FANGHILAB

HUB PER LO SVILUPPO DEL TERRITORIO

Forme AvaNzate di Gestione dei fanghi di depurazione in un Hub Innovativo lombardo

28 novembre 2022

Centro Congressi di Assolombarda

Sala Falck, Via Chiaravalle 8 – Milano

Giovanni Bergna – Lariana Depur SpA

Progetto FANGHI: Attività di LARIANA DEPUR

REALIZZATO CON IL SOSTEGNO DI

UNIONE EUROPEA
Fondo europeo di sviluppo regionale

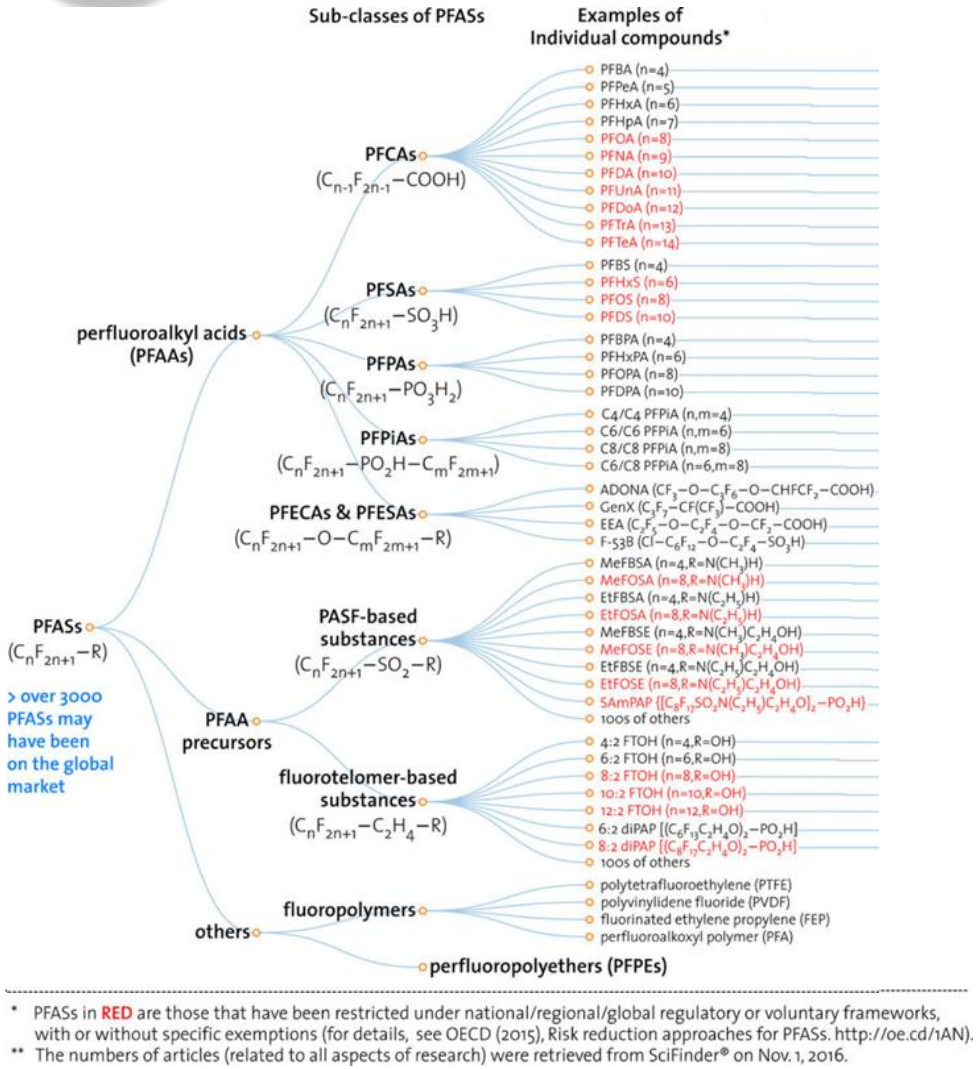
Regione Lombardia

fesr

POR FESR 2014-2020 / INNOVAZIONE E COMPETITIVITÀ

Depurazione acque

Sperimentazione per la rimozione dei PFAS



Ripartizione della famiglia dei composti dei PFAS (Wang et al., 2017)

Task: 3.3

Nel progetto sono state valutate le fonti e il destino dei PFAS nei trattamenti depurativi convenzionali ed è stata valutata la rimozione tramite tecnologie innovative da applicare a piè di fabbrica e nell'impianto di depurazione centralizzato, al fine di sviluppare strategie per la riduzione della presenza di PFAS nei fanghi e nelle acque reflue.

I composti perfluoroalchilici sono una famiglia di composti, lineari o ramificati, formati da una catena di atomi di carbonio di lunghezza variabile legata ad atomi di fluoro e ad altri gruppi funzionali, in modo tale da formare il gruppo perfluoroalchilico.
La presenza del **legame carbonio-fluoro** conferisce a tali composti particolari proprietà di resistenza ai processi degradativi (idrolisi, fotolisi, termolisi, degradazione biologica).

- **recalcitranti e persistenti;**
- **mobili nell'ambiente;**
- **bioaccumulabili;**
- **dannosi per la salute umana;**

- **disponibili metodi per misurare solo alcuni singoli PFAS, non come gruppo;**

- **non degradabili dai trattamenti depurativi delle acque;**
- **distruzione termica completa solo ad alte temperature (1400°C).**

Depurazione acque

Sperimentazione per la rimozione dei PFAS

LARIANA DEPUR

IMPIANTO DI DEPURAZIONE ALTO SEVESO – DISTRETTO TESSILE DI COMO

PUNTI DI CAMPIONAMENTO

ELETTRO-OSSIDAZIONE

FILTRAZIONE CON MEMBRANA

DIGESTIONE ANAEROBICA FANGO - SENZA E CON PAC

ADSORBIMENTO PRE E POST OZONIZZAZIONE

TECNOLOGIE SPERIMENTATE PER LA RIMOZIONE DEI PFAS

POLITECNICO MILANO 1863

Depurazione acque

Sperimentazione per la rimozione dei PFAS

LARIANA DEPUR

I risultati delle campagne di analisi

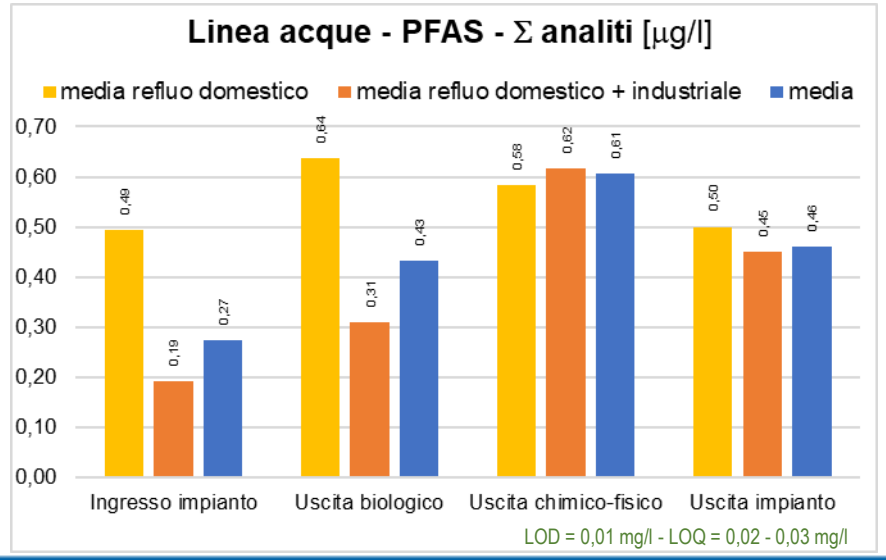
17 COMPOSTI INDAGATI

	Composti perfluoroottanici
1	**PFOS**
2	**PFOA**
3	**PFBA**
4	**PFBS**
	PFAS
5	**PFDA**
6	**PFDoA**
7	**PFHpA**
8	**PFHxA**
9	**PFHxS**
10	**PFNA**
11	**PFPeA**
12	**PFUnA**
13	**PFTeA**
14	**PFTrA**
15	**GEN X**
16	**C6O4**
17	**PFOSA**

Riferimenti: ZDHC Wastewater Guidelines, letteratura scientifica, campagne analitiche eseguite sugli impianti del Distretto Tessile di Como, sul Torrente Seveso (ARPA, 2017-2018) e alle attività del GdL MIE coordinato dal cluster LE2C

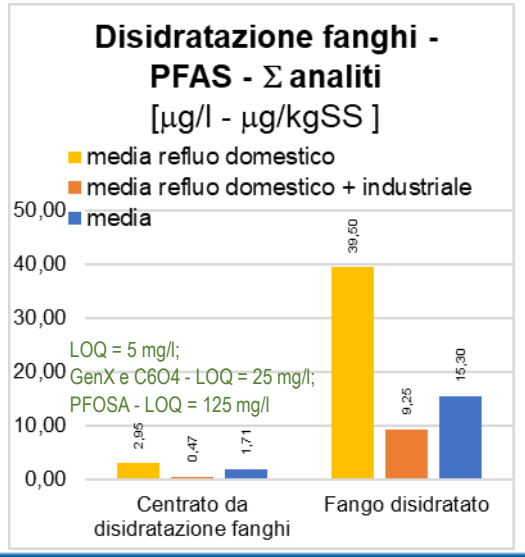
LINEA ACQUA

- Concentrazione più elevate nel refluo urbano senza scarico industriale ;
- Concentrazioni più basse in ingresso: possibile trasformazione di composti florurati in PFAS rilevabili analiticamente (in particolare negli scarichi industriali);
- Non si evidenziano sensibili rimozioni con i trattamenti depurativi esistenti;



LINEA FANGO

- Concentrazione più elevate durante il lock down (pochi campioni) e nel fango da trattamento chimico-fisico;
- Prevalenza PFAS a catena lunga;
- Il centrato di disidratazione ha concentrazioni superiori alla linea acqua;



La massa di PFAS nei fanghi smaltiti è **<0,5%** della massa totale scaricata dall'impianto (acqua trattata + fanghi).

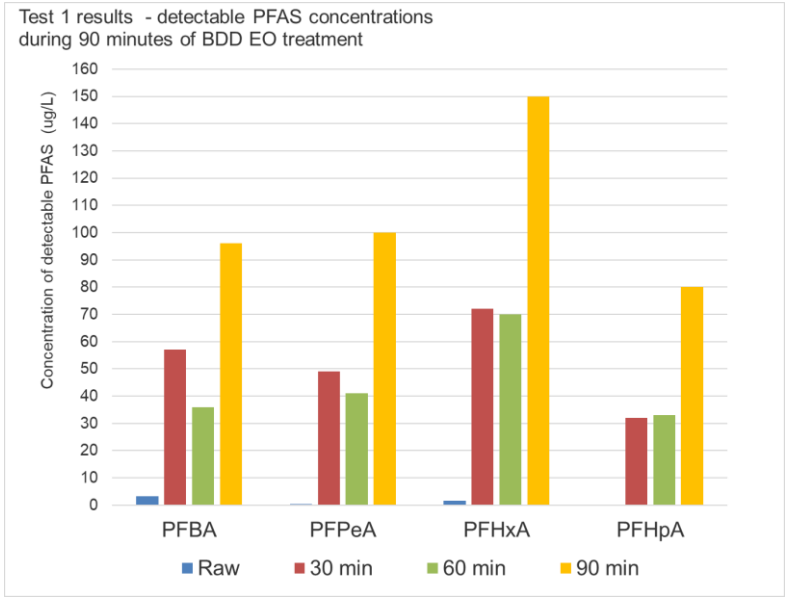
Depurazione acque

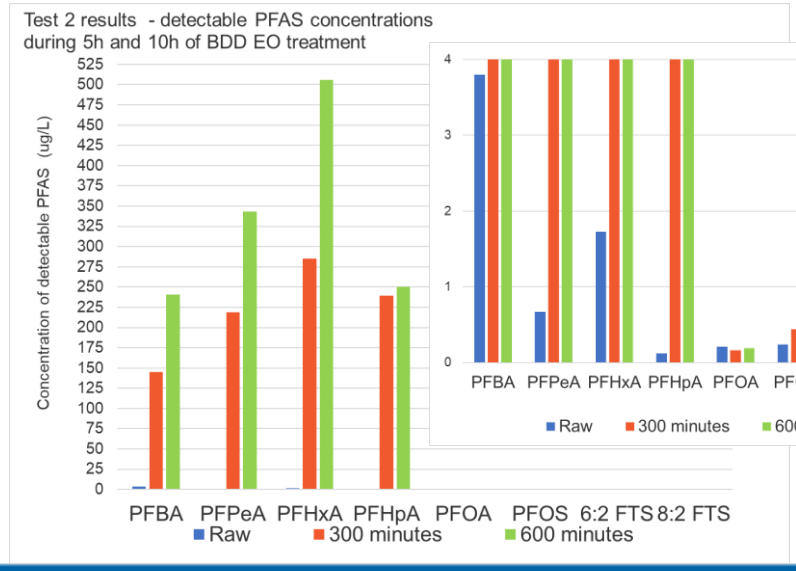
Sperimentazione per la rimozione dei PFAS

Task: 3.3 **ELETTRO-OSSIDAZIONE DI REFLUI DA PROCESSI TESSILI**

Apparato di elettro-ossidazione (EO) con elettrodi al diamante dopati con boro (BDD).

1) Serbatoio di ricircolo, 2) Tubi in silicone per connessione, 3) Pompa di ricircolo, 4) Cella di Elettro-ossidazione 5) Alimentazione e 6) Trasformatore di tensione



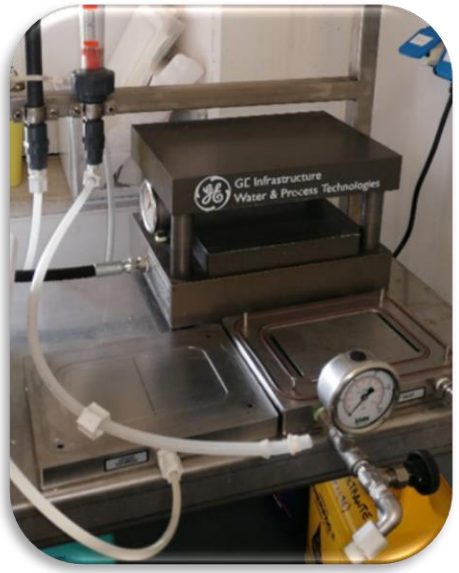


- **L'elettro-ossidazione "genera" nuovi PFAS** non solo da "precursori conosciuti", ma anche da altri composti organo-fluorurati esistenti … e questo secondo effetto è rilevante;
- I bagni di finissaggio tessile contengono polimeri e copolimeri florurati: i PFAS totali presenti sono la somma di PFAS liberi+PFAS legati, ma la frazione legata non viene determinata analiticamente con i metodi cromatografici classici;
- Con un trattamento di ossidazione dei refluo di processi tessili contenenti PFAS, si producano PFAS liberi che vanno a sommarsi a quelli originariamente presenti.

Depurazione acque

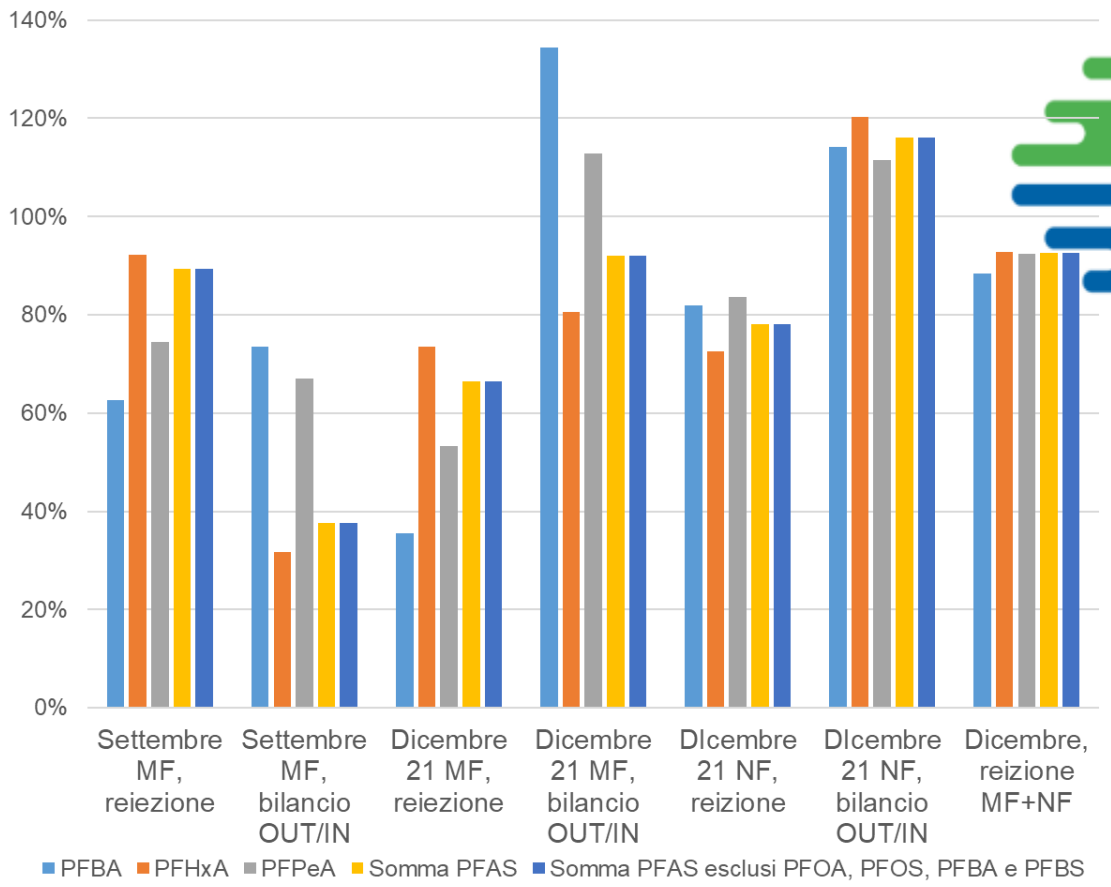
Sperimentazione per la rimozione dei PFAS

Task: 3.3 **FILTRAZIONE CON MEMBRANA DI REFLUI DA PROCESSI TESSILI**



Dispositivo di filtrazione a flusso tangenziale in pressione e cella

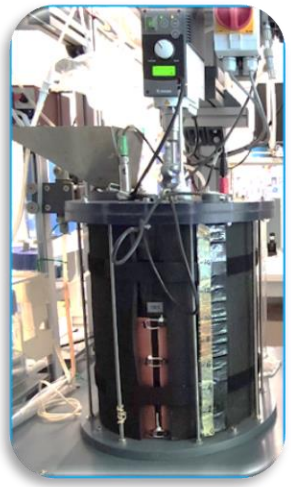
- Le prove finali, grazie alla messa a punto dei test, forniscono risultati con reiezioni sulla somma PFAS superiori al **60% in MF**, poco inferiori all'**80% in NF** alimentato con permeato da MF, e complessivamente (**MF+NF**) comprese tra **88%** per PFBA e **92-93%** (altri e somma).
- Le reiezioni ottenute con MF mostrano maggiori reiezioni per i composti a maggior peso molecolare (PFBA = 214 g/mole; PFPeA = 264 g/mole, PFHxA = 314 g/mole), superiori al cut-off delle membrane MF (0,3 µm); la rimozione ottenuta indica quindi che parte di questi composti sono legati a colloidi e sospesi, trattenuti dalla membrana.



Depurazione acque

Sperimentazione per la rimozione dei PFAS

Task: 3.3 **DIGESTIONE ANAEROBICA DEL FANGO DI DEPURAZIONE**

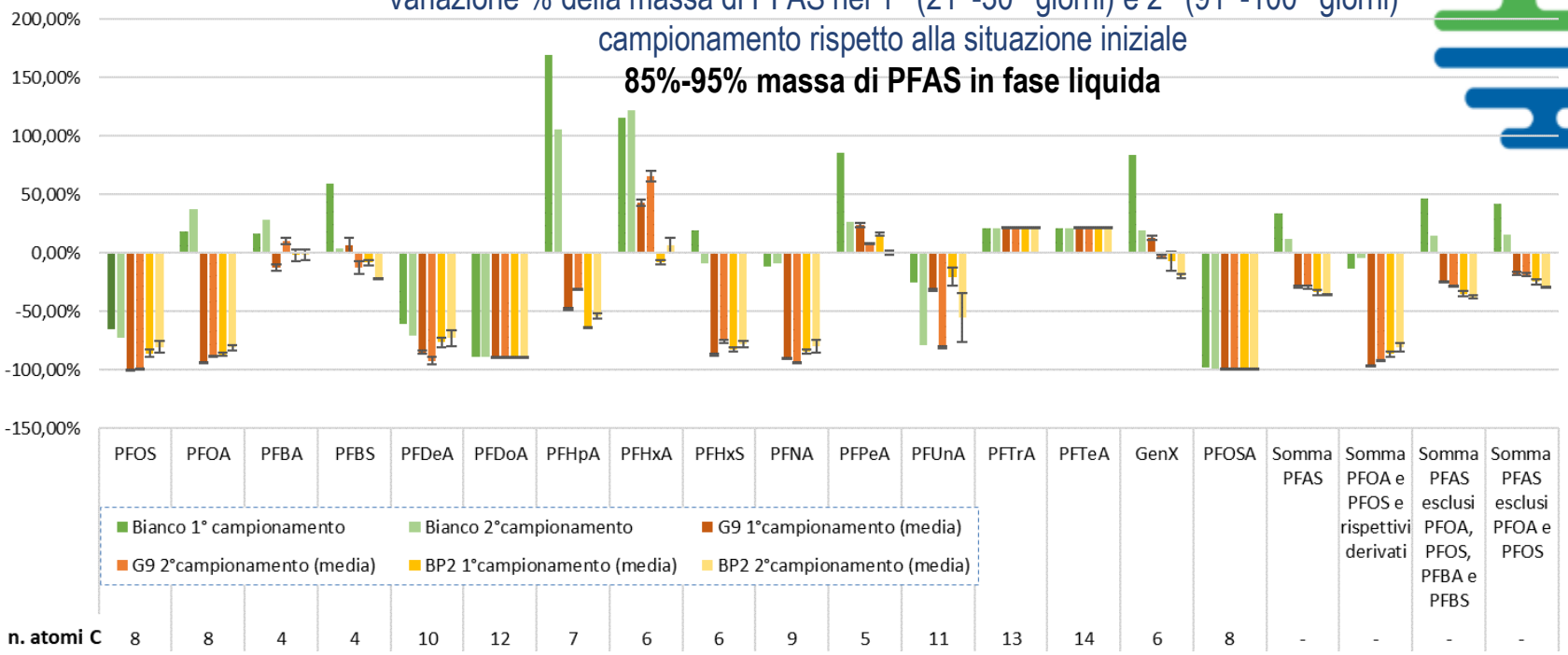


Reattore di digestione

- In digestione senza PAC (bianco), si hanno riduzioni di quasi tutti i PFAS a C≥ 8, con un aumento invece dei PFAS a catena più corta (4-7 C), a seguito della rottura in condizioni biotiche dei PFAS a catena lunga a formare PFAS a catena corta;
- in presenza di PAC, si osserva una riduzione per molti PFAS più marcata rispetto al bianco per effetto dell'adsorbimento su PAC;
- la perdita di massa osservata nei reattori con PAC potrebbe essere dovuta al fatto che la massa adsorbita sul PAC non sia stata estratta e, quindi, misurata analiticamente, rispetto a effettivi fenomeni di degradazione;
- il solo adsorbimento su PAC (senza degradazione) porterebbe come effetto alla riduzione del carico di PFAS dei surnatanti, con un maggior trasferimento alla frazione solida.

Variazione % della massa di PFAS nel 1° (21°-30° giorni) e 2° (91°-100° giorni) campionamento rispetto alla situazione iniziale

85%-95% massa di PFAS in fase liquida

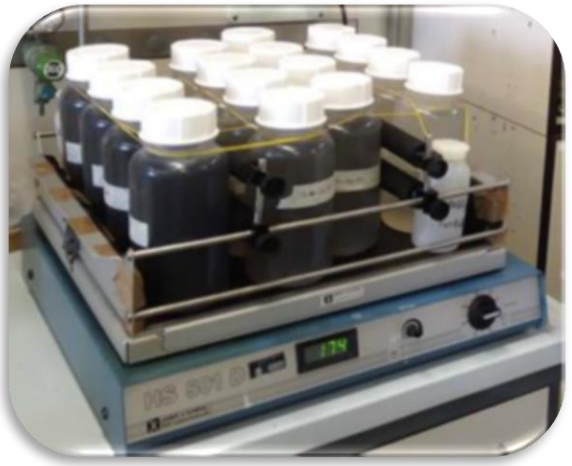


Depurazione acque

Sperimentazione per la rimozione dei PFAS

Task: 3.3 **ADSORBIMENTO REFLUO TRATTATO PRE E POST-OZONIZZAZIONE**

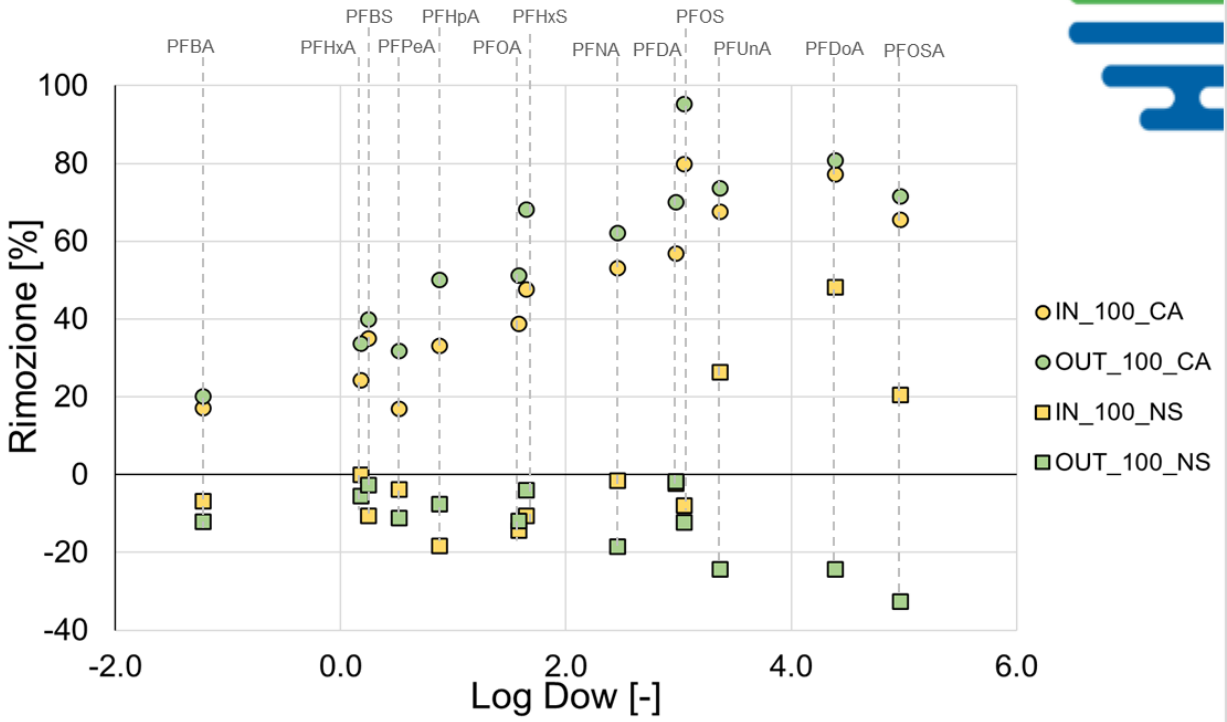
Risultati isoterme



Apparecchiatura per le prove di determinazione isoterme

- Efficienza:
  CA microporoso: **18 ÷ 97%**
  NS: -35 ÷ 48%
- la rimozione aumenta con l'idrofobicità dei PFAS;
- a pari idrofobicità, i PFAS sulfonati hanno rimozioni maggiori dei PFAS carbossilici;
- effetto Ozono: rimozioni più elevate nella matrice post-ozonizzazione rispetto alla matrice pre-ozonizzazione;
- l'ossidazione con ozono riduce l'effetto competitivo della sostanza organica.

Rimozione PFAS nelle due matrici di acqua reflua trattata pre- e post-ozonizzazione (**IN** e **OUT**) per carbone attivo (**CA**) microporoso e nanospugna da matrice cellulosica (**NS**) (@ 100 mg/L)



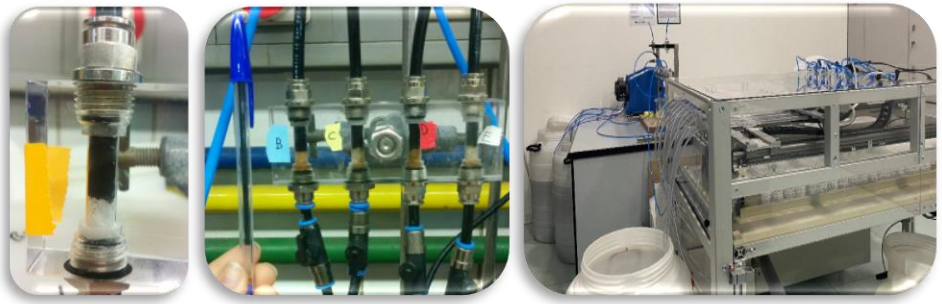
Depurazione acque

Sperimentazione per la rimozione dei PFAS

Task: 3.3 **ADSORBIMENTO REFLUO TRATTATO PRE E POST-OZONIZZAZIONE**

Risultati prove in colonna

RAPID SMALL-SCALE COLUMN TESTS (RSSCT)



GAC triturato e setacciato → $d_{p,LC}$ (160 um)

$EBCT_{RSSCT}$ (calc. = 6.1 sec) → Flowrate (calc. = 5.5 mL/min)

Volume = 0.5 mL - Tempo per raggiungere 100˙000 BV ≈ 1 settimana

FIELD ADSORPTION PILOT PLANT (FAPP)

GAC triturato e setacciato → $d_{p,LC}$ (500 um)

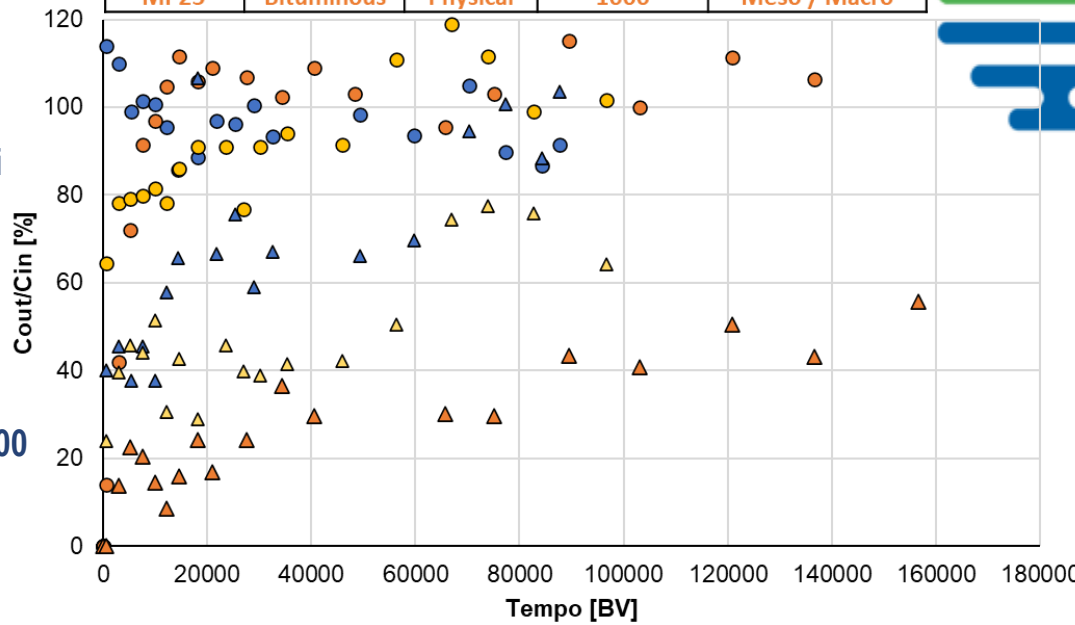
$EBCT_{RSSCT}$ (calc. = 3.4 min) → Flowrate (calc. = 0.5 L/min)

Volume = 1.5 L - Tempo per raggiungere 100˙000 BV ≈ 7 mesi

- La perforazione dipende dall'idrofobicità dei PFAS ma anche dalla porosità dei carboni attivi:
- PFAS catena corta
  - perforazione a **3.000 – > 15.000** Bed Volume (BV): più veloce dei PFAS a catena lunga
  - differenza tra i 3 carboni NON significativa
- PFAS catena lunga:
  - perforazione a **20.000 - > 150.000** BV: dipende significativamente dal carbone attivo utilizzato
  - la performance migliora (perforazione più lenta) con l'aumentare della grandezza dei pori: CP1 < BP2 < MP25

Curve di perforazione in test RSSCT
per PFBA (idrofilo) e PFUnA (idrofobico) con i 3 carboni

Adsorbent	Origin	Activation	Iodin number (mg/g)	Porosity
CP1	Coconut	Physical	1000	Micro
BP2	Bituminous	Physical	850	Meso
MP25	Bituminous	Physical	1000	Meso / Macro



https://www.gruppoa2a.it/it/progetti/partnership/fanghi-sostenibilita