

CHIARIFLOCCULAZIONE IN CONTINUO IN IMPIANTO BENCH SCALE PER IL TRATTAMENTO DI REFLUI INDUSTRIALI SALINI CONTAMINATI DA IDROCARBURI

Paolo Bruno^{1,*}, Gaetano Di Bella¹, Riccardo Campo², Maria Gabriella Giustra¹

¹ Università degli Studi di Enna "Kore", Facoltà di Ingegneria e Architettura, Enna.

² Università degli Studi di Firenze, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale.

Sommario – In questo studio vengono analizzati i risultati ottenuti in seguito al trattamento di chiariflocculazione applicato ad acque reflue industriali prelevate da navi petroliere transittanti nel porto di Augusta (SR). Tali reflui sono caratterizzati da elevata salinità e contengono inquinanti recalcitranti prevalentemente di origine idrocarburica: queste caratteristiche promuovono il ricorso ad un trattamento chimico-fisico piuttosto che biologico, dal momento che l'azione combinata di salinità e idrocarburi determina un effetto inibitore nella crescita della biomassa. Nel trattamento di chiariflocculazione, la fase di coagulazione mira alla destabilizzazione elettrica delle particelle presenti in acqua, mentre la successiva fase di flocculazione permette l'aggregazione delle particelle destabilizzate determinando la formazione di fiocchi che possono essere rimossi dall'effluente per sedimentazione o per flottazione, a seconda delle caratteristiche fisiche del refluo alimentato all'impianto. La novità dell'approccio sperimentale proposto consiste nell'ottimizzazione del funzionamento in continuo in cui è stato eseguito il processo, che favorisce l'economia e la flessibilità di trattamento. I dati ottenuti hanno messo in evidenza il fatto che il trattamento garantisce un'elevata efficienza di rimozione nei confronti dei principali parametri inquinanti presi in considerazione, dal momento che all'uscita dall'impianto sono state ottenute concentrazioni quasi sempre inferiori rispetto ai limiti imposti dalla legge per lo sversamento nel corpo idrico ricettore. In particolare, l'efficienza di rimozione dei SST si è attestata sempre su valori maggiori del 90%, mentre l'efficienza di rimozione dei TPH è stata addirittura quasi prossima al 100%. Rendimenti minori sono stati, invece, ottenuti per la rimozione della sostanza organica in termini di COD e TOC. Tra le diverse prove eseguite, la migliore è risultata quella in cui gli slop alimentati all'impianto sono stati preventivamente disoleati. In questo caso gli inquinanti residui sono stati rimossi prontamente in seguito alla fase finale di sedimentazione e i fanghi rimossi contenevano la maggior parte dell'alluminio dosato per permettere la coagulazione.

Parole chiave: acque di slop, salinità, idrocarburi, chiariflocculazione in continuo, fanghi chimici.

BENCH SCALE CONTINUOUS CLARIFLOCCULATION OF SALINE INDUS-

TRIAL WASTEWATER CONTAMINATED BY HYDROCARBONS

Abstract – In this study the outcomes obtained with the treatment of clariflocculation applied to industrial wastewater coming from oil tanker of Augusta (SR) harbour are analyzed. This wastewater is characterized by high salinity and contains recalcitrant pollutants predominantly of hydrocarbon origin. Therefore, the application of a chemical-physical treatment is preferred rather than biological treatment, since the simultaneous effect of salinity and hydrocarbons plays an inhibitory role in biomass growth. In the clariflocculation process, the first phase of coagulation aims at electrical destabilization of pollutants' particles, whereas the flocculation phase allows destabilized particles to aggregate and form flocs that can be removed from effluent by sedimentation or flotation, depending on physical features of wastewater fed to the system. The novelty of this experimentation consists in the optimization of the continuous treatment of the wastewater with economic advantages and in terms of flexibility of treatment. Results' analysis has shown that the process allows high removal efficiency of the main pollutants that have been the object of this study. In particular, the efficiency of removal of SST always stood at values greater than 90%, while the efficiency of removal of TPH was even almost close to 100%. Instead, lower performances were obtained for the removal of the organic substance in terms of COD and TOC. Therefore, in the outlet wastewater the levels of the contaminants were usually lower than law limits to allow the discharge into the receiving water body. Between the different tests carried out, the best was the one in which the slop fed to the system of clariflocculation was previously subjected to a treatment in which the oil was removed. In this case, the residual pollutants have been removed after the final sedimentation phase and the removed sludge also contains most of the aluminium dosed to allow coagulation.

Keywords: slops, salinity, hydrocarbons, continuous clariflocculation, sludge.

Ricevuto il 18-1-2019. Correzioni richieste il 4-3-2019. Accettazione il 21-3-2019.

1. INTRODUZIONE

Le norme relative alla tutela dell'ambiente marino, prestano una grande attenzione nei confronti dell'inquinamento sistematico od operativo dov-

* Università degli Studi di Enna "Kore", Facoltà di Ingegneria e Architettura, Cittadella Universitaria 94100, Enna, Italia. Tel. 0935.536359, e-mail: paolo.bruno@unikorestudent.it.

to allo sversamento in mare di acque contaminate nel corso delle operazioni di lavaggio delle cisterne delle navi che trasportano petrolio (IMO – MARPOL 73/78). Le acque prodotte da questo processo vengono definite acque di slop e sono caratterizzate da elevate concentrazioni di idrocarburi e da elevata salinità, oltre che dalla presenza di altri inquinanti come olio e surfattanti (Campo et al., 2016, 2017).

Esistono numerosi trattamenti fisici, chimici e biologici utilizzati singolarmente o in modo combinato per il trattamento delle acque contaminate da idrocarburi. Nei trattamenti biologici il meccanismo dominante per la rimozione degli idrocarburi da parte dei microrganismi è simile alla bio-flocculazione, in quanto consiste nell'adsorbimento e nella biodegradazione delle particelle da parte dei microrganismi. Tuttavia, in letteratura sono noti diversi problemi legati alla sedimentabilità del fango biologico in ambienti salini (Woolard e Irvine, 1995). Tra le cause di tale fenomeno vi è la maggiore densità dell'acqua salata rispetto all'acqua dolce, tale da generare delle spinte di galleggiamento (*buoyancy*) che oppongono resistenza al moto di decantazione gravimetrica del fango. In secondo luogo, elevate concentrazioni di salinità nelle acque reflue causano un considerevole incremento della pressione osmotica tra il *bulk* liquido e il contenuto intracellulare; ciò implica un forte gradiente di concentrazione tra ciò che è contenuto all'interno delle membrane cellulari dei microrganismi, e il *mixed liquor*. Tale gradiente di concentrazione costituisce una vera e propria *driving force* in termini di concentrazione salina e i microrganismi, nel tentativo di riequilibrare la pressione osmotica esterna, attivano un meccanismo di trasporto liquido dall'interno delle proprie cellule verso il *bulk* secondo il gradiente di concentrazione imposto dall'elevata salinità dell'acqua reflua. Ciò comporta inevitabilmente la plasmolisi delle cellule dei microrganismi e la morte dei microrganismi normalmente presenti nelle acque di scarico, con conseguente riduzione delle dimensioni medie degli aggregati microbici e della loro densità (Kargi e Dinçer, 1997).

Per i motivi su menzionati, i trattamenti chimico-fisici si presentano, al giorno d'oggi, come i trattamenti elettivi per la rimozione della sostanza organica recalcitrante e inorganica da reflui di origine industriale (Lefebvre e Moletta, 2006; Günüş et al. 2019; Kumar et al. 2018). Questi trattamenti sono ampiamente utilizzati per gli elevati rendimenti depurativi e l'adattabilità ai composti tossici e

recalcitranti, anche se comportano costi gestionali più elevati, dovuti principalmente all'impiego di reagenti chimici e allo smaltimento dei fanghi chimici prodotti durante le diverse fasi di trattamento (Demirbas and Kobya, 2017).

Il processo di chiariflocculazione è un trattamento chimico-fisico che permette, grazie all'aggiunta di specifici sali metallici, la precipitazione di solidi sospesi colloidali non sedimentabili e anche dei solidi sedimentabili molto fini, difficili da eliminare con un trattamento fisico semplice a causa della loro velocità di sedimentazione estremamente bassa (Choumane et al. 2017; Folens et al., 2017; Dotto et al. 2018). Questo trattamento può essere anche inteso come fase preliminare di pretrattamento in una filiera più complessa che prevede l'affinamento mediante processi di adsorbimento e di ossidazione (Verma et al. 2010).

Tra gli studi reperibili in letteratura riguardanti il trattamento di reflui industriali mediante chiariflocculazione, risulta rappresentativo quello condotto da Suarez et al. (2008), in cui è stata valutata l'idoneità dei processi di coagulazione-flocculazione e flottazione nel pretrattamento delle acque reflue industriali di tipo ospedaliero.

I processi operanti in continuo offrono evidenti vantaggi quali la possibilità di far fronte, a parità di volume utile, a maggiori portate da trattare e di assicurare una producibilità continua dell'effluente trattato, eliminando i tempi morti che sono insiti nei trattamenti in batch. In merito al processo di chiariflocculazione in continuo, l'ottimizzazione del processo di coagulazione, attraverso molteplici prove in batch (*Jar Test*) finalizzate al funzionamento in continuo, dipende da altri parametri quali l'idrodinamica legata al metodo di miscelazione e la geometria delle vasche, che devono limitare fenomeni di retroflusso e di intrappolamento per le particelle in formazione (Santo et al., 2012; GilPavas et al., 2018).

Il principale obiettivo dello studio è la valutazione dell'efficienza depurativa del trattamento di chiariflocculazione per la rimozione degli inquinanti presenti nelle acque di slop. In particolare, l'efficienza del trattamento è stata valutata in termini di rimozione dei solidi sospesi (SS), della domanda chimica di ossigeno (COD – *Chemical Oxygen Demand*), del carbonio organico totale (TOC – *Total Organic Carbon*), degli idrocarburi petroliferi totali (TPH – *Total Petroleum Hydrocarbon*) e dei metalli pesanti presenti nei fanghi di processo. Gli elementi principali di innovatività dello studio sono: (i) il trattamento in continuo mediante la tec-

nologia della chiariflocculazione; (ii) il trattamento di acque reflue industriali reali quali le acque di slop.

In realtà, i trattamenti di chiariflocculazione a scala reale generalmente vengono effettuati all'interno di impianti alimentati in continuo. Per cui la novità della presente sperimentazione consiste non tanto nella modalità di alimentazione del refluo quanto, piuttosto, nella realizzazione di un impianto a scala di laboratorio che costituisce uno step intermedio tra il processo eseguito in batch, utile per stabilire gli ottimali parametri di processo, e il processo eseguito in impianti a scala reale, stante che numerosi sono gli esempi riportati in letteratura di studi effettuati mediante impianti in scala di laboratorio in cui vengono riprodotti i fenomeni che si verificano a scala reale in impianti per trattamenti diversi. Si ritiene, inoltre, che l'osservazione del fenomeno all'interno del modello di impianto realizzato in bench scale possa essere utile ad evidenziare le caratteristiche idrodinamiche del processo inevitabilmente collegate all'efficienza di trattamento.

2. MATERIALI E METODI

Il presente studio sperimentale ha riguardato specificamente il trattamento delle acque di slop provenienti dalle navi cisterne adibite al trasporto di prodotti petroliferi operanti nel porto di Augusta (SR). Per il trattamento di queste particolari acque reflue industriali è stato messo a punto un impianto di chiariflocculazione in scala di laboratorio (*bench scale*) operante in continuo.

2.1. Caratterizzazione del refluo reale

Le acque di slop derivanti dal lavaggio delle cisterne delle petroliere contenenti principalmente gasolio per motori diesel, come già accennato, sono costituite da idrocarburi pesanti e altre impurezze, generatesi dai residui di prodotto petrolifero misto ad acqua di mare.

Al fine di determinare i principali parametri inquinanti da rimuovere mediante il trattamento di chiariflocculazione, nella Tabella 1 è riportata la caratterizzazione delle acque di slop oggetto dello studio, campionate in due momenti "stagionalmente" differenti, e indicate come Campione 1 e Campione 2. Dall'analisi della tabella, si evince che la sostanza organica e gli idrocarburi sono i principali inquinanti presenti nelle acque di lavaggio. I valori limite riportati nell'ultima colonna della tabella,

Tabella 1 – Parametri caratterizzanti gli slops grezzi relativi ai due campionamenti

Parametro	Campione 1	Campione 2	Limiti legislativi (D.Lgs 152/2006)
SST [mg l ⁻¹]	2452	2120	≤ 80
COD [mg l ⁻¹]	2543	2505	≤ 160
TC [mg l ⁻¹]	4171	3789	Parametro non normato
IC [mg l ⁻¹]	77	68	Parametro non normato
TOC [mg l ⁻¹]	4094	3721	Parametro non normato
TPH [mg l ⁻¹]	1549	1880	≤ 5*

* Parametro normato dal Protocollo MARPOL 73/78

riguardano i limiti per lo scarico di reflui industriali in acque superficiali come da Allegato 5 del D.Lgs 152/06 (Tab. 3), ricordando che le acque di scarico possono essere scaricate in mare secondo la regola 11 dell'allegato IV del Protocollo di Marpol 73/78.

2.2. Scelta del dosaggio ottimale di coagulante e flocculante

Il trattamento di chiariflocculazione richiede l'aggiunta di reagenti chimici per cui, una volta determinate le caratteristiche delle acque di slop da utilizzare nelle diverse prove sperimentali, il passo successivo ha riguardato la scelta del tipo e della dose di reagenti chimici, ovvero coagulanti e flocculanti, come pure le velocità di rotazione delle pale del mixer meccanico, da adottare nel trattamento di chiariflocculazione in continuo. Tale scelta è derivata dai risultati ottenuti nello studio di Di Bella et al. (2014) in un trattamento di chiariflocculazione in discontinuo condotto sulla stessa tipologia di acque reflue. I risultati prodotti da tale studio sono stati ulteriormente validati da successive prove di Jar-Test eseguite all'interno della presente campagna sperimentale, adottando le stesse tipologie e dosi di reagenti chimici. Infatti, anche in questo caso si è confermato che tendenzialmente il Solfato di Alluminio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) risulti il coagulante più performante, ancor più se accoppiato al polielettrolita anionico A57 come flocculante. Sicuramente la scelta dei reagenti da utilizzare in un trattamento chimico è legata anche a fattori economici, essendo il risultato di un'analisi costi benefici. Nel presente studio, tuttavia, non sono stati inseriti elementi di natura economica riguardanti i costi dei composti chimici, in quanto una dettagliata dissertazione di ciò è presente nel

Tabella 2 – Combinazioni di coagulante e flocculante utilizzate nelle prove di Jar-Test

Dose coagulante (Al ₂ (SO ₄) ₃)	Dose flocculante (A57)
70 mg l ⁻¹	1 ml l ⁻¹
70 mg l ⁻¹	5 ml l ⁻¹
70 mg l ⁻¹	10 ml l ⁻¹
90 mg l ⁻¹	1 ml l ⁻¹
90 mg l ⁻¹	5 ml l ⁻¹
90 mg l ⁻¹	10 ml l ⁻¹

citato lavoro di Di Bella et al. (2014) cui si fa riferimento per la scelta dei reagenti da utilizzare. Si riportano nella Tabella 2 le combinazioni di dosi di coagulante e flocculante utilizzate nelle prove di Jar-Test che sono state eseguite sia per le acque di slop tal quali, sia per quelle preventivamente disoleate, in entrambi i campioni (1 e 2).

Nello specifico, le prove in batch di Jar-Test eseguite su acque di slop disoleate in una fase preliminare di rimozione degli oli dal pelo libero della matrice da trattare, hanno confermato che l'efficienza di rimozione del trattamento di chiariflocculazione aumenta al crescere delle concentrazioni di coagulante mentre, al contrario, non si ottengono risultati rilevanti aumentando la dose di flocculante.

Eseguendo la prova di Jar-Test su acque di slop tal quali, cioè non disoleate preliminarmente, è stato invece osservato che l'utilizzo di flocculante, anche se in piccole dosi, ha aumentato la velocità di separazione delle particelle solide dal chiarificato.

Di conseguenza, in linea con i risultati ottenuti da Di Bella et al. (2014), si è deciso di aggiungere Solfato di Alluminio Al₂(SO₄)₃ nella dose di 90 mg/l e di limitare l'aggiunta di flocculante anionico A57 a una dose di 1 ml/l dal momento che l'utilizzo di maggiori dosi risulterebbe antieconomico su grande scala.

2.3. Dimensionamento delle singole unità dell'impianto

Il processo di chiariflocculazione in continuo è stato realizzato in scala da laboratorio, in seguito ad una preliminare progettazione e a un dimensionamento di massima. La portata di acque di slop da trattare è stata fissata a circa 3 l/h. Per quanto concerne il dimensionamento delle unità necessarie per il processo di chiariflocculazione, sulla base di ipotesi legate al *Tempo di Detenzione Idraulica* (TDI) e ai gradienti di velocità necessari nei processi di

coagulazione e flocculazione, sono stati scelti i parametri operativi e la velocità di agitazione di ogni specifica fase di processo. Il volume delle singole unità, è stato calcolato in maniera tale da mantenere il refluo all'interno dello specifico comparto per il fissato TDI, attraverso la semplice e canonica relazione (1):

$$V = Q \cdot \text{TDI} \quad (1)$$

La coagulazione, che è un processo rapido caratterizzato da un'energica miscelazione che deve permettere la destabilizzazione della carica dei colloidi e un'iniziale aggregazione delle particelle, è stata condotta mantenendo un gradiente di velocità del mixer meccanico pari a 500 s⁻¹ e un tempo di contatto di 2 minuti. Generalmente, nei normali trattamenti di chiariflocculazione, la fase di coagulazione ha una durata compresa tra 30 secondi e 1 minuto. Tuttavia, occorre sottolineare che nel caso di modello in "bench scale" i range di letteratura sono spesso più estesi a causa di limitazioni dello stesso comparto del "modello fisico". In ogni caso si sottolinea che la scelta di un TDI più grande, con un susseguente maggiore volume del comparto, comporta un processo leggermente più duraturo ma senza effetti palesemente negativi; al contrario, l'aumento volumetrico non ha nessun impatto economico in impianti a questa scala.

Il comparto di coagulazione è stato quindi dimensionato in modo che il refluo rimanesse al suo interno per un tempo di detenzione pari al tempo di contatto desiderato con il coagulante dosato: dalla formula riportata in equazione (1) è stato dimensionato un volume di 100 ml. A causa delle ridotte dimensioni del comparto di coagulazione, l'energica agitazione del refluo al suo interno è stata possibile solo grazie all'utilizzo di un agitatore magnetico ruotante ad una velocità di 200 rpm.

La flocculazione, invece, è quel processo durante il quale, mediante una lenta agitazione, le particelle formano fiocchi di dimensioni via via crescenti: per questo motivo si è deciso un gradiente di velocità del mixer meccanico pari a 50 s⁻¹ e un tempo di contatto di 30 minuti. Il comparto di flocculazione è stato quindi dimensionato considerando un tempo di detenzione idraulica di 30 minuti ed è stato in questo modo ottenuto un volume di 1,5 litri. La lenta agitazione all'interno del comparto di flocculazione è stata permessa da un agitatore meccanico verticale (tipo VELP™) ruotante alla velocità di 20 rpm.

Infine la sedimentazione o la flottazione (a seconda del tipo di refluo alimentato, se pre-trattato o

Tabella 3 – Parametri operativi dei diversi comparti dell'impianto

Comparto	Portata	TDI	Volume	Gradiente di velocità
Coagulazione	3 l h ⁻¹	2 min	100 ml	500 s ⁻¹
Flocculazione	3 l h ⁻¹	30 min	1,5 l	50 s ⁻¹
Sedimentazione/Flottazione	3 l h ⁻¹	120 min	6 l	-

no) definisce quella fase di calma in cui si permette ai fiocchi di sedimentare sul fondo o flottare in superficie: per quest'ultimo comparto si è adottato un tempo di detenzione di 120 minuti e quindi un volume di 6 litri.

È stato infine necessario dimensionare i volumi dei serbatoi contenenti le soluzioni di coagulante e flocculante, affinché all'interno dei vari comparti del reattore fossero presenti le concentrazioni di reagenti chimici stabilite durante le prove di Jar-Test. Come detto in precedenza, come coagulante si è scelto di utilizzare il Solfato di Alluminio in una concentrazione di 90 mg/l e, per mantenere tale concentrazione all'interno del comparto di coagulazione, è stato necessario fare ricorso ad una soluzione di Al₂(SO₄)₃ in acqua distillata con una concentrazione di 562,5 mg/l. Si è utilizzato quindi un serbatoio di 2 litri di acqua distillata con all'interno 1,125 grammi di coagulante. Come flocculante è stato invece utilizzato il polielettrolita anionico A57 in concentrazione di 1 ml/l. Per ottenere tale concentrazione all'interno del comparto di flocculazione, è stato necessario fare ricorso ad una soluzione di A57 in acqua distillata con una concentrazione di 5,55 ml/l. Si è utilizzato quindi un serbatoio di 2,5 litri di acqua distillata con all'interno 13,9 ml di flocculante.

A titolo riepilogativo, la Tabella 3 riporta i parametri utilizzati per il dimensionamento dei diversi comparti dell'impianto.

2.4. Descrizione dell'apparato sperimentale e dei layout di processo

Il trattamento di chiariflocculazione consiste nella successione delle fasi di coagulazione, flocculazione e sedimentazione, in seguito alle quali gran parte delle sostanze inquinanti vengono rimosse e conglobate nei fanghi estratti dal fondo del comparto di sedimentazione, mentre il chiarificato trattato effluisce tramite una luce a stramazzo dalla superficie dello stesso (Metcalf and Eddy, 2004).

Nel presente studio, l'osservazione sperimentale del processo di chiariflocculazione realizzato per le acque oleose, ha tuttavia messo in evidenza che la natura di questa specifica tipologia di acqua reflua è tale da permettere la rimozione delle particelle colloidali, che si sono aggregate in seguito ai processi di coagulazione e flocculazione, non solo per sedimentazione ma anche per flottazione di fiocchi/aggregati galleggianti. Ciò è principalmente dovuto all'elevata concentrazione di olii e sostanze con peso specifico tendenzialmente minore rispetto all'acqua, per cui tendono a far flottare i fiocchi preformati. In questo caso quindi, i fanghi costituiti da solidi e olii vengono rimossi dal pelo libero dell'acqua, mentre il chiarificato viene estratto da una luce sotto-battente del comparto di flottazione.

Per queste ragioni, la campagna sperimentale condotta nel presente studio si è concentrata nella realizzazione di due diversi layout di impianti (Figura 1):

- lay-out A, in cui l'ultima sezione dell'impianto è stata utilizzata come sedimentatore;
- lay-out B, in cui, invece, l'ultima sezione dell'impianto è stata utilizzata come flottatore.

Naturalmente, l'impianto nei due diversi layout è stato alimentato con acque di slop aventi caratteristiche diverse, in modo tale da sfruttare al massimo la capacità delle particelle di sedimentare o flottare a seconda dei casi. In particolare, nella prima configurazione l'acqua di slop è stata alimentata dopo aver subito un trattamento di disoleatura all'interno di un comparto di pre-disoleatura separato dall'impianto, al fine di rimuovere la maggior parte degli oli presenti; di contro, nella seconda configurazione, l'impianto è stato alimentato con acqua reflua tal quale, in maniera tale da permettere agli oli di flottare nel comparto finale di flottazione portando con sé i solidi e i principali inquinanti presenti nell'acqua di slop. Le analisi e le osservazioni sperimentali sono state effettuate nelle quattro sezioni evidenziate in Figura 1:

- S₁: sezione d'ingresso al trattamento di chiariflocculazione vero e proprio, cioè lo slop "pre-disoleato" nel layout A e lo slop "tal quale" nel layout B;
 - S₂: sezione all'uscita dal comparto di flocculazione;
 - S₃: sezione di uscita dall'impianto;
 - S_{FANGHI} e S_{POST-FLOTT}: sezioni di fanghi separati dalla fase finale di separazione solido liquida, rispettivamente di sedimentazione e di flottazione.
- Inoltre, al fine di ostacolare o mitigare gli effetti di retrodiffusione idrodinamica (evidenziati in corso d'opera nel passaggio delle particelle dal comparto

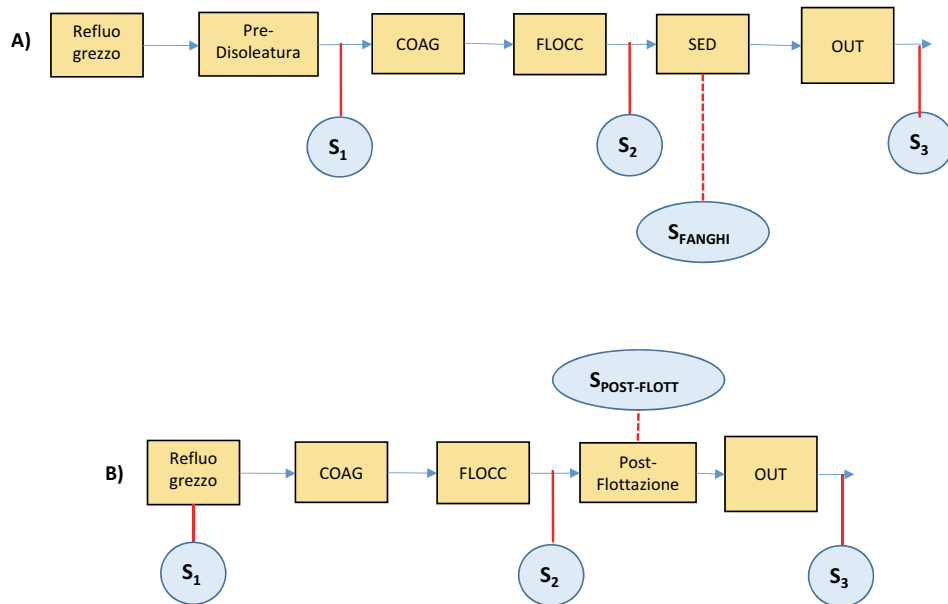


Figura 1 – Layout di impianto con pre-disoleatore e sedimentatore (A) e con post-flottatore (B)

di flocculazione a quello di sedimentazione/flottazione), in entrambi i lay-out di impianto si è deciso di inserire un elemento deflettore tra il comparto di flocculazione e quello di sedimentazione/flottazione, in modo da assecondare l'uscita delle particelle aggregate dal flocculatore e impedirne il retroflusso. Pertanto, per ogni layout di impianto sono state eseguite due diverse prove, rispettivamente

con e senza deflettore, per un totale di quattro prove. In particolare, nel primo caso il deflettore è stato posto a 45° verso il basso per assecondare la sedimentazione, mentre nel secondo caso è stato posto a 45° verso l'alto per assecondare la flottazione, data la presenza di oli e grassi. In Figura 2 sono riportati i due schemi di impianto secondo l'opportuna codifica dei test utilizzati:

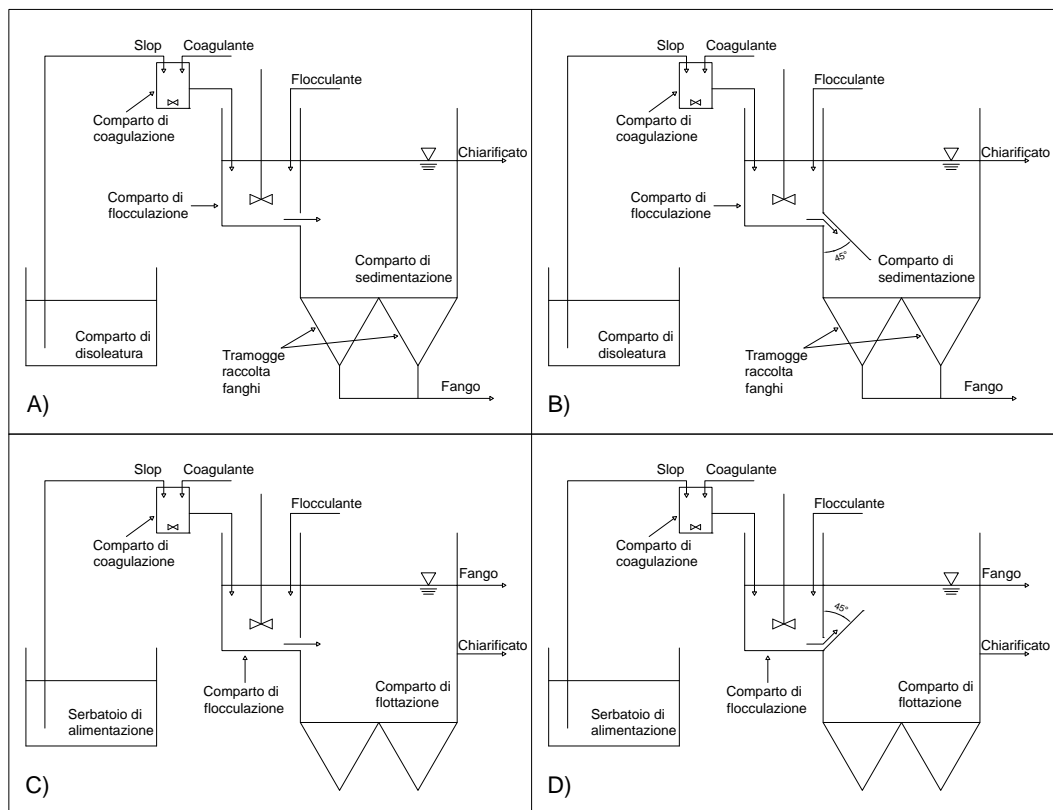


Figura 2 – Schema di impianto con pre-disoleatore e sedimentatore, A) senza deflettore e B) con deflettore e schema con post-flottatore su slop tal quale, C) senza deflettore e D) con deflettore

- TEST A – refluo disoleato, senza l’ausilio del deflettore tra flocculazione e sedimentazione;
- TEST B – refluo disoleato, con l’ausilio del deflettore tra flocculazione e sedimentazione;
- TEST C – refluo non disoleato, senza l’ausilio del deflettore tra flocculazione e flottazione;
- TEST D – refluo non disoleato, con l’ausilio del deflettore tra flocculazione e flottazione.

Tutte le prove presentate nello studio sono state effettuate a temperatura ambiente dal momento che si ritiene che in un trattamento chimico-fisico come quello di chiariflocculazione tale parametro risulti difficilmente controllabile e che la miscelazione dovuta alla rotazione delle pale meccaniche determini un valore di temperatura di processo abbastanza costante, indipendentemente dalle condizioni ambientali. Tuttavia potrebbe essere interessante effettuare delle prove in diverse condizioni di temperatura per valutare l’effetto sull’efficienza di trattamento legato alla variazione di temperatura nei diversi periodi dell’anno o alle diverse latitudini.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Per tutti gli inquinanti presi in considerazione, verranno di seguito riportati i valori in output da ognuna delle sezioni dell’impianto, secondo le denominazioni e il simbolismo riportati in Figura 1. Verranno inoltre proposti istogrammi comparativi riguardanti i rendimenti di rimozione, totali (tra S_1 e S_3) e parziali (da sezione a sezione), degli inquinanti. Questi rendimenti sono stati calcolati per mezzo di bilanci di massa espressi dalla relazione (2):

$$\eta = (S_{in} - S_{out}) / S_{in} \times 100 \quad (2)$$

dove S_{in} è sempre la sezione S_1 , cioè il valore dell’inquinante nello slop in ingresso all’impianto di chiariflocculazione, mentre S_{out} è il valore dell’inquinante, riferendosi di volta in volta alla sezione S_2 o alla sezione S_3 .

3.1. Effetto della disoleatura sul refluo grezzo

Come detto in precedenza, nei due test effettuati utilizzando il layout A di impianto (TEST A e TEST B, vedi Figura 2A e 2B) lo slop è stato sottoposto a un trattamento preliminare di disoleatura prima di essere avviato all’effettivo trattamento di chiariflocculazione.

In questo schema di impianto, un ruolo di fondamentale importanza è assunto dal trattamento preliminare di disoleatura volto alla rimozione della maggior parte degli olii presenti nello slop tal quale, al fine di alleggerire il carico di inquinanti avviati all’effettivo trattamento di chiariflocculazione.

Com’è possibile osservare dalla Tabella 4, la disoleatura iniziale ha permesso di ridurre la concentrazione degli inquinanti presi in considerazione nel corso della sperimentazione. Difatti, in questo caso, lo slop disoleato è risultato meno carico rispetto a quello avviato tal quale alla coagulazione nei test successivi (TEST C e D).

Nonostante gli elevati rendimenti di rimozione permessi dalla preliminare fase di disoleatura, com’è possibile osservare dalla tabella, i valori di tutti gli inquinanti risultano essere ancora largamente superiori rispetto ai limiti normativi per lo sversamento nei corpi idrici ricettori. Per cui il trattamento di disoleatura si configura esclusivamente come trattamento preliminare, volto alla riduzione del carico inquinante dello slop, al quale deve necessariamente seguire uno specifico trattamento di depurazione che, nel caso analizzato, è di tipo chimico-fisico.

Nei seguenti sottoparagrafi verranno discussi i risultati, totali e parziali, della filiera di trattamento in funzione delle concentrazioni residue e dei rendimenti delle diverse unità di cui è costituito l’impianto. Questi rendimenti sono stati calcolati considerando, come valori di partenza, quelli degli inquinanti presenti nel refluo disoleato che viene avviato al trattamento.

Tabella 4 – Parametri inquinanti prima e dopo la preliminare fase di disoleatura (layout A)

Parametro	(Campione 1)		(Campione 2)		Limiti legislativi (D.Lgs 152/2006)
	Refluo grezzo	Refluo disoleato	Refluo grezzo	Refluo disoleato	
SST [mg l ⁻¹]	2452	54	2120	142	≤ 80
COD [mg l ⁻¹]	2543	549	2505	212	≤ 160
TOC [mg l ⁻¹]	4094	131	3721	159	Parametro non normato
TPH [mg l ⁻¹]	1549	51	1880	92	≤ 5*

* Parametro normato dal Protocollo MARPOL 73/78.

3.2. Rimozione dei solidi sospesi totali

L'efficienza di rimozione dei solidi è stata molto soddisfacente in tutti gli schemi d'impianto (in entrambi i lay-out, con e senza deflettore). La Figura 3 mostra la variazione delle concentrazioni e dei rendimenti di rimozione della frazione disciolta e non sedimentabile dei solidi totali. In particolare, al fine di quantificare la corretta evoluzione del processo, i solidi sono stati determinati solamente nel surnatante di ogni campione: ovviamente solamente nella sezione finale questo dato coincide col reale contenuto di solidi del chiarificato (in quanto tutti i solidi, sedimentabili o flottabili, vengono realmente separati). Di contro, le sezioni intermedie sono via via condizionate dalla trasformazione dei solidi totali in frazione aggregata più o meno sedimentabile.

Com'è possibile osservare in figura, nel caso di refluo pre-trattato (disoleato) il rendimento di rimozione dei solidi dopo la coagulazione-flocculazione (S_2) risulta migliore in presenza dell'elemento deflettore che attenua gli sporadici effetti di retroflusso causati dall'effetto di richiamo operato dal mixer statico nel comparto di flocculazione. Al contrario, nel caso di refluo grezzo non disoleato,

il deflettore tende ad agire (almeno parzialmente) come trappola, per cui l'effetto combinato di turbolenza, generata dall'agitazione all'interno del comparto di flottazione (S_2), e l'ostacolo di percorso costituito dallo stesso deflettore (in presenza della grande frazione di solidi tendenzialmente galleggianti) provoca uno scambio di materia tra i comparti di sedimentazione e di flocculazione e l'innescò di un parziale retroflusso dei filetti fluidi. Ciò di fatto riduce l'efficacia del deflettore stesso per un, seppur blando, effetto "barriera".

In ogni caso, i rendimenti totali di rimozione sono stati comunque soddisfacenti in tutte le configurazioni con una percentuale leggermente superiore nel caso di refluo non disoleato, come semplice effetto percentuale dovuto all'elevata e superiore concentrazione in ingresso di particelle flottanti nel caso di slop non pre-trattati.

3.3. Rimozione della sostanza organica

Per quanto riguarda la rimozione della sostanza organica, l'efficienza di rimozione globale (sezione finale S_3) in termini di COD è stata abbastanza soddisfacente, dal momento che all'uscita dall'impianto

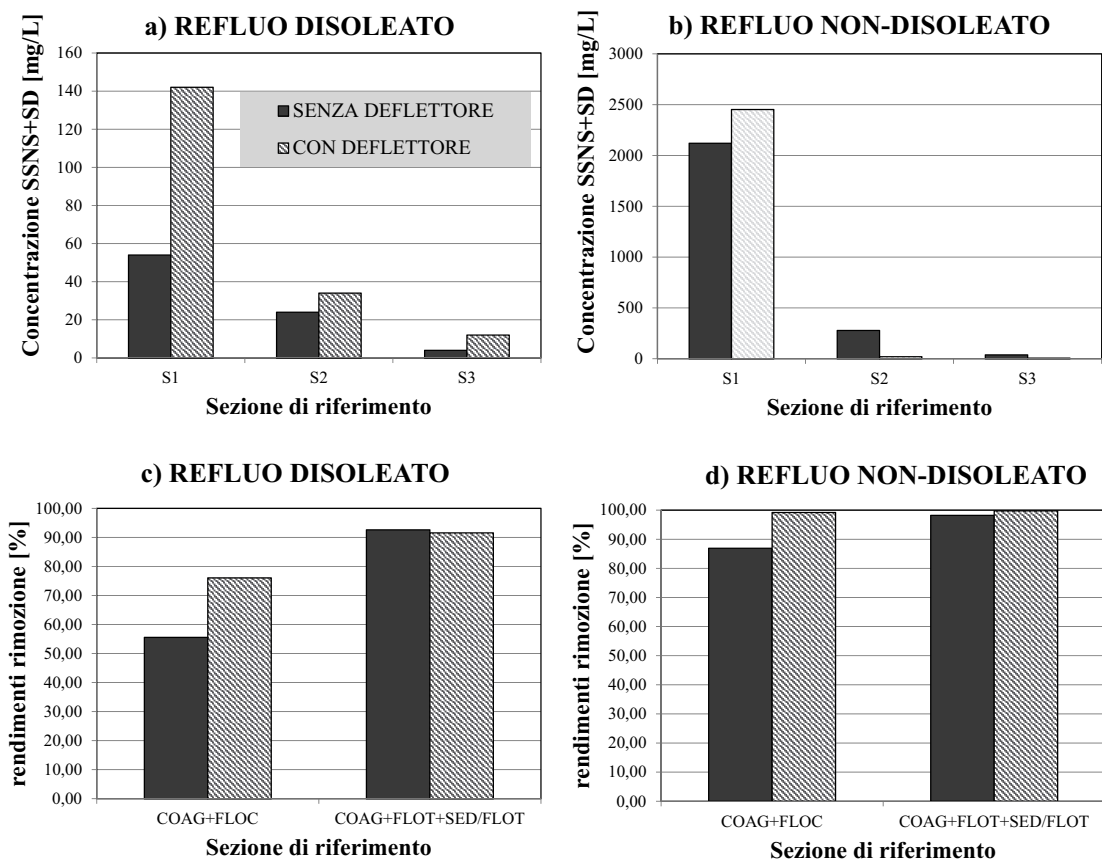


Figura 3 – Variazione della concentrazione e dei rendimenti di rimozione dei Solidi Sospesi nelle prove con refluo disoleato (a, c) e non disoleato (b, d)

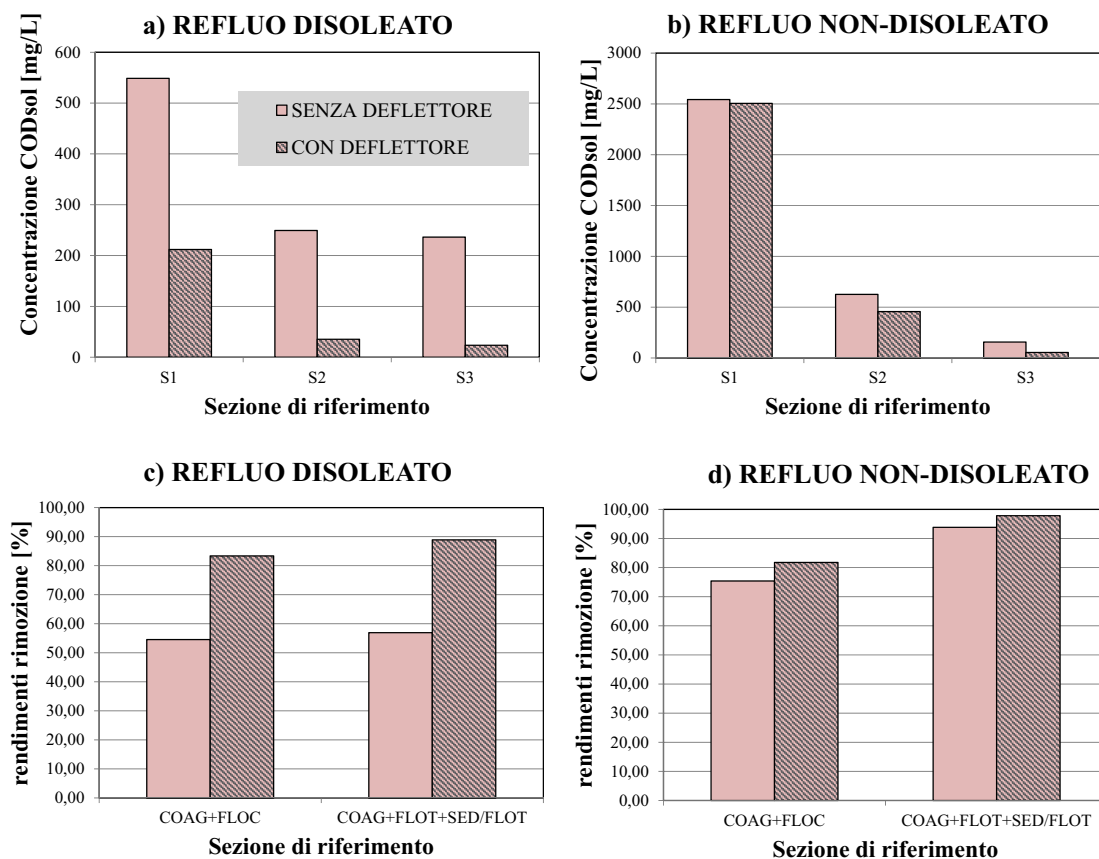


Figura 4 – Variazione della concentrazione e dei rendimenti di rimozione del COD nelle prove con refluo disoleato (a, c) e non disoleato (b, d)

to sono state rilevate concentrazioni di COD_{sol} prossime o inferiori ai valori limite imposti dal D.Lgs 152/06. In Figura 4 è possibile osservare la variazione delle concentrazioni di COD_{sol} e i rendimenti parziali di rimozione nelle varie fasi operative delle due prove eseguite con slop disoleato e non. Com'è possibile osservare, nel caso di refluo disoleato il rendimento di rimozione del COD è stato maggiore nella prova eseguita con deflettore, confermando la già citata ipotesi della presenza di fenomeni di retroflusso che hanno interessato i test condotti “senza deflettore”. Similmente, in assenza del deflettore è plausibile ipotizzare la generalizzata influenza della turbolenza, provocata dall'agitatore all'interno del comparto di flocculazione, che ostacola la corretta aggregazione delle particelle nel comparto di flocculazione stesso (i cui fiocchi in formazione risultano idrodinamicamente più sensibili alla rottura).

Per quel che riguarda le prove eseguite con refluo non disoleato, i risultati riportati in Figura 4b e 4d evidenziano che il rendimento di rimozione all'interno del comparto di flocculazione risulta anche in questo caso maggiore nella prova eseguita con deflettore; tuttavia, la differenza con i test condotti senza deflettore risulta molto più esigua. Anche in

questo caso le ragioni sono da imputare a motivi idrodinamici: il tipo di fluido, “tendenzialmente” oleoso, viene maggiormente sollecitato, in quanto i fiocchi risultano meno densi e facilmente separabili per galleggiamento in un contesto in cui le concentrazioni in gioco sono globalmente maggiori rispetto ai test condotti con refluo disoleato per effetto della presenza di sostanze oleose non preventivamente separate. Per questo motivo, nonostante le maggiori percentuali di rimozione, nella sezione S_2 la concentrazione di COD_{sol} residua risulta comunque maggiore nei test condotti con refluo “tal quale”, non disoleato. In ogni caso, ragionando in termini di sola concentrazione, alla fine della filiera di trattamento (Sezione S_3) le concentrazioni di COD_{sol} risultano minori nella prova eseguita con refluo pre-trattato (disoleato) condotta con l'ausilio del deflettore.

In questo contesto, occorre sottolineare che la natura salino-oleosa del refluo condiziona la corretta caratterizzazione analitica per effetto di componenti organiche abbastanza eterogenee, specie se recalcitranti e in presenza di emulsioni. In tal senso, per avere ulteriore conferma circa l'efficienza di rimozione della materia organica, lo studio è stato completato con l'analisi della rimozione del

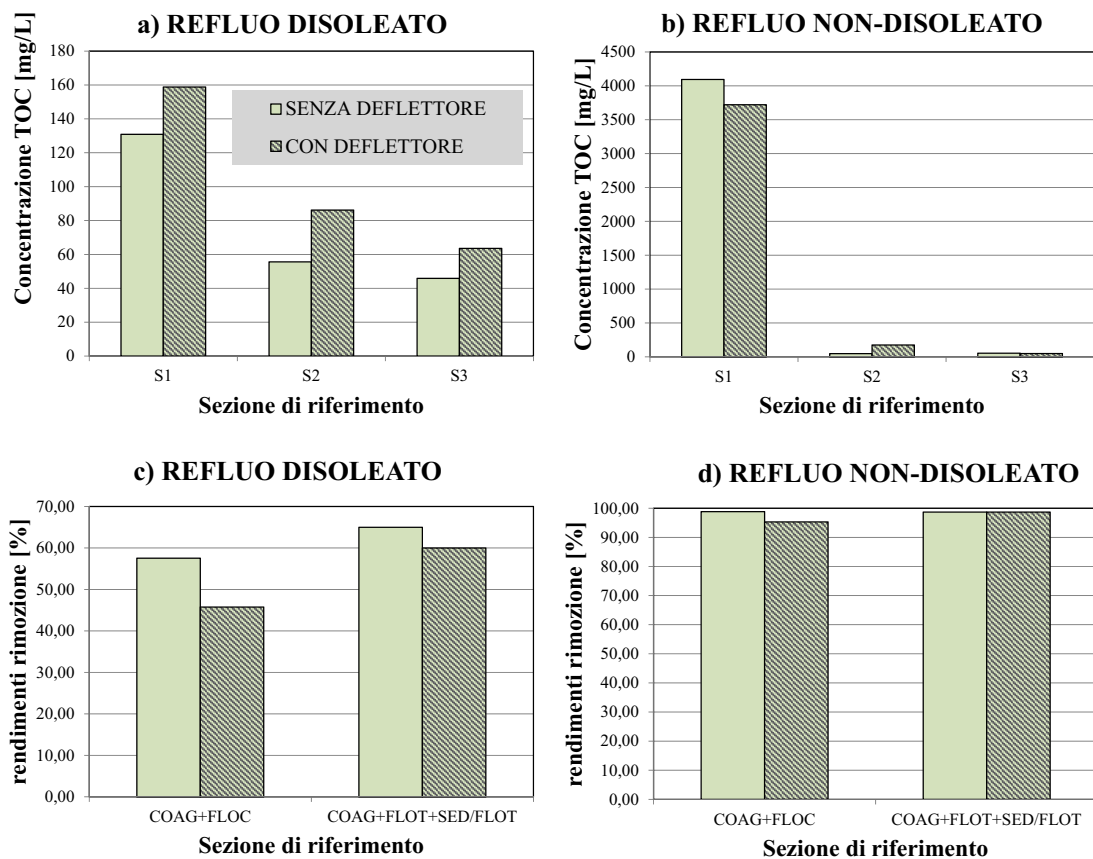


Figura 5 – Variazione della concentrazione e dei rendimenti di rimozione del TOC nelle prove con refluo disoleato (a, c) e non disoleato (b, d)

TOC, piuttosto che quella del COD, sebbene il carbonio organico totale non sia normato dalla legge. Com'è possibile osservare nella Figura 5, i risultati finali sembrano apparentemente differenti rispetto a quanto rilevato sul COD_{sol} : in questo caso il rendimento di rimozione all'interno del comparto di flocculazione (S_2) e quello all'uscita dell'impianto sono maggiori nella prova eseguita senza deflettore. Occorre considerare infatti che la misura del TOC risulta essere una misura più completa poiché tiene conto di tutte le particelle presenti del bulk liquido, sia isolate che aggregate o emulsionate.

3.4. Rimozione degli idrocarburi petroliferi totali

Al fine di completare l'analisi sulla rimozione delle particelle organiche, più o meno oleose, e a conclusione dell'analisi precedente, in questo paragrafo viene discusso l'effetto dei trattamenti sul refluo, disoleato e non, in termini di rimozione dei TPH. In generale, anche per quanto riguarda la rimozione degli idrocarburi petroliferi totali, il preliminare trattamento di disoleatura elimina la quasi totalità di questi inquinanti, dal momento che gli olii sono costituiti prevalentemente da idrocarburi. Tuttavia la Figura 6 mostra che la coagulazione e la

flocculazione hanno contribuito in modo sostanziale all'incremento dei rendimenti di rimozione, permettendo di raggiungere alla fine dell'intera filiera valori di TPH inferiori al limite di legge (5 mg/l) imposto dalla legge MARPOL 73/78.

Inoltre, come è possibile osservare dai dati riportati negli istogrammi di Figura 6, la presenza del deflettore ha contribuito in maniera positiva alla rimozione dei TPH. Tuttavia, analizzando i dati delle concentrazioni nelle singole sezioni di misura, si nota che il processo di rimozione dei TPH applicato a reflui non disoleati necessita dell'intera filiera di trattamento per la rimozione quasi completa di tutte le particelle idrocarburiche: la coagulazione prepara gli aggregati che poi flocculazione e separazione solido-liquida permettono di rimuovere praticamente in modo totale (con riferimento soprattutto ai TEST condotti in presenza del deflettore).

3.5. Valutazione comparativa dell'idrodinamica del reattore

L'analisi dei paragrafi precedenti ha evidenziato i pregi della presenza del deflettore installato nella sezione di passaggio tra flocculatore e flottatore/separatore. In realtà, l'analisi più completa degli

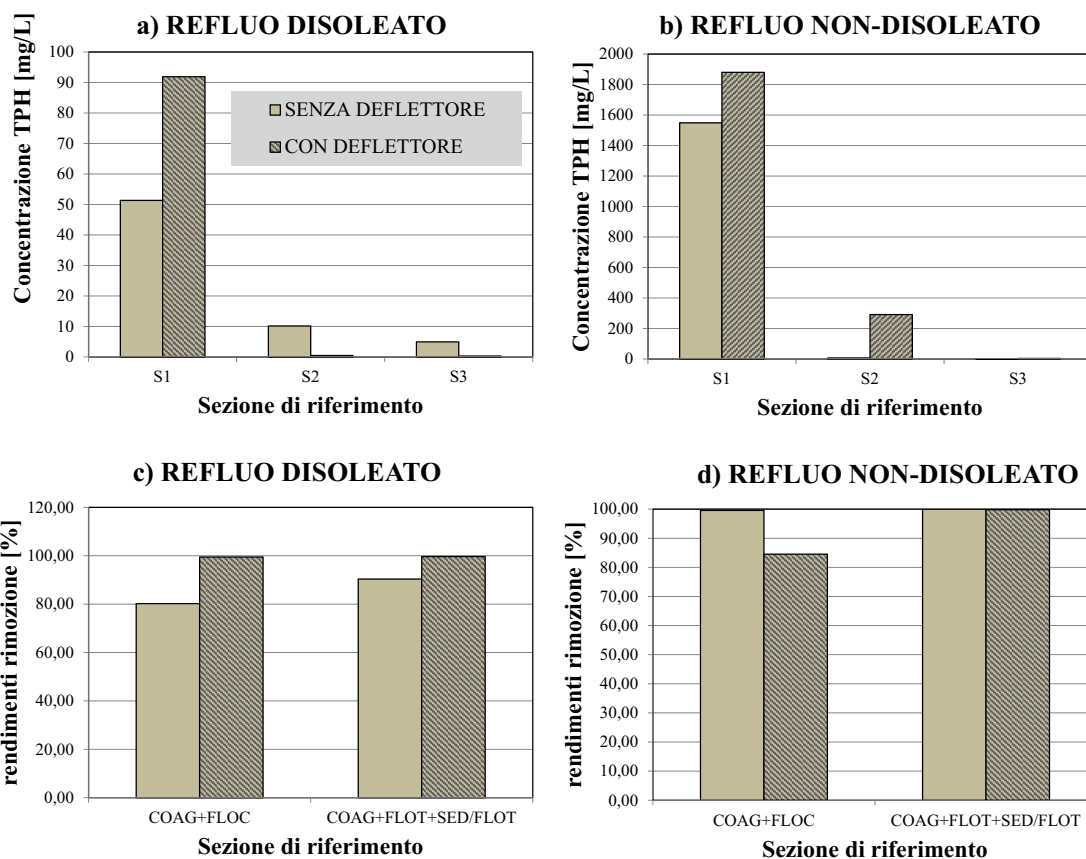


Figura 6 – Variazione della concentrazione e dei rendimenti di rimozione del TPH nelle prove con refluo disoleato (a, c) e non disoleato (b, d)

effetti sulla rimozione degli inquinanti deve essere basata sulle concentrazioni piuttosto che sulle singole performance, in quanto il refluo trattato nella filiera di coagulazione-flocculazione-separazione risulta effettivamente differente se viene soggetto ad una fase preliminare di disoleatura. In Figura 7 sono riportate le concentrazioni allo scarico dell'intera filiera di trattamento nei 4 casi investigati.

Dal grafico è possibile osservare che, i test condotti in presenza di deflettore (TEST B e D), risultano i più efficienti. Tendenzialmente le concentrazioni allo scarico sono minori quando si tratta refluo preventivamente disoleato; in realtà nel caso dei solidi le concentrazioni risultano leggermente inferiori nel caso di refluo tal quale probabilmente a causa del migliore effetto di agglomerazione durante il processo chimico fisico in presenza di olii ed emulsioni. L'effetto si ripercuote anche indirettamente sulla misura globale del TOC. Nel contesto generale, è utile sottolineare che le concentrazioni di inquinanti presenti nelle sezioni di uscita dell'impianto sono state sempre inferiori rispetto al limite imposto dalla legge per lo scarico in acque superficiali, ad eccezione dei risultati raggiunti nelle prove eseguite senza deflettore in

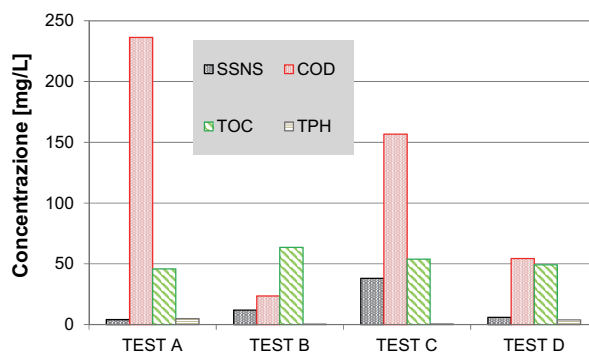


Figura 7 – Concentrazione allo scarico degli inquinanti di interesse

entrambe le filiere di trattamento per quel che riguarda la rimozione del COD.

Al fine di completare l'analisi critica dei dati, risulta utile investigare anche il destino dell'Alluminio dosato con il coagulante. In generale, i metalli non costituiscono un elemento inquinante negli slop. Tuttavia nel processo di chiariflocculazione, l'aggiunta dei sali metallici di solfato d'alluminio potrebbe comportare una fuoriuscita dal sistema con acque trattate non consone allo scarico in caso di surplus di dosaggio, e un accumulo dell'alluminio utilizzato nei fanghi chimici prodotti

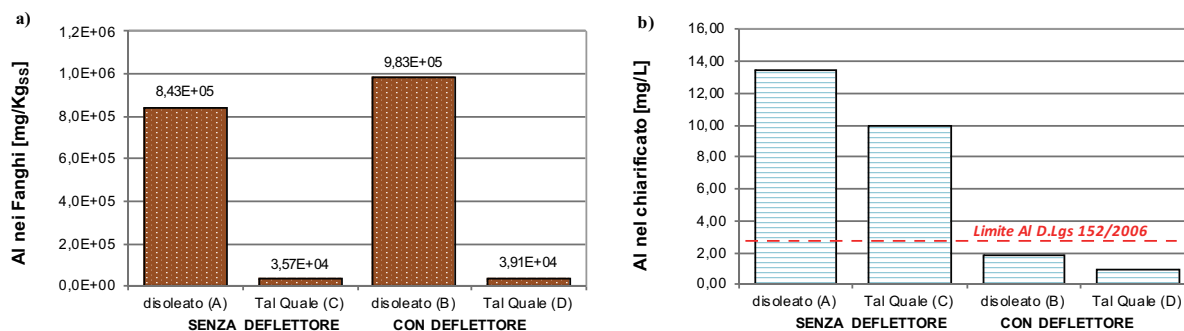


Figura 8 – Concentrazione di alluminio nei fanghi estratti dall'impianto (a) e nel chiarificato in uscita (b)

all'interno del processo stesso. Pertanto, si è ritenuto opportuno valutare le concentrazioni di alluminio contenute nei fanghi di processo, al fine di valutare l'efficace dosaggio e l'efficienza dell'effetto coagulante. Se da un lato esiste un limite restrittivo per la presenza di alluminio nelle acque reflue depurate da smaltire, al contrario, il limite di alluminio contenuto nella matrice solida dei "fanghi depurazione" risulta più flessibile in funzione dei differenti destini dello stesso. In ogni caso è più conveniente avere maggiori concentrazioni di alluminio nei fanghi, in quanto la norma non riporta un valore limite per questo parametro. Tale concentrazione dipende, inoltre, dall'uso che si vuole fare dei fanghi, essendo questi considerati un rifiuto dal D.Lgs 152/06, e risulta una indiretta misura dell'adeguato dosaggio di coagulante (Verma et al., 2010).

Alla fine delle varie prove si è rilevato che la quantità di fanghi estratta per sedimentazione dalle prove in cui è stato trattato slop disoleato è all'incirca la metà rispetto alla quantità di fanghi estratta per flottazione dalle prove in cui è stato trattato slop tal quale.

Tuttavia, com'è possibile osservare dal grafico presente in Figura 8a, la prova in cui si ha la maggiore concentrazione di alluminio nei fanghi è quella eseguita sullo slop disoleato (layout A) in presenza dell'elemento deflettore. In questa prova è stata riscontrata una concentrazione di molto superiore rispetto a quella che si ha nei fanghi estratti nella prova in cui è stato trattato slop tal quale (layout B) sempre in presenza dell'elemento deflettore. Per cui, anche se la quantità di fango estratto dalla prova su slop disoleato è minore rispetto a quella estratta dalla prova su slop tal quale, la quantità di alluminio attivamente utilizzato è stata sicuramente maggiore nella prova eseguita sullo slop preventivamente disoleato e in cui è stato inserito l'elemento deflettore. Questo conferma le osservazioni fatte in precedenza.

È importante considerare il fatto che la quantità di alluminio dosata all'impianto in forma di $Al_2(SO_4)_3$ è stata la stessa per tutte le quattro prove, per cui una maggiore concentrazione del metallo nei fanghi indica una efficienza di complessazione/coagulazione maggiore nella prova su slop disoleato con l'utilizzo del deflettore e quindi, dal bilancio di massa, risulta una minore presenza di alluminio nel chiarificato (Figura 8b), con notevoli vantaggi per il corpo ricettore cui questo è indirizzato. Nelle prove eseguite senza deflettore, invece, la concentrazione di alluminio nei fanghi risulta estremamente bassa, per cui quasi tutto l'alluminio dosato uscirà dall'impianto assieme al chiarificato, probabilmente perché l'assenza del deflettore ostacola la corretta sedimentazione/flottazione dei fanghi per i problemi idrodinamici summenzionati, raggiungendo concentrazioni superiori rispetto ai valori limite consentiti dalla norma. Di contro, in entrambe le prove eseguite con il deflettore, sia su slop preventivamente disoleato sia su slop tal quale, si ha un minore rilascio nell'ambiente (Alimoradi et al. 2018) e la concentrazione di alluminio nel chiarificato risulta inferiore al limite di legge. Dall'altro punto di vista, i risultati mostrati non evidenziano una anomalia di dosaggio, che si ricorda essere basato sulle prove di jar test. Piuttosto, le condizioni idrodinamiche non permettono il giusto contatto tra coagulante/flocculante e inquinante, in un contesto di funzionamento "in continuo". Questi ultimi risultati confermano quanto affermato sopra: lo studio del funzionamento in continuo permette di avere una visione completa del trattamento di filiera che non può essere basato, soprattutto nel caso di reflui "complicati", sulle sole risultanze dei Jar-test.

4. CONCLUSIONI

La novità del presente studio consiste nell'aver verificato che i parametri operativi risultati ottimali nel trattamento di chiariflocculazione eseguito in di-

scontinuo mediante Jar-Test trovano riscontro anche quando il refluo viene alimentato in continuo, in quanto hanno permesso elevate efficienze di rimozione dei principali inquinanti presenti nell'acqua trattata. Dai risultati ottenuti è, infatti, possibile notare come l'efficienza di rimozione dei SST si è attestata sempre su valori maggiori del 90%, ad eccezione della prova eseguita sullo slop disoleato senza l'utilizzo dell'elemento deflettore, mentre l'efficienza di rimozione dei TPH è stata addirittura quasi prossima al 100%. Rendimenti minori sono stati, invece, ottenuti per la rimozione della sostanza organica in termini di COD e TOC. Tuttavia questo dato non può essere considerato limitante l'applicabilità del processo dal momento che i limiti allo scarico vengono comunque rispettati in presenza del deflettore. Questo elemento mitiga gli effetti di retroflusso a causa dei quali le particelle solide passate al comparto di sedimentazione/flottazione rientrano nel comparto di flocculazione. Analizzando la presenza di alluminio nel refluo trattato e nei fanghi estratti dall'impianto alla fine delle diverse prove, innanzitutto si è visto che la presenza del deflettore permette di raggiungere concentrazioni di Al nel chiarificato inferiori ai limiti di legge in entrambi i layout di impianto. In particolare, le minori concentrazioni in uscita sono state ottenute nel caso di alimentazione di refluo tal quale; tuttavia la maggiore concentrazione di alluminio nei fanghi estratti alla fine della prova eseguita su slop preventivamente disoleato indica una efficienza di complessazione/coagulazione maggiore. Tali osservazioni suggeriscono che il trattamento di chiariflocculazione eseguito sulle acque di slop risulta ottimizzato trattando reflui disoleati con l'ausilio di un elemento deflettore che permette di migliorare l'idrodinamica complessiva del processo.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Alimoradi S., Faraj R., Torabian A. (2018) Effects of residual aluminum on hybrid membrane bioreactor (Coagulation-MBR) performance, treating dairy wastewater. *Chemical Engineering and Processing*. Volume 133, November, 320-324.
- Campo R., Di Prima N., Giustra M.G., Freni G., Di Bella G. (2016) Performance of a moving bed membrane bioreactor treating saline wastewater contaminated by hydrocarbons from washing of oil tankers. *Desalination and Water Treatment*. 1 marzo, 1-10.
- Campo R., Giustra M.G., De Marchis M., Freni G., Di Bella G. (2017) "Characterization and treatment proposals of shipboard slop wastewater contaminated by hydrocarbons" *WATER* 9(8) August 2017 art 581.
- Choumane F.Z., Benguella B., Maachou B., Saadi N. (2017) Valorisation of a bioflocculant and hydroxyapatites as coagulation-flocculation adjuvants in wastewater treatment of the steppe in the wilaya of Saida (Algeria) *Ecological Engineering* 107, 152-159.
- Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 "Norme in materia ambientale". G.U. n. 88 del 14 aprile 2006 – In Italiano.
- Demirbas E., Kobya M. (2017) Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 79-90.
- Di Bella G., Giustra M.G., Freni G. (2014) Optimisation of coagulation/flocculation for pre-treatment of high strength and saline wastewater: Performance analysis with different coagulant doses. *Chemical Engineering Journal*. (254): 283-292.
- Dotto J., Fagundes-Klen M.R., Veit M.T., Palácio S.M., Bergamasco R. (2018). Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 208, 656-665.
- Folens K., Huysman Van Hulle S., Du Laing G. (2017) Chemical and economic optimization of the coagulation-flocculation process for silver removal and recovery from industrial wastewater Separation and Purification Technology, 179, 145-151.
- GilPavas E., Dobrosz-Gomez I., Gomez-Garcia M.A. (2018) Optimization of sequential chemical coagulation - electro-oxidation process for the treatment of an industrial textile-wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 73-79.
- Günçes E., Demir E., Günçes Y., Hanedar A. (2019) Characterization and treatment alternatives of industrial container and drum cleaning wastewater: Comparison of Fenton-like process and combined coagulation/oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, Volume 209, 426-433.
- Kargi F., Dinçer A.R. (1997) Biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 69(2), 167-172.
- Kumar A., Nidheesh P.V., Kumar M.S. (2018) Composite wastewater treatment by aerated electrocoagulation and modified peroxi-coagulation processes. *Chemosphere*, Volume 205, 587-593.
- Metcalf and Eddy Inc. (2004) *Metcalf and Eddy Inc Wastewater Engineering Treatment and Reuse (4th ed)*, McGraw Hill, New York.
- Lefebvre O., Moletta R. (2006) Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. *Water Res.* (40), 3671-3682.
- Salvado H., Mas M., Menendez S., Gracia M.P. (2001) Effects of shock loads of salt on protozoan communities of activated sludge. *Acta. Protozool.* 40(3), 177-185.
- Santo C.E., Vilar V.J.P., Bothelo C.M.S., Kumar A.B.E., Boaventura R.A.R. (2012) Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chemical Engineering Journal* 183, 117-123.
- Suarez S., Lema J.M., Omil F. (2008) Pre-treatment of hospital wastewater by cogulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology*. (100), 2138-2146.
- Verma, S. Prasad, B. Mishra I. M. (2010) Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics. *Journal of Hazardous Materials* Volume 178, Issues 1-3, 1055-1064
- Woolard C.R., Irvine R.L. (1995) Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor. *Water Res.* 29(4), 1159-1168.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2019 è sostenuta da:



INGEGNERIA
DELL'AMBIENTE



N. 1/2019

