché trasformare composti organici non biodegradabili in biodegradabili, risultando utilizzabili come pre- o post-trattamento delle acque reflue (Yang e Lee, 2006).

Altra tecnica è l'elettrocoagulazione (EC), in cui si adottano degli elettrodi in ferro che, per dissoluzione elettrochimica, producono ossidi di ferro in ridotte concentrazioni non tossiche, portando alla co-precipitazione del cromo (Golder *et al.*, 2007). Tale processo, rispetto a quelli convenzionali di coagulazione, risulta essere più efficiente grazie all'elevata proprietà ossidativa (Li *et al.*, 2014).

La rimozione del cromo può essere conseguita anche per scambio ionico, ovvero un processo in cui ioni indesiderati o pericolosi vengono scambiati con altri accettabili, utilizzando particolari tipi di resine dette, appunto, "a scambio ionico" (Brinkmann *et al.*, 2016). Queste ultime contengono gruppi funzionali cationici o anionici, che sono in grado di scambiare gli ioni mobili con altri della medesima carica presenti in soluzione. Tale processo viene normalmente utilizzato per integrare la depurazione delle acque reflue, quindi come parte di una serie di trattamenti (Lodolo *et al.*, 2010).

Anche l'adsorbimento su carbone attivo è stato ampiamente studiato per la rimozione di metalli pesanti; esso consiste nel trasferimento di una o più componenti da una fase fluida a una solida costituita da un materiale adsorbente, generalmente molto poroso. Nel corso del suo utilizzo, tale ma-

teriale raggiunge la saturazione ed è quindi necessaria la sua sostituzione o una procedura di rigenerazione (Brinkmann *et al.*, 2016). Il carbone attivo può essere ottenuto da diversi tipi di materiali; ad esempio, alcuni studi hanno valutato la rimozione di cromo attraverso l'utilizzo di carboni ricavati da bucce di melograno (El Nemr *et al.*, 2009), scarti di granoturco (Fonseca-Correa *et al.*, 2013) e da giacinto d'acqua (Hashem *et al.*, 2020). Il processo di adsorbimento per il trattamento del cromo può essere operato anche con altri materiali innovativi, quali nanoparticelle (Alidokht *et al.*, 2011; Padmavathy *et al.*, 2016; Jiang *et al.*, 2018) e nanocompositi di vario tipo (Li *et al.*, 2013; Ego-dawatte *et al.*, 2015).

Oltre ai trattamenti chimico-fisici appena citati, possono inoltre essere utilizzati quelli biologici, che si stanno progressivamente sviluppando grazie ai ridotti costi di gestione (Sultana *et al.*, 2014). Tali processi sfruttano l'azione di batteri (Barrera-Díaz *et al.*, 2012) o funghi (Sharma e Adholeya, 2011), nonché la sinergia tra piante e microrganismi (Papaevangelou *et al.*, 2016).

Come già accennato in precedenza, tuttavia, la rimozione del cromo viene ottenuta prevalentemente mediante un trattamento di riduzione-precipitazione. Numerosi metalli hanno un comportamento anfotero: le loro rispettive curve di precipitazione mostrano un valore minimo di solubilità in corrispondenza di un determinato pH, attorno al quale si verificano degli incrementi rilevanti della concentrazione del metallo in soluzione. Mentre per numerosi metalli, regolando il pH, si può effettuare una rimozione per precipitazione sotto forma di idrossidi insolubili, la forma esavalente del cromo deve essere prima ridotta in forma trivalente, al fine di evitare la formazione del complesso cromato, il quale non permette la creazione di un idrossido insolubile, avendo un carattere anionico (Lodolo *et al.*, 2010).

## 2.2. Caso studio

Il presente articolo ha visto, come oggetto di studio, l'impianto di trattamento di reflui e rifiuti industriali Ecologica Naviglio S.p.A., situato a Robecchetto con Induno, in Provincia di Milano.

Il depuratore riceve reflui da undici aziende tessili e conciarie; le prime si occupano principalmente di orditura, imbozzimatura, candeggio, tintura e finissaggio, mentre le seconde svolgono prevalentemente concia, riconcia, tintura, ingrasso, messa al vento e rifinitura. Nel dettaglio, il

settore tessile fornisce un volume annuo orientativo compreso tra 500.000 m<sup>3</sup> e 800.000 m<sup>3</sup>, mentre il settore conciario tra 80.000 m<sup>3</sup> e 120.000 m<sup>3</sup>. Mediamente, il 90-95% del volume totale annuo trattato proviene da quattro delle undici aziende (due tessili e due conciarie) e la quantità di rifiuti autorizzata è pari a 140.000 t anno<sup>-1</sup> (Riva e Sorlini, 2018).

L'impianto di depurazione Ecologica Naviglio S.p.A. effettua un trattamento chimico-fisico-biologico di reflui industriali e rifiuti liquidi. Nel dettaglio, il layout impiantistico prevede una sezione di ingresso delle acque reflue industriali, che, nei periodi di basso carico, possono essere convogliate insieme ad una quota di reflui provenienti dalla fognatura civile. Dopo una fase di pretrattamento, sono presenti delle vasche di accumulo e omogeneizzazione, nelle quali possono essere alimentati i rifiuti liquidi presenti in un parco serbatoi. Successivamente, viene operato un trattamento chimico-fisico di chiariflocculazione, seguito da una fase di sedimentazione, che consente la separazione tra matrice liquida e fango chimico, prima dell'invio del refluo ad un trattamento biologico, che prevede le fasi di ossidazione-nitrificazione e denitrificazione. Effettuata una fase di sedimentazione secondaria, le acque chiarificate vengono indirizzate al pozzetto di uscita dell'impianto.

Il recapito finale del depuratore è costituito dal collettore fognario intercomunale, che convoglia, al depuratore di reflui urbani del Servizio Idrico Integrato (SII) di Robecco sul Naviglio, le acque di scarico provenienti dai Comuni soci, tra cui Robecchetto con Induno (Riva e Sorlini, 2018).

L'impianto è progettato per trattare i reflui ed i rifiuti industriali in maniera tale da rispettare i limiti previsti dal D.Lgs 152/2006; tuttavia, in vista dell'abbassamento del limite allo scarico per il cromo, previsto dalla già citata Decisione di Esecuzione 2018/1147, il presente lavoro si prefigge di valutare l'opportunità di procedere ad un upgrading dell'impianto esistente che, ad oggi, sfrutta un processo di chiariflocculazione per l'abbattimento del metallo (non è richiesta una fase di riduzione del cromo esavalente in quanto questo viene recapitato già nella sua forma trivalente). Per tale ragione, lo studio in questione ha analizzato l'efficienza dell'attuale trattamento chimico-fisico, mediante allestimento di Jar Test, al fine di comprendere se il dimensionamento di questa fase fosse in grado di rispondere alle nuove e più stringenti esigenze depurative o se fosse invece necessario procedere ad una sua rivisitazione.

### 2.3. Jar Test orientativi

Uno dei parametri, studiati nelle prove di Jar Test, è stato il pH, in quanto un opportuno valore di quest'ultimo, come già detto in precedenza, è fondamentale per ottenere un adeguato abbattimento del cromo. In letteratura sono riportati diversi grafici relativi alle curve di precipitazione dei metalli, che forniscono informazioni discordanti in merito al valore ottimale da attribuire a tale parametro (WEF, 2008; Lodolo *et al.*, 2010).

È stato inoltre indagato il tempo di contatto relativo alle varie fasi che costituiscono il processo di chiariflocculazione, in quanto Ecologica Naviglio S.p.A. utilizza delle tempistiche differenti rispetto a quelle consigliate in letteratura. Ad esempio, Bruno *et al.* (2019) riportano una durata della fase di coagulazione compresa tra 30 s e 1 min (range che spesso aumenta a scala di laboratorio), mentre, per la successiva fase di flocculazione, di 30 min, a differenza dell'impianto oggetto di studio, che adotta rispettivamente delle tempistiche di 20 min e 7 min.

Infine, oltre alla valutazione dell'effetto dei reagenti dosati presso l'impianto, è stato anche investigato l'eventuale impiego di latte di calce, che risulta essere un precipitante comunemente adottato (Nur-E-Alam *et al.*, 2020).

A tal fine, sono state effettuate tre serie di Jar Test sul refluo in ingresso al trattamento chimico-fisico, secondo lo schema riportato in Tabella 1 e descrit-

te dettagliatamente nel seguito. Si precisa che il campione prelevato e utilizzato nelle prove risulta essere istantaneo.

#### 2.3.1. Jar Test 1: simulazione dell'impianto esistente

Il primo Jar Test è stato svolto per valutare l'efficacia della fase di chiariflocculazione esistente in impianto. Prima di tutto, sono stati preparati quattro becher da 500 mL di refluo (prelevato a monte del trattamento chimico-fisico) e, dopo aver effettuato una leggera miscelazione per tenere in sospensione i solidi presenti, è stato dosato il coagulante (poliammina 20%), impostando gli agitatori alla "flash mix" di 120 rpm (*revolutions per minute*) per 20 min (tempo normalmente impiegato nel depuratore per la fase di coagulazione).

Nel dettaglio, l'impianto abitualmente effettua un dosaggio di poliammina pari a 0,20 mL L<sup>-1</sup>, quindi sono stati aggiunti 0,10 mL per ciascun becher. Per ottenere i valori di pH di interesse, sono state effettuate le opportune correzioni mediante aggiunta di soda (20%) e acido cloridrico, monitorando periodicamente il tutto con un pH-metro.

Trascorsi i 20 min previsti per la coagulazione, sono stati aggiunti 0,5 mL di flocculante (polielettrolita cationico) in ciascun becher (considerando i dosaggi effettuati nell'impianto) e gli agitatori sono stati impostati alla "slow mix" di 30 rpm per 7 min, così da eseguire la fase di flocculazione, controllando periodicamente il pH. Al termine di que-

Tabella 1 – Jar Test orientativi

Jar Test	N° campione	pH [-]*	Tempo di coagulazione [min]	Tempo di flocculazione [min]	Tempo di sedimentazione [min]
1) Simulazione dell'impianto esistente	1	7,0	20	7	15
	2	7,5			
	3	8,0			
	4	8,5			
2) Tempi di contatto ottimizzati	5	7,0	3	30	15
	6	7,5			
	7	8,0			
	8	8,5			
3) Tempi di contatto ottimizzati e utilizzo di latte di calce	9	7,0	3	30	15
	10	7,5			
	11	8,0			
	12	8,5			

\* L'intervallo di pH 7,0 – 8,5 è stato scelto sulla base delle curve di precipitazione dei metalli presenti in letteratura (WEF, 2008; Lodolo *et al.*, 2010) ed è stato utilizzato un passo di 0,5 in modo tale da ottenere quattro campioni, uno per ogni miscelatore del dispositivo Jar Test. Si precisa che i pH riportati in questa Tabella sono valori obiettivi; a seguito delle analisi di laboratorio, infatti, si potrebbero osservare valori leggermente diversi a causa dell'errore di misura associato al pH-metro utilizzato nelle prove.

st'ultima, sono stati fermati gli agitatori, le pale sono state rimosse e il refluo è stato lasciato in quiete per 15 min per consentire la sedimentazione dei fiocchi. Infine, sono stati prelevati dei campioni da inviare ad analisi, chiamati "1" (pH 7,0), "2" (pH 7,5), "3" (pH 8,0) e "4" (pH 8,5).

### 2.3.2. Jar Test 2: tempi di contatto ottimizzati

Come anticipato, l'impianto oggetto di studio, per le fasi di coagulazione e flocculazione, utilizza dei tempi rispettivamente di 20 min e 7 min, non in linea con quanto riportato in letteratura, dove si raccomanda, invece, una fase di agitazione rapida e breve per la coagulazione, seguita da una lenta e lunga per la flocculazione (Bruno *et al.*, 2019). Per questo motivo, si è deciso di impostare il secondo Jar Test in maniera tale da osservare gli eventuali cambiamenti indotti dall'adozione di tempistiche ottimali. Il procedimento seguito è quindi stato analogo al Jar Test 1, ad eccezione dei tempi di coagulazione (3 min) e di flocculazione (30 min). Anche in questo caso, sono stati prelevati dei campioni da inviare ad analisi, chiamati rispettivamente "5" (pH 7,0), "6" (pH 7,5), "7" (pH 8,0) e "8" (pH 8,5).

### 2.3.3. Jar Test 3: tempi di contatto ottimizzati e utilizzo di latte di calce

Il Jar Test 3 è stato effettuato per valutare l'impiego di latte di calce, ottenuto, in questo caso, mi-

scelando 10 g di idrossido di calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) con 100 mL di acqua e impiegato, al posto della soda, per correggere il pH, nonché come coagulante (in aggiunta alla poliammina), come suggerito in letteratura (Nur-E-Alam *et al.*, 2020). Tutti gli altri parametri sono stati mantenuti come nel Jar Test 2. Dato il pH di partenza del refluo, pari a 7,7, e vista la necessità di ottenere due campioni a pH rispettivamente uguale a 7,0 e 7,5 (come riportato in Tabella 1), in due becher non è stato dosato il latte di calce, in quanto avrebbe determinato un incremento del valore di questo parametro; è quindi stato dosato solo acido cloridrico, ottenendo conseguentemente due prove del tutto analoghe, rispettivamente, a quelle a pH 7,0 e 7,5 del Jar Test 2. In questo caso, i campioni prelevati sono stati chiamati "9" (pH 7,0), "10" (pH 7,5), "11" (pH 8,0) e "12" (pH 8,5).

## 2.4. Jar Test integrativi

A seguito dell'analisi dei risultati ottenuti dai Jar Test orientativi, si è deciso di svolgerne altri, finalizzati a valutare l'effetto di pH più alti (rispetto a quelli inizialmente testati), di dosaggi maggiori di reagenti e di un eventuale trattamento di affinamento con reagenti.

Nel dettaglio, sono state effettuate altre tre serie di Jar Test, di cui due sul refluo in ingresso al trattamento chimico-fisico (Jar Test 4-5) e una su quel-

Tabella 2 – Jar Test integrativi

Jar Test	N° campione	pH [-]*	Tempo di coagulazione [min]	Tempo di flocculazione [min]	Tempo di sedimentazione [min]
4) Latte di calce	1A	8,0	3	30	15
	2A	8,5			
	3A	9,0			
	4A	9,5			
5) Dosaggi maggiori di reagenti	5A	8,0	3	30	15
	6A	8,5			
	7A	9,0			
	8A	9,5			
6) Trattamento di affinamento con reagenti	9A	7,5	3	30	15
	10A	8,0			
	11A	8,5			
	12A	9,0			

\* Nei Jar Test 4-5, uno degli obiettivi è stata la valutazione di pH maggiori rispetto a quelli inizialmente studiati, ma si è deciso comunque di considerare il range 8,0 – 9,5, in quanto dai Jar Test orientativi era emerso come il pH ottimale fosse compreso tra 8,0 e 8,5. Il Jar Test 6, invece, ha avuto come unico obiettivo la valutazione di un possibile trattamento di affinamento con reagenti ed è stato quindi considerato un range di pH intermedio tra quelli precedentemente descritti. Si precisa che i pH riportati in questa Tabella sono valori obiettivo; a seguito delle analisi di laboratorio, infatti, si potrebbero osservare valori leggermente diversi a causa dell'errore di misura associato al pHmetro utilizzato nelle prove.

lo in uscita dall'impianto (Jar Test 6) (Tabella 2). Si precisa che i campioni prelevati e utilizzati nelle prove risultano essere istantanei.

#### 2.4.1. Jar Test 4: latte di calce

Il Jar Test 4 è stato svolto per indagare ulteriormente l'effetto del dosaggio di latte di calce, dato che questo, nei Jar Test 1-2-3, è stato testato solamente per i campioni "11" e "12", portando ai migliori risultati in termini di abbattimento del cromo totale, anche se non nettamente evidenti.

Sono stati preparati quattro becher da 500 mL di refluo in ingresso al trattamento chimico-fisico ed è stato corretto il pH sfruttando il latte di calce. Fatto ciò, è stato aggiunto il coagulante (poliammina 20%) negli usuali dosaggi dell'impianto (0,10 mL per becher) e gli agitatori sono stati impostati ad una fase di "flash mix" di 120 rpm per 3 min. Terminata la coagulazione, si è passati ad una fase di "slow mix" di 30 rpm per 30 min, aggiungendo il flocculante (0,5 mL di polielettrolita cationico per becher, come da dosaggi ordinari). Infine, a seguito della flocculazione, durante la quale si è monitorato periodicamente il pH, sono stati fermati gli agitatori per eseguire una sedimentazione di 15 min. Anche in questo caso, sono stati preparati dei campioni da inviare ad analisi, chiamati "1A" (pH 8,0), "2A" (pH 8,5), "3A" (pH 9,0) e "4A" (pH 9,5).

#### 2.4.2. Jar Test 5: dosaggi maggiori di reagenti

Il Jar Test 5 è stato realizzato per valutare l'effetto di un maggiore dosaggio di reagenti sull'abbattimento del cromo. La prova è stata eseguita in maniera analoga al Jar Test 4; le uniche differenze sono state i dosaggi maggiori di reagenti (incremento di coagulante e flocculante del 50%) e l'utilizzo di soda (20%), al posto del latte di calce, per l'aumento del pH. Da questa prova sono stati ottenuti i campioni chiamati "5A" (pH 8,0), "6A" (pH 8,5), "7A" (pH 9,0) e "8A" (pH 9,5).

#### 2.4.3. Jar Test 6: trattamento di affinamento con reagenti

Il Jar Test 6 è stato svolto per valutare l'effetto di un possibile affinamento a valle del trattamento biologico operato normalmente dall'impianto. Anche in questo caso, la procedura è stata analoga al Jar Test 4; tuttavia, il refluo di partenza è stato quello in uscita dall'impianto, i pH testati sono stati 7,5, 8,0, 8,5, 9,0 e, come per il Jar Test 5, è stata utilizzata soda (20%) per la correzione di quest'ultimo parametro. Dal Jar Test 6 sono stati otte-

nuti i campioni chiamati "9A" (pH 7,5), "10A" (pH 8,0), "11A" (pH 8,5) e "12A" (pH 9,0).

### 2.5. Effetto del trattamento biologico

Dato il layout impiantistico (trattamento biologico a valle di quello chimico-fisico), bisogna considerare che i risultati delle prove Jar Test (ad eccezione del Jar Test 6) fanno riferimento ad un refluo che deve essere ancora trattato biologicamente. Si è quindi deciso di valutare l'effetto del processo biologico sull'abbattimento del metallo, esaminando i dati disponibili in impianto per il cromo disciolto (ottenuto mediante filtrazione su membrana 0,45  $\mu\text{m}$ ), in ingresso e in uscita dalla fase biologica, così da stimarne sommariamente l'efficienza media di rimozione. Si precisa che tale valutazione è stata effettuata grazie all'analisi di campioni istantanei prelevati in ingresso e in uscita dal trattamento biologico. L'attenzione è stata focalizzata sul cromo disciolto in quanto, a seguito di una prima analisi dei dati forniti, si è subito notato che il cromo residuo, a valle del trattamento chimico-fisico, risulta essere essenzialmente quello presente in tale forma.

Al fine di comprendere più facilmente quanto analizzato nel presente lavoro, in Figura 1 (a pagina seguente) è riportato il layout della linea acque del depuratore Ecologica Naviglio S.p.A., insieme ai punti di campionamento selezionati.

## 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Per l'interpretazione dei risultati, si precisa che le analisi di pH, solidi sospesi totali e cromo disciolto non sono accreditate Accredia, a differenza degli altri parametri. L'incertezza, dove indicata, è stata calcolata con un fattore di copertura  $k = 2$ , a cui corrisponde un livello di probabilità di circa il 95%. I metodi utilizzati per la determinazione di tali parametri sono APAT CNR IRSA 2060 Man. 29 2003 (pH), ISO 15705:2002 cap 10.2 (COD), APAT CNR IRSA 2090B Man. 29 2003 (solidi sospesi totali) e UNI EN ISO 15587-2:2002 + UNI EN ISO 17294-2:2016 (cromo totale e cromo disciolto).

Si ricorda inoltre che tutti i campioni prelevati risultano essere istantanei.

### 3.1. Jar Test orientativi (Jar Test 1-2-3)

Di seguito si riportano le caratteristiche del refluo trattato nei Jar Test 1-2-3 (Tabella 3), nonché i ri-

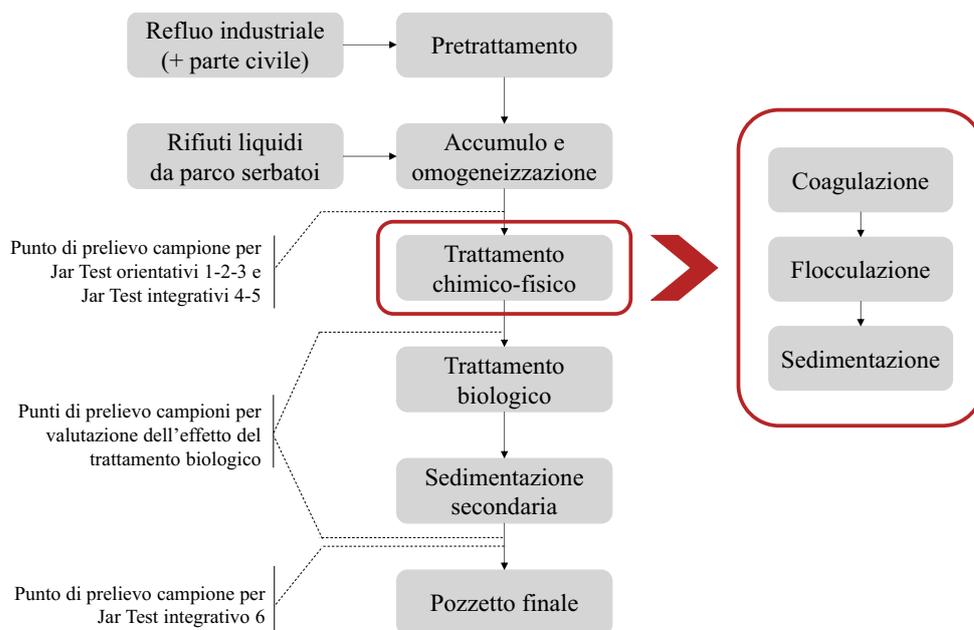


Figura 1 – Schema a blocchi della linea acque del depuratore Ecologica Naviglio S.p.A., con dettaglio dei punti di campionamento per lo svolgimento dei Jar Test e focus sul trattamento chimico-fisico di chiariflocculazione, oggetto di studio

Tabella 3 – Risultati delle analisi del refluo in ingresso al trattamento chimico-fisico, su cui sono stati svolti i Jar Test orientativi 1-2-3

Parametro	Unità di misura	Risultato	Incertezza
pH	-	7,53	-
COD	mg L <sup>-1</sup>	3.260	± 231
Solidi sospesi totali	mg L <sup>-1</sup>	2.000	-
Cromo totale	mg L <sup>-1</sup>	10,7	± 1,1
Cromo disciolto	mg L <sup>-1</sup>	0,77	± 0,08

sultati delle analisi delle prime tre prove orientative (Tabella 4), con le relative efficienze di rimozione ( $\eta$ ) (Figura 2, a pagina seguente).

Analizzando i risultati dei Jar Test 1-2-3, appare evidente come adottare tempi di contatto corretti, raccomandati per le fasi di coagulazione e flocculazione, porti ad un miglioramento nell'abbattimento del cromo; inoltre, il pH ottimale risulta compreso tra 8,0 e 8,5. L'impiego del latte di calce ha dato i risultati migliori in termini di abbattimento del cromo totale; tuttavia, questi non si discostano molto da quelli ottenuti con l'utilizzo di soda.

Tabella 4 – Risultati dei Jar Test orientativi 1-2-3

	N° campione	pH [-]	COD [mg L <sup>-1</sup> ]	Solidi sospesi totali [mg L <sup>-1</sup> ]	Cromo totale [mg L <sup>-1</sup> ]	Cromo disciolto [mg L <sup>-1</sup> ]
Jar Test 1	1	7,44	616 ± 45	48	0,44 ± 0,05	0,41 ± 0,04
	2	7,99	621 ± 46	40	0,42 ± 0,04	0,31 ± 0,03
	3	8,21	638 ± 47	60	0,43 ± 0,04	0,29 ± 0,03
	4	8,46	650 ± 48	67	0,44 ± 0,05	0,30 ± 0,03
Jar Test 2	5	7,47	578 ± 43	13	0,33 ± 0,03	0,29 ± 0,03
	6	7,97	575 ± 42	18	0,26 ± 0,03	0,23 ± 0,02
	7	8,11	576 ± 42	18	0,25 ± 0,03	0,22 ± 0,02
	8	8,41	581 ± 43	26	0,26 ± 0,03	0,22 ± 0,02
Jar Test 3	9	7,36	568 ± 42	18	0,32 ± 0,03	0,29 ± 0,03
	10	7,59	564 ± 42	24	0,29 ± 0,03	0,24 ± 0,02
	11	8,17	571 ± 42	26	0,25 ± 0,03	0,21 ± 0,02
	12	8,51	576 ± 42	18	0,24 ± 0,02	0,23 ± 0,02

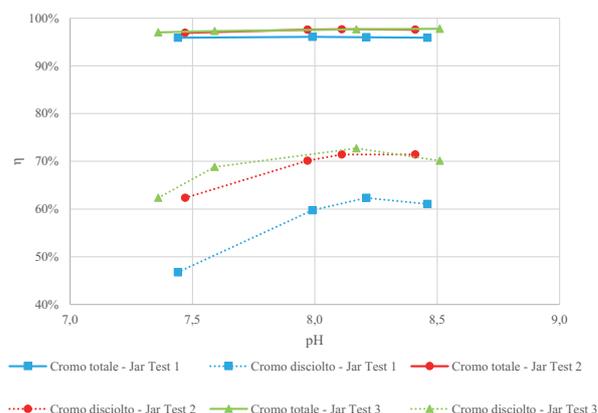


Figura 2 – Efficienze di rimozione ( $\eta$ ) per cromo totale e cromo disciolto, in funzione del pH, per i Jar Test orientativi 1-2-3

Mettendo in relazione cromo totale e cromo disciolto, si nota, inoltre, che il cromo residuo nel refluo, a valle del trattamento chimico-fisico, è sostanzialmente quello disciolto (anche questo è stato ridotto con l'adozione di tempistiche ottimali). Nel Jar Test 1 (simulazione delle condizioni operative dell'impianto), tutti i campioni non hanno rispettato il nuovo limite per il cromo previsto dalla Decisione di Esecuzione, mentre, nei Jar Test 2 e 3, tre campioni su quattro hanno rispettato tale limite.

### 3.2. Jar Test integrativi (Jar Test 4-5-6)

Di seguito si riportano le caratteristiche delle due tipologie di refluo trattate, rispettivamente, nei Jar Test 4-5 (ingresso trattamento chimico-fisico) (Tabella 5) e nel Jar Test 6 (uscita impianto) (Tabella 6), nonché i risultati delle analisi delle tre prove

Tabella 5 – Risultati delle analisi del refluo in ingresso al trattamento chimico-fisico, su cui sono stati svolti i Jar Test integrativi 4-5

Parametro	Unità di misura	Risultato	Incertezza
pH	-	7,83	-
COD	mg L <sup>-1</sup>	1.470	± 105
Solidi sospesi totali	mg L <sup>-1</sup>	980	-
Cromo totale	mg L <sup>-1</sup>	3,31	± 0,34
Cromo disciolto	mg L <sup>-1</sup>	0,27	± 0,03

Tabella 6 – Risultati delle analisi del refluo in uscita dall'impianto, su cui è stato svolto il Jar Test integrativo 6

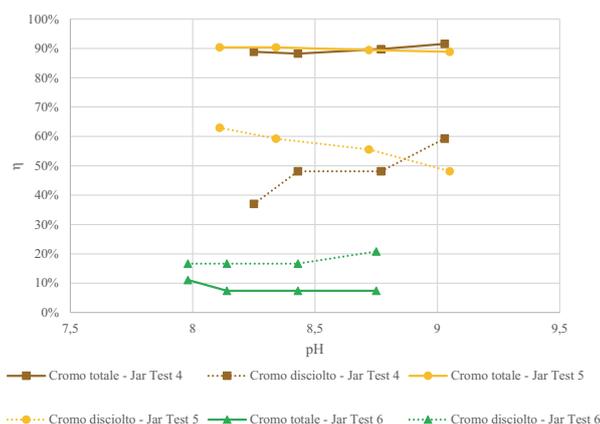
Parametro	Unità di misura	Risultato	Incertezza
pH	-	8,17	-
COD	mg L <sup>-1</sup>	106	± 9
Solidi sospesi totali	mg L <sup>-1</sup>	30	-
Cromo totale	mg L <sup>-1</sup>	0,27	-
Cromo disciolto	mg L <sup>-1</sup>	0,24	± 0,02

integrative (Tabella 7) con le relative efficienze di rimozione ( $\eta$ ) (Figura 3).

I Jar Test 4-5 sono stati effettuati sul refluo in ingresso al trattamento chimico-fisico dell'impianto, come i Jar Test 1-2-3; nonostante ciò, è importante precisare che questi due reflui, dato che sono stati campionati in giornate differenti, non sono identici. Ad esempio, quello utilizzato nei primi test è caratterizzato da concentrazioni di cromo totale, cromo disciolto e solidi sospesi totali pari, rispettivamente, a 10,7 mg L<sup>-1</sup>, 0,77 mg L<sup>-1</sup> e 2.000 mg L<sup>-1</sup>, a dif-

Tabella 7 – Risultati dei Jar Test integrativi 4-5-6

	N° campione	pH [-]	COD [mg L <sup>-1</sup> ]	Solidi sospesi totali [mg L <sup>-1</sup> ]	Cromo totale [mg L <sup>-1</sup> ]	Cromo disciolto [mg L <sup>-1</sup> ]
Jar Test 4	1A	8,25	527 ± 39	120	0,37 ± 0,04	0,17 ± 0,02
	2A	8,43	536 ± 40	100	0,39 ± 0,04	0,14 ± 0,01
	3A	8,77	519 ± 38	110	0,34 ± 0,04	0,14 ± 0,01
	4A	9,03	506 ± 38	110	0,28 ± 0,03	0,11 ± 0,01
Jar Test 5	5A	8,11	495 ± 37	110	0,32 ± 0,03	0,10 ± 0,01
	6A	8,34	496 ± 37	130	0,32 ± 0,03	0,11 ± 0,01
	7A	8,72	509 ± 38	150	0,35 ± 0,04	0,12 ± 0,01
	8A	9,05	513 ± 38	120	0,37 ± 0,04	0,14 ± 0,01
Jar Test 6	9A	7,98	111 ± 10	26	0,24 ± 0,02	0,20 ± 0,02
	10A	8,14	113 ± 10	30	0,25 ± 0,03	0,20 ± 0,02
	11A	8,43	160 ± 13	32	0,25 ± 0,03	0,20 ± 0,02
	12A	8,75	159 ± 13	28	0,25 ± 0,03	0,19 ± 0,02



**Figura 3 – Efficienze di rimozione ( $\eta$ ) per cromo totale e cromo disciolto, in funzione del pH, per i Jar Test integrativi 4-5-6**

ferenza del refluo esaminato per i Jar Test integrativi, dove queste concentrazioni sono risultate, rispettivamente, pari a  $3,31 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,27 \text{ mg L}^{-1}$  e  $980 \text{ mg L}^{-1}$ .

Mentre i risultati del Jar Test 5, in cui per la correzione del pH è stata utilizzata soda, confermano un migliore abbattimento del cromo a pH compreso tra 8,0 e 8,5, come già evidenziato nei primi test effettuati, dal Jar Test 4, invece, si evince che, con l'impiego del latte di calce, si ottiene un incremento della resa di rimozione aumentando ulteriormente il pH. Tale evidenza suggerisce l'opportunità, come prospettiva futura, di investigare l'effetto di valori ancora più alti del suddetto parametro sulle efficienze di abbattimento del metallo. L'utilizzo di un maggiore dosaggio di reagenti (Jar Test 5), se confrontato con il Jar Test 4, non sembra portare ad evidenti benefici nella rimozione del cromo totale.

Il Jar Test 6, invece, ha interessato il refluo in uscita dall'impianto, caratterizzato da concentrazioni di cromo totale, cromo disciolto e solidi sospesi totali rispettivamente pari a  $0,27 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,24 \text{ mg L}^{-1}$  e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Come si evince da Tabella 7, un eventuale trattamento di affinamento, operato con i reagenti normalmente utilizzati nell'impianto, non porta né ad evidenti benefici, in termini di abbattimento del cromo, né a sensibili cambiamenti variando il pH; tuttavia, tale prova ha comportato un'ulteriore riduzione del 16-20% circa del cromo disciolto.

Sebbene nei Jar Test 4-5 si sia partiti da una concentrazione di cromo totale minore (rispettivamente di  $3,31 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10,7 \text{ mg L}^{-1}$ ), rispetto a quella dei primi test effettuati, e nonostante l'avvicinamento al BAT-AEL, va comunque evidenziato come quest'ultimo non sia mai stato rispettato, ad eccezione della prova, a pH 9,03, del Jar Test 4. Variazioni

**Tabella 8 – Concentrazioni di cromo disciolto in ingresso e in uscita dal trattamento biologico (dati forniti dai gestori), con la relativa stima, di prima approssimazione, dell'efficienza di rimozione**

N° analisi	$Cr_{\text{dis,in bio}} [\text{mg L}^{-1}]$	$Cr_{\text{dis,out bio}} [\text{mg L}^{-1}]$	$\eta_{\text{bio}} [\%]$
BIO-1	$1,11 \pm 0,12$	$0,39 \pm 0,04$	$\approx 65$
BIO-2	$0,28 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,04$	$\approx -54^*$
BIO-3	$0,46 \pm 0,05$	$0,38 \pm 0,04$	$\approx 17$
BIO-4	$0,56 \pm 0,06$	$0,45 \pm 0,05$	$\approx 20$
BIO-5	$0,64 \pm 0,07$	$0,39 \pm 0,04$	$\approx 39$
BIO-6	$0,31 \pm 0,03$	$0,44 \pm 0,05$	$\approx -42^*$
BIO-7	$0,47 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,04$	$\approx 15$
BIO-8	$1,36 \pm 0,14$	$0,45 \pm 0,05$	$\approx 67$
BIO-9	$0,86 \pm 0,09$	$0,47 \pm 0,05$	$\approx 45$
BIO-10	$0,75 \pm 0,08$	$0,58 \pm 0,06$	$\approx 23$

\* Le efficienze di rimozione negative potrebbero essere imputabili alla normale variabilità insita in un refluo reale.

nelle caratteristiche iniziali del refluo trattato dall'impianto potrebbero quindi determinare un avvicinamento o un superamento del limite citato.

### 3.3. Effetto del trattamento biologico

In Tabella 8 si riportano i dati (messi a disposizione dai gestori) di concentrazione di cromo disciolto in ingresso e in uscita dal trattamento biologico (indicati rispettivamente con  $Cr_{\text{dis,in bio}}$  e  $Cr_{\text{dis,out bio}}$ ) con la relativa efficienza di rimozione ( $\eta_{\text{bio}}$ ), stimata sommariamente sulla base delle due concentrazioni precedenti. Si precisa che i campionamenti sono stati effettuati in diverse giornate di Gennaio e Febbraio 2020, ad eccezione del campionamento "BIO-1", svolto a Luglio 2019.

Dai dati a disposizione si deduce, in prima approssimazione, un'efficienza media di rimozione del cromo disciolto pari a circa il 20%.

Assumendo questo rendimento di rimozione, quindi, è possibile determinare il cromo disciolto in uscita dal trattamento biologico (quindi in uscita dall'impianto) per i campioni dei Jar Test 1-2-3 (Tabella 9, a pagina seguente) e 4-5 (Tabella 10, a pagina seguente).

A tali valori di cromo disciolto, in uscita dal trattamento biologico (e, quindi, dall'impianto), bisognerebbe aggiungere anche il cromo sospeso che, tuttavia, può essere rimosso inserendo una filtrazione finale nel layout impiantistico. Bisogna inoltre ricordare che il valor medio di efficienza di rimozione (20% circa) del trattamento biologico è

**Tabella 9 – Stima di prima approssimazione della concentrazione di cromo disciolto in uscita dal trattamento biologico per i Jar Test orientativi 1-2-3**

	N° campione	Cr <sub>dis,in bio</sub> [mg L <sup>-1</sup> ]*	Cr <sub>dis,out bio</sub> [mg L <sup>-1</sup> ]
Jar Test 1	1	0,41	0,33
	2	0,31	0,25
	3	0,29	0,23
	4	0,30	0,24
Jar Test 2	5	0,29	0,23
	6	0,23	0,19
	7	0,22	0,18
	8	0,22	0,18
Jar Test 3	9	0,29	0,23
	10	0,24	0,19
	11	0,21	0,17
	12	0,23	0,19

\*I valori di Cr<sub>dis,in bio</sub> di questa Tabella corrispondono alle concentrazioni di cromo disciolto di Tabella 4.

**Tabella 10 – Stima di prima approssimazione della concentrazione di cromo disciolto in uscita dal trattamento biologico per i Jar Test integrativi 4-5**

	N° campione	Cr <sub>dis,in bio</sub> [mg L <sup>-1</sup> ]*	Cr <sub>dis,out bio</sub> [mg L <sup>-1</sup> ]
Jar Test 5	1A	0,17	0,14
	2A	0,14	0,11
	3A	0,14	0,11
	4A	0,11	0,09
Jar Test 6	5A	0,10	0,08
	6A	0,11	0,09
	7A	0,12	0,10
	8A	0,14	0,11

\*I valori di Cr<sub>dis,in bio</sub> di questa Tabella corrispondono alle concentrazioni di cromo disciolto di Tabella 7.

stato calcolato sulla base di soli dieci dati disponibili in impianto, peraltro molto diversi l'uno dall'altro, come si evince da Tabella 8.

Alcuni studi hanno focalizzato l'attenzione sull'abbattimento del cromo operato dal processo a fanghi attivi. Barth *et al.* (1965), ad esempio, riportano come tale processo non sia molto efficace nell'abbattimento di certi metalli (tra cui il cromo) e come questi ultimi siano presenti, nell'effluente finale, principalmente in forma solubile. Bisogna tuttavia precisare che tale studio è stato condotto su un impianto tradizionale a fanghi attivi a scala pilota;

inoltre, il cromo indagato è stato quello in forma esavalente. L'impianto Ecologica Naviglio S.p.A., invece, oltre che essere un depuratore *full scale*, prevede anche fasi di ossidazione-nitrificazione e denitrificazione e tratta cromo già prevalentemente presente in forma trivalente. Stasinakis *et al.* (2003) confermano un ridotto abbattimento per il Cr(VI), ma riportano efficienze di rimozione di Cr(III) disciolto elevate (fino al 95% circa) per concentrazioni di quest'ultimo, nell'influente, che variano da 0,1 mg L<sup>-1</sup> a 10 mg L<sup>-1</sup>. Tali risultati sono stati tuttavia ottenuti in *lab scale*, sfruttando un *Sequencing Batch Reactor* (SBR), in presenza di una concentrazione di biomassa nel reattore di 800 mg L<sup>-1</sup> e con un'età del fango di 2 d. Lo studio in questione, di fatto, evidenzia come questi due ultimi parametri possano influire sull'abbattimento del cromo trivalente disciolto: l'aumento di concentrazione di biomassa nel reattore e la diminuzione dell'età del fango determinano un incremento di efficienza di rimozione. Se, per il primo parametro, ciò è associato alla maggiore disponibilità di siti di assorbimento, per il secondo i meccanismi coinvolti sono incerti. Per il Cr(VI) disciolto, invece, l'influenza di questi fattori non è altrettanto evidente. Data l'importante variabilità riscontrabile in un depuratore *full scale* operante in continuo, come Ecologica Naviglio S.p.A., l'effetto del trattamento biologico richiede sicuramente un ulteriore approfondimento. Tornando al caso in esame e facendo comunque riferimento alle concentrazioni del solo cromo disciolto (ipotizzando quindi l'inserimento di una fase di filtrazione finale, a valle del trattamento biologico, per la rimozione del cromo sospeso), stimate sommariamente in uscita dall'impianto e riportate in Tabella 9 e Tabella 10, ad eccezione del campione "1", si nota il rispetto del BAT-AEL di 0,3 mg L<sup>-1</sup>; uno scostamento leggermente più evidente da quest'ultimo si osserva nei due Jar Test integrativi (5-6), rispetto ai Jar Test orientativi (1-2-3). Bisogna però ricordare che il refluo di partenza dei Jar Test 4-5 presenta una concentrazione di cromo disciolto pari a 0,27 mg L<sup>-1</sup>, già al di sotto del BAT-AEL, a differenza di quello utilizzato nei Jar Test 1-2-3, in cui tale concentrazione è risultata pari a 0,77 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4. CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha investigato l'opportunità di adottare alcuni accorgimenti tecnici per operare l'upgrading dell'impianto Ecologica Naviglio S.p.A. in vista dell'adeguamento al nuovo limite allo scarico per il cromo, previsto, per i depurato-

ri esistenti, entro quattro anni dalla notifica della Decisione di Esecuzione 2018/1147 e fissato a 0,01-0,3 mg L<sup>-1</sup>.

Un'analisi della letteratura ha evidenziato l'esistenza di diversi processi implementabili per la rimozione di tale metallo, quali precipitazione, riduzione-precipitazione, riduzione fotocatalitica, elettrocoagulazione, scambio ionico, adsorbimento e processi biologici. Dal momento che, ad oggi, l'impianto oggetto di studio opera già un trattamento di chiariflocculazione, si è deciso di valutare, in primis, l'eventuale effetto, sulle efficienze di abbattimento del cromo, di alcune modifiche apportate a tale fase del trattamento.

I Jar Test svolti hanno indicato che, per migliorare le rese di rimozione del metallo, bisogna prima di tutto modificare i tempi di coagulazione e flocculazione attualmente adottati nel depuratore, passando da 20 min a 3 min per la coagulazione e da 7 min a 30 min per la flocculazione. Inoltre, hanno mostrato che il valore di pH ottimale deve essere compreso nell'intervallo 8,0-8,5, nel caso di utilizzo di soda come basificante, mentre, nel caso di impiego di latte di calce (ad oggi non dosato in impianto), hanno messo in evidenza come pH maggiori permettano di conseguire abbattimenti migliori. In quest'ultimo caso, sarebbe opportuno svolgere altri test a pH > 9; tuttavia, sarebbe contestualmente indispensabile valutare l'eventuale impatto di tale incremento di pH sulla fase biologica dell'impianto, successiva al trattamento chimico-fisico.

È stato testato anche l'incremento del 50% del dosaggio dei reagenti normalmente utilizzati in impianto (Jar Test 5), che, però, non ha portato a benefici rilevanti nella rimozione del cromo, se paragonati a quelli conseguibili con il Jar Test 4.

Attraverso il Jar Test 6, è stato preso in considerazione anche un possibile trattamento di affinamento mediante i reagenti usualmente utilizzati nell'impianto (coagulante e flocculante), grazie al quale è stata ottenuta un'ulteriore riduzione, del 16-20% circa, del cromo disciolto.

I Jar Test, svolti su campioni di refluo prelevati in ingresso al trattamento chimico-fisico, hanno inoltre evidenziato (grazie ad un confronto tra le concentrazioni di cromo totale e di cromo disciolto) che, a seguito del processo di chiariflocculazione, il cromo residuo si trova prevalentemente in forma disciolta. È stato quindi valutato l'effetto del trattamento biologico su quest'ultima: un'analisi dei dati forniti dai gestori, relativi alle sezioni in ingresso ed in uscita dalla fase biologica, ha indica-

to un'efficienza media di rimozione biologica del 20% circa, estremamente variabile a seconda delle condizioni di funzionamento dell'impianto e, quindi, non totalmente affidabile.

Confrontando i valori di concentrazione di cromo totale e cromo disciolto, si nota inoltre che un'adeguata filtrazione potrebbe consentire di rimuovere il cromo sospeso residuo presente nel refluo in uscita dal trattamento biologico.

In conclusione, per l'impianto oggetto di studio è possibile intervenire adottando una serie di accorgimenti; tuttavia, le soluzioni individuate non sono sufficienti a garantire un adeguato margine di sicurezza rispetto al BAT-AEL di 0,01-0,3 mg L<sup>-1</sup>, stabilito per il cromo dalla Decisione di Esecuzione 2018/1147: variazioni nelle caratteristiche iniziali del refluo trattato dall'impianto potrebbero comportare un avvicinamento o un superamento del BAT-AEL. Sarà dunque indispensabile valutare anche altri interventi da implementare sull'impianto esistente, nonché optare per l'utilizzo di tecnologie specifiche di rimozione avanzata del metallo indagato. Tra queste ultime si riportano, ad esempio, elettrocoagulazione, adsorbimento, scambio ionico e processi biologici; è importante, tuttavia, precisare che alcune di queste tecniche hanno ancora ridotta applicazione in impianti a scala reale. In futuro, sono previste ulteriori sperimentazioni finalizzate ad individuare la migliore tecnologia applicabile al caso in esame.

## 5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Alidokht L., Khataee A.R., Reyhanitabar A., et al. (2011). Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles in aqueous solution. *Desalination*, vol (270): 105-110.
- APAT (Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici) e IRSA-CNR (Istituto di Ricerca sulle Acque-Consiglio Nazionale delle Ricerche) (2003). *Metodi Analitici per le Acque*. Vol. 1.
- ARPAE (Agenzia Regionale Prevenzione, Ambiente ed Energia dell'Emilia-Romagna). *Ecoscienza* (2018), vol (4): anno IX.
- Barrera-Díaz C.E., Lugo-Lugo V. e Bilyeu B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, vol (223-224): 1-12.
- Barth E.F., Ettinger M.B., Salotto B. V., et al. (1965). Summary report on the effects of heavy metals on the biological treatment processes. *Water Pollution Control Federation*, vol (37), 86-96.
- Brinkmann T., Giner Santonja G., Yükseler H. et al. (2016). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector.

- Bruno P., Di Bella G., Campo R. et al. (2019). Chiariflocculazione in continuo in impianto bench scale per il trattamento di reflui industriali salini contaminati da idrocarburi. *Ingegneria dell'Ambiente*, vol (6): 17-29.
- Chen H., Dou J. e Xu H. (2017). Removal of Cr(VI) ions by sewage sludge compost biomass from aqueous solutions: Reduction to Cr(III) and biosorption. *Applied Surface Science*, vol (425): 728-735.
- EFSA (European Food Safety Authority) (2014). Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. *EFSA Journal*, vol 12 (3): 3595.
- Egodawatte S., Datt A., Burns E.A., et al. (2015). Chemical insight into the adsorption of chromium(III) on iron oxide/mesoporous silica nanocomposites. *Langmuir*, vol (31): 7553-7562.
- El Nemr A. (2009). Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials*, vol (161): 132-141.
- Fonseca-Correa R., Giraldo L. e Moreno-Piraján J.C. (2013). Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol (101): 132-141.
- Fu F. e Wang Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, vol (92): 407-418.
- Golder A.K., Samanta A.N. e Ray S. (2007). Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, vol (53): 33-41.
- Hashem M.A., Hasan M., Momen M.A. et al. (2020). Water hyacinth biochar for trivalent chromium adsorption from tannery wastewater. *Environmental and Sustainability Indicators*, vol (5): 100022.
- Jiang D., Huang D., Lai C., et al. (2018). Difunctional chitosan-stabilized Fe/Cu bimetallic nanoparticles for removal of hexavalent chromium wastewater. *Science of the Total Environment*, vol (644): 1181-1189.
- Ku Y. e Jung I.-L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, vol (35): 135-142.
- Li H., Chi Z. e Li J. (2013). Covalent bonding synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposites for Cr(III) removal. *Desalination and Water Treatment*: 1-10.
- Li J., Bai J., Huang K. et al. (2014). Removal of trivalent chromium in the complex state of trivalent chromium passivation wastewater. *Chemical Engineering Journal*, vol (236): 59-65.
- Lodolo A., Cortesi A. e Casanova M. (2010). *Depurazione delle Acque nell'Industria Galvanica*. Trieste: Edizioni Università di Trieste (EUT).
- Nur-E-Alam Md., Mia Md. A.S., Ahmad F., et al. (2020). An overview of chromium removal techniques from tannery effluent. *Applied Water Science*, vol (10): 205.
- Padmavathy K.S., Madhu G. e Haseena P.V. (2016). A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. *Procedia Technology*, vol (24): 585-594.
- Papaevangelou V.A., Gikas G.D. e Tsihrintzis V.A. (2016). Chromium removal from wastewater using HSF and VF pilot-scale constructed wetlands: Overall performance, and fate and distribution of this element within the wetland environment. *Chemosphere*, vol (168): 716-730.
- Piazzoli A. e Antonelli M. (2018). Feasibility assessment of chromium removal from groundwater for drinking purposes by sorption on granular activated carbon and strong base anion exchange. *Water Air Soil Pollution*, vol (229): 193.
- Remoundaki E., Hatzikioseyan A. e Tsezos M. (2007). A systematic study of chromium solubility in the presence of organic matter: consequences for the treatment of chromium-containing wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol (82): 802-808.
- Riva A. e Sorlini S. (2018). *Autorizzazione Integrata Ambientale: Proposte per Ottimizzarne l'Applicazione negli Impianti di Trattamento Acque Reflue e Rifiuti Liquidi*. Santarcangelo di Romagna: Maggioli S.p.A.
- Sharma S. e Adholeya A. (2011). Detoxification and accumulation of chromium from tannery effluent and spent chrome effluent by *Paecilomyces lilacinus* fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol (65): 309-317.
- Sobhanardakani S., Parvizimosaed H. e Olyaie (2013). Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste-rice husk. *Environmental Science and Pollution Research*, vol (20): 5265-5271.
- Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Mamais D. et al. (2003). Chromium species behaviour in the activated sludge process. *Chemosphere*, vol (52): 1059-1067.
- Sultana M.Y., Akratos C.S., Pavlou S., et al. (2014). Chromium removal in constructed wetlands: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol (96): 181-190.
- WEF (Water Environmental Federation), (2008). *Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal*. Third Edition. McGrawHill.
- Yang J.-K. e Lee S.-M. (2006). Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemosphere*, vol (63): 1677-1684.

## 6. RIFERIMENTI NORMATIVI

- Decisione di Esecuzione (UE) 2018/1147 della Commissione del 10 agosto 2018 che stabilisce le conclusioni sulle migliori tecniche disponibili (BAT) per il trattamento dei rifiuti, ai sensi della direttiva 2010/75/UE del Parlamento europeo e del Consiglio.
- ISO 15705:2002 Water quality. Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD). Small-scale sealed-tube method.
- UNI EN ISO 15587-2:2002 Qualità dell'acqua. Digestione per la determinazione di alcuni elementi in acqua. Digestione con acido nitrico.
- UNI EN ISO 17294-2:2016 Qualità dell'acqua. Applicazione della spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS). Parte 2: Determinazione di elementi selezionati, compresi gli isotopi dell'uranio.

## RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano sentitamente il personale di Ecologica Naviglio S.p.A. e, in particolare, Alberto Riva per la gentile concessione dei dati riguardanti il dimensionamento e l'esercizio dell'impianto e Camillo Campioli per la preziosa assistenza fornita in fase di raccolta dei dati e di esecuzione delle analisi.



# INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2021 è sostenuta da:

