

Concetti per il monitoraggio dell'efficienza depurativa dei processi supplementari per l'eliminazione dei microinquinanti

Redazione P. Wunderlin (VSA)

Sostegno tecnico D. Rensch (direzione di progetto), Ch. Abegglen (VSA), D. Dominguez (ex UAR Berna, ora UFAM), Ch. Egli (AV Altenrhein), Y. LeGoaziou (ex Alpha WT ora BG), M. Schachtler (IDA Neugut), D. Pfund (ERZ), D. Urfer (RWB), D. Thonney (SIGE), A. Wittmer (Eawag), P. Wunderlin (VSA)

La presente raccolta dei possibili concetti e metodi per il monitoraggio continuo dell'efficienza depurativa dei processi supplementari per l'eliminazione dei microinquinanti negli impianti di depurazione comunali mostra che la misurazione dell'assorbanza UV a 254 nm rappresenta un parametro sostitutivo adeguato per l'analitica dei microinquinanti.

Pertanto per il monitoraggio dell'efficienza depurativa si consiglia di misurare il segnale di assorbanza UV a 254 nm nell'affluente e nell'effluente della fase di eliminazione dei microinquinanti ($\Delta UV = (UV_{in} - UV_{out})/UV_{in}$), in aggiunta alla misurazione periodica dei microinquinanti. A tale scopo si può ricorrere a una misurazione online: le necessarie sonde sono reperibili in commercio. Tuttavia, informazioni sull'abbattimento dei microinquinanti possono essere ottenute anche tramite le misurazioni UV periodiche effettuate in laboratorio sui campioni prelevati.

Indice

1. Introduzione	2
2. Assorbanza UV a 254 nm	2
3. Electron Donating Capacity (EDC)	7
4. Fluorescenza	8
5. Sostanza organica (DOC/COD)	9
6. Ulteriori concetti	11
7. Conclusioni complessive.....	13
8. Raccolta e archiviazione centrale dei dati	14
9. Indice bibliografico	14

1) Introduzione

Un aspetto importante dell'attuazione e della gestione delle fasi supplementari di depurazione per l'eliminazione dei microinquinanti (di seguito fase MI) è il controllo dell'efficienza depurativa e il monitoraggio del funzionamento. L'ideale è riuscire a verificare quotidianamente, tramite efficaci sonde online o sistemi di test maneggevoli e di facile utilizzo, se la fase MI rispetta l'efficienza depurativa dell'80% prescritta dalla legge rispetto alle acque di scarico non trattate (Ordinanza sulla protezione delle acque, OPAC, RS 814.20).

Sono già state compiute alcune esperienze di applicazione di questi processi di misurazione relativamente all'eliminazione dei microinquinanti all'interno degli impianti di depurazione delle acque di scarico. Tuttavia restano ancora in sospeso le seguenti domande: (i) con quali parametri può essere monitorato il funzionamento dell'impianto?, (ii) ci sono già esperienze compiute su larga scala o sul funzionamento di tali impianti con concetti di misurazione e regolazione simili?, (iii) quali metodi sono ragionevoli e promettenti? o (iv) in quale ambito è necessaria la ricerca?

Nel presente documento è presentata un'analisi della situazione dei concetti attualmente disponibili, con la valutazione dei rispettivi potenziali. Sono inoltre identificati i punti e i quesiti in sospeso, al fine di analizzare miratamente questi aspetti nei progetti futuri.

Sono illustrati dettagliatamente i seguenti processi: **(i) assorbanza UV, (ii) electron donating capacity (EDC), (iii) fluorescenza, (iv) DOC/COD**. Il principio di questi concetti è molto simile: viene impiegata un'alternativa all'analitica dei microinquinanti, misurabile in modo più semplice e meno costoso.

In aggiunta ai processi suddetti sono esposti **altri concetti possibili (v)**, che attualmente non sono direttamente idonei al monitoraggio del funzionamento, ma possono completare i processi suddetti (come la considerazione dei parametri di funzionamento convenzionali) o potrebbero divenire interessanti in futuro (come le sonde ecotossicologiche online), oppure sono idonei piuttosto al monitoraggio degli aspetti di sicurezza (es. monitoraggio della concentrazione di ossigeno disciolto nell'effluente o nell'aria di scarico).

2) Assorbanza UV a 254 nm

Principio di misurazione. L'assorbanza dei raggi UV a 254 nm è dovuta alla presenza di sostanze organiche (DOC) con specifiche caratteristiche nelle acque di scarico depurate. Sono rilevate in particolare le sostanze organiche con gruppi funzionali, ossia con densità elettroniche elevate (es. molecole aromatiche). Queste sostanze sono efficacemente ossidate tramite l'ozono (Chon et al., 2015). Le sostanze con queste caratteristiche sembrano inoltre essere adsorbite molto bene anche dal carbone attivo (Altmann et al., 2015).

In generale, tramite l'eliminazione dei microinquinanti (per ossidazione o assorbimento) si ottiene la distruzione delle strutture molecolari (aromatici) o la loro rimozione dall'acqua e di conseguenza anche la riduzione dell'assorbanza UV. Mediante la misurazione continua del segnale UV nell'affluente e nell'effluente della fase MI e la rilevazione della diminuzione di assorbanza è dunque possibile monitorare l'efficienza depurativa con relativa semplicità (come rappresentato schematicamente nella fig. 1). L'intensità della riduzione dell'assorbanza per mezzo della fase MI dipende dalla quantità di ozono dosato (fig. 2), dalla quantità di carbone attivo dosato e dalla durata di vita di un filtro a carbone attivo granulare (CAG) (fig. 3). Le misurazioni UV nella figura 3 sono state effettuate in laboratorio su campioni prelevati. La misurazione UV effettuata in laboratorio sui campioni prelevati risulta essere un'alternativa molto promettente alla misurazione onli-

ne. Le misurazioni in laboratorio possono inoltre essere impiegate direttamente come misurazioni comparative per la sonda online.

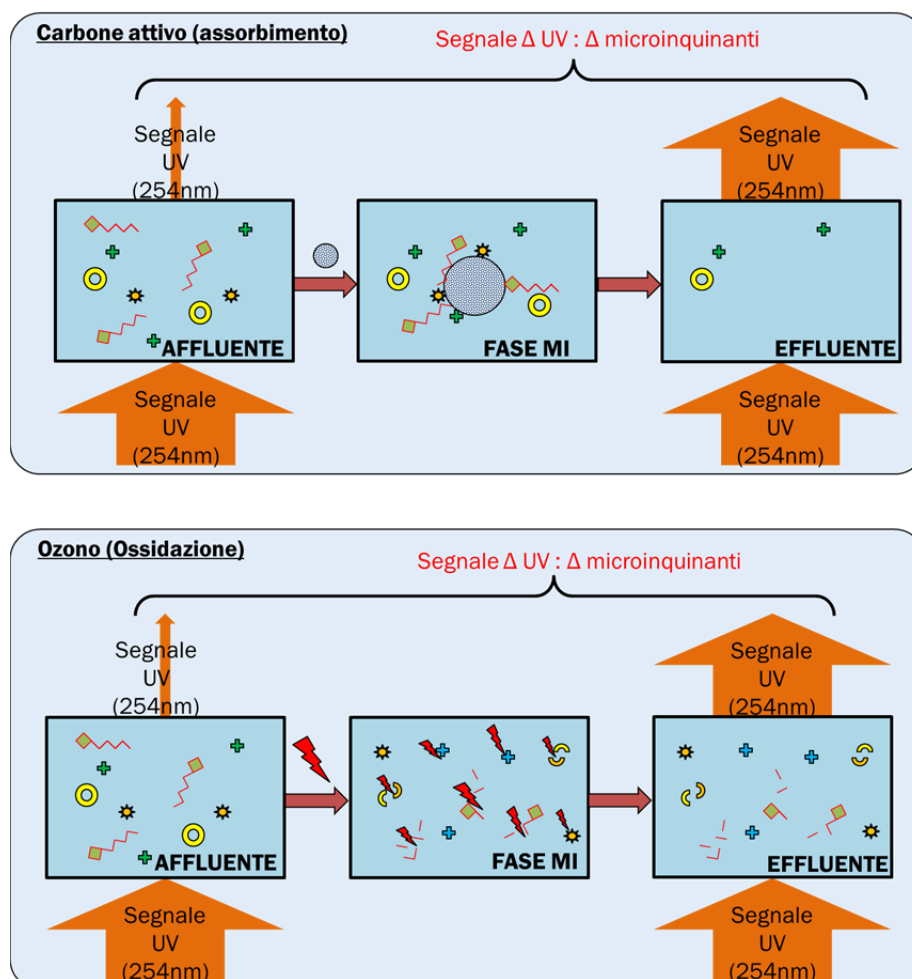


Figura 1. Rappresentazione schematica del concetto della misurazione dell'assorbanza UV per l'ozonizzazione (in alto) e l'impiego di carbone attivo (in basso). Per una migliore comprensione: prima del trattamento MI (ossia nell'effluente della vasca di sedimentazione secondaria) l'assorbanza a 254 nm è elevata (cioè solo una parte della luce irradiata attraversa la massa d'acqua) e dopo il trattamento (cioè nell'effluente della fase MI), quando i microinquinanti sono stati eliminati, è bassa (ossia gran parte della luce irradiata attraversa la massa d'acqua).

Nel caso dell'ozonizzazione, la misurazione UV (Δ UV) ha un vantaggio ulteriore: sono rilevate indirettamente le elevate concentrazioni di nitriti per via della minore diminuzione dell'assorbanza UV tramite la fase MI. Il nitrito consuma molto rapidamente l'ozono disponibile, di conseguenza l'ossidazione delle sostanze organiche presenti è meno efficace, il che risulta direttamente in una minore diminuzione dell'assorbanza UV (Wittmer et al., 2013).

Esperienze. La misurazione dell'assorbanza UV è stata già impiegata in alcuni progetti di ricerca (es. Fleiner, 2015, Wittmer et al., 2015, Altmann et al., 2015; Zietzschmann et al., 2014, Gerrity et al., 2012), sia in relazione all'ozonizzazione sia al carbone attivo. Ne è risultata una buona corrispondenza della correlazione tra la diminuzione dei microinquinanti e l'assorbanza UV. Inoltre questo concetto ha trovato applicazione già in alcune attuazioni tecniche di ampia portata (es.

fasi CAP in Baden-Württemberg, ozonizzazione dell'IDA Neugut (Schachtler e Hubaux, 2016), fase CAP IDA Bachwis a Herisau, ozonizzazione in Bad-Sassendorf). Questo processo di misurazione può dunque essere classificato come affidabile e ormai ben rodato.

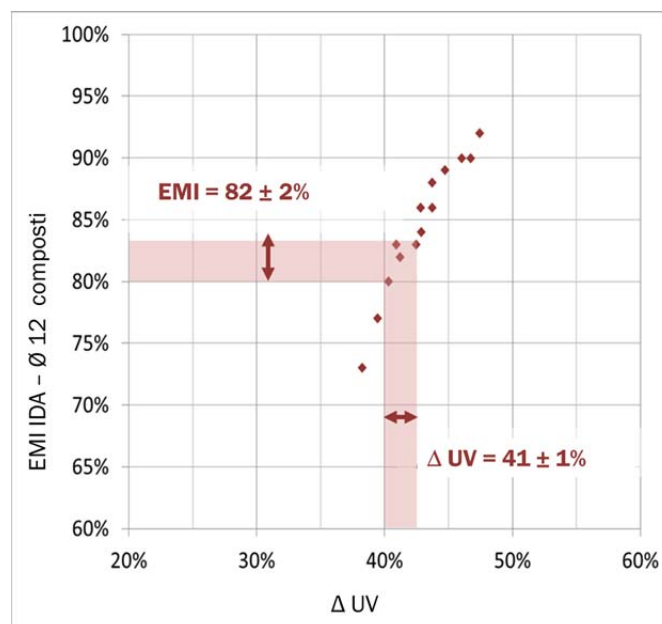


Figura 2. Correlazione tra l'eliminazione dei microinquinanti (12 composti; conformemente all'ordinanza del DATEC) e la diminuzione dell'assorbanza UV a 245 nm tramite l'ozonizzazione nell'IDA Neugut (fonte: Schachtler e Hubaux, 2016a).

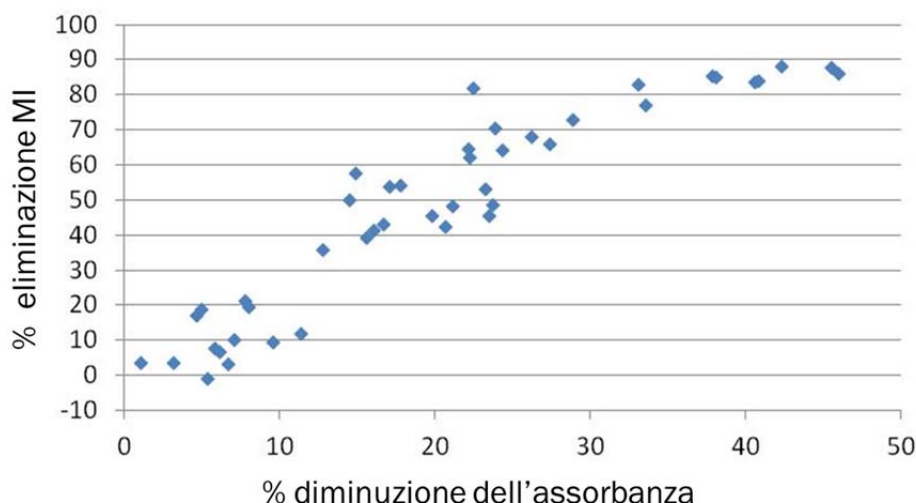


Figura 3. Correlazione tra l'eliminazione dei microinquinanti (12 composti; conformemente all'ordinanza del DATEC) e la diminuzione dell'assorbanza UV a 254 nm tramite la filtrazione CAG: a partire da una diminuzione dell'assorbanza UV del 30% i microinquinanti sono eliminati per oltre l'80%. Misurazioni offline dal test CAG nell'IDA Bülach-Furt: filtro CAG, filtro CAG con carico parziale, filtro di riferimento, effluente complessivo IDA (fonte: Laboratorio di protezione delle acque dell'Ufficio rifiuti, acqua, energia e aria del Cantone di Zurigo - AWEL)

Ambito d'applicazione. L'impiego della misurazione dell'assorbanza UV è comprovato sia per l'ozonizzazione sia per i processi con carbone attivo (CAG e CAP). In merito all'impiego nelle fasi con carbone attivo in polvere occorre notare che esso è possibile soltanto per i processi supplementari come il "processo di Ulm" (ossia la sedimentazione secondaria per mezzo di reattore di contatto supplementare con sedimentazione) o per il dosaggio diretto nel filtro a sabbia, ma non per il dosaggio diretto di CAP nella fase biologica. La misurazione dell'assorbanza UV nell'affluente alla fase di depurazione biologica non è possibile a causa delle eccessive interferenze risultanti dalla matrice di fondo.

Il segnale UV può essere impiegato anche come "processo di test rapido" per la preselezione di vari prodotti a base di carbone attivo in polvere nelle cosiddette prove di agitazione (es. Zietzschmann et al., 2014). La figura 4 mette a confronto l'eliminazione di Candésartan e Irbesartan – due dei dodici composti per la verifica dell'efficienza depurativa prescritta dalla legge (conformemente all'ordinanza del DATEC) – e la diminuzione dell'assorbanza UV (Böhler et al., 2016). Una maggiore eliminazione di microinquinanti è accompagnata anche da una diminuzione più marcata dell'assorbanza UV, mentre a una minore eliminazione di microinquinanti corrisponde una diminuzione meno marcata dell'assorbanza UV. In tal modo è possibile testare, senza misurazioni dirette dei microinquinanti, l'efficienza di eliminazione di vari prodotti a base di carbone attivo per specifiche acque di scarico.

Affidabilità, manutenzione, manipolazione. La correlazione tra i microinquinanti e l'assorbanza UV è fortemente dipendente dalle acque di scarico. Potrebbe comparire anche una certa stagionalità dovuta a una modificata combinazione delle acque di scarico. I dati attualmente a disposizione sono però ancora troppo scarsi per valutarne la possibile influenza in via definitiva. È tuttavia necessario un confronto periodico con le misurazioni dei microinquinanti.

La misurazione è relativamente semplice e ben riproducibile. Risulta critica la preparazione del campione, cioè la filtrazione che precede la misurazione. In caso di sonde supplementari all'ozonizzazione, il filtro si è coperto di vegetazione, conseguentemente il segnale di misura è risultato instabile. Secondo le prove di Schachtler e Hubaux (2016) nell'IDA Neugut, per una misurazione UV stabile non è necessaria una filtrazione preliminare qualora la cella di misura sia pulita regolarmente (preferibilmente automaticamente). Le esperienze compiute in Baden-Württemberg mostrano che per la fase CAP è consigliata una filtrazione preliminare poiché una maggiore quantità di sostanze solide provenienti dalla sedimentazione secondaria, in particolare in caso di pioggia, può generare misurazioni imprecise. Sebbene questo inconveniente sia compensato automaticamente da certe sonde, in caso di aumentate concentrazioni (periodiche) di sostanze solide nell'effluente della sedimentazione secondaria è consigliabile l'uso di un filtro prima della cella di misura UV, evitando così la compensazione automatica della torbidezza.

Impiego quale parametro di controllo e regolazione. Nell'IDA Neugut sono stati analizzati diversi parametri di controllo e regolazione. Il dosaggio di ozono mediante il segnale UV nell'affluente verso il reattore a ozono si è dimostrato molto efficace (Fleiner, J. tesi di master, 2015). Tuttavia ciò non permette di monitorare l'eliminazione dei microinquinanti. Un'ulteriore misurazione UV nell'effluente dell'ozonizzazione (ΔUV) consente – oltre a un monitoraggio continuo dell'efficienza depurativa – un dosaggio di ozono adeguato alle necessità con un'eliminazione costante di MI (strategia BEAR secondo Schachtler e Hubaux, 2016a e 2016b).

Nel caso di dosaggio diretto di CAP nel filtro è idonea anche la misurazione dell'assorbanza UV nell'affluente e nell'effluente del filtro (ΔUV), poiché il sistema è più dinamico rispetto al "processo

di Ulm". Sarebbe così possibile riconoscere con relativa rapidità una sospensione involontaria del dosaggio CAP.

In uno studio nell'impianto di depurazione di Mannheim (processo di Ulm) è stato possibile dimostrare che, a parità di dosaggio di carbone, il segnale ΔUV è diminuito molto più marcatamente (ossia ΔUV maggiore) in presenza di acque di scarico diluite (ossia bassa assorbanza UV nell'affluente della fase MI) rispetto alle acque di scarico con "assorbanza d'ingresso" superiore (Neef, 2015). Questo indica che una regolazione del dosaggio CAP tramite la diminuzione dell'assorbanza presenta un certo potenziale anche per il processo di Ulm.

Domande in sospeso, potenziale di miglioramento. Per una misurazione UV stabile occorre sempre prestare attenzione alla preparazione del campione, per esempio con una filtrazione preliminare in caso di aumentati valori di effluente del totale delle sostanze non disciolte. Secondo le esperienze di Hubaux e Schachtler (2016a), una misurazione ΔUV stabile in presenza di ozonizzazione sarebbe possibile senza problemi.

Prodotti reperibili in commercio. Esistono vari prodotti sul mercato.

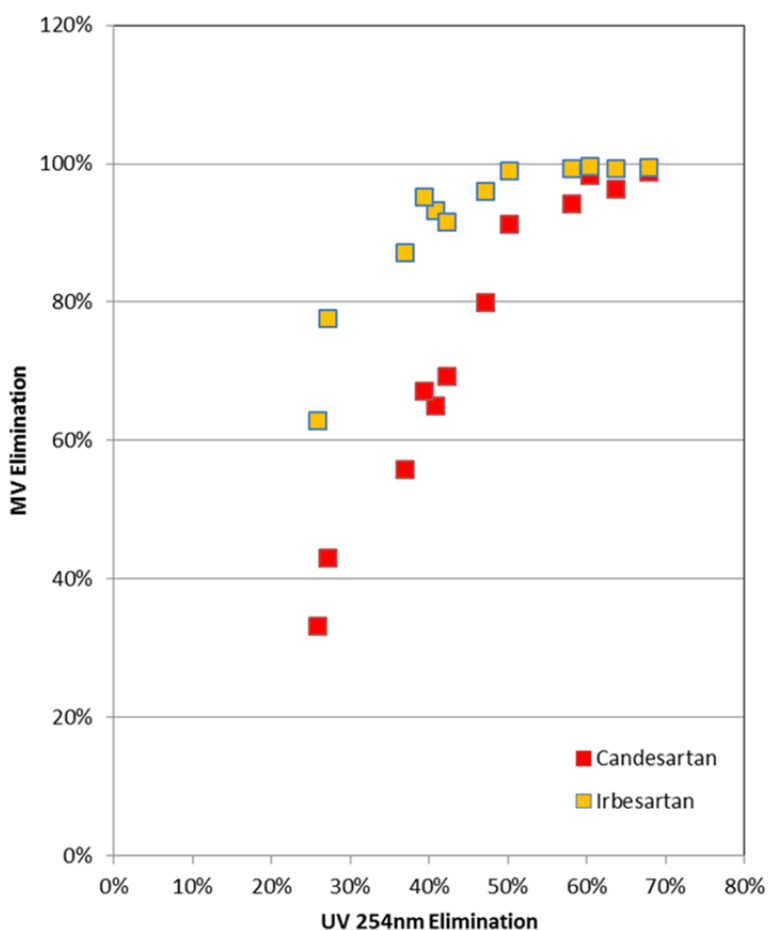


Figura 4. Prove di agitazione con acque di scarico depurate biologicamente nell'IDA Glarnerland e carbone attivo in polvere (6 diversi prodotti CAP ciascuno a 15 mg/l e 30 mg/l). L'efficienza dell'eliminazione di entrambi i microinquinanti Candesartan e Irbesartan e l'assorbanza UV sono state determinate all'inizio delle prove e dopo una durata di contatto di 24 ore (fonte: Böhler et al., 2016).

Conclusioni sulla misurazione UV. La misurazione dell'assorbanza ΔUV (cioè nell'affluente e nell'effluente del processo MI) per la verifica dell'efficienza depurativa (e quale possibile parametro di controllo e regolazione per il dosaggio di ozono e CAP) si è dimostrata molto promettente. Da un lato, la correlazione tra la diminuzione dell'assorbanza e dei microinquinanti tramite la fase MI è decisamente buona e dall'altro lato l'impiego si è dimostrato efficace su vasta scala. Una misurazione UV online stabile è possibile senza problemi. Tuttavia occorre prestare ancora attenzione alla preparazione del campione, ad esempio tramite filtrazione preliminare in presenza di aumentati valori nell'effluente del totale delle sostanze non disciolte (soprattutto per gli impianti CAP).

3) Electron Donating Capacity (EDC)

Principio di misurazione. Come per l'assorbanza UV, anche l'electron donating capacity (EDC) rappresenta un'alternativa all'analitica dei microinquinanti. Questo parametro misura il potenziale di cessione di elettroni e quindi misura l'efficacia dell'ossidazione dei microinquinanti presenti nelle acque di scarico depurate. Si tratta principalmente di sostanze con gruppi funzionali specifici (gruppi fenolici) che si ossidano tramite l'ozono. La degradazione di questi gruppi di sostanze è direttamente correlata con quella dei microinquinanti (Lee and von Gunten, 2010; Chon et al., 2015). Ne consegue che nell'affluente alla fase MI l'EDC è maggiore rispetto all'effluente (figura 5). L'intensità della riduzione dell'EDC mediante la fase MI dipende dalla quantità di ozono dosato.

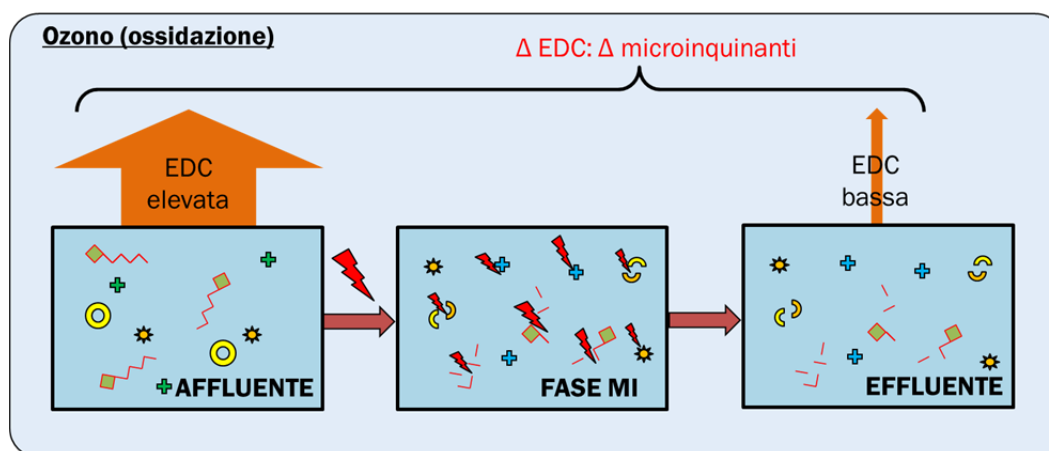


Figura 5. Rappresentazione schematica del concetto della diminuzione EDC per l'ozonizzazione. Questo processo non è ancora stato esaminato per l'impiego del carbone attivo con acque di scarico.

Esperienze. Finora questo concetto è stato applicato soltanto in relazione all'ozonizzazione nelle acque di scarico in uno studio di laboratorio (Chon et al., 2015). È emersa una buona correlazione tra la diminuzione dell'EDC e dei microinquinanti. Questo segnale sembra essere più sensibile con dosi di ozono minori ($<0,25 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) rispetto a dosi di ozono maggiori ($0,25-1,45 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$). Una spiegazione risiede nell'EDC maggiore di quelle sostanze efficacemente degradabili grazie all'ozono. Questo può essere limitante per l'impiego negli impianti di depurazione, poiché le dosi di ozono sono di solito superiori (a $0,4-0,6 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) e pertanto rientrano in un settore in cui il segnale non è più sensibile.

Appare interessante la combinazione tra le misurazioni EDC e UV poiché consente di valutare la formazione di bromato (Chon et al., 2015).

La misurazione EDC non è tuttavia stata ancora impiegata su vasta scala, poiché a tale scopo occorre prima ottimizzare un apparecchio di misura.

Ambito d'applicazione. Questo concetto è stato testato nel settore delle acque di scarico solo per l'ozonizzazione in studi di laboratorio. Pertanto non è chiaro il suo comportamento nei sistemi CAP. Risulterebbe conveniente per le fasi CAP solo se le misurazioni EDC fossero più semplici e sensibili rispetto alle misurazioni dell'assorbanza UV. Poiché oltre all'eliminazione dei microinquinanti è possibile anche valutare la formazione di bromato, ne risulterebbero vantaggi in relazione all'impiego con ozonizzazione. La sensibilità della misurazione potrebbe tuttavia essere limitata, a causa delle dosi di ozono solitamente impiegate nel settore delle acque di scarico.

Affidabilità, manutenzione, manipolazione. Nello studio di Chon et al. (2015) è stato sviluppato e impiegato un nuovo processo per la determinazione EDC. Non è ancora chiaro come questa misurazione possa essere trasferita in un IDA.

Impiego quale parametro di controllo e regolazione. Non sono disponibili esperienze.

Domande in sospeso, potenziale di miglioramento. Attualmente non è chiaro come questo concetto possa essere trasferito su vasta scala.

Prodotti reperibili in commercio. Il processo di misura non è ancora disponibile in commercio.

Conclusioni sulla misurazione EDC. *Il processo EDC presenta un certo potenziale poiché, secondo quanto osservato da Chon et al. (2015), in abbinamento a una misurazione dell'assorbanza UV, per l'ozonizzazione consente di valutare un'eventuale formazione di bromato. Tuttavia il concetto è ancora allo stadio della ricerca e la misurazione non è ancora disponibile in commercio. Vale la pena tenere sotto osservazione questo concetto ed eventualmente considerarlo per i progetti futuri.*

4) Fluorescenza

Principio di misurazione. L'attivazione delle sostanze organiche disciolte nelle acque di scarico depurate è ottenuta tramite l'irradiazione della luce (es. a 254 nm; Gerrity et al., 2012). Il campione d'acqua emette di conseguenza uno spettro caratteristico di fluorescenza che può essere rilevato. L'ossidazione (o l'adsorbimento sul carbone) dei microinquinanti favorisce la modifica delle strutture molecolari (es. le molecole sono rimosse dall'acqua impiegando il carbone attivo), che genera una modifica dello spettro di fluorescenza (figura 6).

Esperienze. Questo metodo non è stato ancora studiato approfonditamente in relazione alla verifica dell'efficienza depurativa delle fasi MI negli IDA. In uno studio (Gerrity et al., 2012), per l'ozonizzazione è stata esaminata una correlazione tra la diminuzione della fluorescenza e dei microinquinanti. In un progetto ancora in corso presso il Politecnico di Vienna (TU), la spettroscopia di fluorescenza è impiegata per il controllo di processo dell'ozonizzazione e del CAG (Kornfeind et al., 2015).

Secondo Henderson et al. (2009) la sensibilità della misurazione della fluorescenza è di 10-1000 volte migliore rispetto alla misurazione dell'assorbanza UV.

Stato: febbraio 2017

Ambito d'applicazione. La misurazione della fluorescenza è impiegata regolarmente per rilevare la fioritura algale nei laghi (misurando la clorofilla). È inoltre impiegata in un progetto attualmente in corso per l'eliminazione dei microinquinanti negli IDA (Kornfeind et al., 2015).

Affidabilità, manutenzione, manipolazione. Non sono possibili affermazioni in merito, data l'assenza di esperienze.

Impiego quale parametro di controllo e regolazione. Anche in questo caso mancano le esperienze per formulare affermazioni.

Domande in sospeso, potenziale di miglioramento. Mancano attualmente esperienze per individuare i punti critici o il potenziale di ottimizzazione. In particolare sono rilevanti i seguenti punti: (i) sforzo di calibratura, (ii) ambito d'applicazione, (iii) influenze stagionali, (iv) risoluzione della misurazione, (v) sensibilità, (vi) precisione della misurazione ecc.

Prodotti reperibili in commercio. Attualmente non chiaro.

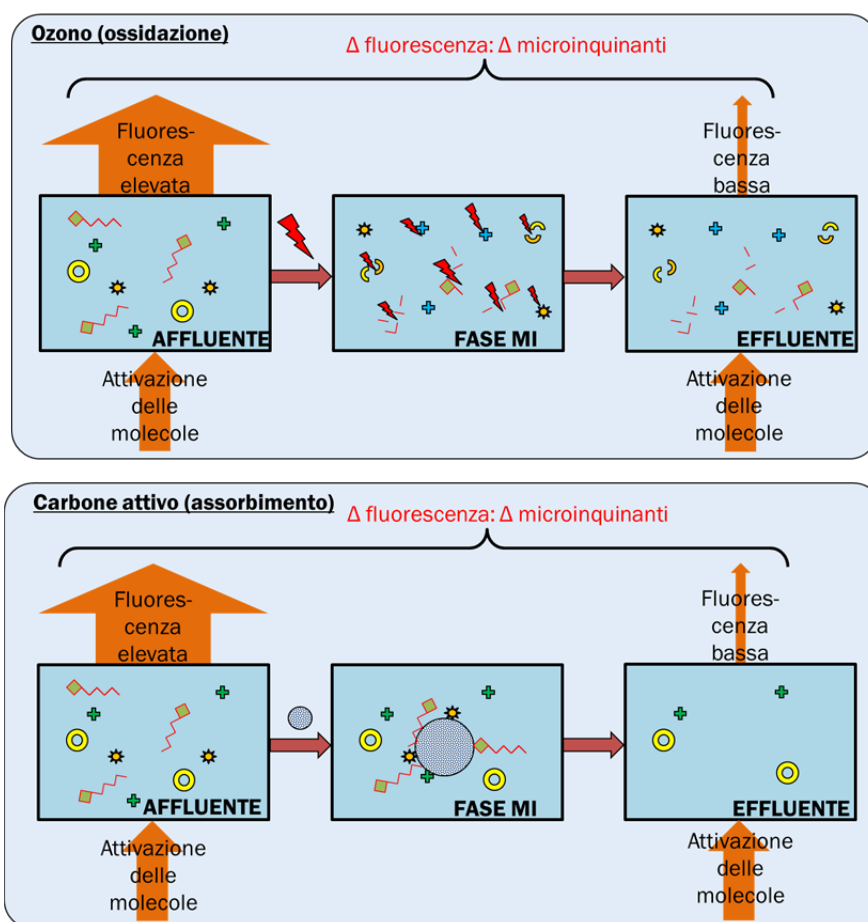


Figura 6. Rappresentazione schematica del concetto della "diminuzione della fluorescenza" per l'ozonizzazione (in alto) e il carbone attivo (in basso). Per una migliore comprensione: Prima del trattamento MI la fluorescenza è elevata (cioè sono attivate molte sostanze che poi emettono luce nel settore di fluorescenza), mentre dopo il trattamento, la fluorescenza è bassa (cioè gran parte delle sostanze è stata eliminata dal trattamento MI).

Conclusioni sulla misurazione della fluorescenza. La misurazione della fluorescenza segue un approccio analogo alla misurazione dell'assorbanza UV. I vantaggi e gli svantaggi di questo metodo sono però tuttora scarsamente noti, poiché il principio di misurazione non è stato ancora

adottato nel settore delle acque di scarico (impianti pilota/grande scala) oppure le esperienze e i risultati non sono disponibili. Questo metodo dovrebbe dunque presentare vantaggi notevoli rispetto alla misurazione dell'assorbanza UV perché il suo impiego risulti interessante per l'impiego negli IDA.

5) Sostanza organica (DOC/COD)

Principio di misurazione. Varie prove hanno mostrato che l'aggiunta di carbone attivo all'acqua di scarico depurata può ridurre non solo i microinquinanti, ma anche le restanti sostanze organiche (noto anche come parametro cumulativo "DOC" o "COD") fino al 40-50%, poiché si depositano sulle superfici del carbone (Böhler et al., 2012). Il trattamento con ozono, invece, non favorisce un abbattimento sostanziale del DOC, poiché l'ozono reagisce principalmente con i composti ricchi di elettroni (es. Lee et al., 2012). Nell'ambito del progetto ReTreat nell'IDA Neugut è stata misurata un'eliminazione DOC media tramite l'ozono soltanto del 5-10% (Böhler et al., 2015). L'eliminazione del DOC (o COD) può dunque essere osservata quale potenziale indicatore dell'efficienza della rimozione dei microinquinanti, soprattutto nelle applicazioni di carbone attivo (figura 7).

Esperienze. In uno studio nell'impianto di depurazione di Mannheim (Neef, 2015) è stata confermata una correlazione tra i parametri cumulativi COD, DOC e assorbanza UV a 254 nm tramite la fase MI (da affluente a effluente). Singoli campioni mostrano però anche differenze nella correlazione, indicando pertanto che con i parametri cumulativi citati (COD, DOC, assorbanza UV) sono rilevate molteplici sostanze (molecole organiche). Ciò è comprensibile poiché non tutte le sostanze organiche presentano un'assorbanza UV. Per la verifica dell'efficienza depurativa è comunque determinante la correlazione con i microinquinanti.

Occorre ancora verificare in modo approfondito se l'eliminazione COD/DOC possa essere considerata quale parametro sostitutivo per i microinquinanti.

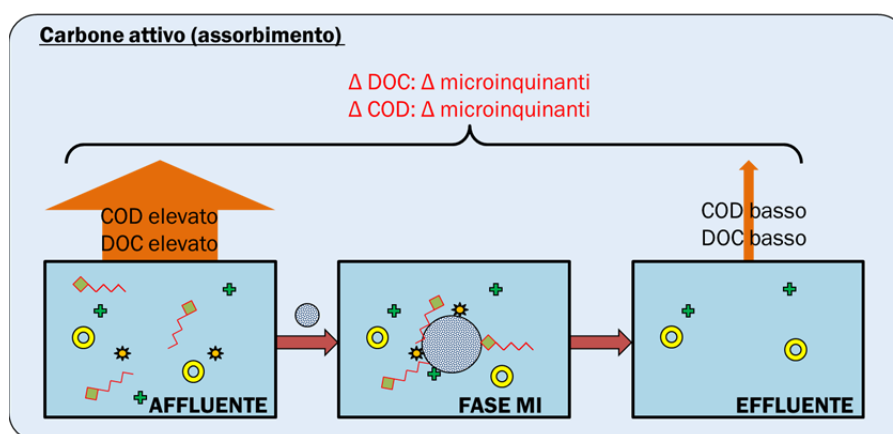


Figura 7. Rappresentazione schematica del concetto per l'impiego del carbone attivo. Con l'ozonizzazione il DOC/COD è abbattuto in misura minore.

Ambito d'applicazione. Si può pensare a un impiego per le fasi con carbone attivo in polvere (supplementare, ossia o come "processo di Ulm" con reattore di contatto e sedimentazione o dosato direttamente sul filtro a sabbia, ma non con il dosaggio diretto CAP nella fase di depurazione biologica) e per la filtrazione con carbone attivo granulare (CAG).

Affidabilità, manutenzione, manipolazione. Le misurazioni COD e DOC sono eseguite in laboratorio secondo un processo di misurazione standard (misurazione lunga). Pertanto possono essere svolte in laboratorio misurazioni COD/DOC periodiche dei campioni raccolti. Gli apparecchi di misura DOC online possono rappresentare un'alternativa alle misurazioni periodiche in laboratorio. In tal caso è determinante lo svolgimento stabile della misurazione, con precisione di misurazione costante e impegno di manutenzione limitato quanto più possibile. Una misurazione online può rappresentare in futuro un processo del tutto possibile.

Impiego quale parametro di controllo e regolazione. A condizione di disporre di un apparecchio di misura DOC online stabile, sufficientemente preciso e che richieda scarsa manutenzione, il segnale DOC può essere interessante in futuro quale parametro di controllo e regolazione.

Domande in sospeso, potenziale di miglioramento. La base dati è attualmente troppo esigua per trarre delle conclusioni. Ulteriori misurazioni devono essere effettuate e analizzate per documentare meglio la correlazione tra la diminuzione del DOC/COD e i microinquinanti. In particolare occorre analizzare anche l'influenza dei fattori stagionali e tenere conto delle giornate di pioggia.

Prodotti reperibili in commercio. Sul mercato vengono offerti svariati prodotti per la misurazione DOC e COD.

Conclusioni sulla misurazione DOC/COD. *Questo concetto presenta un certo potenziale solo per i processi basati sul carbone attivo poiché l'eliminazione DOC/COD è qui superiore rispetto al trattamento con ozonizzazione. Tuttavia, in caso di impianto a ozonizzazione, l'immissione di ozono potrebbe essere controllata in base alle necessità tramite la concentrazione DOC nell'affluente. In alternativa a una misurazione online sono possibili anche le misurazioni in laboratorio. Per il "processo di Ulm" (con reattore di contatto supplementare e sedimentazione) potrebbe essere sufficiente la misurazione di 2-3 campioni raccolti alla settimana. Tuttavia occorrono ancora ulteriori dati per poter formulare affermazioni adeguatamente fondate. La correlazione tra diminuzione DOC e diminuzione di microinquinanti deve essere determinata caso per caso.*

6) Ulteriori concetti

Concentrazione di ozono nel reattore di ozonizzazione. Nella preparazione dell'acqua potabile, l'ozonizzazione può essere controllata per mezzo della misurazione online dell'ozono. Questo nuovo concetto è attualmente implementato per l'approvvigionamento di acqua potabile a Zurigo (Kaiser et al. 2013): La misurazione della concentrazione di ozono nell'effluente e la determinazione continua del tasso di decomposizione dell'ozono (nei reattori batch esterni), in abbinamento a ulteriori parametri, possono fornire indicazioni sulla degradazione dei microinquinanti e sull'efficienza disinfettante. Tuttavia, nella depurazione delle acque di scarico, a causa della matrice di fondo, la degradazione dell'ozono è leggermente più rapida rispetto all'acqua potabile e questo ostacola la determinazione della concentrazione di ozono disciolto nel reattore. Inoltre la misurazione della concentrazione di ozono disciolto è tecnicamente difficile (decomposizione dell'ozono nelle tubazioni in cui è effettuato il prelievo). Perciò, attualmente è piuttosto improbabile che questo concetto sia attuato nella depurazione delle acque di scarico.

Potenziale di riduzione nel reattore di ozonizzazione. Il potenziale di riduzione è fondamentalmente un approccio interessante con una metodica di misurazione relativamente semplice. Tuttavia gli impieghi hanno mostrato una sensibilità troppo scarsa. L'idoneità all'impiego per il monito-

raggio del funzionamento è dunque da ritenersi bassa. Tuttavia, il segnale di riduzione sembra essere particolarmente idoneo per il rilevamento di una possibile perdita di ozono nell'effluente del reattore di ozonizzazione. Infatti, per questo impiego non è necessario un valore di misura assolutamente preciso, bensì è sufficiente una variazione relativa del segnale (un aumento costante del segnale di riduzione indicherebbe ad esempio una crescente concentrazione di ozono nell'effluente).

Concentrazione di ozono nell'aria di scarico. Il contenuto di ozono nell'aria di scarico del reattore è rilevato costantemente. Poiché la dissoluzione dell'ozono è più o meno completa dopo un'ascesa delle bolle di 5-6 metri di altezza, le concentrazioni nell'aria di scarico sono normalmente molto basse (nell'ambito di circa 0,8-6 ppm). Un aumento improvviso della concentrazione nell'aria di scarico sarebbe indicativo della necessità di un "controllo del funzionamento" (occorre chiarire le possibili cause come pioggia, modificata decomposizione O_3 nell'acqua di scarico ecc.). Per questo parametro sono principalmente rilevanti le variazioni relative, non i valori assoluti. Pertanto questa misurazione è un possibile parametro di monitoraggio delle condizioni di funzionamento. Le informazioni sono molto meno sensibili rispetto, ad esempio, alla misurazione dell'assorbimento UV. Per il monitoraggio del funzionamento, il potenziale di questo approccio è da ritenersi quindi limitato. La misurazione della concentrazione di ozono nell'aria di scarico non è neppure idonea per la regolazione del dosaggio di ozono. Sotto il profilo della sicurezza, tuttavia, la concentrazione di ozono nell'aria di scarico è una misurazione importante.

Concentrazione di ozono nell'effluente. Nella parte posteriore del reattore di ozono è possibile misurare online la concentrazione di ozono disciolto. Il dosaggio dell'ozono potrebbe essere regolato sulla base di questo segnale. È problematica l'individuazione delle concentrazioni di ozono più esigue (gli apparecchi di misura necessitano di una concentrazione minima di ozono), cosa che implica uno sforzo di manutenzione conseguentemente elevato. Ulteriori punti in sospeso al riguardo sono: comportamento non chiaro in presenza di differenti portate (dove sarebbe il punto di misurazione adeguato nel reattore? Sarebbe possibile modificare il punto di prelievo dei campioni?). Sarebbe inevitabile la combinazione con una misurazione della portata. Il potenziale per l'impiego delle misurazioni delle concentrazioni di ozono per il monitoraggio del funzionamento è da ritenersi molto limitato.

Una misurazione di ozono (o in alternativa la misurazione del segnale di riduzione; vedere sopra) nella parte posteriore del reattore è però rilevante al fine di evitare la fuoriuscita di ozono in caso di sovradosaggio. Questo concetto è stato per esempio testato negli studi pilota a Losanna (Margot et al., 2011). Nell'IDA Neugut, il segnale di riduzione è impiegato per il monitoraggio dell'effluente (vedere anche "Aspetti di sicurezza relativi all'impiego di ozono negli impianti di depurazione").

Torbidezza nell'effluente delle fasi CAP. Mediante la misurazione della torbidezza nell'effluente (cioè dopo la fase di polishing) è possibile individuare per tempo un'eventuale perdita CAP nell'effluente. Questo approccio non è idoneo per il monitoraggio del funzionamento, ma può essere interessante dal punto di vista della sicurezza, ad esempio per avviare una disattivazione d'emergenza del dosaggio CAP. Per poter determinare la correlazione quantitativa tra la torbidezza e la perdita CAP sono consigliabili misurazioni comparative periodiche con il processo termogravimetrico secondo Krahnstöver et al. (2016). Questo metodo consente una determinazione relativamente buona della concentrazione di CAP nell'effluente.

Parametri di funzionamento convenzionali. Tramite la registrazione degli indicatori del funzionamento convenzionali si ottengono indicazioni molto approssimative sul funzionamento della fase di eliminazione dei microinquinanti. È possibile ricorrere ai seguenti indicatori di funzionamento: (i) quantità di acqua di scarico trattata (totale giornaliero), (ii) consumo di ossigeno in caso di ozonizzazione (quantità mensili o forniture di cisterne), (iii) consumo di energia elettrica per la formazione di ozono (totale mensile), (iv) quantità di dosaggio giornaliera media (in mg ozono/litro o in mg CAP/litro), (v) ore di funzionamento del generatore di ozono (totale mensile), (vi) guasti e interruzioni del funzionamento (descrizione). I parametri di funzionamento convenzionali sono registrati regolarmente e consentono un controllo di massima dell'efficienza depurativa. Tuttavia, una valutazione basata esclusivamente sui parametri di funzionamento è troppo poco precisa. Pertanto è necessaria una combinazione con altri metodi.

Misurazioni ecotossicologiche online. Sulla base di test ecotossicologici selezionati miratamente è possibile monitorare l'effluente IDA online. Sebbene siano attualmente disponibili alcuni sistemi per effettuare test (come sonda online: es. impiego di gammaridi (Gerhardt et al., 2013) o il concetto "Watch Frog", vedere www.watchfrog.fr), essi sono tuttora allo stadio di ricerca, il cui svolgimento è molto dispendioso, oppure non è (ancora) chiaro quali sostanze/gruppi di sostanze essi rilevino. Attualmente è difficile stimare quando questi tipi di test saranno disponibili per la misurazione continua nell'effluente IDA. Inoltre non è chiaro se questi concetti potranno fornire effettivamente informazioni sul funzionamento attuale o se forniranno piuttosto dati sugli sviluppi a medio e lungo termine (es. sugli effetti nei corsi e negli specchi d'acqua). Tenendo conto dei costi e dei vantaggi, attualmente è dubbio se le sonde ecotossicologiche online siano idonee all'impiego per il monitoraggio del funzionamento.

Analitica online dei microinquinanti. Nell'articolo di Url et al. (2016) è discussa la possibilità dell'analitica online dei microinquinanti mettendo a confronto vari processi di misurazione. L'analitica online dei microinquinanti per la verifica dell'efficienza depurativa negli impianti di depurazione deve essere valutata molto criticamente e attualmente non è ritenuta un concetto alternativo al monitoraggio continuo dell'efficienza depurativa.

Conclusioni sugli ulteriori concetti. *I concetti illustrati in questo capitolo non sono direttamente idonei per il monitoraggio quotidiano dell'efficienza depurativa dei processi supplementari per l'eliminazione dei microinquinanti. I concetti illustrati possono essere suddivisi nei seguenti settori:*

*(i) Concetti per una **valutazione "di massima" (tuttavia non sufficientemente precisa)** dell'efficienza depurativa, come ad esempio i parametri di funzionamento convenzionali, che tuttavia potrebbero ragionevolmente integrare altri metodi (es. misurazione dell'assorbimento UV).*

*(ii) Concetti **prevalentemente inidonei al monitoraggio del funzionamento, ma che sono invece importanti dal punto di vista della sicurezza**, come ad esempio la misurazione della concentrazione di ozono nell'aria di scarico/nell'effluente, la misurazione della torbidità nell'effluente delle fasi CAP e la misurazione del potenziale Redox nell'effluente dei reattori di ozono.*

*(iii) Concetti **fondamentalmente efficaci, ma che non sono (ancora) sufficientemente sviluppati** (come le misurazioni ecotossicologiche online e l'analitica online dei microinquinanti) o il cui impiego è **difficilmente realizzabile a causa della tecnologia di misurazione o delle condizioni** (es. rapido consumo dell'ozono nell'acqua di scarico).*

7) Conclusioni complessive

I metodi e i concetti qui descritti rappresentano un'analisi dello stato attuale delle conoscenze e delle esperienze. Sono stati identificati svariati metodi che presentano un grande potenziale per il monitoraggio quotidiano dell'efficienza depurativa dei processi supplementari per l'eliminazione dei microinquinanti. Tra questi rientrano sicuramente l'assorbanza UV a 254 nm e l'ozonizzazione, come pure gli impianti a carbone attivo (vedere anche la strategia BEAR secondo Schachtler e Hubaux, 2016a & b) nonché la diminuzione COD ed eventualmente DOC in una fase a carbone attivo. Per gli impianti a ozonizzazione, per l'identificazione di una possibile formazione di bromato, in aggiunta all'assorbanza UV può risultare utile la misurazione dell'EDC (electron donating capacity). Questo approccio è tuttavia ancora allo stadio di ricerca. Non è stato ancora dimostrato il vantaggio della misurazione della fluorescenza rispetto alla misurazione dell'assorbanza UV, inoltre mancano apparecchi di misura disponibili in commercio per l'impiego negli IDA.

Per il monitoraggio dell'efficienza depurativa si consiglia di misurare il segnale di assorbanza UV a 254 nm nell'affluente e nell'effluente della fase di eliminazione dei microinquinanti ($\Delta UV = (UV_{in} - UV_{out})/UV_{in}$), in aggiunta alla misurazione periodica dei microinquinanti (secondo le prescrizioni di legge). A tale scopo si può ricorrere a una misurazione online: le necessarie sonde sono reperibili in commercio. Tuttavia, informazioni sull'abbattimento dei microinquinanti possono essere ottenute anche tramite le misurazioni UV periodiche effettuate in laboratorio sui campioni prelevati.

8) Raccolta e archiviazione centrale dei dati

I dati sono resi disponibili in forma anonima alla piattaforma VSA "Tecnologie per la rimozione dei microinquinanti". La banca dati per la determinazione della correlazione con i microinquinanti, che dipende dal processo adottato, può essere in tal modo ampliata costantemente.

9) Indice bibliografico

- Altmann, J., Sperlich, A., Jekel, M. (2015). Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. *Water Research*, 84: 58-65.
- Boehler, M., Zwicklenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H. (2012). Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Science and Technology*, 66: 2115-2121.
- Böhler, M., Fleiner, J., Schachtler, M., Siegrist, H. (und Partner ReTREAT; 2015). Übersicht zu den biologischen Nachbehandlungen – Projekt ReTREAT – Verfahrenstechnik und Betriebsergebnisse. VSA/Peak-Kurs, Freitag 12. und 19. Juni 2015.
- Böhler, M., McArdell, C.S., Biermann, K., Bourgin, M., Fleiner, J. (2016). Evaluation geeigneter Aktivkohlen für den Abwasserverband Glarnerland (AVG) – Teilauszug der Ergebnisse.
- Chon, K., Salhi, E., von Gunten, U. (2015). Combination of UV absorbance and electron donating capacity to assess degradation of micropollutants and formation of bromate during ozonation of wastewater effluents. *Water Research*, 81: 388-397.

- Fleiner, J. (2015). Praxisanwendung einer online UV-Messung zur Optimierung der Ozondosierung zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser, Masterarbeit. In Zusammenarbeit mit der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Eawag, Dübendorf, Schweiz, und der ARA Neugut, Dübendorf, Schweiz.
- Gerhardt, A., Bühler, C., Hofer, M. (2013). Biomonitoring in der kommunalen Abwasserreinigung. *Aqua & Gas*, Nr. 7/8, 58-62.
- Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G.V., Lee, Y., Pisarenko, A., Trenholm, R.A., von Gunten, U., Wert, E.C., Snyder, S.A. (2012) Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. *Water Research*, 46: 6257-6272.
- Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., Hambly, A., Stuetz, R.M., Khan, S.J. (2009) Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Research*, 43: 863-881.
- Kaiser H.-P., Köster, O., Gresch, M., Périsset, P.M.J., Jäggi, P., Salhi, E., von Gunten, U. (2013) Process control for ozonation systems: A novel real-time approach. *Ozone: Science & Engineering*, 35: 168-185.
- Kornfeind, L., Winkelbauer, A., Schaar, H., Haslinger, J., Walder, C., Saracevic, E., Kreuzinger, N. (2015). Applying 3D-fluorescence spectroscopy as process control for micropollutant removal by activated carbon and ozonation as advanced wastewater treatment steps. 9th IWA Specialised Conference on Assessment and Control of Micropollutants and Hazardous Substances in Water, 22-26 November 2015, Singapore.
- Krahnstöver, T., Plattner, J., Wintgens, T. (2016). Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA). *Water Research*, 101, 510-518.
- Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Encinas Bogeat, A., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R.A., Wert, E.C., Snyder, S.A., von Gunten, U. (2013). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information. *Environmental Science and Technology*, 47: 5872-5881.
- Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chevre, N., de Alencastro, F., Rossi, L. (2011). Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne). Ed. Ville de Lausanne.
- Neef, J. (2015). Einsatz von SAK-Sonden zur Überwachung des adsorptiven Reinigungsprozesses am Beispiel der Kläranlage Mannheim, Masterarbeit. Durchgeführt bei dem Eigenbetrieb Stadtentwässerung Mannheim in Kooperation mit dem Kompetenzzentrum Spurenstoffe (KomS) Baden-Württemberg.
- Schachtler, M., Hubaux, N. (2016a). BEAR: Innovative Regelstrategie der Ozonung – UV-Messtechnik für Regelung und Überwachung der Elimination von Mikroverunreinigungen. *Aqua & Gas* N° 5, S. 84-93.

Schachtler, M, Hubaux, N. (2016b). Bedarfsgerechte Ozonproduktion mit BEAR – ARA Neugut: MV-Elimination seit 2014 Betrieb & Entwicklungen. Emmetten, 1.3.6.2016.

Url, M., Hiller, C., Schuhen, K. (2016). Detektion von organischen Spurenstoffen in kommunalen Kläranlagen, Korrespondenz Abwasser, Abfall, 63, Nr. 2, S. 119-123.

Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen, 15. Februar 2016, Anhörung.

Wittmer, A. Heisele, A., McArdell, C.S., Böhler, M., Longree, P., Siegrist, H. (2015). Decreased UV absorbance removal efficiency in wastewater treated with ozone. Water Science and Technology, 71: 980-985.

Wittmer, A., Ramisberger, M., Böhler, M., Heisele, A., Hollender, J., Mc Ardell, C., Longrée, P., Siegrist, H. (2013) UV-Messung zur Regelung der Ozondosis und Überwachung der Reinigungsleistung – Labor- und halbtechnische Pilotversuche. Eawag, Schlussbericht, Projekt-Nr. 85341.

Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A.S., Dünnbier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M. (2014) Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. Water Reserach, 56: 48-55.