

Tesi di Laurea Magistrale



**Soluzioni di miglioramento delle prestazioni di una  
piattaforma per il trattamento di rifiuti liquidi**

Relatore: prof. Ruffino Barbara

Co-relatori: prof. Zanetti Mariachiara, ing. Cerutti Alberto

Candidato: Reusa Enrico

Sessione di Marzo 2021

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Descrizione dell'azienda</b>	<b>5</b>
2.1	Attività svolte . . . . .	5
2.2	Modalità di trattamento e struttura dell'impianto . . . . .	8
2.2.1	Linea acque . . . . .	9
2.2.2	Linea fanghi . . . . .	13
2.3	Collocamento dell'azienda nel panorama degli impianti presenti sul territorio	14
2.3.1	Classificazione IPPC e gruppi omogenei . . . . .	14
2.3.2	Impianti sul territorio . . . . .	17
2.3.3	Confronto tra gli impianti scelti . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Studio delle inefficienze di processo</b>	<b>21</b>
3.1	Modulo dei trattamenti chimico-fisici . . . . .	23
3.1.1	Metalli . . . . .	24
3.1.2	Sostanze organiche e composti a base di azoto . . . . .	36
3.2	Vasca di polmonazione . . . . .	40
3.2.1	COD . . . . .	40
3.2.2	Ione Ammonio . . . . .	42
3.2.3	Nitriti e nitrati . . . . .	43
3.2.4	Bilancio dell'azoto . . . . .	45
3.3	Moduli di trattamento biologico . . . . .	50
3.3.1	COD . . . . .	51
3.3.2	Ione Ammonio . . . . .	53
3.3.3	Nitriti e nitrati . . . . .	56
3.3.4	Bilancio dell'azoto . . . . .	57
3.4	Modifiche al comparto biologico: riscaldamento del refluo . . . . .	59
3.4.1	Verifica delle reazioni dell'azoto . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Soluzioni di miglioramento</b>	<b>67</b>
4.1	Trattamento del boro . . . . .	67
4.1.1	Processo di scambio ionico: caratteristiche e funzionalità . . . . .	68
4.1.2	Parametri, caratteristiche fisiche e problemi di una resina . . . . .	69
4.1.3	Progettazione . . . . .	72
4.1.4	Analisi costi-benefici . . . . .	77
4.2	Trattamenti biologici . . . . .	81
4.2.1	Cinetica di degradazione biologica: temperatura ottimale . . . . .	81

4.2.2	Calore necesario per il riscaldamento del reffluo . . . . .	87
4.2.3	Analisi costi-benefici . . . . .	89
4.2.4	Soluzione alternativa: riscaldamento solo in inverno . . . . .	90
<b>5</b>	<b>Conclusioni finali</b>	<b>93</b>
<b>A</b>	<b>Scheda tecnica della resina</b>	<b>94</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>98</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

Il presente elaborato è frutto di uno studio volto a ottenere un miglioramento delle prestazioni di un'azienda situata nel torinese, che si occupa di svolgere diverse attività legate al trasporto, trattamento e smaltimento di numerose tipologie di rifiuti: l'obiettivo del lavoro è quello di capire come poter migliorare le prestazioni di una specifica sezione dell'impianto, ovvero la piattaforma di raccolta di rifiuti liquidi.

Il lavoro di analisi è stato svolto sulla base di dati direttamente prelevati in impianto, grazie ai quali si è potuto dapprima studiare le caratteristiche di processo, e, in seguito, determinare in quali punti del sistema intervenire: in tal senso sono state studiate diverse possibilità, tenendo conto degli aspetti sia tecnici che economici.



# Capitolo 2

## Descrizione dell'azienda

La società in questione ha a sua disposizione un impianto di trattamento caratterizzato da una superficie di 30.000  $m^2$ , di cui 19.000 coperti: l'azienda si occupa dello svolgimento di diverse attività, quali raccolta, trasporto, selezione, trattamento e smaltimento di diverse tipologie di rifiuti, e rappresenta di fatto un centro di conferimento finale dei rifiuti raccolti, con una potenzialità di oltre 100.000 tonnellate l'anno. Lo stabilimento è quindi caratterizzato da una linea principale di trattamento per la frazione liquida, con annessa linea di trattamento fanghi, ma sono presenti anche attività come stoccaggio e messa in riserva; infine l'impianto presenta anche un laboratorio chimico interno, in cui si svolgono test di routine per omologare i rifiuti conferiti e controllarne la corretta classificazione, per definire il processo di trattamento ottimale per ogni tipo di rifiuto, per determinare il codice CER dei rifiuti da inviare a smaltimento finale.

L'impianto presenta anche un sistema di autocampionamento continuo, grazie al quale permette, agli enti di controllo di riferimento, di effettuare le dovute verifiche sulla qualità delle acque scaricate.

### 2.1 Attività svolte

L'azienda ha la possibilità di trattare un numero elevatissimo di rifiuti differenti tra di loro, sia pericolosi che non pericolosi, che spaziano dal settore dell'estrazione mineraria al settore agronomico, avendo anche la possibilità di trattare i rifiuti assimilabili agli urbani: principalmente l'azienda si occupa del trattamento di rifiuti liquidi e acque reflue di origine industriale.

Nel documento AIA di riferimento vengono elencate tutte le attività di recupero (indicate con la lettera R) e di smaltimento (indicate con la lettera D) che l'azienda può svolgere con il consenso dell'autorità competente, le quali vengono riportate in seguito:

- **D8**: trattamento biologico di rifiuti pericolosi e non pericolosi;
- **D9**: trattamento fisico chimico di rifiuti pericolosi e non pericolosi;
- **D13**: raggruppamento preliminare prima di una delle operazioni di cui ai punti da D1 a D12;

- **D14**: ricondizionamento preliminare prima di una delle operazioni di cui ai punti da D1 a D13;
- **D15**: deposito preliminare prima di una delle operazioni di cui ai punti da D1 a D14;
- **R3**: riciclaggio/recupero di altre sostanze organiche;
- **R4**: riciclaggio/recupero dei metalli e dei composti metallici;
- **R12**: scambio di rifiuti prima di sottoporli ad una delle operazioni indicate da R1 a R11;
- **R13**: messa in riserva.

Le operazioni accessorie D13 ed R12 identificano per l'impianto in oggetto le seguenti operazioni:

- miscelazione;
- riduzione volumetrica, triturazione, frammentazione, frantumazione, compattazione, selezione e cernita, vagliatura, rimozione dei materiali magnetici, separazione di fase.

Tali operazioni sono molto importanti all'interno dello stabilimento, perché rappresentano la classificazione finale delle operazioni di miscelazione e accorpamento dei rifiuti: queste operazioni sono generalmente vietate dall'art. 187 del D.Lgs.152/2006, ma è significativo sottolineare che l'azienda ha ottenuto una deroga in merito che le permette di svolgere tali operazioni nel pieno rispetto delle normative associate, con particolare riferimento al contenuto della nota di prot. prov.le 880299 del 3/11/2010.

La miscelazione consiste in un'attività che, attraverso l'unione di rifiuti reciprocamente compatibili, permette l'ottenimento di un lotto di materiale con caratteristiche omogenee e conformi ai criteri di accettabilità dell'impianto di destinazione finale. Il miscelato può avere composizione media diversa rispetto a ciascuna delle sue componenti, ma complessivamente sarà formato dagli stessi costituenti di partenza, sia pur in percentuali rideterminate in ragione delle proporzioni con cui sono stati uniti.

Possono essere sottoposti a miscelazione i rifiuti pericolosi e non pericolosi, ma questa operazione non prevede l'aggiunta di reattivi, leganti idraulici o materiali assorbenti.

Le operazioni di miscelazione autorizzate, in deroga all'art. 187 del D.Lgs.152/2006, sono quindi:

- miscelazione di rifiuti non pericolosi e rifiuti pericolosi aventi differenti caratteristiche di pericolo, nel rispetto degli intendimenti gestionali dichiarati all'atto della presentazione della domanda di AIA;
- miscelazione di rifiuti pericolosi con rifiuti non pericolosi, e di rifiuti pericolosi aventi differenti caratteristiche di pericolo;
- miscelazione di rifiuti pericolosi aventi le stesse caratteristiche di pericolo;
- miscelazione di rifiuti non pericolosi tra loro.

Una volta concluse le operazioni di miscelamento, queste ultime vengono classificate con codice D13 o R12, a seconda del fatto che il prodotto finale venga destinato a smaltimento o recupero.

L'accorpamento consiste invece nell'attività di riconfezionamento, reimballaggio e/o ri-condizionamento ai fini dell'ottimizzazione della fase di trasporto, in cui i singoli rifiuti accorpati mantengono la loro individualità, senza modifica della composizione o delle loro caratteristiche fisico-chimiche, e mantenendo i codici CER dei singoli lotti.

L'accorpamento dei rifiuti, come da definizione, è ammesso su tutte le tipologie di rifiuti autorizzate alle operazioni di stoccaggio. Le operazioni di accorpamento consentite sono quindi:

- accorpamento dei rifiuti finalizzato al successivo smaltimento (codice D14);
- accorpamento dei rifiuti finalizzato al successivo recupero (codice R12).

I rifiuti in ingresso all'impianto vengono associati ad un determinato gruppo omogeneo, cioè si individua l'insieme di rifiuti che poi andranno ad essere miscelati/accorpati tra loro in funzione delle loro caratteristiche: nella seguente tabella viene fornita una breve descrizione dei diversi gruppi omogenei costituiti in azienda

Gruppo omogeneo	Descrizione	CER OUT				
1	Rifiuti solidi destinati a termodistruzione	190204*	190211*	070108*	070208*	150110*
2	Rifiuti solidi non pericolosi	190203	190212	070213		
3	Rifiuti solidi pericolosi alogenati	140604*	190204			
4	Rifiuti liquidi destinati a termodistruzione	190204*	140603*	070104*		
5	Rifiuti liquidi pericolosi alogenati	140602*	190204*			
6	Oli e scarti oleosi non alogenati	130205*	120107*	130506*	130507*	130802*
		120109*				
7	Oli alogenati	130204*	120106*			
8	Fanghi e rifiuti solidi non pericolosi destinati a discarica o ad altro impianto di trattamento	190206	190814	190203		
9	Fanghi e rifiuti solidi pericolosi destinati a discarica o altro impianto di trattamento	190205*	190813*	191211*		
10	Metallo	170405	200140			
11	Batterie non pericolose	200134	160604			
12	Batterie pericolose	200133*	160601*			
13	Soluzioni pericolose	070101*	161001*	190204*		
14	Soluzioni non pericolose	161002	190203			
15	Rifiuti assimilabili agli urbani (ad.es. plastica, legno, carta, pneumatici)	150106	191212	200138		
16	Rifiuti liquidi a base acida	110105*	190204*			
17	Rifiuti contenenti amianto	170601*	170605*			
18	Apparecchiature e componenti pericolose (RAEE)	200123	200135			
19	Apparecchiature e componenti non pericolose	200136				
20	Bombole e aerosol	160504*	160505			
21	Apparecchiature ed altri rifiuti contenenti PCB	160209*	160210*			
22	Air Bags	160110*				
23	Imballaggi contaminati da sostanze pericolose	190204*	191211*	150110*		

Nella porzione a destra della tabella sono riportati i codici CER dei prodotti finali che si possono ottenere dalle operazioni precedentemente descritte.

## 2.2 Modalità di trattamento e struttura dell'impianto

L'impianto di trattamento oggetto della valutazione è una struttura che presenta una linea acque in cui vengono applicati processi fisici, chimici e biologici, caratterizzati da una prima sezione di pretrattamento, che si trova a valle delle strutture di stoccaggio iniziali, seguita dalla sezione di trattamento chimico-fisico, dopo di che si ha la sezione del trattamento biologico a fanghi attivi e infine si ha una sezione di trattamenti terziari per rifinire il prodotto finale, il quale viene scaricato in fognatura. Oltre alla linea acque l'impianto presenta anche una linea per il trattamento fanghi.

Di seguito vengono riportate due immagini che consentono di visualizzare com'è realizzata la linea di trattamento acque: la prima costituisce una vista dall'alto delle diverse porzioni del sistema, che sono anche evidenziate con dei colori in modo da renderne più immediato il riconoscimento, mentre la seconda costituisce il P&ID del sistema, una rappresentazione concettuale in cui si riproducono schematicamente le unità presenti e come esse sono idraulicamente collegate tra loro.

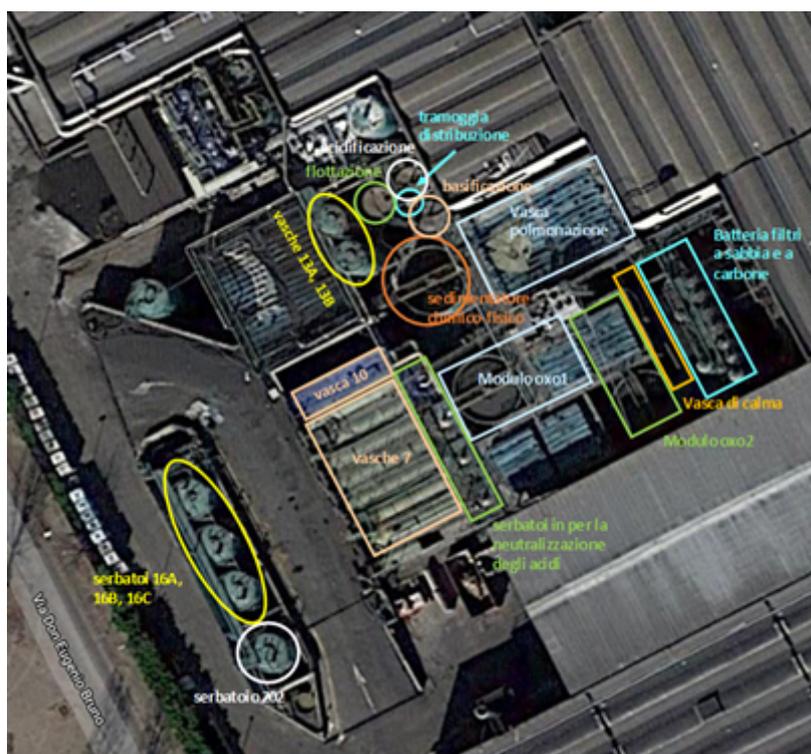


Figura 2.1: Vista dall'alto del sistema di trattamento acque

Come si può vedere dalla figura 2.1, le unità sono caratterizzate da un codice alfanumerico di identificazione.

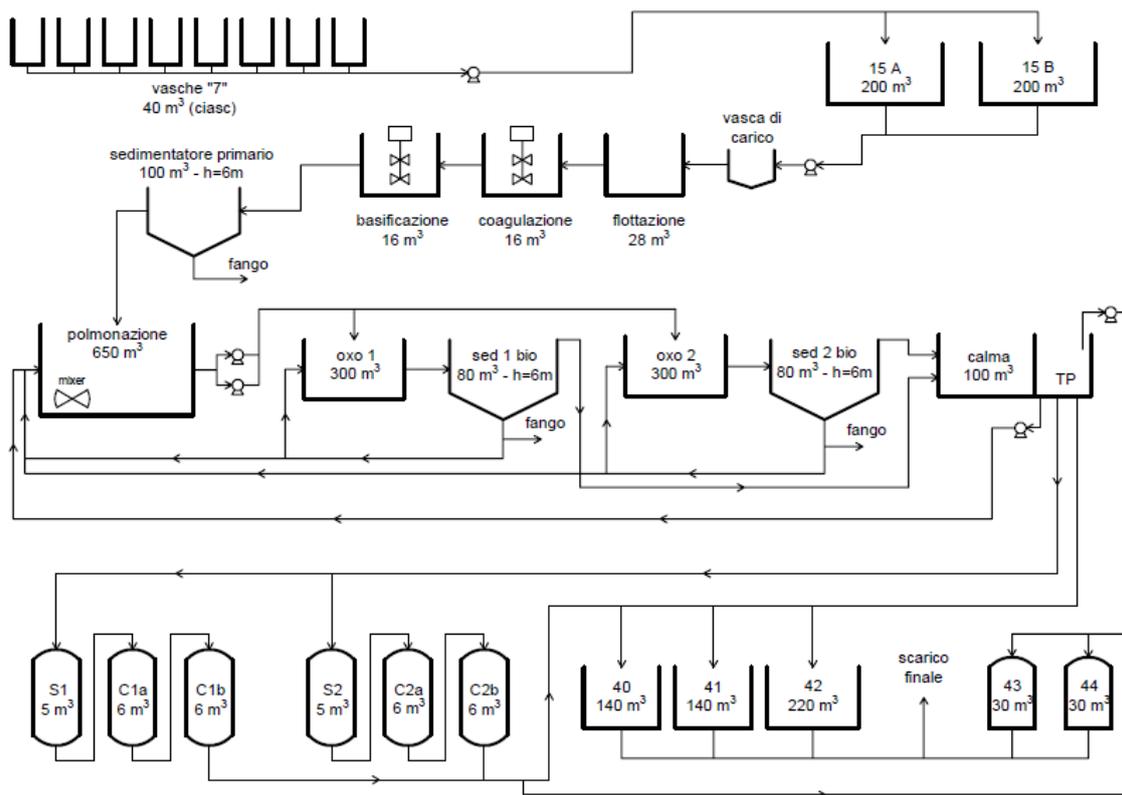


Figura 2.2: *P&ID dell'impianto*

All'interno dello schema viene indicato il nome di ciascuna struttura a fianco della corrispondente rappresentazione, e vengono anche forniti dati numerici sulle dimensioni volumetriche delle varie strutture.

## 2.2.1 Linea acque

In questa sezione verrà descritto in maniera più approfondita il funzionamento della linea acque, mentre nella successiva verrà descritto il funzionamento della linea fanghi.

### Sistema di carico della linea acque

Come detto nella sezione precedente, all'interno dello stabilimento vengono inviate molte tipologie di rifiuti diversi, e per questo motivo il sistema di carico della linea acque è costituito da una batteria di 8 vasche, denominate "vasche 7", ciascuna con un volume pari a  $40\text{ m}^3$ : gli automezzi addetti al trasporto scaricano i rifiuti liquidi in tali vasche, in particolare ogni vasca riceve un rifiuto con specifiche caratteristiche. Queste caratteristiche sono verificate in laboratorio prima che avvenga l'operazione di scarico, e in questo modo, solo al termine della giornata, sarà possibile miscelare opportunamente differenti aliquote prelevate da ciascun lotto di rifiuti conferito (che quindi si trova in una delle 8 vasche), ottenendo così una miscela idonea da avviare alle successive fasi del trattamento. Quando il rifiuto viene scaricato nel sistema di vasche subisce un'operazione di grigliatura, effettuata mediante griglie artigianali con maglia dai 0,5 cm ai 2 cm.

Il sistema di carico presenta anche un'ulteriore vasca, denominata vasca 10, la quale è

posizionata in prossimità delle vasche 7, in cui viene conferito olio libero puro; inoltre, sempre in prossimità delle vasche 7, sono presenti 4 serbatoi, di cui il 202 riceve oli contenenti cloro (ma non PCB), mentre la serie di serbatoi 16 (16A-16B e 16C) riceve emulsioni e rifiuti liquidi contenenti glicoli (questi serbatoi però non sono rappresentati nel P&ID).

L'azienda come detto riceve le più disparate tipologie di rifiuti, anche rifiuti molto acidi, ma questi ultimi non possono essere inviati alle vasche 7, perciò sono stati installati degli appositi serbatoi, denominati serbatoi TK, che si trovano tra le vasche 7 e il sedimentatore del primo modulo di trattamento biologico. Su tali rifiuti liquidi vengono eseguite delle prove di trattamento di neutralizzazione, utilizzando come reagente la calce idrata (latte di calce) in soluzione al 20%. I rifiuti molto acidi, conferiti in cisternette da  $1 m^3$ , sono normalmente utilizzati per acidificare il refluo nella fase di trattamento chimico-fisico.

Una volta che i rifiuti sono stati opportunamente miscelati, vengono avviati a due vasche di equalizzazione, le vasche 13A e 13B, con una capienza di  $200 m^3$  ciascuna, all'interno delle quali vengono anche inviati il surnatante e la frazione liquida ottenuti dal trattamento dei fanghi nell'apposita linea. Queste vasche ricevono anche il refluo, ancora liquido ma ricco di solidi, ottenuto nella vasca P1 tramite separazione per gravità: in tale vasca vengono scaricate le autobotti che trasportano i reflui con  $SST > 3\%$ , mentre il fango accumulato è inviato al sistema di filtropresse.

A partire da queste vasche il refluo viene pompato verso la successiva sezione dei trattamenti chimico-fisici.

### **Trattamento fisico e chimico**

Una volta compiuta l'operazione di equalizzazione dei rifiuti all'interno delle vasche 13, il refluo così ottenuto viene ripompato con una portata di  $25 m^3/h$  per  $6 h/giorno$  (compreso il sabato mattina), dove è presente la tramoggia di distribuzione che alimenta per gravità il trattamento chimico-fisico. Tale sezione si compone di:

- una vasca di flottazione;
- serbatoio di coagulazione;
- vasca di basificazione;
- sedimentatore;
- vasca di polmonazione.

La vasca di flottazione, del volume di  $28 m^3$ , in realtà è solo una vasca di calma, poiché in essa non avviene un processo di flottazione. Il refluo in uscita da questa struttura passa per caduta alla vasca di coagulazione: la particolare configurazione dell'impianto idraulico, nel periodo di fermo, potrebbe favorire il passaggio del flottato da una sezione all'altra. A valle della vasca di flottazione è presente il primo punto di campionamento del refluo, eseguito manualmente: in particolare i campionamenti vengono eseguiti al mattino alle 7:30, e in caso di anomalie vengono ripetuti.

Successivamente si trova il serbatoio di coagulazione, con volume di  $16 m^3$ : la coagulazione è condotta a pH variabile tra 5,0 e 5,5, sfruttando del cloruro ferrico ( $FeCl_3$ ) o del solfato di alluminio ( $Al_2(SO_4)_3$ ), e, come detto nella sezione precedente, il pH acido è ottenuto preferibilmente con reflui acidi conferiti all'impianto in cisternette. Se tali reflui non sono disponibili, si utilizza  $H_3PO_4$ , che oltre ad acidificare il sistema costituisce una fonte di fosforo per la biomassa; il dosaggio dell'acido è automatico e dipende dalla misura del pH eseguita in continuo. All'interno dei serbatoi di acidificazione/coagulazione e basificazione ci sono dei frangiflusso, installati per migliorare le condizioni di omogeneizzazione e distribuzione dei reagenti.

A valle del serbatoio di coagulazione è installata la vasca di basificazione, anch'essa di volume pari a  $16 m^3$ : all'interno di questo ambiente il pH viene portato a 8,5 attraverso una soluzione di  $Ca(OH)_2$ , al fine di favorire la precipitazione dei metalli, dopo di che viene dosato un polielettrolita cationico, quale agente flocculante, per agevolare la separazione dei fanghi chimici nel sedimentatore. Il polielettrolita si trova in forma polverulenta, e viene dosato in acqua per generare una soluzione al 2 ‰; viene inoltre aggiunto anche del latte di calce al 10%, portando così il pH ad un valore di circa 10. Il dosaggio è automatico in funzione della misura del pH eseguita in continuo.

Il refluo in uscita dal processo di basificazione viene inviato al sedimentatore, caratterizzato da un volume di  $100 m^3$  ed un diametro di 6 m: con cadenza giornaliera, alle 7:30 viene prelevato manualmente un campione, perciò il sedimentatore costituisce il secondo punto di campionamento, ed è stato calcolato un valore di carico idraulico superficiale pari a 0,9 m/h.

L'ultima fase dei trattamenti chimico fisici viene eseguita nella vasca di polmonazione, che presenta un volume di  $650 m^3$ : all'interno di tale vasca viene pompato il chiarificato ottenuto dal sedimentatore, mentre il fango viene estratto tramite una pompa, che in media lavora per 5 h/giorno (generalmente per 4 o 6 h/giorno) con portata  $2,5 m^3/h$ . La vasca permette quindi di passare dalla modalità di lavoro discontinua, caratteristica della sezione dei trattamenti chimico-fisici, alla modalità continua, necessaria nel comparto biologico successivo, e la transizione tra queste due modalità porta ad avere un progressivo svuotamento di tale vasca, che si verifica tra il venerdì sera e il lunedì mattina.

Il refluo trattato nelle vasche biologiche viene ricircolato alla vasca di polmonazione (tramite un serbatoio acque con raschiatori), per poter essere sottoposto al trattamento anossico di denitrificazione.

### **Trattamento biologico a fanghi attivi**

La sezione di trattamento biologico viene alimentata con i reflui provenienti dalla vasca di polmonazione, dopo che sono stati completati tutti i trattamenti chimico-fisici: in particolare, il refluo viene prelevato dal fondo dalla vasca di polmonazione e pompato verso le unità successive, tuttavia il refluo viene prima inviato ad un sistema per lo scambio del calore, costituito sia da un sistema frigorifero che da uno scambiatore di calore, in quanto si vuole fare in modo che la temperatura ricada strettamente all'interno del range tra  $15 ^\circ C$  e  $30 ^\circ C$ . Qui si trova anche il terzo punto di campionamento, in cui si effettuano analisi biologiche e, eventualmente, si controlla il tenore di metalli.

La sezione biologica si compone di due moduli di ossidazione, composti ciascuno da una vasca aerata e da un sedimentatore secondario, posti in parallelo: dopo la valutazione tecnica, con la nuova gestione, è stato autorizzato il trattamento di 105.000  $m^3/anno$ , facendo riferimento allo schema in parallelo, il quale può trattare una portata massima pari a 12  $m^3/h$ . Tuttavia, il valore medio di portata alimentata alla sezione biologica si assesta su 8-10  $m^3/h$ . I due moduli sono caratterizzati da un rapporto tra la portata di ricircolo del fango e la portata in ingresso alla vasca di ossidazione pari a 1:1. Il sistema viene gestito manualmente e tenuto sotto controllo tramite misuratori di portata. L'aerazione delle vasche è ottenuta tramite delle turbine (una per ogni vasca di aerazione), caratterizzate da funzionamento continuo: le turbine sono state posizionate al centro della vasca, al fine di ottimizzare l'efficienza di ossigenazione e la miscelazione, inoltre l'azienda prevede di installare, all'uscita di ciascuna vasca di ossidazione, un misuratore di ossigeno.

Il fango di supero viene estratto dai sedimentatori secondari tramite apertura manuale di valvole, in funzione dei risultati ottenuti con cono Imhoff. La misura è effettuata sia sul campione prelevato dalla vasca di ossidazione che sul fango prelevato dai sedimentatori secondari: la lettura del dato su cono è effettuata per un tempo di 30 minuti. Si ritiene che la corretta proporzione tra tenore in solidi sul fondo del sedimentatore e nella vasca aerata (ottenuta con prova nel cono Imhoff, dopo sedimentazione) sia 2:1, cioè 8  $kg/m^3$  nel sedimentatore e 4  $kg/m^3$  in vasca: quando tale rapporto non è rispettato, parte del fango estratto dal sedimentatore viene allontanato come fango di supero. La sezione biologica genera volumi limitati di fanghi di supero, che vengono allontanati dal sedimentatore secondario per poche ore al giorno.

Successivamente, il chiarificato passa alla vasca di calma, dove si evidenzia la presenza di fango non separato dai sedimentatori e fenomeni di flottazione del fango stesso, con presenza di bollicine sulla superficie. Dopo stramazzo il refluo può prendere tre vie:

- scarico diretto alle apposite vasche di scarico in rete fognaria (raramente);
- pompaggio del refluo alla sezione di filtrazione;
- ricircolo in vasca di polmonazione se limiti non rispettati.

### **Trattamenti terziari**

La sezione dei trattamenti terziari è composta da filtri in pressione a sabbia e filtri in pressione a carboni attivi, dopo di che si hanno delle vasche di accumulo del prodotto finale prima di effettuarne lo scarico.

I reflui in uscita dal trattamento biologico vengono in prima battuta inviati ai filtri a sabbia, in modo tale da rimuovere la frazione di TSS residua, mentre la filtrazione sui letti di carbone attivo viene eseguita solo se i reflui hanno una concentrazione troppo elevata di metalli e nitriti, ben superiore ai limiti di scarico; i filtri a carbone vengono sottoposti a controlavaggio per ripristinarne la funzionalità, anche se vengono sostituiti frequentemente, e nel momento in cui non vengono utilizzati bisogna fare in modo che abbiano un certo tenore di umidità, ottenuto tramite l'utilizzo di acqua di rete.

I filtri a carbone vengono controlavati con acqua in funzione delle analisi effettuate in ingresso e uscita al filtro, mentre i filtri a sabbia sono sempre lavati e controlavati con acqua, in funzione però della perdita di carico o della portata trattata.

Infine, il prodotto finale viene stoccato in vasche di accumulo, indicate con le sigle 40, 41 e 42, prima di essere scaricato in fognatura, e inoltre sono anche presenti altri due serbatoi, il 43 e il 44.

### **2.2.2 Linea fanghi**

Lo stabilimento presenta anche una linea di trattamento fanghi, all'interno della quale vengono convogliati sia i fanghi generati internamente all'impianto, attraverso le operazioni di depurazione dei reflui, sia fanghi provenienti da soggetti terzi, con la possibilità di trattare sia fanghi chimici che biologici. In particolare, la linea fanghi si suddivide in due porzioni distinte, dove la prima viene sfruttata per il trattamento dei fanghi definiti pompabili, cioè con un maggior contenuto d'acqua, mentre la seconda viene sfruttata per il trattamento dei fanghi definiti palabili, che presentano un maggior tenore di sostanza secca rispetto a quelli pompabili (e quindi hanno minor contenuto d'acqua).

#### **Linea dei fanghi pompabili, SFP**

I fanghi pompabili, provenienti dalle attività di depurazione delle linee interne, vengono pompati direttamente in tre serbatoi di accumulo, mentre i fanghi provenienti da soggetti terzi devono prima essere sottoposti alle dovute verifiche e a campionamento, dopo di che vengono scaricati in un'apposita vasca e da questa vengono rilanciati nei tre serbatoi di accumulo.

Questi fanghi vengono quindi sottoposti ad una serie di operazioni:

- condizionamento, coagulazione e flocculazione chimica;
- stabilizzazione, riduzione della putrescibilità del fango;
- disidratazione mediante filtropressatura.

I fanghi, prima di essere inviati all'ultima fase di disidratazione, vengono additivati con latte di calce, dopo di che subiscono un processo di preispessimento, raggiungendo un tenore di secco del 15-20%: una volta completata tale operazione si procede al dosaggio di un'opportuna quantità di polielettrolita cationico, per facilitare l'espulsione dell'acqua dal fango, e in seguito il fango viene inviato al sistema di filtropressatura, composto da due sezioni (una vecchia e una nuova).

Una volta concluso il processo di filtropressatura si ottengono due frazioni distinte, ovvero una frazione liquida e una solida. La frazione liquida viene pompata verso la linea acque per essere sottoposta a trattamento, in particolare viene destinata alla vasca di equalizzazione, come detto nella sottosezione 2.2.1 a pagina 10; la frazione solida invece viene prima stoccata in cassoni, e in seguito viene destinata a operazioni di smaltimento differenti: in particolare, a seconda della tipologia di rifiuto che entra nella linea fanghi, il prodotto solido finale può essere classificato come non pericoloso oppure pericoloso, di conseguenza, in funzione di questa caratteristica, verrà destinato a operazioni opportune. Se il prodotto finale viene classificato come non pericoloso, allora viene conferito in discarica (in particolare l'impianto è associato a 2 diverse discariche, ciascuna delle quali riceve il prodotto solido in base alle deroghe per il Total Organic Carbon, TOC), mentre se il

prodotto finale viene classificato come pericoloso, allora viene sottoposto a inertizzazione e poi inviato a smaltimento finale.

### **Linea di inertizzazione ed essiccazione dei fanghi palabili, SF**

Questa linea si occupa del trattamento di fanghi con un tenore di acqua compreso tra il 20% e il 70%. In funzione di questo parametro, e anche delle caratteristiche fisico-chimiche del fango, il rifiuto viene sottoposto alle seguenti operazioni, che possono avvenire non necessariamente in sequenza:

- miscelazione in vasca con aggiunta di additivi e reagenti;
- deferrizzazione;
- miscelazione a tamburo rotante (con tamburo di frantumazione e miscelazione impasto).

Tale linea presenta dei serbatoi per lo stoccaggio delle sostanze stabilizzanti e coagulanti (come calce, cemento, segatura pulita), e cassonetti dedicati ai reagenti addensanti. E' inoltre presente un impianto di svuotamento fusti e big-bags, che consente la miscelazione dei fanghi palabili, caricati mediante tramoggia, con ceneri e polveri, caricate mediante il ribaltamento di big-bags e fusti. Questa porzione dell'impianto viene anche utilizzata per la miscelazione dei rifiuti.

## **2.3 Collocamento dell'azienda nel panorama degli impianti presenti sul territorio**

Attraverso la descrizione delle operazioni svolte nel sito analizzato, si è potuto capire che l'azienda in questione risulta essere molto complessa e strutturata, sia per il quantitativo di diverse tipologie di rifiuti che può trattare, sia per la differente tipologia di operazioni che vengono svolte al suo interno.

Per questo motivo è interessante cercare di capire come tale azienda si colloca sul territorio rispetto agli altri impianti presenti, tramite un confronto che si basa sulla classificazione IPPC dell'impianto, su quali operazioni D e R vengono svolte, su che tipo di trattamenti vengono svolti, quanti codici CER vengono trattati, e infine su quale tipo di predisposizioni devono basarsi per svolgere determinate attività, principalmente il monitoraggio (tramite tipologia e frequenza). Queste informazioni sono state ricavate dal sito della Città Metropolitana di Torino ([1]), dove è anche possibile trovare il documento AIA degli impianti presenti.

E' importante sottolineare che le aziende sottoposte a questi confronti sono tutte quante assoggettate alla procedura per il rilascio dell'AIA (questo documento è accessibile per il pubblico), e per ragioni di privacy verranno identificate semplicemente con una lettera di riferimento.

### **2.3.1 Classificazione IPPC e gruppi omogenei**

La principale discriminante, che è stata seguita per effettuare una iniziale scrematura dei diversi impianti presenti nella provincia di Torino, è data dalla classificazione IPPC,

tramite cui si suddividono gli impianti in gruppi omogenei in funzione delle tipologie di operazioni che vengono svolte. La classificazione IPPC è caratteristica degli impianti che, a livello legislativo, ricadono nel campo di applicazione dell'AIA, e proprio all'interno di tale documento viene riportata la classe IPPC corrispondente: in particolare esistono 6 macrogruppi di impianti

- **1:** attività energetiche;
- **2:** produzione e trasformazione dei metalli;
- **3:** industria dei prodotti minerari;
- **4:** industria chimica;
- **5:** gestione dei rifiuti;
- **6:** altre attività.

Ogni macrogruppo presenta delle differenti classi, che associano ad ogni impianto delle ulteriori caratteristiche in base alle attività che vengono svolte.

Per quanto riguarda il caso studio analizzato, e in funzione della volontà di confrontare una serie di impianti, bisogna ovviamente rifarsi al macrogruppo 5, in cui sono classificate le aziende che svolgono attività di gestione dei rifiuti: è importante quindi capire quali sono le classi, sottoclassi (e eventuali sotto-sottoclassi) di tale gruppo. In totale le classi sono 6, come si vede dal seguente elenco<sup>1</sup>:

- **5.1:** smaltimento o recupero di rifiuti pericolosi, con capacità di oltre 10 Mg al giorno, che comporti il ricorso ad una o più delle seguenti attività:
  - **a)** trattamento biologico;
  - **b)** trattamento fisico-chimico;
  - **c)** dosaggio o miscelatura prima di una delle altre attività di cui ai punti 5.1 e 5.2;
  - **d)** ricondizionamento prima di una delle altre attività di cui ai punti 5.1 e 5.2;
  - **e)** rigenerazione/recupero dei solventi;
  - **f)** rigenerazione/recupero di sostanze inorganiche diverse dai metalli o dai composti metallici;
  - **g)** rigenerazione degli acidi o delle basi;
  - **h)** recupero dei prodotti che servono a captare le sostanze inquinanti;
  - **i)** recupero dei prodotti provenienti dai catalizzatori;
  - **j)** rigenerazione o altri reimpieghi degli oli;
  - **k)** lagunaggio.
- **5.2:** smaltimento o recupero dei rifiuti in impianti di incenerimento dei rifiuti o in impianti di coincenerimento dei rifiuti:

---

<sup>1</sup>Classificazione secondo il D. Lgs. 152/2006 così come modificato dal D. Lgs. 46/2014

- a) per i rifiuti non pericolosi con una capacità superiore a 3 Mg all'ora;
- b) per i rifiuti pericolosi con una capacità superiore a 10 Mg al giorno.
- **5.3:** smaltimento o il recupero di rifiuti non pericolosi
  - a) smaltimento dei rifiuti non pericolosi, con capacità superiore a 50 Mg al giorno, che comporta il ricorso ad una o più delle seguenti attività ed escluse le attività di trattamento delle acque reflue urbane, disciplinate al paragrafo 1.1 dell'Allegato 5 alla Parte Terza del D. Lgs. 152/2006:
    1. trattamento biologico;
    2. trattamento fisico-chimico;
    3. pretrattamento dei rifiuti destinati all'incenerimento o al co-incenerimento;
    4. trattamento di scorie e ceneri;
    5. trattamento in frantumatori di rifiuti metallici, compresi i rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche e i veicoli fuori uso e relativi componenti.
  - b) il recupero, o una combinazione di recupero e smaltimento, di rifiuti non pericolosi, con una capacità superiore a 75 Mg al giorno, che comportano il ricorso ad una o più delle seguenti attività ed escluse le attività di trattamento delle acque reflue urbane, disciplinate al paragrafo 1.1 dell'Allegato 5 alla Parte Terza del D. Lgs. 152/2006:
    1. trattamento biologico;
    2. pretrattamento dei rifiuti destinati all'incenerimento o al co-incenerimento;
    3. trattamento di scorie e ceneri;
    4. trattamento in frantumatori di rifiuti metallici, compresi i rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche e i veicoli fuori uso e relativi componenti.
    5. (Qualora l'attività di trattamento dei rifiuti consista unicamente nella digestione anaerobica, la soglia di capacità di siffatta attività è fissata a 100 Mg al giorno).
- **5.4:** discariche, che ricevono più di 10 Mg di rifiuti al giorno o con una capacità totale di oltre 25.000 Mg, ad esclusione delle discariche per i rifiuti inerti;
- **5.5:** accumulo temporaneo di rifiuti pericolosi non contemplati al punto 5.4 prima di una delle attività elencate ai punti 5.1, 5.2, 5.4 e 5.6 con una capacità totale superiore a 50 Mg, eccetto il deposito temporaneo, prima della raccolta, nel luogo in cui sono generati i rifiuti;
- **5.6:** deposito sotterraneo di rifiuti pericolosi con una capacità totale superiore a 50 Mg.

Come si può vedere da questo elenco, ogni classe dipende da quale attività viene svolta all'interno dell'impianto, tuttavia si può verificare che un impianto ricada contemporaneamente in diverse classi: questa situazione è spesso dovuta al fatto che l'impianto è molto strutturato, nel senso che al suo interno vengono applicate diverse tecniche di trattamento, le quali danno la possibilità di gestire tipologie di rifiuti molto diverse tra loro.

Un esempio lampante è dato proprio dall'azienda oggetto del caso studio, poiché quest'ultima ricade all'interno di tre diverse classi, quali la 5.1, la 5.3 a) e la 5.5.

### 2.3.2 Impianti sul territorio

Prima di passare al confronto tra l'impianto oggetto del caso studio, che verrà chiamato "impianto A", e altri impianti situati nella provincia di Torino, è necessario fornire la base dati su cui si fa riferimento: innanzi tutto è stato effettuato un processo di screening degli impianti presenti, cioè si sono presi in considerazione solo gli impianti che hanno dovuto richiedere come documento autorizzativo l'AIA, e in tal senso sono stati individuati 41 impianti, ripartiti nelle varie classi in questa maniera: 13 impianti nel 5.1, 1 impianto nel 5.2, 14 impianti nel 5.3, 6 impianti nel 5.4, 21 impianti nel 5.5 e infine nessun impianto per la categoria 5.6 (sito web di CMT, [1])<sup>2</sup>.

Questa prima distinzione non tiene conto del fatto che ci sono alcuni impianti che ricadono in 2 oppure 3 classi, ma è indicativa per evidenziare quali sono le operazioni che vengono condotte più comunemente dagli impianti presenti sul territorio, ovvero operazioni di accumulo temporaneo di rifiuti con quantità che superano la soglia delle 50 tonnellate.

A questo punto si può compiere un'ulteriore selezione degli impianti, in quanto le classi a cui viene associato l'impianto A sono la 5.1, la 5.3 (trascurando per il momento la sottoclasse) e infine la 5.5, perciò è automaticamente possibile escludere gli impianti che vengono associati alle restanti 3 classi: in questo modo, il numero di impianti che si vogliono considerare scende a 34.

Come è stato specificato prima però, l'intento è quello di comparare l'impianto A con altre strutture presenti sul territorio, quindi per ottenere un risultato robusto e realistico bisogna andare a considerare impianti che ricadono in almeno 2 classi, e il numero di impianti che presentano tale caratteristica è 12.

Si può quindi effettuare una prima analisi sul gruppo di impianti così ottenuto: di questi 12 impianti ben 11 svolgono l'operazione D15, e 10 di questi svolgono anche le operazioni R12 e R13, quindi si può notare che, nella maggior parte dei casi, le aziende sul territorio tendono a svolgere sia operazioni di recupero che smaltimento: questo indica che si tratta di impianti molto articolati e con grandi potenzialità di trattamento, sia in termini di quantità di rifiuti che di numero di codici CER trattabili. A tal proposito, facendo riferimento ai 10 impianti che svolgono le operazioni D15, R12 e R13, si può vedere che solamente 2 impianti tra questi possono trattare meno di 200 CER differenti, mentre alcuni arrivano a trattare anche più di 700 CER differenti.

E' necessario però riportare che, in questa analisi, non si è tenuto conto del fatto che tali operazioni possano essere le operazioni principali svolte dalle aziende, oppure solamente operazioni accessorie.

Dopo aver effettuato questa breve analisi, bisogna compiere l'ultimo passaggio di selezione degli impianti, nel senso che l'impianto A svolge operazioni di stoccaggio e messa in riserva dei rifiuti (operazione D15), ma il cuore della sua attività è dato dal tratta-

---

<sup>2</sup>CMT: Città metropolitana di Torino

mento dei rifiuti liquidi tramite trattamenti chimico-fisici e biologici, di conseguenza, per avere un confronto sensato, bisogna andare a considerare degli impianti che lavorino in condizioni simili. In tal senso sono stati individuati 2 impianti, che verranno indicati con il nome di "impianto B" e "impianto C", con cui verrà effettuato un confronto tramite i parametri citati all'inizio della sezione.

### 2.3.3 Confronto tra gli impianti scelti

Gli impianti con cui si è deciso di confrontare l'impianto oggetto del caso studio sono due: entrambi presentano delle caratteristiche simili all'impianto A, in particolare la discriminante principalmente presa in considerazione consiste nella presenza di un sistema per il trattamento chimico-fisico e biologico dei rifiuti liquidi, sia pericolosi che non pericolosi.

#### Impianto A e impianto B

Il primo impianto analizzato è l'impianto B: facendo riferimento all'autorizzazione rilasciata il 6/3/2014, la sua classificazione IPPC è 5.1 e 5.5, perciò risulta essere molto simile all'impianto A, anche se nella propria linea acque non vengono inviati dei rifiuti non pericolosi.

Una delle caratteristiche da analizzare con maggior interesse è sicuramente la potenzialità di trattamento dell'impianto: per quanto riguarda l'impianto A, che costituisce il riferimento del caso, esso ha la possibilità di trattare rifiuti sia liquidi che solidi, ma all'interno dello stabilimento la linea maggiormente impiegata è la linea per il trattamento dei rifiuti liquidi, poiché tale linea è caratterizzata dalla maggior quantità di rifiuti trattati rispetto alle altre, con una potenzialità di 105.000 ton/anno. Anche l'impianto B presenta una situazione analoga, tuttavia in questo caso è presente una netta differenza in termini di potenzialità di trattamento dei rifiuti liquidi, che arriva fino a 300.000 ton/anno, quindi è superiore di circa 3 volte rispetto a quella dell'impianto A.

Per quanto riguarda invece le tipologie di rifiuti, l'impianto A ha la possibilità di trattare 670 rifiuti diversi, in termini di codice CER, mentre l'impianto B può trattarne ben 723, e in entrambi i casi vengono trattati rifiuti sia pericolosi che non pericolosi; inoltre, questi due impianti presentano delle differenze anche sulle attività di recupero e smaltimento svolte nei rispettivi siti: in particolare sono presenti delle attività comuni, quali D8, D9, D13, D14, D15, R12 e R13, ma l'impianto A svolge le attività R3 e R4, come visto nella sezione 2.1 a pagina 6, mentre l'impianto B svolge le attività R5 e R9, rispettivamente riciclaggio o recupero di altre sostanze inorganiche e rigenerazione ed altri reimpieghi degli oli.

Da questo si deduce quindi che una delle attività principali svolte dall'azienda è proprio quella di effettuare il trattamento e la successiva rigenerazione degli oli impiegati a livello industriale. In tal senso la linea di trattamento acque dell'impianto B presenta una sezione specifica di trattamento per la disoleatura dei reflui in ingresso, che risulta comunque essere presente anche nell'impianto A (anche se meno articolata), così come anche la sezione dei trattamenti chimico-fisici risulta essere abbastanza simile; la differenza sostanziale si ritrova nella sezione dei trattamenti biologici: come visto in precedenza, l'impianto A è costituito da una sezione di trattamento a fanghi attivi suddivisa in due moduli identici, mentre l'impianto B presenta anche un sistema di rimozione dei nitrati, tramite operazioni di nitrificazione e denitrificazione costantemente attive. Infine, i trattamenti terziari sono

abbastanza analoghi, composti in entrambi i casi da filtrazione su filtri a sabbia o carbone attivo.

### **Impianto A e impianto C**

Il secondo impianto analizzato è l'impianto C: facendo riferimento all'autorizzazione rilasciata il 6/8/2020, la sua classificazione IPPC è 5.1a), 5.1b) e 5.3, quindi la prima differenza sostanziale che si nota, rispetto agli impianti A e B, è data dal fatto che l'impianto C non effettua operazioni di stoccaggio con il superamento della soglia di 50 Mg. Un'altra grande differenza rispetto all'impianto A è data dal fatto che la quasi totalità dei rifiuti trattati consiste in sostanze liquide, fatta eccezione per pochi rifiuti solidi che vengono solamente sottoposti a operazioni di lavaggio (si tratta rifiuti da imballaggio): infatti, nell'impianto C, non ci sono linee diverse dalla linea acque (come invece accade negli altri due), che presenta una potenzialità di trattamento superiore a quella dell'impianto A, visto che può trattare 120.000 ton/anno di rifiuti.

Siccome è presente solo la linea acque, il numero di codici CER trattabili dall'impianto C è più contenuto, pari a 199; per quanto riguarda invece le operazioni di recupero e smaltimento svolte, l'impianto C è molto simile all'impianto A, in quanto svolge 7 delle 9 operazioni che caratterizzano quest'ultimo: le uniche operazioni non svolte dall'impianto C sono D13 e D14, cioè rispettivamente raggruppamento preliminare e ricondizionamento preliminare prima di una delle operazioni da D1 a D12, infatti tale impianto non viene classificato come addetto alla messa in riserva di rifiuti.

A livello di linea per il trattamento delle acque reflue, l'impianto C presenta delle caratteristiche differenti: innanzitutto è provvisto di una sezione di pretrattamento che viene svolta nella modalità BATCH (cioè in maniera discontinua), in cui vengono convogliate anche acque fotografiche ed emulsioni, dopo di che la struttura dei trattamenti chimico-fisici è simile a quella dell'impianto A; si notano nuovamente delle differenze nella sezione dei trattamenti biologici, in quanto nell'impianto C sono presenti delle operazioni di nitrificazione e denitrificazione, in maniera simile all'impianto B.

### **Monitoraggio**

Per concludere il confronto tra i tre impianti si vuole andare ad esaminare quali sono le principali prescrizioni contenute nelle AIA di riferimento. Partendo con l'impianto A, esso deve effettuare, con cadenza trimestrale, un'analisi di autocontrollo della qualità delle acque reflue industriali scaricate in rete fognaria, mentre con cadenza annuale deve essere prodotto un bilancio idrico e di massa, contenente un dettaglio dei rifiuti ritirati suddivisi per CER ed il dettaglio dei quantitativi e delle concentrazioni di reagenti consumati, la quantità di fanghi prodotti ed i consumi di energia elettrica del comparto, al fine di valutare i livelli di consumo e di emissione dell'impianto; annualmente dovrà essere eseguita la taratura, ad opera di una società qualificata, di tutti gli strumenti di monitoraggio e controllo, e infine con cadenza biennale deve essere effettuato il monitoraggio della falda a superficie libera mediante analisi chimiche delle acque sotterranee prelevate dai pozzi piezometrici.

Per quanto riguarda poi l'impianto B, esso è caratterizzato da un'acquisizione trimestrale di campioni di gas, prelevati dalla zona vadosa del sottosuolo, con cadenza trimestrale, in

modo tale da controllare la presenza di almeno i seguenti composti: metano, SOV, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, composti organici volatili, composti clorurati cancerogeni e non cancerogeni, e infine clorobenzeni. Tale misura serve per accertarsi che non vi sia il rilascio di tali sostanze nel sottosuolo da parte dell'impianto.

In aggiunta al monitoraggio del suolo, l'impianto B deve garantire un corretto monitoraggio delle acque di falda sotto l'impianto, in particolare si effettuano prelievi in pozzi installati a monte e a valle dell'impianto rispetto alla direzione di flusso della falda. Deve poi essere effettuata, con cadenza semestrale, un'analisi di autocontrollo dei reflui scaricati in rete fognaria, mentre con cadenza annuale l'azienda deve fornire un bilancio idrico e di massa, che consenta di tracciare tutte le quantità delle sostanze che hanno preso parte al trattamento. Per valutare infine i livelli di consumo e di emissione si sfrutta il medesimo bilancio idrico e di massa, con dettaglio dell'acqua prelevata, delle acque di prima pioggia inviate al trattamento, dei rifiuti ritirati suddivisi per codice CER, a cui deve essere aggiunto il dettaglio del quantitativo e della concentrazione dei reattivi consumati, la quantità dei rifiuti prodotti e conferiti suddivisi per CER.

Infine all'impianto C è prescritto di effettuare, con cadenza giornaliera, il monitoraggio dei reflui scaricati in rete fognaria, mentre con cadenza trimestrale dovrà essere effettuata un'analisi dei reflui scaricati in rete fognaria, appoggiandosi ad un laboratorio accreditato; con cadenza semestrale dovrà essere effettuata l'analisi dei prodotti finali da avviare a recupero o smaltimento, e infine, con cadenza annuale, dovrà essere predisposto il bilancio idrico e di massa, elaborato su base mensile, con dettaglio dell'acqua prelevata, delle acque di prima pioggia inviate al trattamento, dei rifiuti ritirati suddivisi per codice CER e, al fine di valutare i livelli di consumo e di emissione.

## Conclusioni

Attraverso la comparazione di questi impianti si è potuto capire che, a livello generale, sono molto simili tra di loro, anche se l'impianto C non effettua operazioni di stoccaggio: questo implica che gli altri due impianti presentano un vantaggio su di esso, in quanto hanno la conseguente possibilità di ritirare e gestire un numero molto maggiore di codici CER, ed è una condizione importante perché consente, a chi deve disfarsi di numerosi tipi di rifiuti, di minimizzare i ritiri, diminuendo così i costi di gestione. Per quanto riguarda il processo di trattamento invece, tutti e tre gli impianti sono piuttosto simili, con la differenza che l'impianto A non effettua trattamenti di rimozione dei nitrati tramite nitrificazione e denitrificazione in maniera stabile, cioè queste reazioni si innescano solo in determinati momenti dell'anno.

Per quanto riguarda il monitoraggio, i tre impianti presentano degli adempimenti simili, in quanto i prodotti finali a valle del trattamento vengono inviati in fognatura, e, come visto nella pagina precedente, assume un'importanza molto rilevante il bilancio idrico e di massa, con cui si può avere un quadro molto chiaro per quanto concerne sia le prestazioni del processo di trattamento, sia per i consumi che esso necessita (in termini di sostanze utilizzate e energia spesa).

# Capitolo 3

## Studio delle inefficienze di processo

Come è stato anticipato durante l'introduzione, lo scopo dello studio è quello di andare ad individuare quali sono le carenze del sistema di trattamento di rifiuti liquidi, in particolare nella linea acque, che sono attualmente presenti nell'impianto di riferimento.

In primo luogo, è stato necessario ottenere i dati dei campionamenti che l'azienda ha svolto negli ultimi due anni, i quali si riferiscono al periodo tra il 01/01/2019 e il 30/09/2020: le misure sono state effettuate con cadenza giornaliera, escludendo il sabato, la domenica, i giorni festivi e alcuni giorni dedicati alla manutenzione.

Inoltre, nella sezione 2.1, è stato indicato dove sono collocati i punti di campionamento in cui sono state effettuate le diverse misure, ma, per renderne più facile la visualizzazione, sono stati rappresentati nel seguente schema:

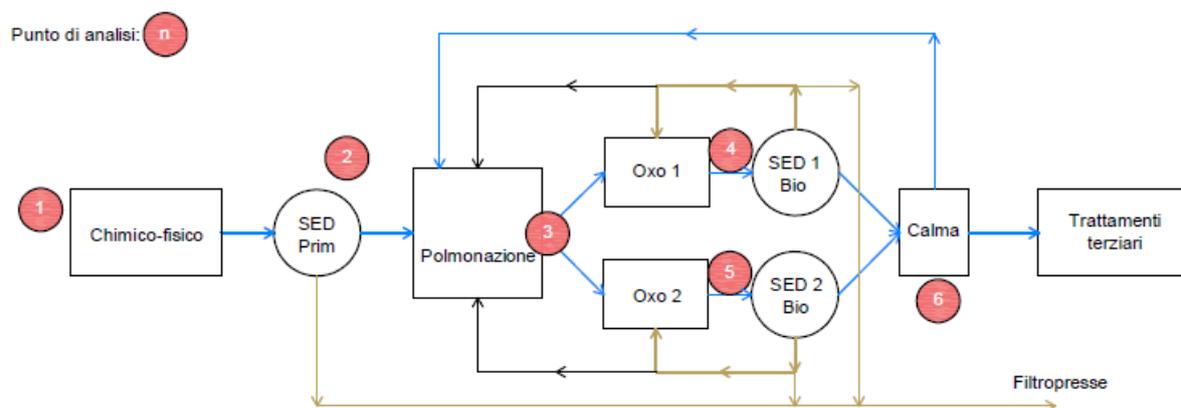


Figura 3.1: Posizione dei punti di campionamento nella linea di trattamento dei rifiuti liquidi

Come da figura, risultano essere presenti 6 punti diversi di campionamento: il primo è collocato immediatamente prima della sezione dei trattamenti chimico-fisici, mentre il secondo viene collocato a valle del sedimentatore associato alla medesima sezione. Sono poi presenti 3 punti nella sezione dei trattamenti biologici: il primo punto è collocato a valle della vasca di polmonazione, poiché le condizioni del refluo al suo interno rappresentano le condizioni antecedenti all'applicazione del trattamento biologico, dopo di che sono presenti due punti di campionamento in corrispondenza dei due moduli Oxo in parallelo (vedi la sottosezione 2.2.1 a pagina 12). Infine, è presente un ultimo punto di campionamento

in corrispondenza della vasca di calma, poiché in questo punto è necessario controllare le caratteristiche del refluo per decidere se inviarlo ai trattamenti terziari, se riciclarlo nella vasca di polmonazione, oppure se inviarlo direttamente a scarico in fognatura.

Il lavoro di analisi si basa sulla serie di misure giornaliere effettuate in azienda, dove, attraverso opportuni strumenti di misura, sono state quantificate le concentrazioni di una serie di sostanze: principalmente si tratta di sostanze sia inorganiche che organiche, ma vengono monitorati anche altri parametri fisici chiave. Le sostanze organiche e le sostanze inorganiche, a base di azoto e fosforo, che vengono misurate sono:

- Chemical Oxygen Demand (COD);
- Azoto totale;
- Ammonio ( $\text{NH}_4^+$ );
- Nitrati ( $\text{NO}_3^-$ );
- Nitriti ( $\text{NO}_2^-$ );
- Fosforo totale;
- Fosforo organico.

Le sostanze inorganiche che vengono misurate sono costituite principalmente da metalli:

- Solfati ( $\text{SO}_4^-$ );
- Ione Cloro ( $\text{Cl}^-$ );
- Ione Ferro ( $\text{F}^-$ );
- Cromo esavalente (CrVI);
- PPAS;
- Alluminio;
- Arsenico;
- Boro;
- Cadmio;
- Cromo totale;
- Rame;
- Ferro;
- Manganese;
- Molibdeno;
- Nichel;

- Piombo;
- Antimonio;
- Selenio;
- Stagno;
- Zinco.

Infine sono presenti parametri fisici che consentono di descrivere il refluo dal punto di vista fisico, chimico e biologico, e sono dati da:

- pH;
- Temperatura;
- Ossigeno disciolto.

Le concentrazioni delle varie sostanze sono misurate in mg/L.

### 3.1 Modulo dei trattamenti chimico-fisici

L'efficienza di rimozione delle sostanze, nel modulo chimico-fisico, è stata studiata andando ad analizzare i dati prelevati nei primi due punti di campionamento, cioè a monte del comparto e in corrispondenza del sedimentatore collocato prima della vasca di polmonazione.

Facendo riferimento alle misure a disposizione, bisogna dire che la serie di dati analizzata presenta diversi giorni in cui non è stata effettuata la registrazione della concentrazione delle diverse sostanze, in particolare, per il primo punto di campionamento, non sono stati registrati dati nel periodo tra il 7/4/2020 e il 20/9/2020, ad eccezione di qualche giorno, mentre, per quanto riguarda il secondo punto di campionamento, vi è un'assenza di dati registrati nel mese di luglio e nelle prime due settimane di agosto del 2020. Questa premessa è necessaria perché nei grafici che sono stati elaborati si nota molto chiaramente una densità di punti inferiore proprio in corrispondenza di questi periodi, e ovviamente questo fatto si riscontra per tutte le sostanze che sono state analizzate.

Le analisi effettuate per le diverse sostanze, in ugual modo per tutti i comparti, si basano sul concetto dell'efficienza di rimozione: idealmente si vorrebbe fare in modo che il processo fosse in grado di rimuovere completamente le sostanze indesiderate dal refluo, ma nei casi reali non è possibile giungere a questo risultato, perciò bisogna fare in modo che il processo mantenga un certo standard di efficienza nel rimuovere tali sostanze, anche se l'obiettivo principale è quello di ottenere delle concentrazioni finali che rispettino i limiti di legge allo scarico, e devono essere ottenute con trattamenti meno esosi possibile.

Il processo di analisi si è quindi focalizzato sul valutare l'efficienza di rimozione, indicata con la lettera  $\eta$ , attraverso la semplice relazione:

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \quad (3.1)$$

dove  $C_{in}$  rappresenta la concentrazione in ingresso al modulo di trattamento, mentre  $C_{out}$  rappresenta la concentrazione che si registra a seguito dell'applicazione del trattamento. Tale relazione è stata utilizzata per valutare l'efficienza di rimozione di tutte le sostanze analizzate. Come si vedrà nelle pagine successive, sono presenti dei casi in cui la concentrazione in ingresso è inferiore rispetto alla concentrazione in uscita, e questo comporta un valore di efficienza di rimozione negativa, che di fatto rappresenta una produzione anziché una rimozione: siccome questo risultato non ha significato fisico per il caso studio in analisi, i valori negativi sono stati sostituiti con dei valori nulli. I valori nulli di  $\eta$  rappresentano quindi tre possibili situazioni:

- $C_{in}$  uguale a  $C_{out}$ ;
- $C_{in}$  minore di  $C_{out}$ ;
- Assenza di uno dei due valori.

Nell'ultimo caso, quando  $C_{out}$  è il valore assente, il valore di  $\eta$  è pari a 1, ma, siccome è frutto di un dato non registrato, si sostituisce il valore 1 con 0.

Il motivo per cui si riscontrano molti giorni in cui l'efficienza associata è nulla, dipende dal fatto che le misure sono state effettuate in maniera sistematica, cioè il dato è stato campionato tutti i giorni alla medesima ora: questa sistematicità non tiene quindi conto del tempo di residenza, che le sostanze necessitano per poter essere rimosse.

Per completare le analisi sono stati poi calcolati il valore medio, applicato alle concentrazioni in ingresso e uscita e all'efficienza di rimozione (ove non vi fossero troppi valori nulli), e la deviazione standard, anch'essa applicata agli stessi parametri secondo gli stessi criteri: sia la media che la deviazione standard sono state ottenute attraverso i corrispondenti comandi di Excel.

### 3.1.1 Metalli

Le prime sostanze che sono state analizzate sono i metalli, in quanto il trattamento chimico-fisico ha come scopo principale quello di eliminare queste sostanze, facendo in modo che le concentrazioni finali rispettino i limiti di legge, ma anche per evitare che finiscano nel modulo biologico in grandi concentrazioni: alcuni metalli sono indispensabili per lo sviluppo dei microrganismi, infatti vengono definiti micronutrienti, tuttavia non devono essere presenti in concentrazioni eccessive, poiché si porterebbe ad avere la parziale, o addirittura totale, inibizione dei microrganismi presenti. Bisogna precisare però che il valore di concentrazione che porta all'inibizione dei microrganismi dipende dalla natura di questi ultimi, nel senso che microrganismi carbonio-ossidanti aerobici sono caratterizzati da un valore diverso rispetto a microrganismi nitrificanti (Zhuo et al, [2]; Ochoa-Herrera et al, [3]; Ubay Cokgor et al, [4]; A. Rahmani et al, [5]).

Facendo riferimento all'elenco di pagina 23, sono stati analizzati i metalli che presentano una maggior significatività per l'impianto in questione, e sono dati da zinco, nichel, manganese, ferro, rame, boro e alluminio.

#### Zinco

L'analisi della qualità della rimozione segue un approccio grafico-matematico, nel senso che la rappresentazione grafica dei dati consente di avere un'interpretazione molto imme-

diata di ciò che sta accadendo: partendo dallo zinco, sono stati ottenuti i seguenti grafici

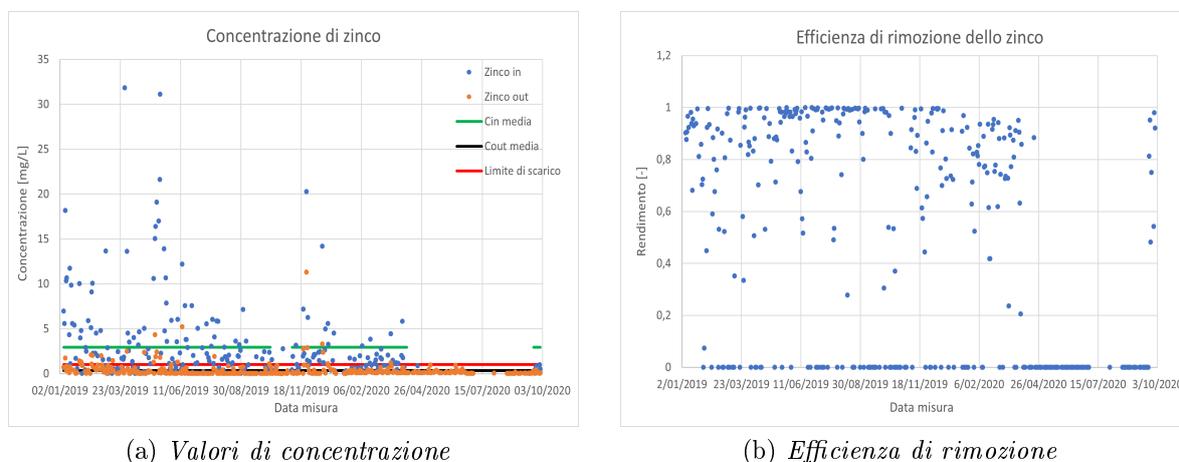


Figura 3.2: *Processo di rimozione dello zinco*

Nel grafico a) vengono rappresentati i valori di concentrazione registrati nei due punti di campionamento corrispondenti, così come vengono rappresentati i valori medi delle concentrazioni in ingresso e uscita: come si può vedere, la concentrazione media in ingresso non copre tutta la serie di dati, infatti sono stati esclusi due periodi temporali, siccome caratterizzati da una mancanza di dati registrati. I periodi vanno dal 9/10/2019 al 6/11/2019 e dal 7/4/2020 al 20/9/2020 (e tali periodi sono analoghi anche per gli altri metalli).

Escludendo quindi gli intervalli appena citati, si può notare che la rimozione dello zinco risulta essere piuttosto efficiente su tutta la serie di dati, nel senso che nella maggior parte dei casi si ha che la concentrazione in uscita risulta essere molto ridotta rispetto a quella in ingresso, e questo lo si può ben notare attraverso le linee che rappresentano la concentrazione media, i cui valori sono riportati nella tabella 3.1

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	2,94	4,56
$C_{out}$	0,351	0,824

Tabella 3.1: *Valori di media e deviazione standard calcolati per lo zinco*

La concentrazione passa quindi mediamente da  $3 \text{ mg/L}$  a  $0,35 \text{ mg/L}$  circa, perciò si ha una riduzione della concentrazione dello zinco, mediamente, di un ordine di grandezza; inoltre, siccome la concentrazione limite di scarico in fognatura di riferimento è pari a  $1 \text{ mg/L}$ , le concentrazioni medie in uscita sono sufficientemente basse, e sapendo che è improbabile che i trattamenti successivi abbiano un effetto rilevante nell'abbassare ulteriormente questo valore, non si ha la necessità di applicare delle migliorie.

La bontà della rimozione dello zinco è testimoniata anche dal grafico b), in cui si può notare che la nuvola di punti risulta essere molto concentrata nella porzione superiore del grafico, anche se i valori sono caratterizzati da una certa fluttuazione. Tuttavia, è possibile notare che sono comunque presenti dei valori nulli di efficienza nella prima metà

della serie, da attribuire principalmente al fatto che la  $C_{in}$  è uguale o minore alla  $C_{out}$ : questa situazione si riscontra perché le misurazioni sono state effettuate quotidianamente alla stessa ora, perciò non tengono conto del tempo di ritenzione idraulico che il refluo necessita affinché si compia la completa rimozione delle diverse sostanze.

Inoltre, siccome la serie dell'efficienza di rimozione è caratterizzata da numerosi valori nulli, il calcolo del valore medio e della deviazione standard corrispondente risentirebbe molto dell'alto numero di valori nulli, e questa situazione è condivisa da tutti i metalli analizzati. Per questo motivo, si è deciso di calcolare il valore medio di efficienza prima tenendo conto dei valori nulli, e poi escludendo questi ultimi: il primo valore è pari a 50,8%, che è molto basso rispetto a cosa si nota nel grafico b), ma è dovuto ai periodi in cui non è stata registrata la misura, mentre se si escludono gli zeri dal calcolo di ottiene un valore del 84%, che è molto più rappresentativo (tenendo conto però che è un valore calcolato su un numero inferiore di misure).

Complessivamente si può quindi affermare che lo zinco viene rimosso con una buona efficienza su tutta la serie di dati analizzata: la motivazione per cui è possibile effettuare quest'affermazione deriva dall'analisi della reazione che descrive la precipitazione dello zinco sotto forma di idrossido, data dalla seguente relazione di equilibrio



Sapendo che la costante di equilibrio associata,  $k_{ps}$ , è pari a  $4,5 \cdot 10^{-17}$  (a temperatura pari 25 °C), è possibile ricavare il valore delle concentrazioni di equilibrio delle due specie: sfruttando la concentrazione degli  $OH^{-}$ , si può ricavare il valore del pOH in condizioni di equilibrio, pari a 5,37, da cui si deduce che il pH di equilibrio è pari a 8,63. Questo significa che quando il pH è maggiore di 8,63, quindi ci si trova in condizioni molto basiche, l'equilibrio si sposta verso destra, cioè l'idrossido di zinco tende a precipitare maggiormente.

Questa è proprio la situazione che si riscontra nel modulo chimico-fisico: grazie alle misure giornaliere, è possibile notare che il pH, spesso e volentieri, risulta essere superiore al valore di equilibrio, perciò la reazione tende a svilupparsi con buona efficacia.

Inoltre si può anche calcolare la concentrazione limite di solubilità, facendo il prodotto tra la concentrazione all'equilibrio (che rappresenta la solubilità della sostanza) e il suo peso atomico: il risultato del calcolo è pari a 0,144 mg/L, un valore molto più piccolo rispetto alle misure registrate. Questo significa che, quando la concentrazione è superiore al valore di solubilità, la sostanza tende a precipitare, in quanto la soluzione è ormai satura: il valore medio della concentrazione in ingresso è circa 3 mg/L, quindi si ha una differenza di ben un ordine di grandezza, il che rappresenta una condizione molto favorevole per la precipitazione.

Siccome la rimozione dello zinco risulta essere molto buona, verrà presa come termine di paragone per confrontarla con quella degli altri metalli analizzati.

## Nichel

Il secondo metallo preso in considerazione è dato dal nichel: anche in questo caso si vuole studiare come varia la concentrazione di giorno in giorno, e anche la corrispondente efficienza di rimozione

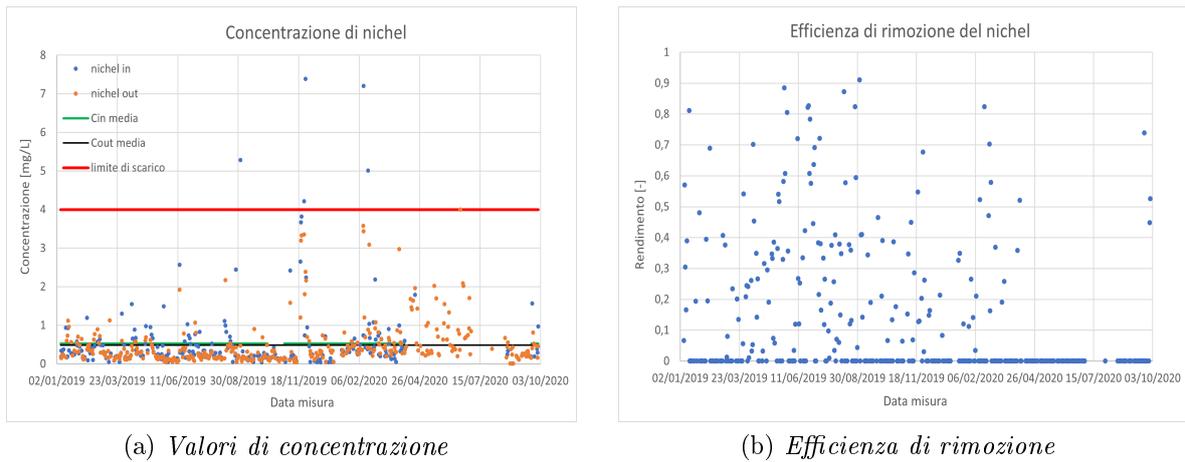


Figura 3.3: *Processo di rimozione del nichel*

Facendo riferimento al grafico a), si nota piuttosto chiaramente che la concentrazione media in ingresso e quella in uscita risultano essere molto vicine tra di loro, quasi sovrapposte, e ciò indica che il processo di rimozione di tale sostanza non sta funzionando nel miglior modo possibile: in questo caso, infatti, si nota che le concentrazioni, in ingresso e uscita, di nichel non presentano una differenza di valori così marcata. Inoltre, si può notare che nella prima metà della serie ci sono molti più punti in cui la concentrazione in uscita risulta essere uguale o superiore a quella in ingresso, portando quindi ad avere un basso rendimento in termini di rimozione.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	0,525	0,907
$C_{out}$	0,488	0,586

Tabella 3.2: *Valori di media e deviazione standard calcolati per il nichel*

Prendendo a riferimento i valori delle concentrazioni medie, la differenza tra di essi è veramente esigua, perciò è chiaro che il sistema non riesce a rimuovere efficacemente il nichel, però bisogna sempre considerare che il parametro discriminante più importante è rappresentato dalla concentrazione limite di scarico in fognatura: siccome il valore soglia per il nichel è pari a  $4 \text{ mg/L}$ , la concentrazione in uscita, ottenuta con il trattamento, è assolutamente idonea. Il tipo di refluo trattato dall'azienda, presenta un tenore di nichel molto contenuto, perciò non è necessario preoccuparsi dei limiti di scarico, tuttavia le concentrazioni medie testimoniano che la rimozione non è ottimale.

Questa situazione si nota molto bene anche nel grafico b), dove questa volta la nuvola di punti è concentrata nella porzione medio-bassa del grafico stesso, nel range tra il 10% e il 50%, e inoltre sono presenti molti più giorni caratterizzati da un'efficienza di rimozione nulla (tralasciando la seconda parte della serie dove si ha la mancanza di dati): il valore medio di efficienza di rimozione, che tiene conto dei valori nulli, è pari a 13,1%, mentre escludendo i valori nulli si ottiene una media di 33,4%, e proprio perché ci sono molti valori nulli, tali valori di efficienza sono meno robusti.

Questa situazione potrebbe essere dovuta alle condizioni in cui si svolge l'intero processo di rimozione: facendo riferimento alle misure giornaliere, il pH del modulo chimico fisico

oscilla prevalentemente tra i valori 7 e 10 (anche se a livello complessivo i valori spaziano da 6 a 12), cioè si tratta di un ambiente per lo più basico, e tale caratteristica è abbastanza ottimale per la rimozione del nichel tramite precipitazione. Tale affermazione si basa sul calcolo del prodotto di solubilità dell'idrossido di nichel,  $(Ni(OH)_2)$ , generato secondo la reazione 3.3



Essendo il prodotto di solubilità pari a  $2,8 \cdot 10^{-6}$  (a  $25^\circ C$ ), si può calcolare la corrispondente concentrazione di  $OH^-$  all'equilibrio, da cui si ricava il valore del pOH, pari a 5,08: di conseguenza si ricava il valore di pH all'equilibrio, pari a 8,92, perciò se il valore di pH della soluzione è superiore a 8,92, allora le condizioni fanno sì che l'equilibrio della reazione si sposti verso destra. Come detto l'ambiente è basico, quindi le condizioni di pH sono buone per lo sviluppo della reazione, tuttavia i dati testimoniano una rimozione non troppo efficiente.

La motivazione risiede nel valore della concentrazione di solubilità della sostanza: partendo dal prodotto di solubilità  $k_{ps}$ , e sfruttando il valore del peso atomico del nichel, si può ricavare il limite di solubilità all'equilibrio, che in tal caso risulta essere pari a  $0,242 \text{ mg/L}$ . Il valore della concentrazione media in ingresso è pari a  $0,525 \text{ mg/L}$ , ma è dovuto al fatto che la serie di dati presenta alcuni valori molto alti: in realtà, analizzando la serie dato per dato, si può notare che molti valori di concentrazione non superano il limite di solubilità, cioè in un gran numero di giorni la concentrazione non è sufficientemente alta per far sì che l'idrossido possa formarsi, e quindi precipitare.

Quindi la minor efficienza di rimozione del nichel è dovuta ad un'insufficiente concentrazione in ingresso.

In conclusione, la bassa efficienza di rimozione del nichel non è dovuta a carenze delle condizioni operative del sistema, inoltre i valori di concentrazione in uscita non superano i limiti di scarico. Per quanto riguarda invece l'aspetto della tossicità per i microrganismi, il valore di concentrazione che porta ad un tasso di inibizione del 50% è pari a  $1120 \text{ mg/L}$  (M.I. Aguilar et al, [6]; Karvelas et al, [7]), quindi molto superiore rispetto alle concentrazioni presenti in impianto.

Per questi motivi, non è necessario intervenire per migliorare la rimozione del nichel.

## Manganese

Successivamente è stata analizzata la rimozione del manganese:

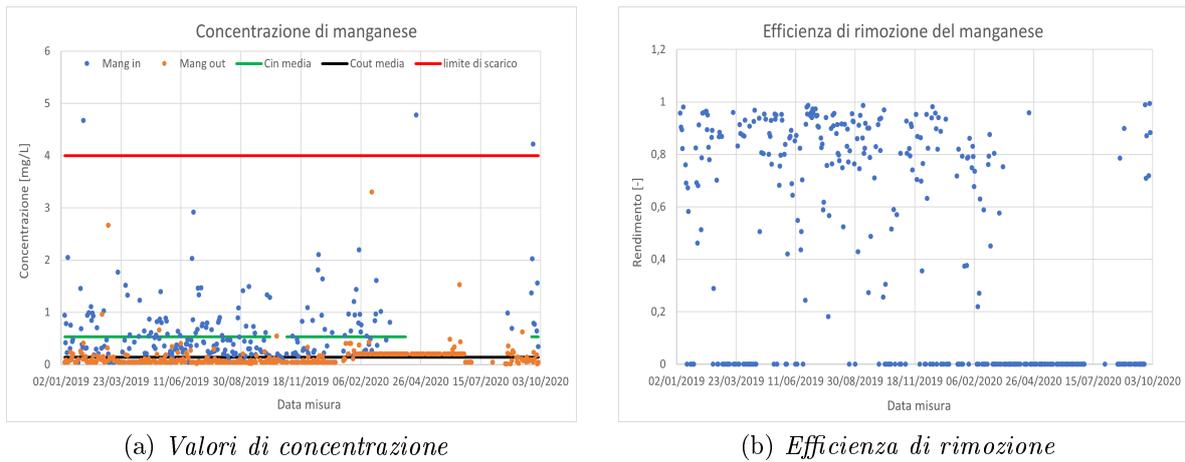


Figura 3.4: *Processo di rimozione del manganese*

Come si può vedere dal grafico a), la rimozione del manganese presenta una disposizione di punti tale per cui la nuvola blu è più sparsa verso l'alto rispetto alla nuvola arancione, che risulta essere più attaccata all'asse delle ascisse: il processo di rimozione, a prima vista, risulta essere dunque facilmente rilevabile, e lo testimoniano anche i valori delle concentrazioni medie

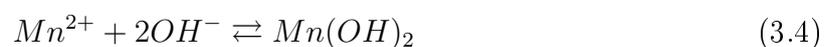
Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	0,532	0,581
$C_{out}$	0,142	0,247

Tabella 3.3: *Valori di media e deviazione standard calcolati per il manganese*

In questo caso, i valori di concentrazione sono più contenuti, e questo dipende dalle tipologie di reflui che vengono inviate nella linea di trattamento, tuttavia la rimozione si può considerare buona perché si passa da una media di circa  $0,5 \text{ mg/L}$  a circa  $0,15 \text{ mg/L}$ , cioè la concentrazione in uscita è ridotta a quasi un terzo di quella iniziale; è opportuno sottolineare che, nel periodo tra febbraio e aprile 2020, in molti giorni è stato registrato il medesimo valore di concentrazione sia in ingresso che in uscita, pari a  $0,2 \text{ mg/L}$ . Per quanto riguarda i limiti di scarico in fognatura, tali valori sono perfettamente idonei, in quanto il valore soglia è pari a  $4 \text{ mg/L}$ .

Passando poi al grafico dell'efficienza di rimozione, si nota che il rendimento assume per lo più valori alti, pur presentando qualche fluttuazione, anche se bisogna sempre tenere conto dei numerosi valori nulli, e questo comporta che la robustezza dei valori medi di rendimento di rimozione sia più contenuta: il valore medio di rendimento, tenendo conto dei valori nulli, risulta essere pari a 43,5%, mentre escludendo i valori nulli si ottiene un rendimento medio di 79,4%.

Il buon rendimento dipende dalle condizioni in cui si trova il sistema: la reazione di precipitazione associata al manganese è la seguente



Sapendo che il valore di  $k_{ps}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  è  $4,6 \cdot 10^{-14}$ , è possibile ricavare il valore di pH che rappresenta le condizioni di equilibrio della reazione: si ottiene un valore di 9,66, che rispetto allo zinco è maggiore (in quel caso si ha 8,63), perciò le condizioni di pH sono leggermente meno favorevoli, siccome il valore di pH nella maggior parte dei casi ricade nel range tra 7 e 10, e questo spiega perché l'efficienza di rimozione è inferiore rispetto a quanto accade per lo zinco.

Quindi, al netto di valori di concentrazione minori e di un maggior numero di giorni associati a valori nulli di efficienza, si può affermare che la rimozione del manganese presenta delle buone caratteristiche di rendimento.

## Ferro

Un altro metallo importante da analizzare è il ferro, che presenta un andamento diverso rispetto alle sostanze fin ora analizzate:

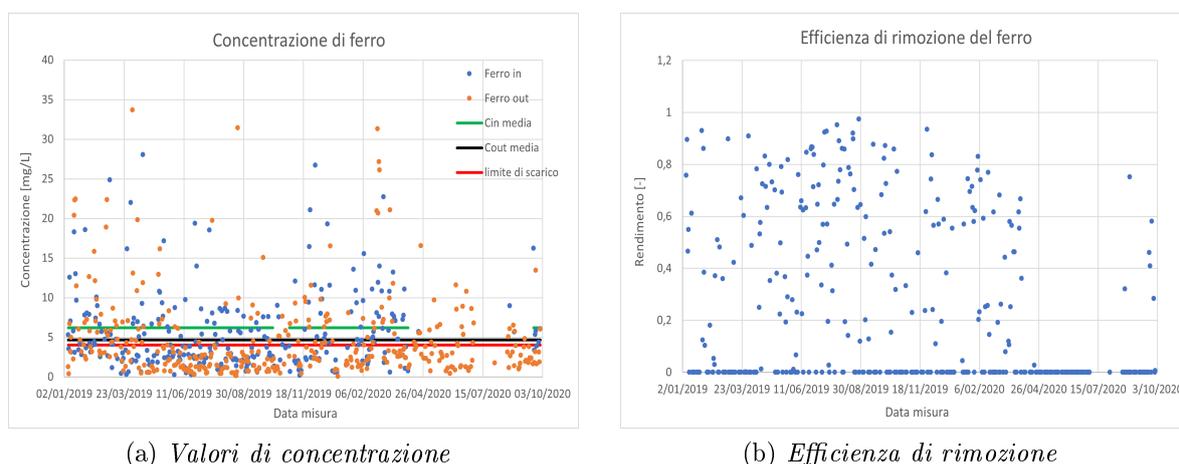


Figura 3.5: *Processo di rimozione del ferro*

A primo impatto sembra che il processo di rimozione del ferro non sia molto marcato, infatti, guardando il grafico a)<sup>1</sup>, si può vedere che le due linee, rappresentanti le concentrazioni medie, sono molto ravvicinate tra loro, quasi sovrapposte.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	6,18	7,89
$C_{out}$	4,68	5,72

Tabella 3.4: *Valori di media e deviazione standard calcolati per il ferro*

I valori medi di concentrazione sono piuttosto vicini tra di loro, e questo potrebbe indicare che la rimozione non è così efficace come per altri metalli, ma l'aspetto che principalmente bisogna considerare è l'alto valore della concentrazione in uscita, che risulta essere superiore al valore limite di scarico in fognatura, pari a  $4\text{ mg/L}$ .

<sup>1</sup>Sono state rimosse le concentrazioni superiori a  $40\text{ mg/L}$ , in quanto valori anomali

Se si guarda il grafico b), si può notare che, nonostante la vicinanza dei valori medi, i valori del rendimento di rimozione sono superiori rispetto a quanto si vede nel caso del nichel, infatti si trovano nel range tra il 40% e l'80%; sempre dal grafico b) si può notare un gran numero di giorni caratterizzati da efficienza di rimozione nulla, e quindi i valori medi di efficienza sono nuovamente meno robusti: se si considerano i valori nulli, si ottiene un rendimento medio pari a 24,5%, mentre, escludendo i valori nulli, si ottiene un rendimento medio pari a 52,5%.

Ciò che si riscontra per il ferro è dunque una situazione discreta dal punto di vista del rendimento, ma, in termini di valori assoluti, si nota che i limiti di scarico mediamente non sono rispettati.

Come è stato detto a pagina 11, il processo di rimozione viene condotto dosando un'opportuna quantità di reagente coagulante, e il reagente a base di ferro risulta essere il cloruro ferrico ( $FeCl_3$ ): in tal senso è utile scrivere la reazione complessiva di dissociazione di tale sostanza



In realtà, una volta che il cloruro ferrico viene dosato non assume direttamente la forma di idrossido ferrico, poiché in primo luogo il cloruro ferrico porta alla formazione di composti chiamati complessi aquometallici, i quali a loro volta subiscono delle reazioni di idrolisi, generando composti mononucleari e polinucleari, quali  $Fe(OH)^{2+}$  e  $Fe(OH)_2^+$  (Crittenden et al, [8]). Successivamente questi composti subiscono ulteriori reazioni di idrolisi, portando alla formazione dell'idrossido ferrico: la caratteristica interessante di questo idrossido è che, durante il processo di precipitazione, assume una struttura cristallina amorfa, il cui effetto è quello di incapsulare e segregare al suo interno una certa frazione di particelle colloidali, a cui in precedenza è già stata destabilizzata la carica superficiale.

Quindi, a livello complessivo, la dissociazione del cloruro ferrico porta alla precipitazione di idrossido ferrico in forma amorfa (Crittenden et al, [8]): questo composto presenta un range di solubilità ottimale, che, a 25 °C, spazia da un pH di 5 a 8,5, con minimo di solubilità a pH uguale a 8. Questo indica che le condizioni all'interno del sedimentatore non sono le migliori possibili per favorire la precipitazione dell'idrossido ferrico, quindi questo è il motivo per cui l'efficienza non è così elevata.

Questo significa che il ferro non viene liberato dal reagente coagulante, e bisogna considerare anche il fatto che le misure non tengono conto del tempo di ritenzione idraulico necessario per ottenere la precipitazione delle varie sostanze.

Inoltre, parlando sempre del cloruro ferrico, è una sostanza che molto comunemente viene utilizzata nell'ambito della potabilizzazione delle acque, in quanto è una sostanza innanzitutto molto solubile, ma soprattutto perché presenta una forte reattività e capacità di eliminare le sostanze patogene, e anche perché è piuttosto persistente nell'ambiente in cui viene introdotta. Facendo quindi riferimento al processo di potabilizzazione delle acque, bisogna comunque tener conto che sono presenti dei limiti di concentrazione ancor più stringenti rispetto allo scarico in fognatura, com'è logico che sia: facendo riferimento al ferro, la concentrazione massima ammissibile stabilita dal D.Lgs. n° 31 del 02/02/2001 è pari a 0,2 mg/L, quindi i valori in uscita dal sedimentatore non sarebbero conformi a tale limite.

## Rame

Dopo il ferro, si è passati all'analisi del rame:

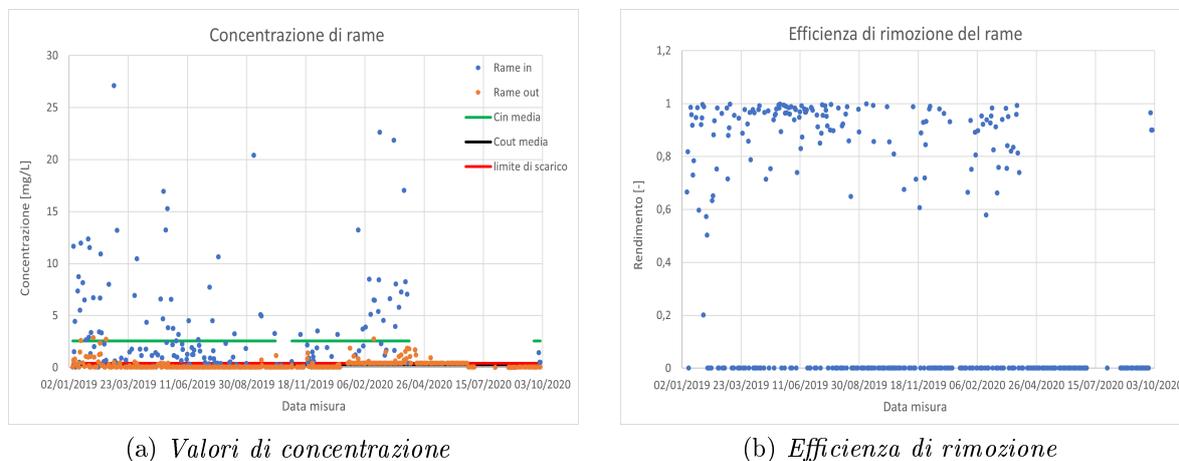


Figura 3.6: *Processo di rimozione del rame*

Guardando la nuvola di punti blu nel grafico a)<sup>2</sup>, si può affermare che il processo di rimozione avvenga con buone efficienze, e anche le due linee che rappresentano le concentrazioni medie indicano la stessa cosa, tuttavia se ci si focalizza sul grafico b) si nota una nuvola di punti molto più rada che negli altri casi: soffermandosi puramente sui valori numerici, i risultati che si ottengono in termini di rimozione sono buoni, perché la nuvola è concentrata molto tra il 60% e il 100% (senza mai raggiungerlo ovviamente), così come sono piuttosto differenti i valori delle concentrazioni medie.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	2,55	5,51
$C_{out}$	0,266	0,429

Tabella 3.5: *Valori di media e deviazione standard calcolati per il rame*

Infatti, come si può vedere dalla tabella 3.5, si ha una differenza di un ordine di grandezza tra la concentrazione media in ingresso e quella in uscita, il che indica buone condizioni di separazione, tuttavia bisogna sottolineare che talvolta viene superato il valore limite per lo scarico in fognatura, pari a  $0,4 \text{ mg/L}$ .

Ritornando poi al grafico b), si può anche notare che, rispetto ad altri metalli analizzati in precedenza, ci sono molti più punti caratterizzati da efficienza nulla: al netto del periodo di tempo in cui mancano i dati registrati, in comune a tutti i metalli, ci sono molti valori nulli un po' in tutta la serie di dati, in particolare perché in molti giorni è stato misurato lo stesso livello di concentrazione sia in ingresso che in uscita dal comparto, pari a circa  $0,04 \text{ mg/L}$ . Parlando di efficienza di rimozione media, se si considerano i valori nulli si ottiene un'efficienza media pari a 35,7%, mentre non considerando i valori nulli si ottiene una media di 89,1%: quest'ultimo è un valore molto alto, però è stato calcolato escludendo

<sup>2</sup>Sono state rimosse le concentrazioni superiori a  $60 \text{ mg/L}$ , in quanto valori anomali

un numero molto consistente di misure, perciò la sua robustezza non è così elevata. La presenza di numerosi giorni caratterizzati da efficienza nulla può essere data dal fatto che le misure non tengono conto del tempo di ritenzione, come già detto in precedenza, ma anche dal fatto che in impianto possono essere stati convogliati reflui con minor tenore di questo metallo.

Il rame può legarsi chimicamente alla struttura del solfato ( $\text{SO}_4^-$ ), rilasciato dal solfato di alluminio dosato nel sistema, tuttavia questo è un composto igroscopico e molto solubile, perciò si fa in modo che il rame possa legarsi agli ioni  $\text{OH}^-$ , in modo tale da generare un composto poco solubile in acqua:



Il valore di  $k_{ps}$  associato alla reazione è  $1,6 \cdot 10^{-19}$ , da cui si possono ricavare le condizioni all'equilibrio: svolgendo i calcoli, si ricava che il pH di equilibrio è 7,84, perciò se il valore è superiore la reazione si sposta verso destra, cioè le condizioni sono più favorevoli per la precipitazione dell'idrossido. Inoltre il valore della concentrazione limite di solubilità è  $0,022 \text{ mg/L}$ , un valore molto basso che garantisce la possibilità di far precipitare agevolmente l'idrossido di rame, siccome la concentrazione media di quest'ultimo è circa  $2,5 \text{ mg/L}$ .

Quindi, in conclusione, si può affermare che la rimozione del rame funziona bene e presenta caratteristiche buone per consentire tale processo.

## Boro

Il penultimo metallo analizzato nel comparto è il boro:

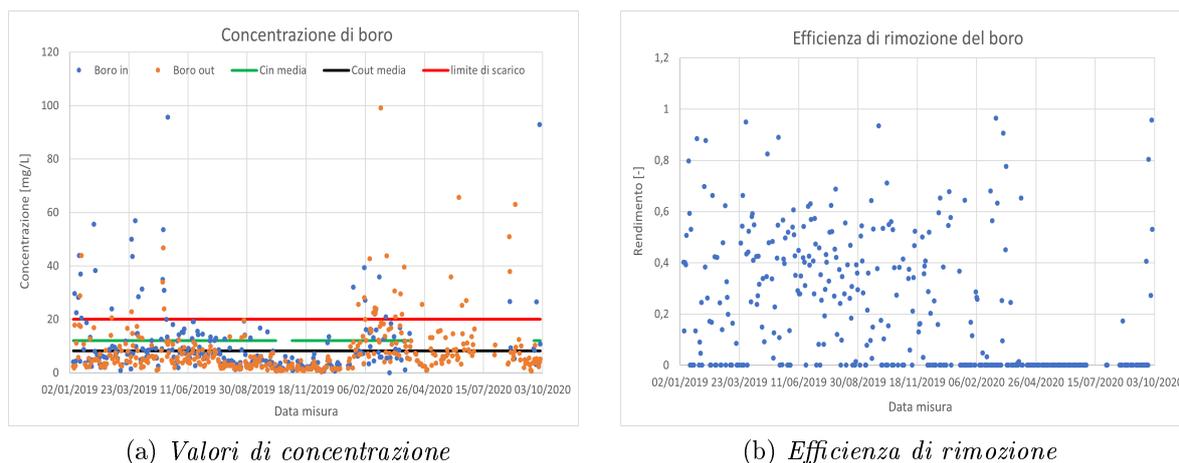


Figura 3.7: *Processo di rimozione del boro*

Partendo dall'analisi del grafico a) <sup>3</sup>, si può notare che le nuvole di punti blu e arancione non sono così distinte come in altri casi, perciò significa che i due valori giornalieri, in

<sup>3</sup>Sono state rimosse le concentrazioni superiori a  $100 \text{ mg/L}$ , in quanto valori anomali

ingresso e uscita dal comparto, non si discostano molto l'uno dall'altro, e quindi la rimozione di tale sostanza non è ottimale.

<b>Parametro</b>	<b>Media (mg/L)</b>	<b>Dev. Standard (mg/L)</b>
$C_{in}$	12,0	21,2
$C_{out}$	8,54	10,0

Tabella 3.6: *Valori di media e deviazione standard calcolati per il boro*

Questa affermazione è confermata dai valori delle concentrazioni medie, in quanto in ingresso si ha un valore medio di circa  $12 \text{ mg/L}$ , mentre in uscita si ha un valore medio di circa  $8,5 \text{ mg/L}$ , perciò si nota proprio che la differenza non è così elevata rispetto ad altri metalli. Detto ciò, i valori limite per lo scarico in fognatura sono comunque rispettati, visto che il limite è posto a  $20 \text{ mg/L}$ : è però necessario sottolineare che il valore limite di scarico in fognatura per il boro è un valore in deroga stabilito dall'AIA, meno restrittivo rispetto al valore previsto dal decreto italiano, in quanto, per raggiungere quest'ultimo, bisognerebbe andare ad implementare dei trattamenti ad hoc molto complessi.

Focalizzandosi poi sul grafico b), si può infatti notare che la nuvola di punti dell'efficienza di rimozione si concentra nella porzione intermedia del grafico, nel range tra il 20% e il 60%, perciò risulta essere chiaro che la rimozione del boro ha valori inferiori rispetto a quanto si vorrebbe. Inoltre, si può notare la presenza di numerosi valori nulli, ma in questo caso sono dovuti principalmente alla mancanza di uno dei due valori di concentrazione, per tutta la durata della serie (è stato riscontrato qualche valore di efficienza negativa, ma in numero contenuto). Mediamente, l'efficienza di rimozione, tenuto conto dei valori nulli, è pari al 21%, mentre escludendo i valori nulli si sale fino al 38,1%, un valore abbastanza minore rispetto alle altre sostanze.

In conclusione, basandosi su ciò che si è osservato tramite l'analisi dei dati, si può affermare che la rimozione del boro rappresenta uno degli aspetti che devono essere migliorati per rendere più efficiente il processo di trattamento oggetto di studio.

## **Alluminio**

L'ultimo metallo analizzato è l'alluminio, e in questo caso si può notare un comportamento ben diverso rispetto alle altre sostanze:

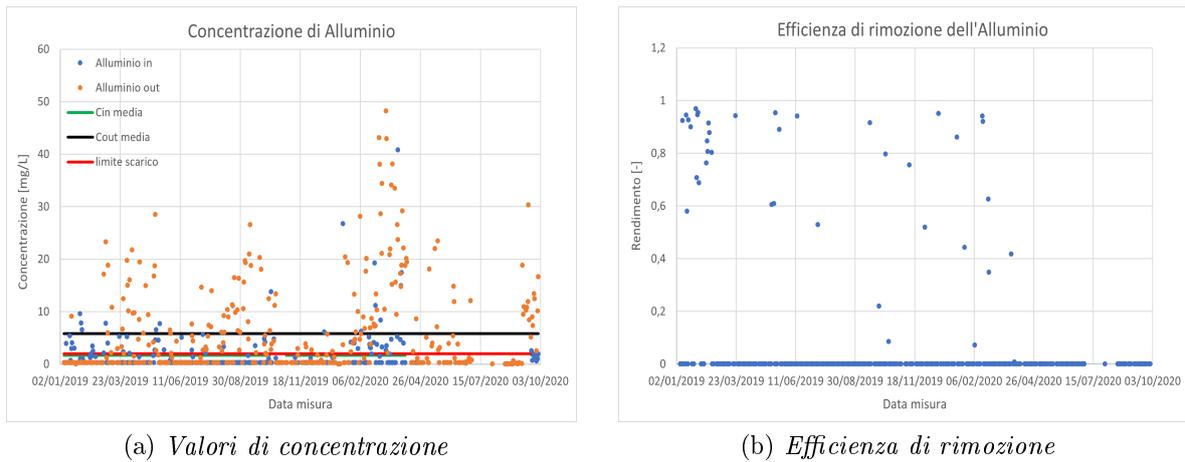


Figura 3.8: *Processo di rimozione dell'alluminio*

La cosa che cattura immediatamente l'attenzione è il fatto che la nuvola di punti arancione si estende molto verso la parte alta del grafico, quando in praticamente tutti gli altri casi la nuvola è concentrata nelle vicinanze dell'asse delle ascisse: questa situazione indica chiaramente che la concentrazione in uscita spesso e volentieri è superiore a quella in entrata, infatti la linea della concentrazione media in uscita si trova addirittura sopra a quella della concentrazione media in ingresso.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	1,605	3,796
$C_{out}$	5,814	8,567

Tabella 3.7: *Valori di media e deviazione standard calcolati per l'alluminio*

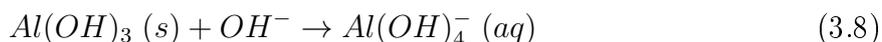
Stando ai valori della tabella, la concentrazione media in uscita è quasi il quadruplo rispetto a quella in ingresso, e, guardando il grafico b), si nota immediatamente che la maggior parte dei punti che lo compongono è costituita da valori nulli: in questo caso si è notato infatti che, in quasi tutti i punti, la concentrazione in uscita risulta essere superiore a quella in entrata, cioè è come se ci fosse una sorta di produzione di alluminio. Inoltre, la concentrazione in uscita è ben superiore al limite di scarico in fognatura ( $2 \text{ mg/L}$ ). Anche in questo caso, si potrebbe pensare che tale situazione sia dovuta all'uso del solfato di alluminio nel processo di coagulazione-flocculazione, come detto nella sottosezione 2.2.1 a pagina 11: la reazione complessiva di dissociazione è la seguente



In realtà, il comportamento dell'alluminio è molto simile a quello del ferro, nel senso che, una volta che si dissocia dal solfato, subisce una serie di reazioni (formando i complessi aquometallici prima e i composti mono/poli nucleari poi) che portano alla sua precipitazione sotto forma di idrossido. Anche in questo caso l'idrossido assume una struttura cristallina amorfa, perciò al suo interno vengono segregate delle particelle colloidali, favorendo la loro rimozione (Crittenden et al, [8]).

Rispetto al ferro, però, si ha una notevole differenza: gli idrossidi sono associati ad un range di pH, all'interno del quale si hanno le migliori condizioni disponibili per la preci-

pitazione dell'idrossido. Questo range dipende anche dalla temperatura, e per l'idrossido di alluminio, a 25 °C, i valori ottimali di pH spaziano da 5,5 a 7,7, con il minimo di solubilità che è situato in corrispondenza di 6,2 (Crittenden et al, [8]): mediamente il pH che si riscontra nel sedimentatore è molto vicino a 10. Bisogna quindi studiare cosa succede all'idrossido di alluminio al variare del pH: anche questa sostanza è anfotera, quindi significa che l'idrossido può dissociarsi in ambiente acido o basico, e l'ambiente all'interno del sedimentatore è sempre basico (con grado di basicità variabile, ma generalmente il pH rimane almeno pari a 9). Siccome il pH è basico, si ha una grande quantità di ioni  $\text{OH}^-$  in soluzione, i quali tendono a reagire con l'idrossido di alluminio allo stato solido, secondo la seguente relazione



Si forma così un composto denominato tetraidrossialuminato, il quale è molto solubile in acqua: questo spiega il motivo per cui si ha un incremento della concentrazione di alluminio, poiché gli alti valori di pH che si registrano nel sedimentatore favoriscono la reazione dell'idrossido di alluminio con gli ioni  $\text{OH}^-$  presenti nel sistema.

Inoltre, così come il cloruro ferrico, anche il solfato di alluminio viene sfruttato nei processi di potabilizzazione delle acque: se fosse utilizzato a tal scopo, la concentrazione in uscita dal sedimentatore non sarebbe comunque conforme ai limiti espressi dal D.Lgs. n° 31 del 02/02/2001, il quale stabilisce che la concentrazione limite di alluminio per le acque destinate al consumo umano è di 0,2 mg/L.

### 3.1.2 Sostanze organiche e composti a base di azoto

All'interno del sedimentatore del modulo chimico-fisico si ha anche una certa rimozione di sostanza organica, corrispondente a quelle particelle che, grazie al loro peso e alle loro dimensioni, risentono dell'effetto di deposizione per gravità. Per constatare cosa succede nel comparto, sono state analizzate le concentrazioni di COD, ovvero la quantità di ossigeno necessaria a compiere l'ossidazione delle sostane organiche e inorganiche presenti, e anche sui composti azotati, quali ammonio, nitriti e nitrati.

L'approccio che è stato seguito è identico a quello elaborato per i metalli, tuttavia la serie di dati presenta delle caratteristiche differenti: i punti di campionamento risultano essere sempre il primo e il secondo, ma in questo caso l'assenza di misure registrate è molto più contenuta, e soprattutto si concentra solo nel mese di agosto del 2020 (nelle altre parti della serie sono presenti dei giorni in cui manca la misura, ma si tratta sempre di un singolo giorno anziché di mesi come nel caso dei metalli). Quindi questo significa che la nuvola di punti della concentrazione non sarà assente in corrispondenza del periodo aprile-settembre 2020, ma solo in corrispondenza di agosto.

#### Chemical Oxigen Demand, COD

La funzione principale del sedimentatore primario è quella di rimuovere tutti i solidi con caratteristiche idonee alla sedimentazione: le sostanze che si vogliono principalmente rimuovere con questa struttura sono i metalli, tuttavia nel refluo è presente una certa frazione di particelle organiche che possono essere sottoposte a deposizione.

Il parametro di riferimento principale è il COD:

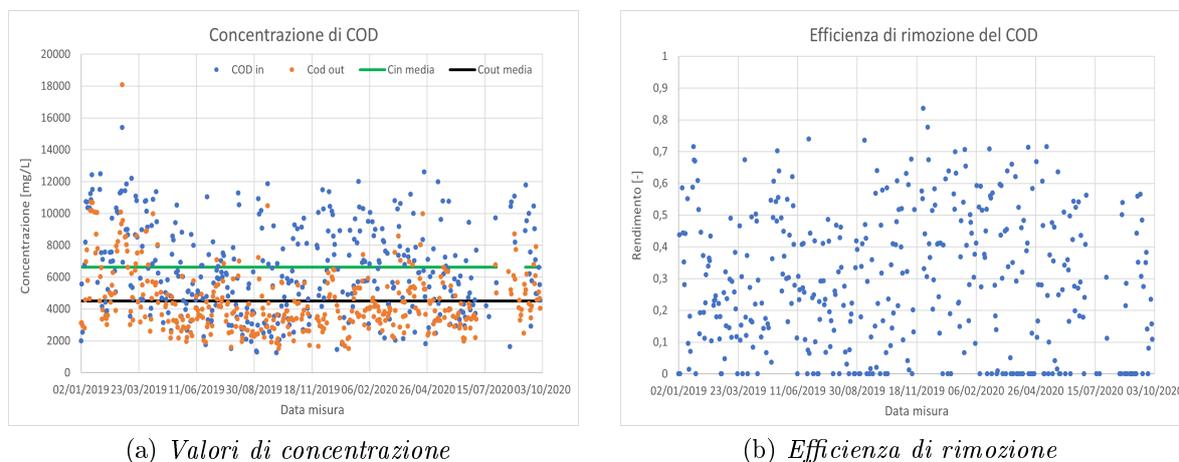


Figura 3.9: *Processo di rimozione del COD*

La prima cosa che si deve sottolineare è che le concentrazioni di COD sono molto superiori rispetto a quelle che si vedono nei metalli, dopo di che, analizzando il grafico a)<sup>4</sup>, si può notare una buona rimozione della sostanza organica: questo fatto è testimoniato dal valore delle concentrazioni medie in ingresso e uscita, che si assestano rispettivamente su valori di circa  $6640 \text{ mg/L}$  e  $4500 \text{ mg/L}$ .

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	6637	3511
$C_{out}$	4499	2177

Tabella 3.8: *Valori di media e deviazione standard calcolati per il COD*

In questo caso non ha senso fare riferimento ai valori limite di scarico in fognatura, poiché nei comparti successivi avviene una riduzione ben più sostanziosa del COD.

Tuttavia, se si mettono in relazione questi valori con il grafico b), si può notare che in realtà l'efficienza di rimozione non è così elevata, nel senso che, a parte qualche valore, la maggior parte dei picchi di rimozione non supera il 70%, e la nuvola di punti è concentrata piuttosto nella parte inferiore del grafico. Anche in questo caso ci sono alcuni valori di efficienza nulla, corrispondenti al fatto che la concentrazione in uscita è superiore a quella in ingresso.

Se si effettua un paragone con i metalli precedentemente analizzati, si potrebbe pensare che in realtà il comparto chimico-fisico non abbia una buona rimozione della sostanza organica, perché le due concentrazioni medie non differiscono in maniera così netta l'una dall'altra, tuttavia un risultato di questo tipo è comunque buono: il sistema dei trattamenti chimico-fisici, associato al sedimentatore primario, ha lo scopo principale di rimuovere i metalli, tuttavia nel refluo sono presenti altre sostanze, organiche e non, che presentano caratteristiche idonee alla sedimentazione, e quindi vengono anch'esse rimosse. Un valore di rimozione pari a 70% non è elevatissimo in senso assoluto, tuttavia, siccome la rimozione

<sup>4</sup>Sono state rimosse le concentrazioni superiori a  $20.000 \text{ mg/L}$ , in quanto valori anomali

delle sostanze associate al COD avviene nel successivo comparto biologico, in questo caso rappresenta un ottimo risultato.

In conclusione, si può dire che nel modulo chimico-fisico si ha una buona riduzione di sostanza organica, tenendo conto del fatto che la rimozione principale di queste sostanze è affidata ai comparti successivi.

## Ione Ammonio

I reflui trattati dall'azienda contengono al loro interno anche dei composti azotati, come ad esempio lo ione ammonio: è importante ribadire che, come per il COD, il comparto chimico-fisico non si pone l'obiettivo di eliminare i composti azotati, perché tale compito è riservato ai successivi trattamenti, quindi è possibile riscontrare una concentrazione in uscita inferiore rispetto a quella in entrata, ma la rimozione potrebbe essere casuale.

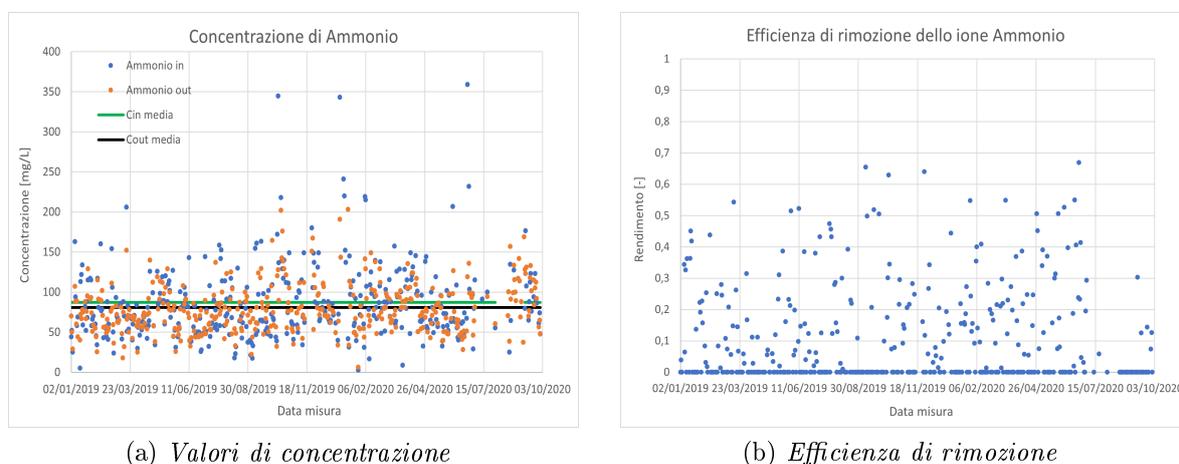


Figura 3.10: *Processo di rimozione dell'ammonio*

Guardando il grafico a)<sup>5</sup>, non si riesce a capire molto chiaramente se avviene una rimozione dell'ammonio, siccome le due nuvole di punti sono abbastanza simili tra di loro, in termine di disposizione dei punti, e in tal senso neanche le linee delle concentrazioni medie si riescono a distinguere chiaramente: la linea che rappresenta la concentrazione media in ingresso risulta essere leggermente più in alto rispetto a quella della concentrazione in uscita, ma la differenza è davvero minima.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	87,0	61,4
$C_{out}$	80,8	43,0

Tabella 3.9: *Valori di media e deviazione standard calcolati per l'ammonio*

Siccome nel comparto dei trattamenti biologici avviene una rimozione di tale sostanza, non ha senso fare riferimento ai limiti di scarico in fognatura.

<sup>5</sup>Sono state rimosse le concentrazioni superiori a 400 mg/L, in quanto valori anomali

I valori di concentrazione media sono quasi uguali tra loro, perciò sembra che nel comparto chimico-fisico non avvenga una rimozione dell'ammonio: a livello tecnico, si hanno diverse possibilità per rimuovere lo ione ammonio secondo processi chimico-fisici, come ad esempio la precipitazione della struvite (Haiming, Deng et al, [9]), come l'utilizzo di processi di ossidazione avanzati (Deng et al, [10]), oppure come l'adsorbimento su zeoliti (Aref et al, [11]; Haiming, Liping et al, [12]), tuttavia sono processi che richiedono delle condizioni di esercizio molto particolari, difficilmente applicabili al contesto oggetto di studio.

Guardando il grafico b), si deduce proprio che la rimozione dell'ammonio è molto contenuta, nel senso che la nuvola di punti che rappresenta l'efficienza è composta da tanti valori nulli, mentre gli altri punti si trovano in un range molto contenuto.

Questa situazione è normale, siccome l'ammonio si trova principalmente in forma disciolta, perciò non può essere rimosso attraverso il sedimentatore, e in ogni caso questa rimozione viene svolta nel modulo dei trattamenti biologici, attraverso i microrganismi: la piccola frazione di ammonio che viene rimossa in questa sezione è data dalla frazione adsorbita su materia solida, che quindi può essere allontanata attraverso la deposizione. L'ammonio può essere adsorbito su minerali presenti in natura, come ad esempio caolinite o zeolite (Ivanova et al, [13]), entrambi minerali silicatici, e l'interazione tra l'ammonio e tali minerali dipende molto dalla pezzatura delle rocce o degli agglomerati in cui sono contenuti, trovandosi in forma sabbiosa (Ah et al, [14]) oppure sotto forma di argilla (Alshameri et al, [15]).

Quindi, siccome la rimozione dell'ammonio non è un'azione che deve essere svolta in questo comparto, il fatto che il rendimento sia basso non rappresenta un problema.

## Nitriti e nitrati

I composti azotati rimanenti consistono nei nitriti e nitrati, che vengono analizzati per questione di completezza:

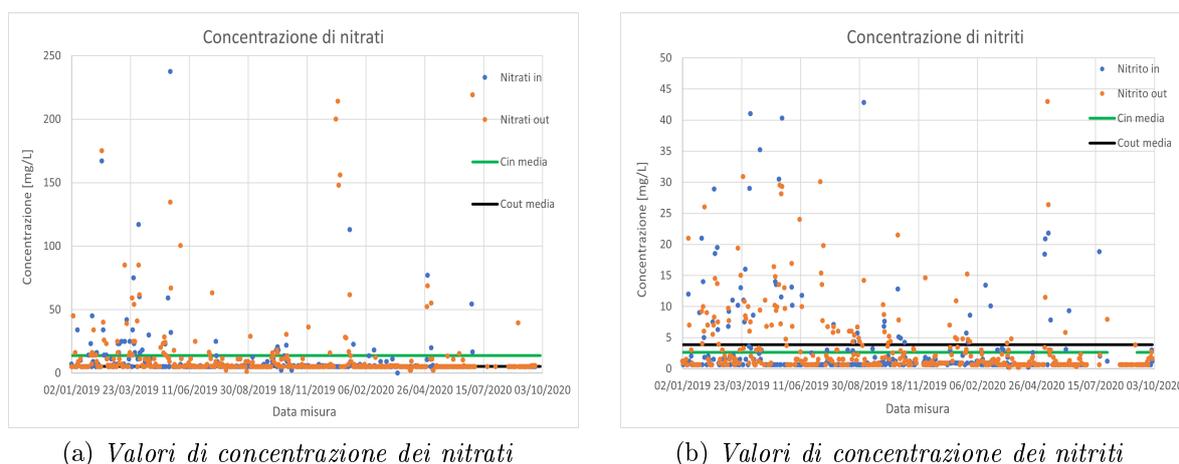


Figura 3.11: *Processo di rimozione dei composti azotati*

In questo caso tali sostanze vengono analizzate insieme, e la prima cosa che si nota è che le nuvole di punti sono praticamente sovrapposte in entrambi i casi: proprio a causa di questa condizione, i valori di efficienza calcolati risultano essere quasi tutti nulli o inferiori a zero,

perciò si è ritenuto non opportuno rappresentare graficamente l'efficienza di rimozione. Si nota inoltre che, in entrambi i casi, i valori delle concentrazioni medie in uscita sono superiori a quelli delle concentrazioni in ingresso, perciò si deduce che nel modulo chimico-fisico non avviene una vera e propria rimozione né dei nitriti<sup>6</sup> né dei nitrati<sup>7</sup>.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	11,102	36,278
$C_{out}$	13,814	39,077

Tabella 3.10: *Valori di media e deviazione standard calcolati per i nitrati*

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	2,642	5,749
$C_{out}$	3,851	9,748

Tabella 3.11: *Valori di media e deviazione standard calcolati per i nitriti*

Anche in questo caso non ha senso riferirsi ai limiti di scarico in fognatura.

## 3.2 Vasca di polmonazione

Come è stato detto nella sezione 2.2.1 a pagina 11, la vasca di polmonazione è una struttura, di volume pari a 650 m<sup>3</sup>, che consente di far passare il sistema dalla modalità di funzionamento discontinua a quella continua, e in corrispondenza di essa è collocato il terzo punto di campionamento. Proprio per via di questa funzione, si potrebbe pensare che in questa vasca non avvengano processi chimico-fisici e/o biologici, tuttavia bisogna considerare che la vasca è aerata, quindi è possibile che, all'interno della vasca, siano presenti dei microrganismi. Infatti, i dati registrati supportano questa affermazione: nel passaggio tra il secondo punto di campionamento e il terzo, si nota una certa diminuzione dei valori di concentrazione delle sostanze organiche, perciò sono state effettuate delle analisi per capire quali processi si sviluppano.

In questo caso, il punto di campionamento che rappresenta le condizioni in ingresso al comparto è il secondo, cioè quello a valle del sedimentatore primario, mentre quello che rappresenta le condizioni in uscita è il terzo, quello a valle della vasca di polmonazione. Anche in questo caso è presente un intervallo temporale in cui non si ha la registrazione della misura, e corrisponde sempre al mese di agosto 2020.

### 3.2.1 COD

La prima sostanza analizzata è il COD, poiché si riscontra una buona diminuzione della sua concentrazione all'interno della vasca:

<sup>6</sup>Sono stati rimosse le concentrazioni superiori a 50 mg/L, in quanto valori anomali

<sup>7</sup>Sono stati rimosse le concentrazioni superiori a 300 mg/L, in quanto valori anomali

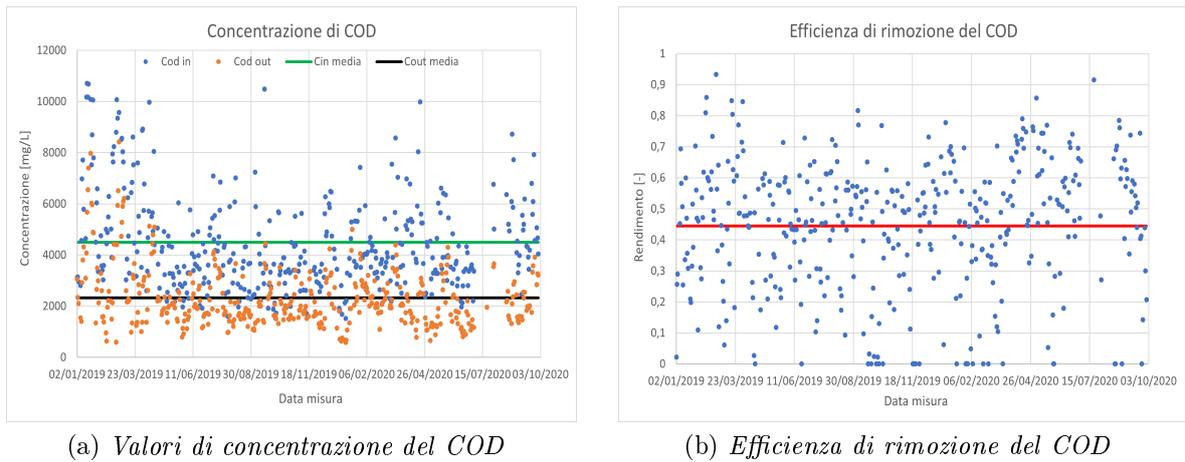


Figura 3.12: *Processo di rimozione del COD*

Guardando il grafico a)<sup>8</sup>, si nota una certa riduzione del valore della concentrazione del COD, perciò questo sta ad indicare che all'interno della vasca si ha un certo sviluppo di microrganismi, che consumano la sostanza organica per potersi accrescere e proliferare: in tal senso, anche le linee delle concentrazioni medie indicano la stessa cosa, con i due valori che presentano una differenza superiore rispetto a quanto si registra nel sedimentatore del modulo chimico-fisico.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	4499	2177
$C_{out}$	2318	1177
$\eta$	0,445	0,212

Tabella 3.12: *Valori di media e deviazione standard calcolati per il COD*

Come si può vedere dalla tabella 3.12, la concentrazione mediamente subisce un dimezzamento, perciò si può constatare la presenza di microrganismi. Guardando invece il grafico b), si nota una grande differenza rispetto a tutti gli altri grafici visti fin ora: infatti, in questo caso, è stata calcolata l'efficienza media e la corrispondente deviazione standard, e questo perché l'efficienza è caratterizzata da pochi valori nulli, mentre nei casi precedenti, siccome questo numero era ben superiore, non avrebbe avuto senso andare a rappresentare tali parametri.

Se si analizzano i valori assoluti di efficienza e la nuvola di punti, si può notare che il rendimento complessivo presenta dei valori superiori a quelli del sedimentatore, perché attraverso i microrganismi si va ad eliminare tutta la sostanza organica presente, senza distinzione tra sostanza disciolta e sospesa, poiché quest'ultima viene solubilizzata e resa biodisponibile: in questo caso l'efficienza è contenuta principalmente nel range tra il 30% e il 70%, con una media pari a 44,5%.

E' poi possibile determinare il valore di due parametri molto importanti per la descrizione delle caratteristiche di processo associate alla vasca, ovvero il tempo di residenza del

<sup>8</sup>Sono state rimosse le concentrazioni superiori a 15.000 mg/L, in quanto valori anomali

refluo nella vasca stessa (HRT), e l'età del fango (SRT): tali parametri, espressi entrambi in giorni (d), si possono ricavare con le seguenti espressioni

$$HRT = \frac{V}{Q} \quad (3.9)$$

dove  $V$  è il volume della vasca di polmonazione ( $650 \text{ m}^3$ ), e  $Q$  è la portata caratteristica della vasca, pari a  $8 \text{ m}^3/h$ . Si ottiene quindi un HRT pari a 3,39 d.

L'età del fango, indicata anche come tempo di residenza del fango (o sludge retention time, SRT), per definizione rappresenta il rapporto tra la quantità di microrganismi presente nella vasca e la quantità di microrganismi prodotti a livello giornaliero, e si calcola come:

$$SRT = \frac{C_{COD}}{Y \cdot \Delta C} \quad (3.10)$$

dove  $Y$  rappresenta il tasso di sintesi dei microrganismi, mentre  $\Delta C$  rappresenta la differenza tra la concentrazione di COD in ingresso e uscita. Per svolgere questo calcolo sono stati utilizzati i valori medi di concentrazione riportati in tabella 3.12, e assunto un valore di  $Y$  pari a 0,39 si è ottenuto che l'età del fango è circa pari a 5,16 d.

Il significato di  $Y$  e la motivazione per cui si è assunto tale valore saranno spiegate in maniera approfondita nella sezione 3.2.4.

### 3.2.2 Ione Ammonio

Secondo le analisi svolte per il COD, si è capito che all'interno della vasca di polmonazione avvengono delle reazioni biologiche, perciò è necessario studiare anche il comportamento delle sostanze azotate: la prima di esse è l'ammonio

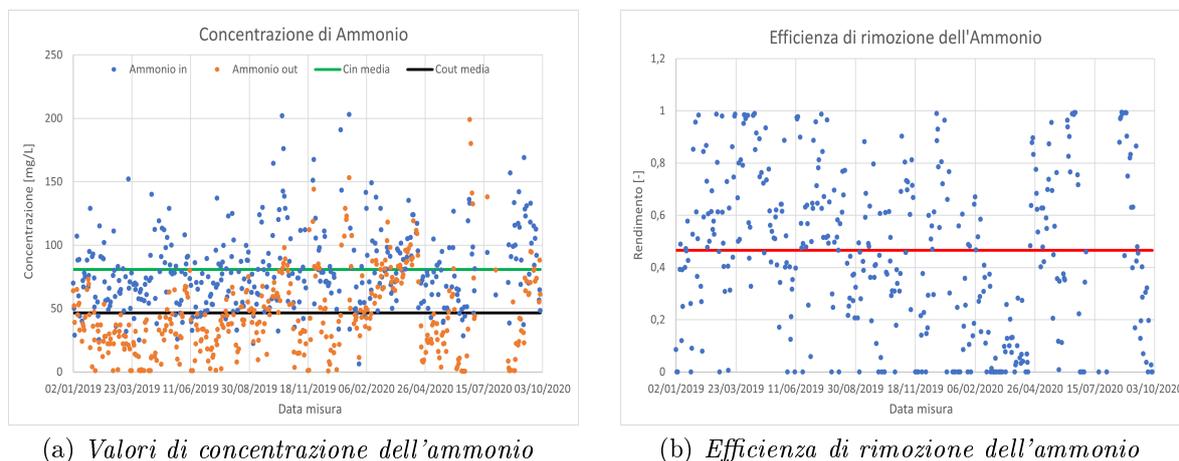


Figura 3.13: *Processo di rimozione dell'ammonio*

Analizzando il grafico a)<sup>9</sup>, si può notare che i valori di concentrazione in ingresso presentano molte meno fluttuazioni rispetto alle sostanze precedentemente analizzate, al netto di qualche valore molto alto, e la stessa cosa si può dire per la concentrazione in uscita: guardando l'andamento di quest'ultima, si nota che subisce un incremento di valori nel

<sup>9</sup>Sono state eliminate le concentrazioni superiori a  $300 \text{ mg/L}$ , in quanto valori anomali

periodo tra febbraio e aprile del 2020, andando a superare i valori di concentrazione in ingresso. Questa situazione si riscontra molto bene nel grafico b), infatti in questo periodo si nota la presenza di molti giorni in cui l'efficienza ha valore nullo. In ogni caso, a livello complessivo si può dire che nella vasca di polmonazione sta avvenendo una piccola rimozione dell'ammonio, e questo è testimoniato dai valori delle concentrazioni medie:

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	80,9	43,1
$C_{out}$	46,5	43,7
$\eta$	0,466	0,305

Tabella 3.13: Valori di media e deviazione standard calcolati per l'ammonio

Come si può vedere dalla tabella precedente, in media la concentrazione in uscita risulta essere quasi la metà della concentrazione in ingresso; inoltre, anche in questo caso è stato possibile calcolare il valore della media e della deviazione standard per il parametro  $\eta$ : rispetto a quanto si nota nel grafico del COD, l'efficienza di rimozione dell'ammonio presenta molte più fluttuazioni, assumendo come valore medio 46,6%, che è di poco superiore a quello del COD.

Quindi, attraverso l'analisi dei grafici e dei dati, si può affermare che nella vasca di polmonazione avviene anche la rimozione dell'ammonio, però bisogna capire a quale tipo di reazioni prende parte, cioè se viene utilizzato come nutriente dai microrganismi, oppure se viene trasformato in nitrito/nitrato.

### 3.2.3 Nitriti e nitrati

Dopo aver analizzato l'ammonio, è necessario analizzare anche le altre forme dell'azoto presenti:

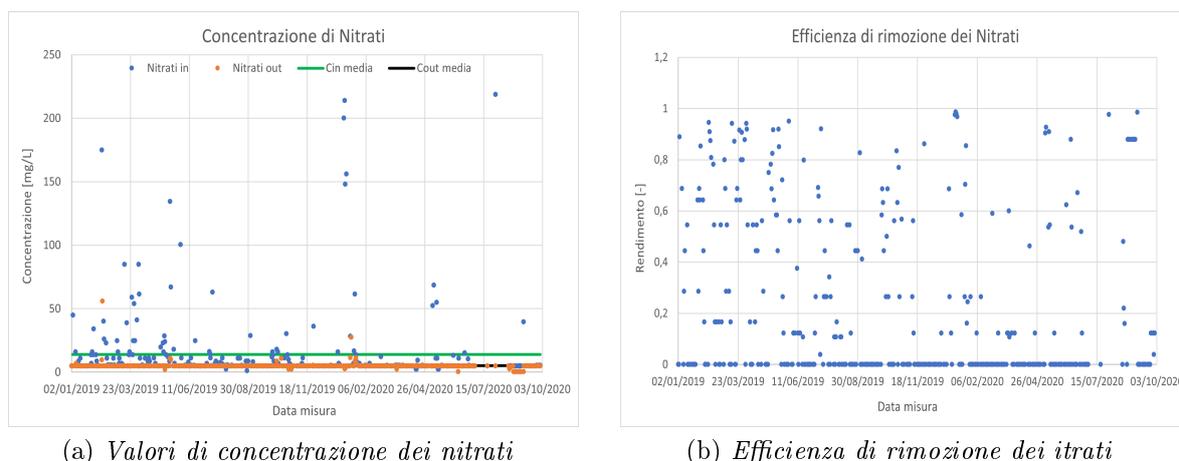


Figura 3.14: Processo di rimozione dei nitrati

Partendo dall'analisi dei nitrati, si nota immediatamente come il grafico a)<sup>10</sup> sia molto

<sup>10</sup>Sono state eliminate le concentrazioni superiori a 300 mg/L, in quanto valori anomali

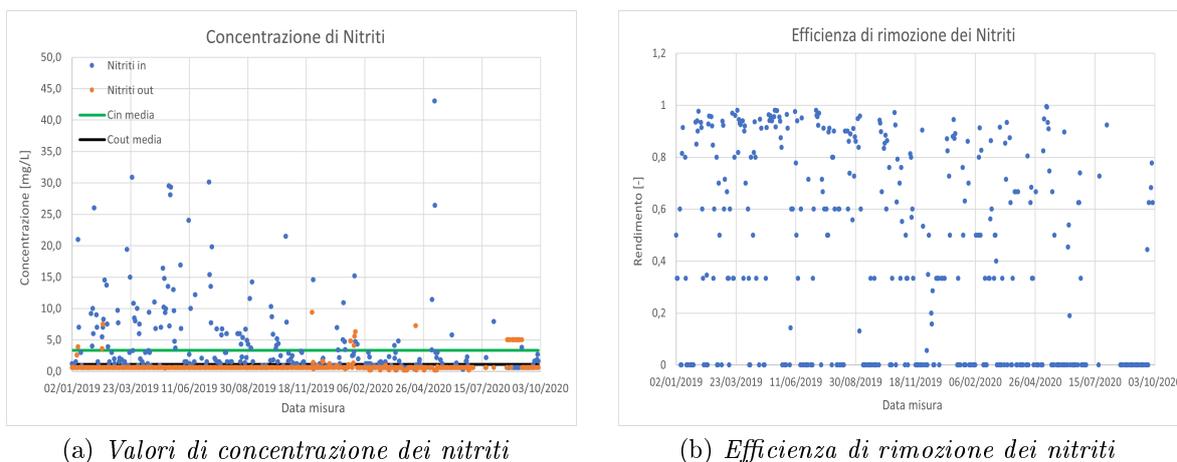
schiacciato verso l'asse delle ascisse, e si nota anche le due linee delle concentrazioni medie sono difficilmente distinguibili: facendo riferimento ai valori medi, la concentrazione ingresso si assesta intorno ai  $14 \text{ mg/L}$ , mentre quella in uscita si assesta intorno ai  $5 \text{ mg/L}$ .

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	13,8	39,1
$C_{out}$	5,13	2,96

Tabella 3.14: Valori di media e deviazione standard calcolati per i nitrati

La cosa che principalmente bisogna sottolineare in questo caso è il fatto che, in parecchie occasioni, è stato registrato, sia in ingresso che in uscita, il valore di  $5 \text{ mg/L}$ , e questo spiega perché il grafico b) è caratterizzato da molti valori nulli, e proprio a causa di questo alto numero di valori nulli non è stato possibile calcolare la media e la deviazione standard dell'efficienza di rimozione. La nuvola di punti della rimozione è molto più rada rispetto ai casi precedenti, e il valore presenta delle forti oscillazioni.

Per quanto riguarda i nitriti, la situazione è molto simile a quella dei nitrati:



(a) Valori di concentrazione dei nitriti

(b) Efficienza di rimozione dei nitriti

Figura 3.15: Processo di rimozione dei nitriti

In questo caso il grafico è più compatto, in quanto non sono presenti dei valori fuori scala rispetto all'andamento generale, come invece si nota nel caso dei nitrati, tuttavia si nota comunque che sono presenti giorni in cui la concentrazione in ingresso è inferiore a quella in uscita. Al netto di questa affermazione, si può notare che i valori medi di concentrazione presentano una buona differenza, passando dai  $4 \text{ mg/L}$  in ingresso a poco meno di  $1 \text{ mg/L}$  in uscita, quindi si può affermare che ci sia una certa rimozione

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	3,33	5,51
$C_{out}$	0,853	1,11

Tabella 3.15: *Valori di media e deviazione standard calcolati per i nitriti*

Guardando il grafico b) si ritrova una situazione simile a quella dei nitrati, nel senso che il valore fluttua molto, e ci sono molti giorni in cui l'efficienza è nulla, perciò l'analisi è pressoché la stessa di quella fatta per i nitrati.

In conclusione, se si vanno a considerare solo i grafici dell'efficienza di rimozione, visto l'alto numero di giorni in cui il valore è nullo, sarebbe plausibile pensare che, all'interno della vasca di polmonazione, non avvenga una vera e propria rimozione di nitriti e nitrati, tuttavia non è così: questo ragionamento sarebbe vero se la vasca si comportasse solamente come vasca anossica, ma in realtà il comparto è aerato. L'intenzione originaria dei progettisti era quella di creare, all'interno della vasca, due comparti distinti, uno anossico e uno aerato, in modo tale da consentire di sviluppare una reazione di nitrificazione-denitrificazione: in questo modo, nel comparto aerato, l'ammonio si sarebbe dovuto trasformare in nitrato, mentre nel comparto anossico il nitrato avrebbe dovuto prendere parte alla denitrificazione, per generare azoto elementale.

Questo scenario però non concorda con i dati studiati, o meglio, se ci si basa solamente sull'efficienza di rimozione, non è possibile affermare se i composti azotati prendono parte a reazioni di nitrificazione-denitrificazione o meno, perciò è necessario sviluppare in maniera più approfondita questo aspetto.

### 3.2.4 Bilancio dell'azoto

Come è stato anticipato nella sezione appena conclusa, non è ben chiaro quale sia il tipo di reazione a cui prendono parte i composti azotati presenti nella vasca di polmonazione: all'interno di questo scenario ci possono essere principalmente due opzioni, ovvero i composti azotati prendono parte al processo di nitrificazione-denitrificazione, con cui l'ammonio viene trasformato in azoto elementale, oppure i composti azotati, essendo dei nutrienti, vengono consumati dai microrganismi carbonio-ossidanti nel processo di sintesi cellulare, che porta alla generazione di nuova biomassa.

Per poter capire a quale tipo di reazione prendono parte i composti azotati, bisogna appunto applicare un bilancio di azoto, che consiste nel mettere in relazione la produzione di nuova biomassa con la diminuzione di concentrazione di tali composti: ciò significa che bisogna mettere in relazione ciò che accade al COD con ciò che accade alle varie forme dell'azoto. Si ricorda che la vasca di polmonazione è caratterizzata da un tempo di residenza del refluo di circa 3,39 d, mentre l'età del fango è pari circa a 5,16 d.

La valutazione si basa su una verifica tra quantità, ovvero si suppone che l'ammonio rimosso sia stato utilizzato dai microrganismi per generare nuove cellule: il processo di sintesi cellulare, ovviamente, prevede anche un certo consumo di COD, perciò bisogna mettere in relazione la variazione delle concentrazioni di queste due sostanze.

Siccome si sta parlando di un processo biologico, uno dei fattori discriminanti per eccellenza è dato dalla temperatura, poiché quest'ultima influisce in maniera significativa

sulla cinetica di degradazione: supponendo di avere una cinetica completa di Monod, la relazione che descrive il consumo di sostanza è

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\mu_m}{Y} \cdot \frac{X \cdot C}{K_S + C} \quad (3.11)$$

dove C rappresenta la concentrazione della sostanza, t rappresenta il tempo, X rappresenta la concentrazione di microrganismi,  $K_S$  rappresenta la costante di semi-velocità, Y è il tasso di sintesi dei microrganismi, mentre  $\mu_m$  è definita come massimo tasso di crescita dei microrganismi. Quest'ultimo parametro contiene al suo interno la temperatura, nel senso che  $\mu_m$  è funzione di T, secondo la relazione 3.12

$$\mu_m(T) = \mu_m(T_0) \cdot \Theta^{T-T_0} \quad (3.12)$$

dove  $T_0$  rappresenta un valore di temperatura di riferimento, e  $\mu_m(T_0)$  il corrispondente valore di massimo tasso di crescita.

Quindi è chiaro che, all'aumentare della temperatura, aumenta anche il valore del termine a destra nell'equazione 3.11, e questo comporta un maggior consumo di sostanza a parità di tempo trascorso, cioè la cinetica di consumo viene favorita.

Quindi la temperatura rappresenta il parametro di riferimento: per prima cosa, è stato necessario individuare un periodo temporale su cui applicare il bilancio, tenendo conto della necessità di scegliere un periodo in cui le temperature registrate siano omogenee tra di loro, in modo da avere uniformità dei calcoli. In tal senso sono stati scelti due periodi, definiti come periodo "invernale" e periodo "estivo", scelti in funzione di un valore di temperatura assunto come limite di riferimento. In pratica, si è scelto un valore di temperatura specifico, dopo di che i giorni in cui è stata rilevata una temperatura inferiore a tale valore sono stati inseriti nel periodo "invernale", gli altri nel periodo "estivo". La temperatura registrata, a cui si fa riferimento, rappresenta la temperatura che il refluo possiede quando si trova nella vasca di polmonazione.

Dopo aver individuato questi due periodi, si è passato al calcolo della quantità di microrganismi che viene prodotta: per farlo si è fatto ricorso al parametro Y, denominato tasso di sintesi dei microrganismi, cioè un parametro che esprime la quantità di microrganismi generata per unità di biomassa consumata, ed è possibile assumere un valore di Y pari a  $0,39 \frac{g VSS}{g COD}$ .

Il tasso di sintesi è quindi espresso in funzione della frazione di COD biodegradabile (bCOD), che rappresenta la frazione che può essere metabolizzata dai microrganismi, tuttavia bisogna considerare che, nell'ambito dei processi catabolici, solamente circa il 50% della biomassa consumata viene sfruttato per la sintesi di nuove cellule, poiché la restante frazione viene consumata per generare l'energia sufficiente a sostenere il processo metabolico.

L'assunzione di Y pari a 0,39, così come il fatto che solo circa il 50% del COD consumato contribuisca alla generazione di nuove cellule, possono essere dimostrate.

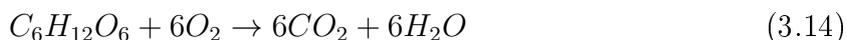
### **Dimostrazione**

Per prima cosa è necessario scrivere la relazione che esprime la sintesi di nuove cellule:



Il primo termine, ovvero  $C_6H_{12}O_6$ , rappresenta genericamente la biomassa consumata nel processo di sintesi, mentre il termine  $C_5H_7NO_2$  corrisponde alla rappresentazione generica dei microrganismi: facendo il rapporto tra i pesi molecolari delle due sostanze, rispettivamente  $113 \text{ g/mol}$  per i microrganismi e  $180 \text{ g/mol}$  per la biomassa, tenendo conto del numero di moli espresso dalla relazione, si può ricavare il valore di  $Y$ , che per definizione è dato proprio dal rapporto tra quantità di microrganismi generata e la biomassa consumata. Il risultato che si ottiene è pari a  $0,42 \frac{\text{g VSS}}{\text{g COD}}$ , ma in questo caso il COD rappresenta il glucosio.

La relazione che di cui si ha bisogno, in questo caso, deve descrivere  $Y$  non in funzione del glucosio, bensì in funzione del COD effettivamente consumato: per fare ciò è necessario riferirsi alla seguente relazione

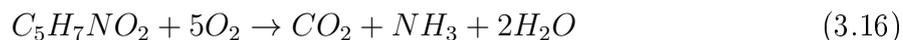


Seguendo sempre il ragionamento del rapporto tra i pesi molecolari, si può ricavare la quantità di ossigeno necessaria per ossidare la corrispondente quantità di glucosio, ovvero  $1,07 \frac{\text{g } O_2}{\text{g COD}}$ : facendo il rapporto tra il valore precedentemente ricavato e quest'ultimo, si ottiene la quantità di microrganismi generata per quantità di COD consumata, come si vede dalla relazione 3.15

$$Y = \frac{0,42 \frac{\text{g VSS}}{\text{g glucosio}}}{1,07 \frac{\text{g COD}}{\text{g glucosio}}} = 0,39 \frac{\text{g VSS}}{\text{g COD}} \quad (3.15)$$

Quindi è stato dimostrato come si ottiene il valore di  $Y$  che è stato utilizzato per eseguire i calcoli del bilancio.

A questo punto bisogna dimostrare perché solo il 50% della biomassa consumata viene trasformata in nuove cellule: per fare ciò bisogna riferirsi alla relazione 3.16



Facendo quindi il rapporto tra il peso molecolare dell'ossigeno e il peso molecolare dei microrganismi, si può ottenere il tenore di COD che caratterizza i microrganismi stessi: siccome il primo termine è pari a  $160 \text{ g/mol}$ , e il secondo è pari a  $113 \text{ g/mol}$ , si ottiene un risultato di  $1,42 \frac{\text{g COD}}{\text{g VSS}}$ , che si indica con il simbolo  $COD_{mo}$ .

A questo punto bisogna mettere in relazione il tenore di COD nei microrganismi con il parametro  $Y$ . Eseguendo il prodotto tra i due, si ottiene proprio la quantità di microrganismi generata in funzione del COD consumato:

$$Y \cdot COD_{mo} = 0,39 \frac{\text{g VSS}}{\text{g COD}} \cdot 1,42 \frac{\text{g COD}}{\text{g VSS}} = 0,56 \frac{\text{g COD}}{\text{g COD}} \quad (3.17)$$

Il risultato che si ottiene rappresenta quindi la quantità di cellule che vengono generate per unità di sostanza organica consumata: questa è proprio la dimostrazione del fatto che circa il 50% della biomassa consumata viene convertita in nuove cellule, mentre la restante viene invece sfruttata per produrre energia.

Ritornando quindi al bilancio dell'azoto, dopo aver dimostrato come si ricavano i parametri di base, è possibile procedere alla verifica: siccome il parametro su cui si basa il

procedimento è il tasso di sintesi  $Y$ , il primo passo consiste nel calcolare qual è la quantità di COD sfruttata nel processo di sintesi cellulare, e per fare ciò è necessario assumere che la riduzione del COD sia imputabile alla sola attività metabolica dei microrganismi. In questo modo si assume che tutto il COD rimosso di fatto sia biodegradabile: questa quantità si ricava come differenza di concentrazione tra ingresso e uscita del comparto:

$$\Delta C = C_{in} - C_{out} \quad (3.18)$$

Quindi  $\Delta C$  rappresenta la quantità di biomassa che viene metabolizzata, perciò moltiplicando tale valore con il parametro  $Y$  è possibile ricavare la quantità di microrganismi che viene generata: si fa riferimento alla relazione 3.19

$$P_{mo} = \Delta C \cdot Y \quad (3.19)$$

dove  $P_{mo}$  rappresenta la produzione di microrganismi.

Una volta aver calcolato questo parametro, il passo successivo consiste nel determinare quanto azoto è presente in una biomassa tipo: per farlo si può fare riferimento a valori di letteratura, oppure si può ragionare secondo la percentuale di azoto contenuta nella molecola di riferimento.

Come visto prima, la formula che rappresenta genericamente i microrganismi è data da  $C_5H_7NO_2$ , perciò per ricavare la percentuale di azoto è sufficiente ragionare in termini di peso molecolare: siccome il peso di una generica molecola di microrganismi è  $113 \text{ g/mol}$ , mentre il peso molecolare dell'azoto elementare è  $14 \text{ g/mol}$ , si ottiene un rapporto pari a 0,124, cioè una molecola di microrganismi è costituita per il 12,4% da azoto.

A questo punto si può procedere alla verifica in questione: a livello concettuale, si assume che la differenza tra la concentrazione di ammonio in ingresso e quella in uscita, cioè la quantità di ammonio che viene rimossa nella vasca di polmonazione, rappresenti la quantità necessaria ai microrganismi per generare nuove cellule, perciò il bilancio dell'azoto si basa di fatto su un confronto tra due quantità. La prima è data dalla quantità di azoto contenuta nei microrganismi, mentre la seconda è data dalla quantità di azoto rimossa. Quest'ultima quantità si ricava nuovamente con un rapporto tra i pesi molecolari: il peso molecolare dello ione ammonio,  $NH_4^+$ , è pari a  $18 \text{ g/mol}$ , mentre il peso molecolare dell'azoto è sempre  $14 \text{ g/mol}$ , quindi l'ammonio ha un tenore di azoto del 78% circa.

Per eseguire il bilancio bisogna quindi calcolare il 12,4% di  $P_{mo}$ , e successivamente confrontarlo con il 78% della  $\Delta C$  riferita all'ammonio: se questi due valori sono simili tra di loro, significa che l'azoto rimosso dalla vasca viene sfruttato dai microrganismi per la sintesi cellulare.

Per svolgere dei calcoli più precisi, si deve considerare anche la quantità di azoto totale o azoto Kjeldhal (TKN), dato dalla somma dell'azoto ammoniacale con l'azoto organico: il bilancio dell'azoto viene effettuato, in realtà, su quest'ultimo parametro, poiché i microrganismi, nella maggior parte dei casi, necessitano di consumare entrambe le tipologie di azoto, altrimenti non riuscirebbero a sostenere il proprio metabolismo.

Quindi, per estensione, il confronto più rigoroso coinvolge l'azoto totale piuttosto che il solo azoto ammoniacale, ma se il valore calcolato attraverso il procedimento descritto è confrontabile con il valore dell'azoto totale, allora significa che quest'ultimo viene con-

sumato nei processi metabolici, e di conseguenza significa che l'azoto ammoniacale viene sfruttato dai microrganismi.

## Risultati

I calcoli sono stati effettuati facendo riferimento a due diversi periodi temporali, in modo tale da studiare condizioni diverse in cui i microrganismi hanno proliferato. Affinché il risultato sia significativo, ciascun periodo deve essere caratterizzato da un valore di temperatura giornaliera omogeneo, e in tal senso si è effettuata una suddivisione in mesi "invernali" e mesi "estivi": il parametro discriminante è ovviamente la temperatura, perciò si è deciso di effettuare la suddivisione prendendo a riferimento il valore di 15 °C, cioè i giorni con temperatura inferiore sono stati associati ai mesi "invernali", mentre gli altri ai mesi "estivi".

Il primo periodo analizzato è composto da due blocchi, in quanto si estende dal 2/1/2019 al 15/2/2019 e dal 13/11/2019 al 20/3/2020, giorni in cui la temperatura è risultata inferiore a 15 °C, quindi, vedendo l'estensione dei due blocchi, non è stata una suddivisione basata sulla durata dei mesi dell'anno, bensì una suddivisione basata sulla temperatura. I calcoli sono stati svolti mediante l'ausilio di Excel, seguendo il percorso concettuale descritto in precedenza, infatti dapprima si è applicata la relazione 3.18 per ricavare il COD consumato, dopo di che si è applicata l'equazione 3.19 per ottenere la quantità di microrganismi prodotta. In seguito si è calcolata la quantità di azoto contenuta nelle cellule prodotte, applicando il fattore 12,4%. Fatto ciò, si è proceduto a calcolare la quantità di azoto rimossa dalla vasca, ottenuta tramite il prodotto tra la differenza di concentrazione di  $\text{NH}_4^+$  e 78%: siccome il bilancio si applica a tutta la serie di dati, i calcoli sono stati effettuati facendo riferimento ai valori medi di concentrazione, sia per il COD (vedi tabella 3.8) che per l'ammonio, ricavando i seguenti risultati

Parametro	Media (mg/L)
$P_{mo}$	867
$N_{teor}$	107
$N_{amm}$	39,3
$N_{tot}$	102

Tabella 3.16: Risultati del bilancio per i mesi "invernali"

I parametri riportati in tabella rappresentano, rispettivamente, la produzione di microrganismi e la conseguente quantità di azoto richiesta per produrre tale ammontare di microrganismi, dopo di che si ha la quantità di azoto ammoniacale consumato e la quantità di azoto totale effettivamente disponibile.

Come si può vedere dai risultati di tabella 3.16, l'azoto richiesto in questo caso è molto più elevato di quello disponibile sotto forma di ammoniaca, perciò significa che quest'ultimo viene totalmente consumato nei processi di sintesi, perciò si passa al confronto con l'azoto totale: i due valori sono simili, perciò significa che l'azoto viene consumato dai microrganismi per generare nuove cellule.

Il periodo dei mesi "estivi" comprende i giorni che non sono stati riportati nell'insieme dei mesi "invernali", e si estende dal 16/2/2019 al 12/11/2019 e dal 21/3/2020 al 29/9/2020: ripetendo gli stessi calcoli, si ottengono i seguenti risultati

Parametro	Media (mg/L)
$P_{mo}$	836
$N_{teor}$	104
$N_{amm}$	43,9
$N_{tot}$	74,5

Tabella 3.17: *Risultati del bilancio per i mesi "estivi"*

Come si vede da tabella 3.17, la quantità di microrganismi generata è all'incirca la stessa dei mesi invernali, ma la grande differenza è data da una maggiore disparità tra il valore di azoto necessario e quello effettivamente disponibile: questo significa che i microrganismi consumano l'azoto TKN fino a quando quest'ultimo è disponibile, dopo di che inizia a verificarsi una fase di respirazione endogena, cioè, siccome viene a mancare un elemento fondamentale per lo sviluppo cellulare, una parte dei microrganismi inizia a morire, e la rimanente consuma l'azoto contenuto nelle cellule non più attive.

In conclusione, si può affermare che l'azoto presente nella vasca di polmonazione viene sfruttato interamente all'interno dei processi metabolici dei microrganismi, e quindi non prende parte a reazioni di nitrificazione-denitrificazione.

### 3.3 Moduli di trattamento biologico

Il comparto che si trova immediatamente dopo la vasca di polmonazione è quello dei trattamenti biologici, all'interno del quale si vuole fare in modo di rimuovere la sostanza organica ancora presente.

In questo caso, bisogna andare ad analizzare le condizioni operative dei due moduli Oxo, funzionanti in parallelo, perciò sono stati elaborati due percorsi analoghi, che fanno riferimento a dati differenti: le condizioni in ingresso sono quelle rappresentate dalle misure prese nella vasca di polmonazione, mentre le condizioni in uscita sono ovviamente differenti per ciascun modulo, e, facendo riferimento alla figura 3.1, i punti di campionamento sono collocati immediatamente dopo ciascun modulo.

Anche in questo caso, sono presenti dei periodi temporali in cui non è stato registrato alcun dato: per le condizioni in ingresso si ha la stessa situazione descritta all'inizio del paragrafo 3.2, per la vasca Oxo 1 si ha mancanza di dati dal 17/4/2020 al 12/5/2020 più tutto il mese di luglio (salvo qualche giorno) e anche per le prime due settimane di agosto, mentre per la vasca Oxo 2 non è presente alcun periodo particolare in cui non sono state registrate le misure.

Il procedimento di analisi adottato è il medesimo descritto ad inizio capitolo.

### 3.3.1 COD

All'interno di questo comparto avviene sicuramente la rimozione del COD da parte dei microrganismi, con un processo simile a quanto visto nella vasca di polmonazione, perché i microrganismi usano la sostanza organica per sostenere la loro attività metabolica e generare nuova biomassa: ci si aspetta quindi di avere un buon livello di rimozione di questa sostanza in entrambi i moduli

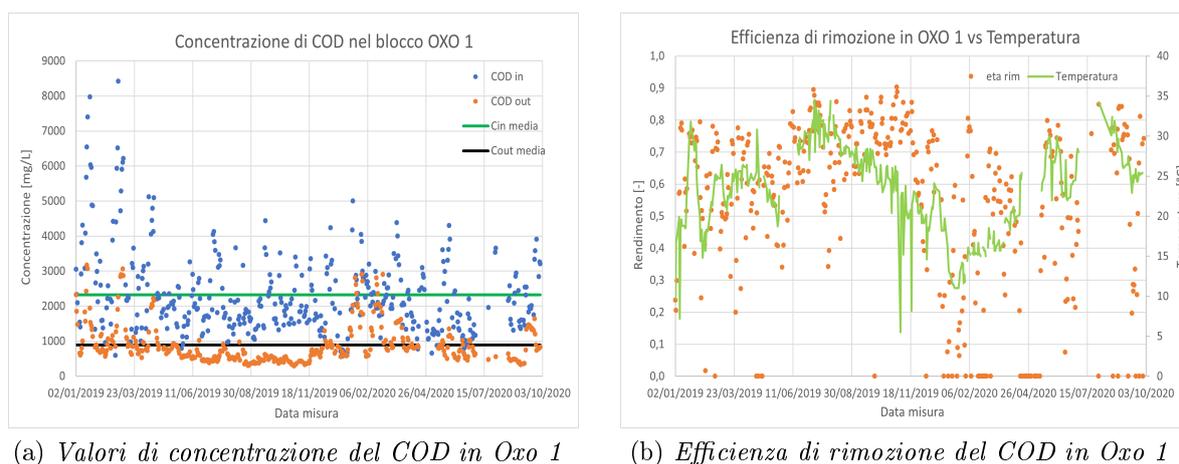


Figura 3.16: *Processo di rimozione del COD in Oxo 1*

Attraverso il grafico a), è possibile notare che nel blocco Oxo 1 si ha una buona rimozione della sostanza organica, infatti le due nuvole di punti sono ben distinte tra di loro, e le due linee delle concentrazioni medie sono piuttosto distanti l'una dall'altra:

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	2318	1177
$C_{out}$	894	573
$\eta$	0,563	0,241

Tabella 3.18: *Valori di media e deviazione standard calcolati per il COD nel blocco Oxo 1*

Nel blocco Oxo 1, come indicato in tabella, si passa da una concentrazione media di  $2300 \text{ mg/L}$  circa ad una concentrazione di quasi  $900 \text{ mg/L}$ , il che significa che si ha una riduzione di quasi 2,5 volte rispetto al valore in ingresso, perciò la rimozione è buona: tale situazione si può riscontrare guardando le due nuvole di punti, dove è difficile notare qualche giorno in cui la concentrazione in ingresso è inferiore a quella in uscita, anche se sono presenti delle eccezioni.

In tal senso, nei mesi di gennaio e febbraio 2020 è possibile notare che, in alcuni giorni, la concentrazione in uscita è superiore a quella in ingresso, tuttavia non si tratta di situazioni anomale, perché bisogna ricordare che il sistema presenta un ricircolo del fango, proveniente dal sedimentatore a valle del modulo Oxo, con cui si garantisce sempre la giusta quantità di microrganismi attivi nella vasca. Il ricircolo del fango fa in modo che venga riportata una certa quantità di microrganismi nella vasca biologica, e questa quantità viene misurata sotto forma di COD: le misure di COD effettuate non distinguono

la sostanza biodegradabile, già presente nel refluo, dai microrganismi, quindi, riportando questi ultimi nella vasca, si registra un valore di concentrazione in uscita incrementato, e talvolta si può ottenere che  $C_{in}$  è inferiore a  $C_{out}$  per questo motivo.

L'aumento della concentrazione dipende quindi anche dal fatto che, nelle vasche aerate, è necessario ricircolare parte del fango per permettere al processo di svilupparsi correttamente.

Il grafico b) è stato costruito mettendo in relazione l'efficienza di rimozione con la temperatura: tale confronto è necessario perché si sfrutta un processo biologico, che di conseguenza è strettamente legato al parametro della temperatura. I valori di efficienza sono complessivamente buoni, siccome la maggior parte di essi ricade nel range tra il 40% e il 90%, con una media complessiva del 56,3%, che quindi risulta essere superiore rispetto a quella vista nella vasca di polmonazione.

Come detto, la temperatura è uno dei parametri che influisce maggiormente sul processo di rimozione: guardando il grafico b), si può notare che più la temperatura è alta e maggiore è il rendimento, infatti si vede che quando la temperatura è pari ad almeno 20 °C si ha un rendimento almeno pari al 50%; in tal senso la stagionalità non è così fondamentale, poiché nella prima parte della serie, pur essendo inverno, sono state registrate delle temperature abbastanza alte, che hanno consentito di avere un buon rendimento di rimozione, però è chiaro che il calore dell'ambiente esterno tipico dei mesi estivi porta ad avere un aumento della temperatura all'interno della vasca, e questa situazione è sicuramente più favorevole per i microrganismi: infatti, i rendimenti più alti sono stati registrati in corrispondenza dei mesi estivi.

Quindi si può affermare che la rimozione nel blocco Oxo 1 è buona.

Per quanto riguarda il blocco Oxo 2, il discorso che può essere fatto è abbastanza simile:

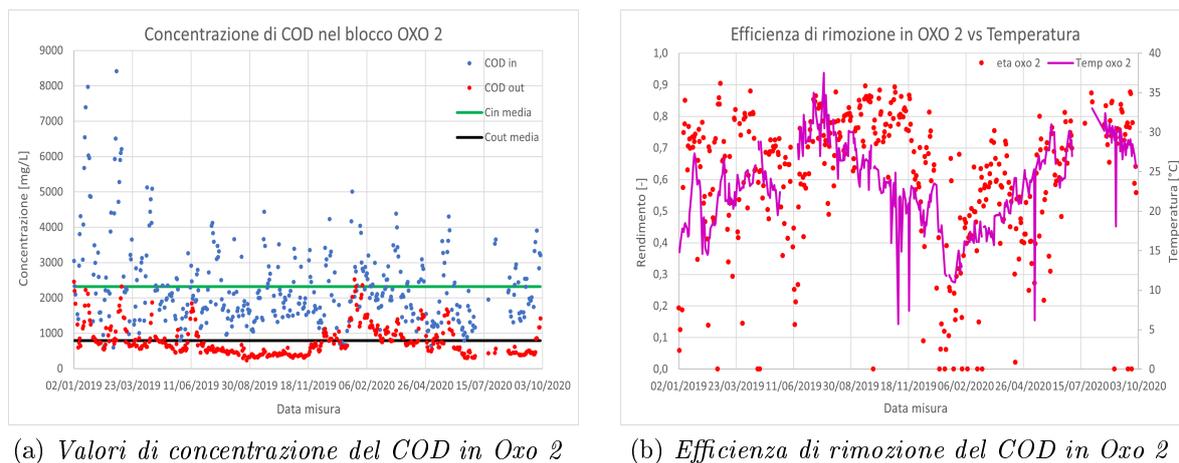


Figura 3.17: *Processo di rimozione del COD in Oxo 2*

Il grafico a) relativo al blocco Oxo 2 è molto simile a quello del blocco Oxo 1, chiaramente perché le condizioni in ingresso sono le medesime, però si può notare un particolare che accomuna i le due vasche, ovvero che nel periodo di gennaio-febbraio 2020 si ha lo stesso incremento del valore della concentrazione in uscita.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	2318	1177
$C_{out}$	790	442
$\eta$	0,608	0,215

Tabella 3.19: Valori di media e deviazione standard calcolati per il COD nel blocco Oxo 2

In questo caso, la concentrazione media passa dai 2300 mg/L circa a meno di 800 mg/L, quindi, facendo un confronto con la vasca in parallelo, il modulo Oxo 2 è caratterizzato da una rimozione superiore del 5% circa rispetto alla controparte, quindi anche in questo caso il rendimento è buono, anzi è addirittura migliore.

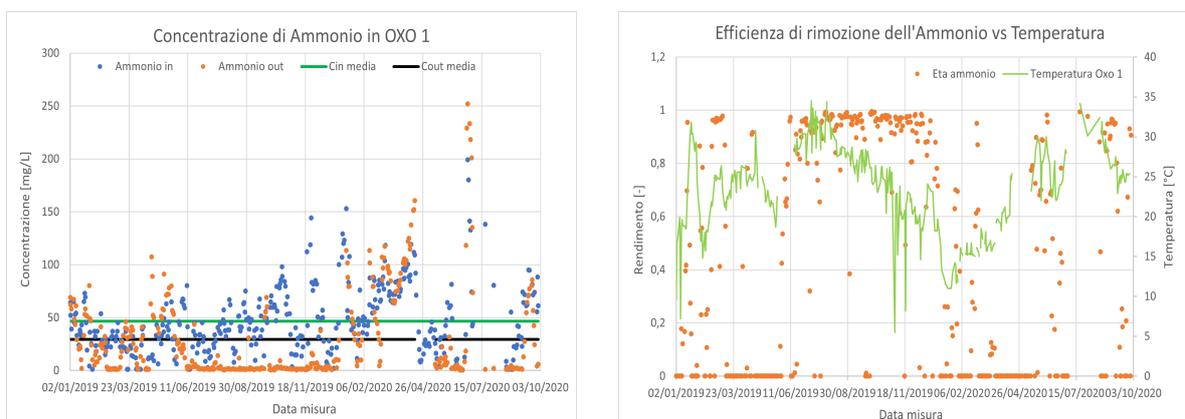
Passando al grafico b), si può notare che anche la nuvola di punti dell'efficienza, così come la curva della temperatura, assumono un andamento molto simile al blocco Oxo 1: in questo caso, così come nel precedente, l'efficienza si concentra principalmente nel range tra il 40% e il 90%, con un rendimento medio del 60,8%, quindi si nota un rendimento superiore del 5% circa, come si era già notato attraverso il confronto tra le concentrazioni medie in uscita.

Le considerazioni che si possono fare sulla relazione efficienza-temperatura sono simili a quelle fatte prima, nel senso che anche nel modulo Oxo 2 si nota un rendimento pari ad almeno 50% se la temperatura è pari o superiore a 20 °C, ma sia la curva della temperatura che la nuvola dell'efficienza hanno all'incirca lo stesso andamento.

In conclusione, si può sostenere che il processo di rimozione avviene con buoni rendimenti in entrambe le vasche, le quali sono caratterizzate da dati di insieme molto simili, anche se il modulo Oxo 2 ha un rendimento leggermente migliore del modulo Oxo 1.

### 3.3.2 Ione Ammonio

All'interno dei due blocchi Oxo è stata registrata anche una diminuzione dell'ammonio:



(a) Valori di concentrazione dell'ammonio in Oxo 1

(b) Efficienza di rimozione dell'ammonio in Oxo 1

Figura 3.18: Processo di rimozione dell'ammonio in Oxo 1

Rispetto alle situazioni viste in precedenza, soprattutto per quanto riguarda le sostanze

organiche, la situazione associata all'ammonio nel blocco Oxo 1 è diversa, poiché i dati di concentrazione<sup>11</sup> in ingresso e uscita non sono così nettamente separati, soprattutto nella prima parte della serie, e anche nei mesi di febbraio-aprile del 2020. Nei casi precedenti si è riscontrata una differenza superiore delle concentrazioni in ingresso e in uscita, ma in questo caso si può anche notare che in molti punti la concentrazione in uscita è superiore a quella in ingresso.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	46,5	43,7
$C_{out}$	29,4	41,6

Tabella 3.20: Valori di media e deviazione standard calcolati per l'ammonio nel blocco Oxo 1

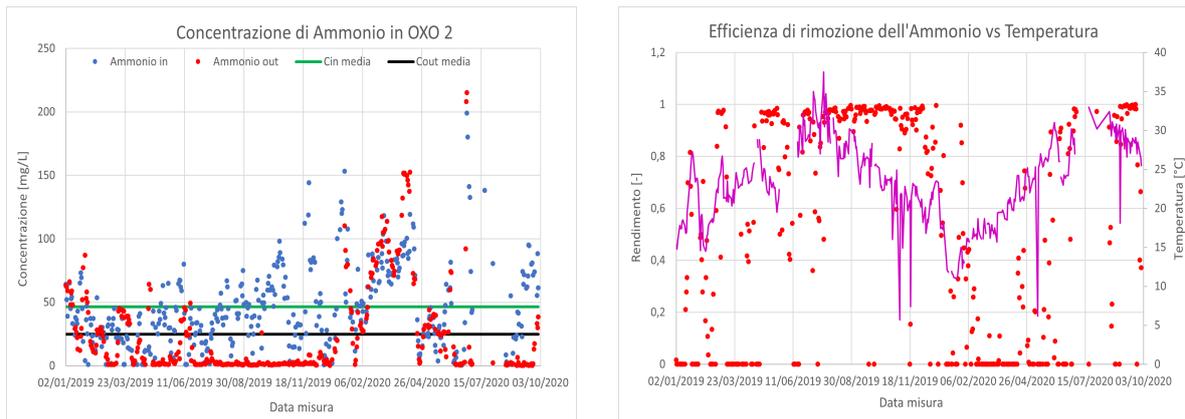
I valori medi indicano che complessivamente si è registrata una certa rimozione, siccome si passa da mediamente 46  $mg/L$  in ingresso a mediamente 29  $mg/L$  in uscita, tuttavia il grafico b) indica chiaramente che il processo è molto altalenante: così come si vede nel grafico a), nella prima parte della serie si notano molti valori nulli di efficienza, che quasi tutti sono dovuti al fatto che la concentrazione in uscita è superiore a quella in ingresso, e lo si riscontra fino al mese di giugno 2019, in cui si notano degli ottimi valori di rimozione. Dopo di che, nel periodo tra febbraio e aprile del 2020, si nota un incremento progressivo della concentrazione in uscita, in analogia con quanto si riscontra per l'ammonio contenuto nella vasca di polmonazione nello stesso periodo, e proprio per via di questo incremento della concentrazione in uscita si hanno moltissimi valori negativi di rimozione, che quindi sono stati sostituiti con valori nulli.

Quindi, a livello complessivo, la rimozione dell'ammonio è buona solo nel periodo estivo del 2019 fino alla fine dell'anno, mentre in tutto il resto della serie non è possibile osservare un trend piuttosto chiaro, poiché i valori di rimozione positivi si alternano troppo spesso con i valori nulli.

Per quanto riguarda il modulo Oxo 2, la situazione che si riscontra è molto simile a quella del modulo Oxo 1

---

<sup>11</sup>Sono state eliminate le concentrazioni superiori a 300  $mg/L$ , in quanto valori anomali



(a) Valori di concentrazione dell'ammonio in Oxo 2 (b) Efficienza di rimozione dell'ammonio in Oxo 2

Figura 3.19: Processo di rimozione dell'ammonio in Oxo 2

La concentrazione in uscita è di nuovo molto vicina a quella in ingresso, anzi le nuvole di punti delle concentrazioni sono pressoché identiche a quelle rappresentate nel grafico a)<sup>12</sup> della figura 3.17, infatti i punti sono collocati in maniera molto simile, riuscendo a scorgere un incremento della concentrazione in uscita del periodo febbraio-aprile del 2020.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	46,5	43,7
$C_{out}$	24,8	36,2

Tabella 3.21: Valori di media e deviazione standard calcolati per l'ammonio nel blocco Oxo 2

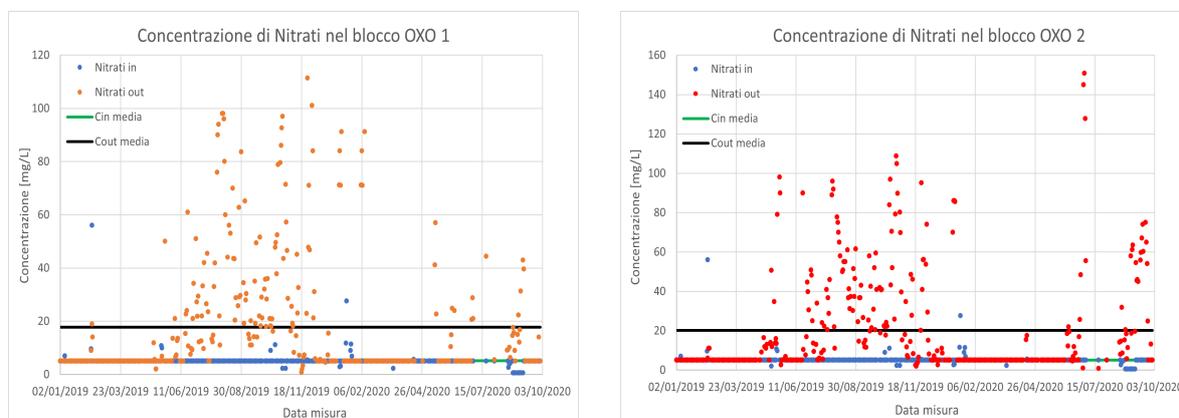
Mediamente, la concentrazione scende dai 46 mg/L in ingresso ai 25 mg/L in uscita, perciò il valore ottenuto è leggermente superiore a quello del modulo Oxo 1, ma la differenza è molto contenuta; passando al grafico b), si nota lo stesso andamento dell'efficienza di rimozione riscontrato nel modulo Oxo 1: escludendo il periodo estivo del 2019, e fino alla fine del medesimo anno, l'efficienza di rimozione non presenta un trend ben definito, in quanto si alternano troppo frequentemente dei valori positivi di rendimento, in ogni caso troppo contenuti, a valori nulli, frutto del fatto che la concentrazione in uscita è superiore a quella in ingresso.

Complessivamente, nel modulo Oxo 2 si riscontra una situazione pressoché identica a quella del modulo Oxo 1: la spiegazione è connessa alla tipologia di refluo che viene quotidianamente inserita nella linea di trattamento, cioè, siccome l'azienda tratta moltissimi tipi di rifiuti, è difficile che ogni giorno si debbano trattare rifiuti con un tenore di ammonio all'incirca uguale, e questa differenza può generare delle situazioni per cui la concentrazione di ammonio del giorno di riferimento è significativamente inferiore a quella del giorno precedente, perciò sembra che la concentrazione in ingresso sia inferiore a quella in uscita.

<sup>12</sup>Sono state eliminate le concentrazioni superiori a 300 mg/L, in quanto valori anomali

### 3.3.3 Nitriti e nitrati

Infine, bisogna studiare cosa accade per i nitriti e per i nitrati, per i quali si nota subito una situazione molto diversa da tutte quelle viste fin ora:



(a) Valori di concentrazione dei nitrati in Oxo 1 (b) Valori di concentrazione dei nitrati in Oxo 2

Figura 3.20: Processo di rimozione dei nitrati in Oxo 1 e Oxo 2

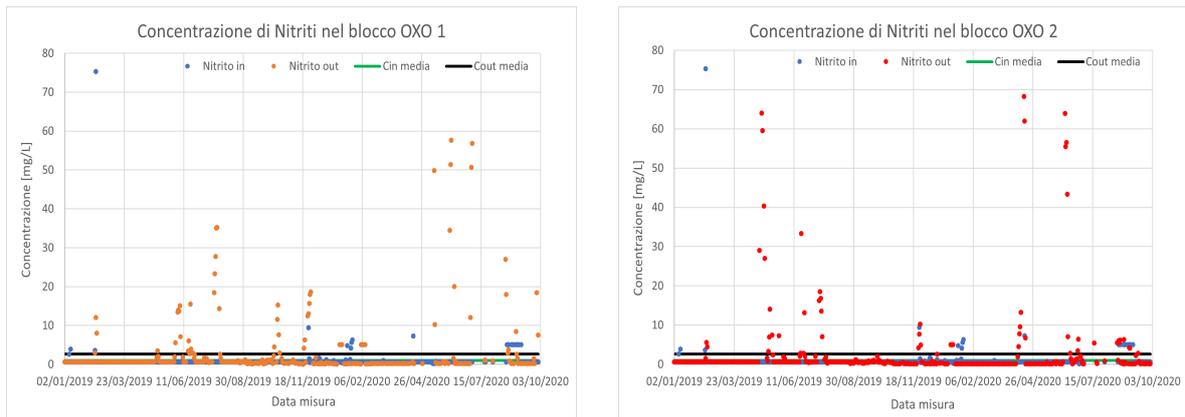
Partendo dai nitrati, si nota immediatamente che la situazione è ben diversa dalle altre, perché in quasi nessun punto della serie è possibile vedere che la concentrazione in uscita è inferiore a quella in ingresso: le nuvole di punti arancione e rossa, che descrivono cosa accade nei due moduli Oxo, sono sovrapposte alla nuvola blu per alcuni tratti della serie, dove i valori registrati sono pari a  $5 \text{ mg/L}$ , dopo di che, nei punti restanti, in quasi tutti i casi la concentrazione in uscita è ben superiore a quella in ingresso, e questo accade soprattutto nella porzione centrale della serie, ovvero da giugno 2019 fino a fine anno.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	5,14	2,95
$C_{out}$ Oxo 1	17,7	22,7
$C_{out}$ Oxo 2	20,1	25,8

Tabella 3.22: Valori di media e deviazione standard calcolati per i nitrati in Oxo 1 e Oxo 2

Anche i valori medi calcolati indicano la stessa cosa: la concentrazione media in ingresso si assesta intorno a  $5 \text{ mg/L}$ , infatti, in entrambi i grafici, la linea che la rappresenta quasi non si nota, poiché coperta dai numerosi punti in cui è stato registrato quel valore di concentrazione, mentre la concentrazione in uscita è ben superiore, raggiungendo nel primo caso circa  $18 \text{ mg/L}$ , e nel secondo superando  $20 \text{ mg/L}$ . La differenza è quindi abissale, perciò risulta palese che per i nitrati non avvenga un processo di rimozione, bensì un processo di generazione.

Siccome le due forme dell'azoto sono strettamente connesse tra loro, il comportamento dei nitriti è identico a quello dei nitrati:



(a) Valori di concentrazione dei nitriti in Oxo 1 (b) Valori di concentrazione dei nitriti in Oxo 2

Figura 3.21: Processo di rimozione dei nitrati in Oxo 1 e Oxo 2

In questi due grafici si nota una situazione generale molto simile a quella precedente, poiché anche qui la concentrazione in ingresso non è quasi mai superiore a quella in uscita, il che indica nuovamente che i nitriti vengono generati all'interno dei due blocchi Oxo, in questo caso però la differenza è data dal fatto che la concentrazione in uscita non è così superiore a quella in ingresso, poiché si passa da poco più di 1 mg/L a circa 2,5 mg/L in entrambe le vasche.

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	1,02	3,81
$C_{out}$ Oxo 1	2,64	7,55
$C_{out}$ Oxo 2	2,59	8,88

Tabella 3.23: Valori di media e deviazione standard calcolati per i nitriti in Oxo 1 e Oxo 2

Il processo di generazione di queste sostanze non è un'anomalia, ma dipende semplicemente dalla tipologia di ambiente in cui si sviluppano le reazioni biologiche, cioè un ambiente aerato, in cui viene insufflato dell'ossigeno per sostenere l'attività biologica dei microrganismi: siccome si aggiunge dell'ossigeno al sistema, la conseguenza naturale è quella di andare a generare in prima battuta i nitriti, i quali prendono poi parte a reazioni successive che li trasformano in nitrati, perciò questo spiega perché si riscontra una presenza superiore di nitrati rispetto a nitriti.

### 3.3.4 Bilancio dell'azoto

Anche per il modulo dei trattamenti biologici è stato sviluppato l'approccio del bilancio dell'azoto, in modo tale da poter effettuare un confronto con quanto accade nella vasca di polmonazione: il procedimento seguito è il medesimo descritto nella sezione 3.2.4, la differenza risiede nel valore di temperatura scelto per suddividere i giorni in due periodi dalle caratteristiche omogenee. Siccome gli ambienti delle vasche Oxo sono caratterizzati da temperature mediamente superiori, è stato scelto un valore di 20 °C: il periodo "invernale" si estende quindi dal 2/1/2019 al 18/1/2019, dal 1/2/2019 al 25/2/2019 e dal

5/12/19 al 30/3/2020, mentre il periodo "estivo" si estende dal 19/1/2019 al 31/1/2019 (giorni in cui la temperatura registrata è stata molto elevata), dal 26/2/2019 al 4/12/2019 e infine dal 31/3/2020 al 29/9/2020.

Inoltre bisogna sottolineare che il bilancio è stato applicato solo alla vasca Oxo 2, poiché la Oxo 1 è caratterizzata da un periodo di mancata registrazione delle misure, tuttavia i due ambienti ricevono il refluo dalla medesima vasca (la polmonazione), e le condizioni operative sono quasi identiche, perciò è possibile assumere che i risultati associati alla Oxo 2 valgano anche per la Oxo 1.

## Risultati

Il procedimento seguito è identico a quello svolto nella sezione della vasca di polmonazione, cioè, dopo aver effettuato la divisione tra mesi "invernali" e "estivi", si è calcolata la quantità di microrganismi che si possono generare consumando il COD rimosso, e poi si è calcolata la corrispondente quantità di azoto: per il periodo "invernale" sono stati ottenuti i seguenti risultati

Parametro	Media (mg/L)
$P_{mo}$	827
$N_{teor}$	103
$N_{amm,cons}$	16,4
$N_{eff}$	72,0

Tabella 3.24: Risultati del bilancio per i mesi "invernali"

Analizzando i risultati in tabella 3.24, si può notare che la situazione è molto simile a quella del periodo estivo visto per la vasca di polmonazione, cioè la quantità di azoto necessaria per generare il tenore di microrganismi, derivante dalla  $\Delta C$  di COD, è superiore rispetto all'azoto totale effettivamente disponibile nella vasca Oxo 2, quindi probabilmente si verifica una fase di respirazione endogena, anche se in questo caso bisogna tener conto che il ricircolo del fango porta ad avere nella vasca una quantità di sostanza organica che viene conteggiata nella  $\Delta C$ , ma che corrisponde a microrganismi, e non a sostanza organica da rimuovere.

Quindi si può dire che il risultato ottenuto verifica il bilancio dell'azoto.

Passando ai mesi "estivi", si sono ottenuti i seguenti risultati:

Parametro	Media (mg/L)
$P_{mo}$	653,19
$N_{teor}$	81,01
$N_{amm,cons}$	39,11
$N_{eff}$	73,97

Tabella 3.25: Risultati del bilancio per i mesi "estivi"

In questo caso si ha una situazione simile ai mesi "invernali" della vasca di polmonazione,

cioè il valore di azoto teorico derivato dai calcoli è molto vicino a quello effettivamente disponibile, perciò si ha la conferma che anche in questo caso l'azoto non prende parte a reazioni di nitrificazione-denitrificazione.

Inoltre, si nota che la quantità di azoto totale disponibile nella vasca non varia molto tra mesi "invernali" e "estivi", come invece si nota per la vasca di polmonazione, mentre si nota che durante i mesi "estivi" la quantità di microrganismi prodotta è abbastanza inferiore rispetto ai mesi "invernali", e questo dipende dal tipo di refluo che è stato immesso in testa all'impianto.

Si può affermare che anche in questo caso il bilancio dell'azoto è rispettato, quindi si è ricavato che l'azoto totale TKN viene sfruttato per processi di sintesi cellulare.

### **3.4 Modifiche al comparto biologico: riscaldamento del refluo**

Durante il mese di settembre 2020, l'azienda ha deciso di installare una pompa di calore all'interno della linea di trattamento dei reflui liquidi, in modo tale da creare un ambiente migliore per i microrganismi utilizzati nel comparto biologico: la pompa è stata collocata subito dopo la vasca di polmonazione, in quanto l'obiettivo è quello di riscaldare il refluo prima che giunga alle vasche Oxo 1 e Oxo 2.

La pompa è stata messa in funzione a partire dal mese di ottobre 2020, e l'azienda ha effettuato una raccolta dati, molto simile a quella fatta per il periodo di tempo principale, in modo tale da poter studiare se l'intervento abbia sortito effetti positivi sul sistema o meno: a livello teorico, si dovrebbe notare un miglioramento, poiché la pompa di calore consente di aumentare la temperatura del refluo, e quindi facilitare lo sviluppo dei processi metabolici.

La raccolta dei dati è stata effettuata per i mesi di ottobre e novembre 2020, misurando le concentrazioni delle diverse sostanze viste in precedenza, e misurando anche i valori dei parametri fisici di riferimento, quali pH e temperatura: per quanto riguarda la temperatura, i dati sono disponibili solo per il mese di ottobre, tuttavia, per effettuare una valutazione più robusta, si prendono in considerazione entrambi i mesi.

Per constatare se si è verificato un miglioramento delle prestazioni, si vuole effettuare un paragone con quanto successo nel medesimo periodo del 2019.

La cinetica biologica coinvolge principalmente il consumo di COD, perciò si parte dall'analisi del rendimento di rimozione di quest'ultimo: partendo dalla vasca Oxo 1, l'andamento della concentrazione, facendo un confronto tra ciò che accade nel 2019 e nel 2020, risulta essere questo

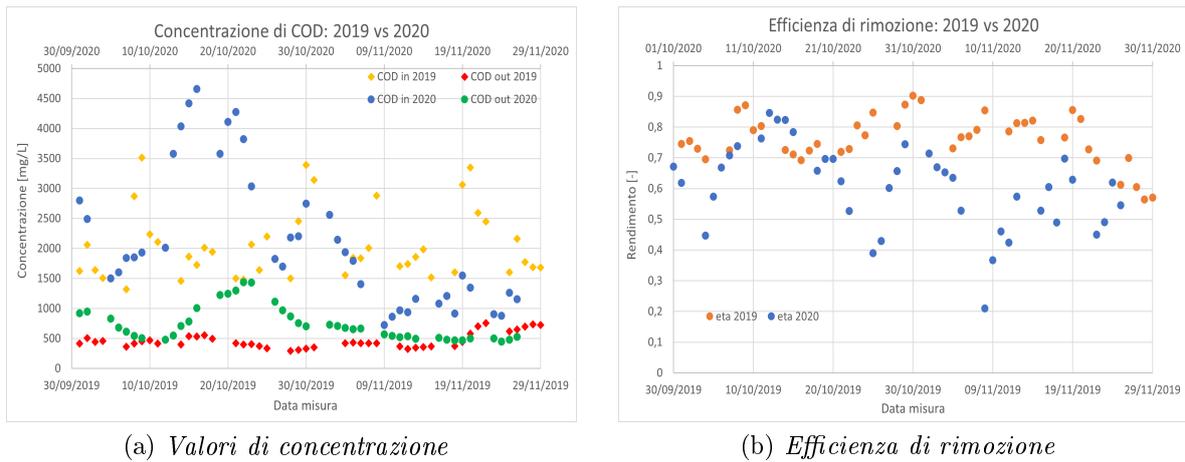


Figura 3.22: *Processo di rimozione del COD nella vasca Oxo 1, ottobre-novembre 2019 vs ottobre-novembre 2020*

In figura 3.22 sono stati rappresentati i valori di concentrazione misurati nei medesimi periodi del 2019 e del 2020, così come le rispettive efficienza di rimozione: partendo dal grafico a), si nota che i valori di concentrazione in uscita sono inferiori nel periodo di ottobre-novembre del 2019, dove si nota anche che il valore di  $C_{out}$  risulta essere piuttosto lineare, con fluttuazioni minime. In ottobre-novembre 2020 si nota invece che i valori di concentrazione, soprattutto per quanto riguarda la  $C_{in}$ , presentano molte più fluttuazioni, e, in termine di valore assoluto, sono caratterizzate da valori più alti, mediamente del 3,5%: questo, chiaramente, dipende sempre dalla tipologia di refluo che è stata immessa nella linea, tuttavia anche i valori di concentrazione in uscita sono mediamente più elevati, perciò questo suggerisce che l'efficienza del periodo 2019 sia superiore a quella del medesimo nell'anno 2020.

Da un punto di vista numerico, i risultati ottenuti dalle analisi sono riportati nelle seguenti tabelle

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	2122	1130
$C_{out}$	734	282
$\eta$	0,604	0,138

Tabella 3.26: *Valori di media, deviazione standard, rendimento e temperatura calcolati per il COD nel blocco Oxo 1, ottobre-novembre 2020*

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	2050	584
$C_{out}$	461	125
$\eta$	0,761	0,080

Tabella 3.27: *Valori di media, deviazione standard, rendimento e temperatura calcolati per il COD nel blocco Oxo 1, ottobre-novembre 2019*

Quindi, analizzando i valori delle tabelle 3.26 e 3.27, si vede proprio che l'efficienza di rimozione è stata superiore durante il periodo dell'anno 2019: questa situazione viene evidenziata molto bene dal grafico b), dove si vede chiaramente che, in media, l'efficienza di rimozione del COD è più elevata nel periodo 2019, dove quasi sempre si ha un rendimento del 70% al meno, mentre nel 2020 il rendimento oscilla principalmente tra il 40% e il 70%. I dati numerici confermano esattamente questi aspetti, infatti si nota subito che il valore dell'efficienza di rimozione medio è maggiore, di ben il 16%, nel 2019 rispetto al 2020, quindi sembra che, nonostante l'installazione della pompa di calore per riscaldare il refluo, non ci sia stato alcun miglioramento, anzi l'efficienza è minore (anche se, facendo riferimento alla tabella 3.18, il rendimento di ottobre-novembre 2020 è superiore di appena il 4% rispetto al valore medio calcolato su tutta la serie di dati precedente).

Per capire quale sia stato l'effetto ottenuto tramite il riscaldamento del refluo, è interessante analizzare il profilo della temperatura posseduta dal refluo, e confrontarlo con la temperatura dell'aria dell'ambiente esterno: le temperature utilizzate per quest'analisi sono state individuate sul sito della corrispondente ARPA regionale (sito di ARPA Piemonte, [16]), andando a ricercare le stazioni meteo-idrologiche installate sul territorio piemontese. La stazione più vicina al luogo di insediamento dell'impianto è la stazione di Carmagnola, in provincia di Torino, e sono stati analizzati i valori di temperatura media rilevati giornalmente dalla stazione stessa.

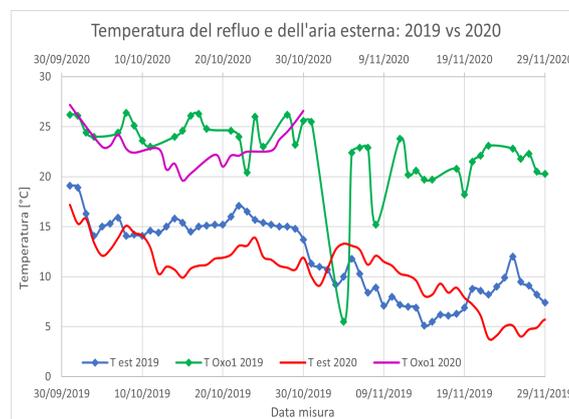


Figura 3.23: *Temperatura del refluo nella vasca Oxo 1 vs temperatura dell'ambiente esterno, ottobre-novembre 2019 vs ottobre novembre 2020*

Come si può vedere dalla figura 3.23, nel 2019 la temperatura del refluo nella vasca biologica è risultata superiore rispetto a quella del 2020, nonostante sia stata installata la pompa di calore: intuitivamente, questo sta ad indicare che il calore somministrato al refluo tramite la pompa è servito per bilanciare qualcos'altro, ed è proprio per questo che è opportuno confrontare i profili di temperatura dell'ambiente esterno durante i due anni presi in considerazione. Infatti, se si considerano le temperature dell'aria esterna, si nota molto bene che, mediamente, il periodo di ottobre-novembre del 2019 è stato caratterizzato da valori maggiori, cioè si può dire che il periodo è stato più caldo.

I dati a cui si fa riferimento sono contenuti nella tabella 3.28:

Parametro	Media, 2019 (°C)	Media, 2020 (°C)
$T_{refluo}$	22,6	23,0
$T_{est}$	11,9	10,5

Tabella 3.28: *Temperature medie del refluo nella vasca biologica Oxo 1 e dell'ambiente esterno, 2019 vs 2020*

Confrontando i valori contenuti in tabella 3.28, si nota chiaramente che la temperatura media è di poco superiore nel 2020 rispetto al 2019, ma questo è dovuto alla presenza di un valore molto basso nella serie del 2019 (che probabilmente risulta essere un valore anomalo): infatti, al netto di tale valore, il profilo di temperatura del refluo del 2019 risulta essere superiore rispetto a quello del 2020 quasi in ogni punto, perciò, dal punto di vista della cinetica biologica, le condizioni sono pressoché identiche, se non migliori nel 2019. La temperatura media calcolata per il 2019 è inferiore anche per un secondo motivo, ovvero che questo valore è stato calcolato considerando anche le temperature di novembre, un mese in cui la temperatura dell'ambiente esterno tende a ridursi parecchio: infatti, se si calcola una temperatura media solo sul mese di ottobre del 2019, si ricava un valore pari a 24,7 °C, superiore di quasi 2 °C rispetto alla media calcolata per ottobre 2020.

Questo indica che il calore somministrato con la pompa è servito per bilanciare la temperatura esterna, che nel 2020 è risultata più rigida del 12% circa rispetto all'anno precedente: quindi di fatto la pompa non è riuscita a generare i miglioramenti previsti in fase di progettazione di tale intervento.

Passando alla vasca Oxo 2, confrontando i dati dei due anni sotto esame si riscontra questa situazione:

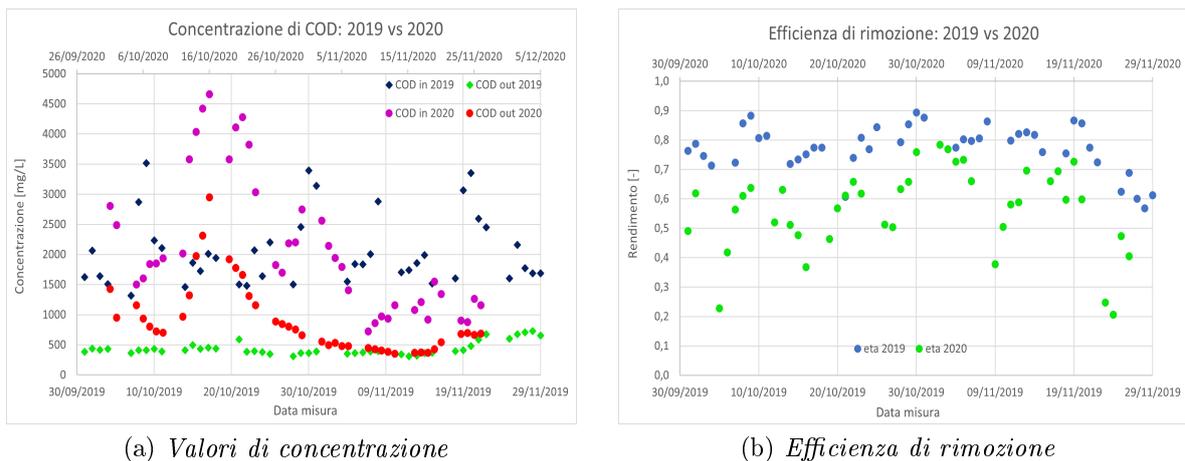


Figura 3.24: *Processo di rimozione del COD nella vasca Oxo 2, ottobre-novembre 2019 vs ottobre-novembre 2020*

Guardando il grafico a) della figura 3.24, si sottolinea che le concentrazioni in ingresso, sia del 2019 che del 2020, sono identiche a quelle di figura 3.22, visto che il refluo proviene dallo stesso ambiente a monte dei moduli Oxo, cioè la vasca di polmonazione; confrontando tra ciò che accade nei due periodi, si può notare che anche nella Oxo 2 i grafici

della concentrazione di COD presentano all'incirca lo stesso andamento di quelli riferiti alla Oxo 1, poiché, per il periodo ottobre-novembre 2020, si nota un incremento del valore della  $C_{in}$  (e di conseguenza anche della  $C_{out}$ ) dopo il 10 ottobre, e che il valore della  $C_{out}$  subisce una serie di fluttuazioni, mentre nel 2019 si nota che il valore di  $C_{out}$  è molto lineare, pressoché identico al valore medio in ogni punto della breve serie di misure.

I risultati numerici ottenuti sono riportati nella tabella 3.28:

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	2122	1130
$C_{out}$	911	592
$\eta$	0,563	0,143

Tabella 3.29: Valori di media, deviazione standard, rendimento e temperatura calcolati per il COD nel blocco Oxo 2, ottobre-novembre 2020

Parametro	Media (mg/L)	Dev. Standard (mg/L)
$C_{in}$	2050	584
$C_{out}$	440	112
$\eta$	0,771	0,079

Tabella 3.30: Valori di media, deviazione standard, rendimento e temperatura calcolati per il COD nel blocco Oxo 2, ottobre-novembre 2019

Per quanto riguarda l'efficienza di rimozione della vasca Oxo 2, guardando il grafico b), si nota nuovamente un trend molto simile a quello della Oxo 1, poiché, nonostante nel periodo di ottobre-novembre 2020 sia stata installata una pompa di calore, il rendimento assume dei valori abbastanza inferiori rispetto a quanto accaduto nel 2019, siccome nel 2020 oscilla tra il 40% e il 70%, mentre nel 2019 l'efficienza è quasi sempre superiore al 70%. Mediamente, a ottobre-novembre del 2019 si è eseguito il processo di rimozione con un rendimento del 77%, mentre nello stesso periodo del 2020 il rendimento è solo del 56% (anche in questo caso tale valore è in linea con il rendimento medio calcolato su tutta la serie di dati del 2019-2020), perciò per la vasca Oxo 2 la differenza è molto più marcata che quanto si vede nella vasca Oxo 1.

Anche in questo caso i dati numerici confermano che, nonostante il fatto che l'installazione della pompa, sulla carta, dovrebbe portare dei miglioramenti, siccome di fatto si va ad aumentare la temperatura del refluo, incrementando così la cinetica di reazione (vedi rapporto cinetica vs temperatura a pagina 46), il processo sembra addirittura regredire dal punto di vista del rendimento.

Passando poi al profilo di temperatura, nuovamente si nota che il riscaldamento del refluo non ha portato benefici, poiché il profilo di temperatura del 2019 è pressoché lo stesso del 2020:

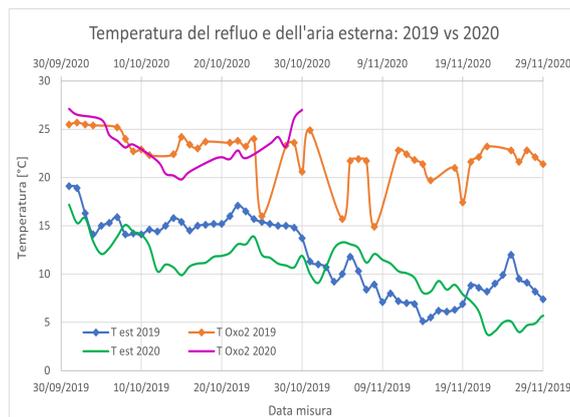


Figura 3.25: Temperatura del refluo nella vasca Oxo 1 vs temperatura dell'ambiente esterno, ottobre-novembre 2019 vs ottobre-novembre 2020

La situazione è nuovamente simile a quella della vasca Oxo 1, nel senso che in quasi tutti i punti la temperatura della vasca risulta essere superiore nel 2019 rispetto a quanto è stato registrato nel 2020.

Parametro	Media, 2019 (°C)	Media, 2020 (°C)
$T_{refluo}$	22,3	23,3
$T_{est}$	11,9	10,5

Tabella 3.31: Temperature medie del refluo nella vasca biologica Oxo 2 e dell'ambiente esterno, 2019 vs 2020

Guardando i valori riportati in tabella 3.31, si nota immediatamente che la temperatura media del refluo nel 2020 è superiore di 1 °C rispetto a quella nel 2019, e, a livello teorico, si dovrebbe proprio riscontrare una situazione di questo tipo, siccome la pompa sta erogando calore al refluo, tuttavia il grafico di figura 3.25 non presenta molte analogie con questo fatto: al netto di qualche valore di temperatura basso per gli standard della vasca Oxo, il profilo di temperatura del 2020 non supera mai quello del 2019, se non verso la fine del mese di ottobre, e la differenza di solamente 1 °C tra le due temperature medie indica che il calore ceduto dalla pompa al refluo non contribuisce a favorire la cinetica biologica. Anche in tal caso si può pensare di calcolare una temperatura media solo sul mese di ottobre del 2019, in modo da avere un confronto più veritiero: svolgendo questa operazione si ricava che la temperatura media incrementa il proprio valore fino a 23,4 °C, cioè risulta essere pressoché identica rispetto allo stesso mese del 2020.

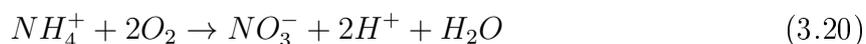
Grazie a questi risultati si ha quindi la conferma che il calore erogato dalla pompa al refluo non ha contribuito a migliorare le condizioni dell'ambiente in cui risiedono i microrganismi, in quanto è stato tutto dissipato per poter compensare la differenza di temperatura tra ottobre-novembre 2019 e lo stesso periodo del 2020, che è risultato più rigido.

A conclusione del discorso sin qui sviluppato, si può affermare che l'installazione della pompa potrebbe essere sicuramente un'ottima soluzione per aumentare l'efficienza di rimozione del COD attraverso i processi biologici, tuttavia le condizioni di esercizio attualmente presenti non sono ottimali, in quanto il calore erogato non ha portato ad un

aumento della temperatura del refluo all'interno delle vasche Oxo. Tenuto conto delle variazioni che il profilo di temperatura può assumere da un anno all'altro, si vuole andare a studiare quali possono essere delle condizioni di esercizio diverse, tramite cui si potrà raggiungere un livello di efficienza di rimozione superiore a quello attualmente presente.

### 3.4.1 Verifica delle reazioni dell'azoto

Al fine di completare lo studio, è necessario capire a quali reazioni prende parte l'azoto: secondo le condizioni operative presenti, potrebbe darsi che questa volta l'azoto ammoniacale venga coinvolto anche in reazioni di nitrificazione. La nitrificazione è una reazione di ossidazione biologica mediata da batteri, e si sviluppa in due stadi: il primo, mediato dai batteri Nitrosomonas, provoca la trasformazione dello ione ammonio in nitrito, mentre il secondo, mediato dai Nitrobacter, provoca la trasformazione dei nitriti a nitrati. Complessivamente la reazione chimica si può scrivere così:



Prima di effettuare la verifica, è utile visualizzare graficamente l'andamento delle concentrazioni delle tre specie presenti (ammonio, nitrati e nitriti): partendo dalla vasca Oxo 1, la distribuzione delle concentrazioni associata è la seguente

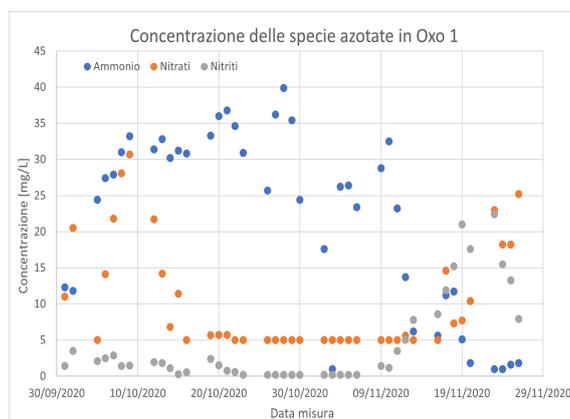


Figura 3.26: Concentrazione dei composti dell'azoto nella vasca Oxo 1, ottobre-novembre 2020

Si nota quindi che, dal 15/10/2020 al 6/11/2020, la concentrazione dei nitrati e dei nitriti risulta essere abbastanza stazionaria, rispettivamente su valori di 5 mg/L e 0,2 mg/L, mentre la concentrazione dell'ammonio è molto più fluttuante.

Analizzando i dati a disposizione, si può procedere a verificare se l'ammonio viene nitrificato o meno: per farlo bisogna ricorrere alla stechiometria della relazione 3.20, da cui si deduce che da una mole di ammonio si genera una mole di nitrato, e, in termini di massa, si ha che 18 g di ammonio si trasformano in 62 g di nitrato. Questo significa che il processo di nitrificazione ha luogo quando la concentrazione di nitrati è superiore rispetto a quella dell'ammonio: facendo riferimento alla figura 3.26, si nota chiaramente che sono pochi i giorni in cui si verifica questa condizione, in particolare la si riscontra nella seconda metà del mese di ottobre, perciò si può affermare che il processo di nitrificazione

dell'ammonio non avviene in maniera stabile su tutto l'arco dell'anno, bensì solamente in alcuni momenti.

Passando alla vasca Oxo 2, si riscontra questa distribuzione di concentrazioni:

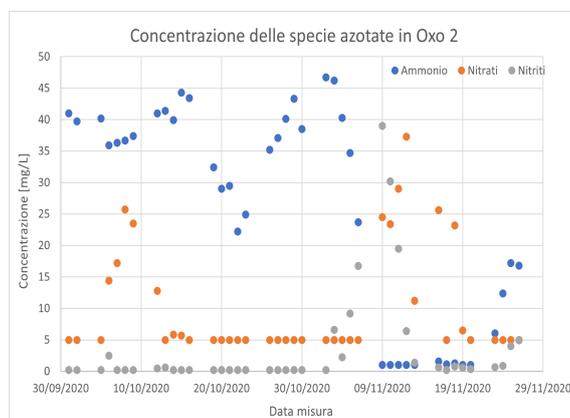


Figura 3.27: *Concentrazione dei composti dell'azoto nella vasca Oxo 2, ottobre-novembre 2020*

Guardando la figura 3.27, si può notare molto bene che la stazionarietà dei valori di concentrazione di nitrati e nitriti, sempre su valori rispettivamente di  $5 \text{ mg/L}$  e  $0,2 \text{ mg/L}$ , anche se si notano dei picchi di concentrazione più alti rispetto a quanto registrato nella vasca Oxo 1.

Anche per la vasca Oxo 2 è necessario effettuare una verifica sul processo di nitrificazione: dal momento che quest'ultimo si manifesta quando la concentrazione dell'ammonio è inferiore a quella dei nitrati, si può notare dalla figura 3.27 che sono pochi i giorni in cui si ha questa condizione, in particolare sono nuovamente giorni di novembre. Anche per la vasca Oxo 2 si nota quindi che il processo di nitrificazione si ha solo in determinati momenti dell'anno.

Mettendo insieme le informazioni ricavate da entrambe le vasche, e andando ad analizzare i valori di concentrazione giornaliera della serie di dati principale, si nota che la condizione per cui la concentrazione di ammonio è inferiore a quella dei nitrati è presente principalmente quando la temperatura del refluo è bassa. Questo è dovuto al fatto che, all'interno dell'ambiente biologico, sono presenti molte specie di batteri, i quali entrano in competizione tra di loro per consumare l'ammonio: quando la temperatura del refluo è maggiore, prevale la cinetica di sintesi cellulare dei batteri carbonio-ossidanti, che quindi sfruttano l'ammonio per produrre nuove cellule, mentre quando la temperatura del refluo diminuisce prevale la cinetica di nitrificazione, per cui invece si generano dei nitrati consumando l'ammonio.

# Capitolo 4

## Soluzioni di miglioramento

Sintetizzando le conclusioni che sono state elaborate per ciascun comparto analizzato, i problemi principalmente emersi sono la scarsa efficienza per la rimozione del boro nel comparto chimico-fisico, e un'efficienza di rimozione del COD nel comparto biologico che può essere incrementata; un discorso analogo vale anche per l'efficienza di rimozione delle diverse forme azotate, in quanto gli attuali limiti di scarico sono costituiti da valori in deroga.

In questo capitolo verranno quindi proposte delle soluzioni alternative, attraverso cui sarà possibile migliorare anche questi aspetti del processo di trattamento dei rifiuti, diminuendo così al necessità di applicare ulteriori trattamenti nei comparti finali della linea di trattamento.

### 4.1 Trattamento del boro

La rimozione del boro, all'interno dell'impianto oggetto di studio, avviene nel sedimentatore primario connesso al comparto chimico-fisico, al cui interno vengono create delle condizioni di esercizio tali da favorire la precipitazione chimica delle varie sostanze che si vogliono rimuovere. Il boro può essere rimosso con diversi tipi di tecnologie, come ad esempio l'elettrocoagulazione (Yilmaz et al, [17]), per cui si installano due elettrodi che generano un campo magnetico (tramite corrente elettrica che scorre tra i due elettrodi), e così facendo gli ioni di boro vengono attratti verso l'elettrodo di raccolta, oppure la mineralizzazione idrotermica, per cui si aumenta molto il valore della temperatura dell'ambiente in cui si trova la sostanza, fino ad un valore di 100-150 °C (Itakura et al, [18]), favorendone così la precipitazione.

Questi metodi sono sicuramente molto redditizi, tuttavia hanno necessità di essere applicate in condizioni piuttosto specifiche (di pH, di temperatura, ecc): le condizioni presenti nel sedimentatore chimico-fisico sono favorevoli per la precipitazione delle altre sostanze, ma non sono idonee per l'applicazione dell'elettrocoagulazione, o della mineralizzazione, all'interno del sedimentatore stesso. Il problema delle condizioni di esercizio potrebbe essere tranquillamente bypassato, siccome sarebbe sufficiente installare queste tecnologie in corrispondenza dei trattamenti terziari, tuttavia questa opzione presenta due criticità insormontabili: la prima è data dalla complessità che caratterizza tali tecniche, perciò risulta essere molto difficile, a livello sia tecnico che logistico, andare a collocare una di queste tecniche nel settore dei trattamenti terziari, mentre la seconda criticità è rappresentata dagli elevati costi di queste tecnologie, dal momento che presentano un elevato grado di

articolazione e complessità.

Per questo motivo, si propone comunque di ricorrere ad una tecnica installabile a valle dei trattamenti biologici, che consenta di abbattere la concentrazione di boro prima dello scarico finale, ma si vuole proporre una tecnologia più semplice e dai costi contenuti.

#### 4.1.1 Processo di scambio ionico: caratteristiche e funzionalità

La soluzione che quindi si propone è quella di installare un sistema di scambio ionico: lo scambio ionico è una tecnologia che viene classificata come trattamento terziario (come l'adsorbimento su carbone attivo), che sfrutta un materiale particolare per rimuovere ioni indesiderati all'interno del refluo.

Questa tecnica si basa su una reazione di tipo reversibile, per cui un determinato ione, presente in soluzione, viene scambiato con un altro ione, di carica uguale (o positiva o negativa), il quale si trova inizialmente attaccato per via elettrostatica ad una struttura solida: quest'ultima rilascia un determinato ione all'interno della soluzione da trattare, dopo di che tende ad immobilizzare sulla sua superficie lo ione indesiderato, mediante forze elettrostatiche.

Il processo viene eseguito negli impianti di trattamento utilizzando dei materiali chiamati resine di scambio, le quali si ottengono tramite un processo di polimerizzazione di vari composti organici: quest'operazione viene eseguita partendo da un reticolato di divinilbenzene, utilizzato per conferire rigidità alla struttura della resina, il quale viene caricato con gruppi funzionali, che restano attaccati grazie a legami covalenti. Più il reticolato è folto, più la resina è stabile. I gruppi funzionali definiscono il tipo di resina, cioè indicano qual è il tipo di ione che la resina può scambiare, in base a cui viene definita acida (se scambia cationi) o basica (se scambia anioni), dopo di che definiscono anche se la resina è fortemente o debolmente acida/basica: questa caratteristica non indica l'intensità del legame elettrostatico, bensì qual è il range di pH in cui il gruppo funzionale si dissocia completamente; una resina viene definita "forte" se porta ad una completa dissociazione a qualsiasi valore di pH.

Quindi, da un punto di vista pratico, il refluo viene fatto scorrere all'interno di un letto di resina, al cui interno si sviluppano diversi meccanismi di trasporto degli ioni, come ad esempio il movimento degli ioni all'interno della soluzione acquosa, la diffusione ioni dalla soluzione all'interfaccia liquida-solida con la resina, la diffusione degli ioni attraverso i pori della resina, la diffusione degli ioni liberati dai gruppi funzionali verso la soluzione acquosa, e infine il movimento degli ioni liberati all'interno della soluzione acquosa. Questi meccanismi rappresentano la cinetica che regola il processo di scambio ionico, i quali fanno in modo che, siccome la resina viene collocata all'interno di una colonna in cui viene indirizzata l'acqua da trattare, la resina venga saturata dall'alto verso il basso.

Ciascuna resina è definita da una certa capacità di scambio ionico (espressa in equivalenti/litro,  $eq/L$ , oppure in equivalenti per grammo di resina, valutati in condizioni drenate), che rappresenta la quantità massima di ioni che la resina può scambiare, cioè una volta che la resina ha fissato tale quantità di ioni risulta essere esaurita. Siccome le resine sono materiali piuttosto costosi, non è sicuramente conveniente sostituirle una volta che raggiungono la saturazione, perciò si applica un processo di rigenerazione: siccome il processo è reversibile, lo ione può essere fissato sulla resina, ma può anche verificarsi una situazione opposta, cioè la resina può rilasciare lo ione, quindi il processo di rigenerazione si applica

facendo scorrere nella resina una soluzione molto concentrata, la quale fa in modo che gli ioni si stacchino dalla resina, cosicché quest'ultima possa essere nuovamente utilizzata. Dal punto di vista operativo, è buona norma installare due apparati di scambio ionico in parallelo, in modo tale da poter continuare a svolgere il processo nel momento in cui uno dei due letti di resina debba essere sottoposto a rigenerazione.

#### 4.1.2 Parametri, caratteristiche fisiche e problemi di una resina

Le resine per lo scambio ionico sono strutture che presentano determinate caratteristiche e parametri che ne definiscono le condizioni di utilizzo. Avendo già definito cos'è la capacità di scambio ionico, un altro parametro importante da considerare è la selettività della resina, cioè quest'ultima risulta essere più affine ad un certo tipo di ioni piuttosto che ad un altro: questo significa che se la resina viene messa in contatto con una soluzione ricca di molte specie ioniche, queste ultime verranno rimosse in un ordine basato sull'affinità che hanno con la resina stessa. Quindi, in funzione della sostanza che si vuole rimuovere, si dovranno scegliere opportunamente le terminazioni ioniche con cui realizzare la resina. Siccome la resina è di fatto associabile ad un materiale poroso, bisogna tener conto della dimensione delle particelle che la costituiscono, poiché all'aumentare della dimensione diminuisce il tasso di scambio, quindi da questo punto di vista è preferibile avere particelle piccole, ma più sono piccole le particelle e maggiore sarà la perdita di carico associata. Generalmente i letti vengono realizzati con particelle sferiche, con diametro che varia tra 0,04 e 1 mm; inoltre i costruttori forniscono ulteriori parametri, quali la dimensione effettiva (indicata come  $d_{10}$ ) e il coefficiente di uniformità, parametri utili per facilitare la progettazione idraulica della struttura.

Le perdite di carico sono fisicamente associate a salti di pressione all'interno del letto di resina, i quali possono generare dei danni fisici alla resina stessa, perciò le caratteristiche idrauliche di esercizio sono più importanti rispetto alla cinetica associata allo scambio di ioni, come sostenuto da Davies ([19]). Inoltre una pressione eccessiva porta ad avere una distribuzione del liquido nella resina inadeguata, generando un flusso in uscita non costante in termini di portata, bensì progressivamente ridotto; inoltre le resine sono soggette a compressione, rigonfiamento, restringimento e abrasione a causa di processi di rigenerazione troppo frequenti, i quali causano la riduzione del tempo di vita della resina. Un altro problema che si può avere è l'interazione indesiderata con sostanze organiche oppure metalli: i composti organici possono instaurare un legame irreversibile con alcuni tipi di resina (le resine anioniche basiche forti, vedi Davies, [19]), che porta a mascherare i siti attivi della resina stessa, mentre metalli come ferro e manganese possono andare incontro a reazioni di ossidazione, formando dei composti che precipitano, riducendo così la capacità di scambio.

#### Ciclo per la rigenerazione della resina

L'operazione di rigenerazione della resina è fondamentale, poiché effettuarne la sostituzione ogni volta che essa viene saturata è troppo oneroso dal punto di vista economico, quindi si attuano delle operazioni volte a ricostituirne la capacità di scambio iniziale. L'operazione di rigenerazione può essere condotta sia con un flusso in equicorrente che con un flusso in controcorrente, deve essere effettuata una volta che la capacità di scam-

bio ionico viene completamente esaurita: questa operazione deve essere effettuata con le giuste tempistiche, poiché, una volta raggiunta la saturazione, la concentrazione in uscita sarà sempre più alta, fino a raggiungere il valore della concentrazione in ingresso.

Questa situazione si nota molto bene nella seguente figura:

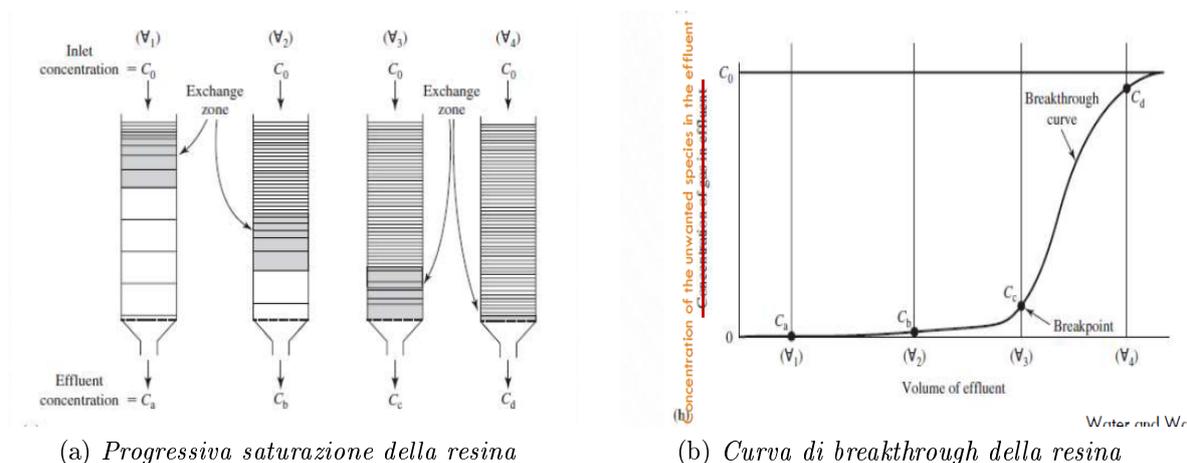


Figura 4.1: *Profilo della concentrazione in uscita dalla resina*

Nell'immagine a) della figura 4.1 viene rappresentata graficamente la saturazione della resina: si può vedere che, man mano che il processo avanza, la resina viene saturata nel verso in cui il fluido attraversa la resina stessa (in questo caso si ha la resina collocata in una colonna): siccome la capacità di scambio ionico si esaurisce nel tempo, la concentrazione in uscita inizia ad aumentare, raggiungendo dapprima il cosiddetto breakpoint, a partire dal quale la concentrazione in uscita inizia ad incrementare in maniera molto consistente, e questa porzione del profilo di concentrazione in uscita viene definita curva di breakthrough. Come si può vedere dal grafico b), la curva di breakthrough tende asintoticamente al valore di  $C_0$ , perciò rappresenta il momento in cui la resina viene completamente saturata: questo significa che la resina non può più rimuovere gli ioni dal fluido, perciò di fatto la concentrazione in uscita risulta essere pari a quella in ingresso, e quindi si rende necessario rigenerare la resina.

Il ciclo di rigenerazione viene condotto inviando alla resina un fluido in controcorrente, il quale ha la doppia funzione di rigenerare la capacità di scambio ionico della resina, e allo stesso tempo di mitigare e recuperare la compressione generata dallo scorrimento del fluido; inoltre serve anche per eliminare un'eventuale frazione di particelle fini. Il tempo di rigenerazione dipende dal tipo di resina, per esempio le resine cationiche fortemente acide sono caratterizzate da una velocità di passaggio del fluido attraverso la resina che varia tra i 12 e i 20  $m^3/h$  per metro quadro di superficie del letto (secondo Davies, [19]). Il fluido in controcorrente porta a esercitare sulla resina un effetto di espansione, stimato intorno al 50%, anche se talvolta può essere anche superiore.

Il processo di lavaggio della resina si compone di 4 fasi principali:

- backwashing;
- regeneration;

- slow rinse;
- fast rinse.

Il backwashing rappresenta quindi la prima fase del ciclo di rigenerazione, durante la quale la resina subisce un'espansione per compensare gli effetti della pressione del fluido durante il ciclo di lavoro, e consente anche di rimuovere i contaminanti che sono rimasti attaccati ad essa: generalmente il tempo di backwashing viene assunto dai 5 ai 15 minuti; il secondo step è dato dalla rigenerazione della resina, un processo con cui si mette la resina a contatto con una soluzione salina, in modo tale da far staccare gli ioni rimossi per ripristinare gli ioni da scambiare, così si ricostituisce completamente la capacità di scambio della resina. Il terzo step è dato dal processo di slow rinse, una fase che si può definire come risciacquo della resina, in quanto si inietta dell'acqua al suo interno in modo tale da allontanare la quantità di soluzione salina in eccesso, e eventualmente alcuni ioni ancora rimasti attaccati, dopo di che l'acqua fluisce in un apposito collettore; l'ultima fase è data dal fast rinse, una fase praticamente analoga alla precedente, solo che viene condotta con una portata d'acqua superiore, la quale consente di compattare la resina, e consente anche di allontanare gli ultimi residui di soluzione salina presenti.

### Parametri idraulici

Dal momento che gli aspetti idraulici sono fondamentali tanto quanto la cinetica di scambio degli ioni, bisogna trovare un buon compromesso tra questi due aspetti, dal momento che, ad esempio, il valore della portata che attraversa la resina influisce molto sulla cinetica di scambio: in linea di principio, più la resina rimane a contatto con il fluido, maggiore è la probabilità che il meccanismo di scambio abbia luogo, e, di conseguenza, maggiore è il tempo di contatto e maggiore sarà il tempo necessario per raggiungere la condizione di breakthrough.

Entrando più nello specifico, i parametri a cui si fa principalmente riferimento sono la portata di fluido da inviare a trattamento, il volume e la sezione trasversale della resina: questi 3 parametri definiscono il punto di arrivo della progettazione, poiché essi definiscono completamente il processo (al pari della capacità di scambio e della selettività). Questi parametri possono essere ricavati attraverso delle relazioni molto semplici, partendo da parametri noti, per i quali sono stabiliti dei range di progettazione: per esempio, si fa riferimento all'EBCT (empty bed contact time), che rappresenta il tempo di contatto a letto vuoto tra il fluido e la resina, e si ricava come

$$EBCT = \frac{V_R}{Q} \quad (4.1)$$

dove  $V_R$  rappresenta il volume occupato dalla resina (espresso in  $m^3$ ), e  $Q$  rappresenta la portata che viene indirizzata a trattamento (espressa in  $m^3/d$ ). L'EBCT viene assunto tra 1,5 e 7,5 minuti, come suggerito da Davies ([19]).

Un altro parametro fondamentale è la cosiddetta portata di servizio o tasso di esaurimento (SFR), definito come

$$SFR = \frac{Q}{V_R} \quad (4.2)$$

e può variare tra 200 e 1000  $\frac{m^3}{d \cdot m^3}$  (oppure tra 8 e 40  $BV/h$ ).

Infine si deve considerare il flusso di carico superficiale (SLR), che rappresenta la velocità di attraversamento del letto della resina, e che deve essere limitato al fine di controllare i salti di pressione all'interno della resina, evitando di danneggiarla: si ricava come

$$SLR = \frac{Q}{A_t} \quad (4.3)$$

dove  $A_t$  rappresenta la sezione trasversale della resina, espressa in  $m^2$ . L'SRT varia tra 175 e 400  $m/d$  (vedi Davies, [19]).

Sfruttando questi parametri, e scegliendone opportunamente il valore, si può progettare la quantità di resina che serve per condurre il processo di scambio ionico.

### 4.1.3 Progettazione

La progettazione della resina, che consiste nel determinarne il volume e la quantità di fluido rigenerante, può essere effettuata con diversi metodi. In questo caso, si è scelto di seguire il metodo basato su studi di resine in colonna, cioè si costruisce un apparato di forma cilindrica, all'interno del quale si andrà ad inserire la resina. A livello operativo, bisogna fare in modo che la colonna sia sufficientemente lunga, poiché in tal modo la resina può raggiungere lo stato di completa saturazione dopo aver eseguito diversi cicli di servizio.

Uno dei parametri fondamentali risulta quindi essere il tempo necessario per compiere il ciclo: al netto del fatto che si proporrà di installare due colonne in parallelo, in modo da garantire che il processo possa sempre essere condotto in maniera continua anche durante la rigenerazione o la manutenzione della resina, bisogna comunque assicurarsi che il tempo, in cui una colonna è fuori servizio, sia comunque minore rispetto al tempo che la resina in servizio impiega per raggiungere la condizione di breakthrough.

Il tempo di disservizio (out of service time) si calcola come somma dei tempi che le quattro fasi, prima indicate, richiedono per poter essere attuate: in simboli

$$t_{os} = t_{bw} + t_r + t_{sr} + t_{fr} \quad (4.4)$$

Secondo Davies ([19]), gli addendi della relazione 4.4 assumono valori secondo range specifici:

- $t_{bw}$ : tempo di backwashing, da 5 a 15 minuti;
- $t_r$ : tempo di rigenerazione, da 30 a 60 minuti;
- $t_{sr}$ : tempo di slow rinse, da 10 a 30 minuti;
- $t_{fr}$ : tempo di fast rinse, da 5 a 15 minuti.

A questo punto si può quindi iniziare la progettazione della resina: visto che la forma assunta dal boro in soluzione è lo ione borato ( $BO_3^{3-}$ ), la resina dovrà essere di tipo anionico, cioè dovrà rilasciare ioni  $OH^-$  per poter fissare sulla sua superficie gli ioni borato. Chiaramente bisogna calcolare l'ammontare di ioni che devono essere rimossi dal flusso indirizzato alla resina, perciò si parte dal valore di concentrazione del boro in uscita dalla vasca di calma, la quale assume un valore medio di 8,54  $mg/L$  (deviazione standard pari

a  $5,68 \text{ mg/L}$ ). Questi valori sono molto simili a quelli in uscita dal sedimentatore del modulo chimico-fisico (vedi tabella 3.6), e questo dimostra come i successivi trattamenti non abbiano interagito in alcun modo con il boro. Questo dato di partenza deve però essere convertito in  $\text{eq/L}$ , con cui si valuta la quantità di ioni che devono essere rimossi. Prima di tutto però si deve effettuare il calcolo delle portate in gioco: la costruzione della colonna per lo scambio ionico prevede che il flusso venga splittato in due flussi distinti prima di raggiungere la colonna, ottenendo un flusso di bypass, e un flusso che entra nella colonna, come rappresentato nel seguente schema

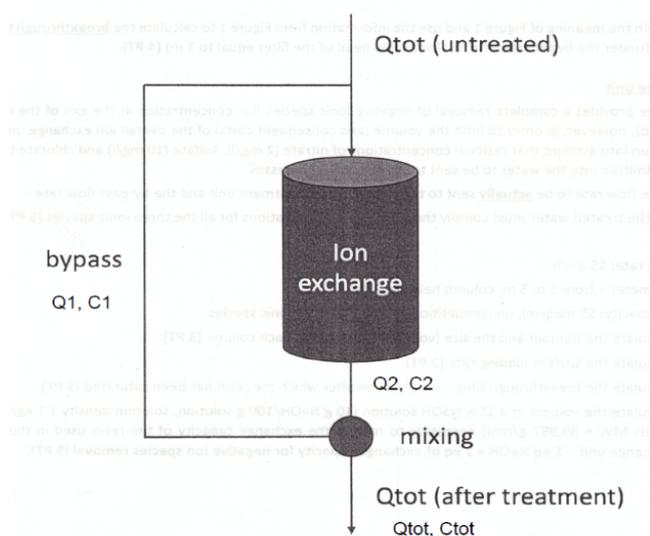


Figura 4.2: Schema della colonna da progettare

All'interno della colonna di trattamento, ci sarà una certa perdita di ioni, perché il passaggio dell'onda di saturazione è sottoposto a meccanismi di diffusione, e anche perché l'elevata concentrazione di ioni, rilasciati dai gruppi funzionali degli strati superiori, porta ad avere una sorta di rigenerazione degli strati inferiori, dove gli ioni polivalenti non sono stati completamente rimossi durante il ciclo di rigenerazione. L'ammontare della perdita è generalmente inferiore a  $5 \text{ mg/L}$ , in termini di durezza equivalente, perciò la il tenore finale di ioni nell'acqua è molto inferiore rispetto al necessario. Questo implica che, per far passare l'intero flusso all'interno della colonna, bisogna installare una colonna di dimensioni maggiori rispetto al necessario, il che porta anche ad avere un sovraconsumo di sostanze chimiche necessarie alla rigenerazione. Inoltre, spesso e volentieri un'acqua troppo trattata assume proprietà corrosive.

Per migliorare la stabilità dell'acqua e renderla meno corrosiva, riducendo al tempo stesso i costi, una porzione del flusso viene bypassata attorno alla colonna, e in seguito viene miscelata con l'acqua trattata per ottenere il design ottimale del sistema. La funzione del bypass è quindi fondamentale: applicando un bilancio di massa e di portata nel punto in cui si splitta il flusso, il bypass è caratterizzato da portata  $Q_1$  e concentrazione  $C_1$ , dove quest'ultima è pari a alla concentrazione in uscita dalla vasca di calma, mentre il flusso in uscita dalla colonna è caratterizzato da portata  $Q_2$  e concentrazione  $C_2$  (come si vede nella figura 4.2). Dopo di che, a valle della colonna di trattamento, viene inserito un elemento di mixing, che ricongiunge il flusso di bypass a quello trattato, ovvero si ottiene

di nuovo  $Q_{tot}$ , ma con una concentrazione comunque ridotta rispetto a quella iniziale. Questo significa che ogni flusso ha una concentrazione di boro ben definita: il flusso non trattato avrà concentrazione pari a quella in uscita dalla vasca di calma, così come il flusso di bypass, il flusso trattato  $Q_2$  avrà concentrazione nulla, mentre il flusso che si ottiene a valle del mixing avrà una concentrazione definita come accettabile, al massimo pari al limite di scarico fornito dalla legge.

Questo sistema può quindi essere descritto attraverso un bilancio di massa, per cui la portata in ingresso al mixing deve essere pari a quella in uscita, così come per la massa di contaminante: si costruisce quindi il seguente sistema

$$\begin{cases} Q_{tot} = Q_1 + Q_2 \\ Q_{tot} \cdot C_{tot} = Q_1 \cdot C_1 + Q_2 \cdot C_2 \end{cases} \quad (4.5)$$

La portata di riferimento è la portata che caratterizza il comparto biologico: come già detto in precedenza, la portata media varia tra 8 e 10  $m^3/h$ , ma il sistema è in grado di lavorare anche con una portata di picco di 12  $m^3/h$ , quindi si è deciso di svolgere la progettazione facendo riferimento a quest'ultimo valore. Perciò  $Q_{tot}$  è pari a 12  $m^3/h$ . Siccome il trattamento fa in modo che la concentrazione in uscita sia nulla, si può dire che  $C_2$  è uguale a 0, perciò grazie alla seconda equazione della relazione 4.5 si può ricavare la portata di bypass, visto che  $C_1$  è pari a 8,54  $mg/L$ , mentre  $C_{tot}$  è un valore noto, pari a 4  $mg/L$ , che rappresenta la concentrazione massima di boro ammessa allo scarico in fognatura (sia la normativa europea che quella italiana propongono questo valore):

$$Q_1 = \frac{Q_{tot} \cdot C_{tot}}{C_1} \quad (4.6)$$

Così facendo si ricava la portata di bypass teorica, pari a 5,62  $m^3/h$ , alla quale bisogna però applicare un coefficiente correttivo pari a 0,9 per poter ottenere la portata effettiva, che sarà dunque pari a 5,06  $m^3/h$ , approssimato a 5  $m^3/h$ . Tramite la prima equazione del sistema si ricava di conseguenza il valore della portata che ha completato il trattamento, che risulta essere pari a 7  $m^3/h$ .

Una volta che si è determinato il valore della portata  $Q_2$ , è possibile iniziare a calcolare i parametri che definiscono la resina: in primo luogo se ne calcola il volume, e per farlo basta invertire la relazione 4.2, imponendo un valore per SFR pari a 8  $BV/h$  (vedi a pagina 72). Si ottiene quindi che

$$V_R = \frac{7 \text{ m}^3/h}{8 \text{ BV/h}} = 0,88 \text{ m}^3 \quad (4.7)$$

Avendo spiegato che la resina sarà collocata in una colonna, assume la forma cilindrica, perciò bisogna impostare un'altezza  $H$  ottimale per la colonna: secondo Davies ([19]), generalmente il valore di  $H$  presenta valori raccomandati tra 0,75 e 3 m, perciò in questo caso caso si è scelto di imporre un valore di 1 m. Fatto ciò è quindi possibile ricavare il valore della sezione trasversale della resina, usando la semplice relazione

$$A_t = \frac{V_R}{H} = \frac{0,88 \text{ m}^3}{1 \text{ m}} = 0,88 \text{ m}^2 \quad (4.8)$$

La sezione trasversale della resina è dunque un cerchio, perciò bisogna determinarne il diametro: in questo caso bisogna operare una verifica, nel senso che il diametro raccomandato deve essere compreso tra 1 e 5 m (sempre secondo Davies, [19]), perciò se il risultato che si ottiene è superiore a 5 m, bisogna prevedere di installare un numero superiore di colonne, mantenendo l'area totale sempre pari ad  $A_t$ . In questo caso si ottiene un diametro pari a 1,06 m, perciò, siccome il valore rientra nel range raccomandato, non è necessario installare più colonne (a parte quella già prevista a priori).

Una volta ricavati questi parametri, si deve calcolare il SLR tramite la relazione 4.3, e a seguito dei calcoli si ricava un valore di circa  $8 \text{ m/h}$ : anche in questo caso il valore ottenuto va bene, poiché, facendo la conversione a  $\text{m/d}$ , si ottiene un valore di  $192 \text{ m/d}$ , il quale ricade perfettamente nel range ottimale tra 175 e  $400 \text{ m/d}$  (vedi Davies, [19]).

Dopo il calcolo di SLR, sono stati determinati tutti i parametri idraulici, e anche i parametri dimensionali che definiscono la resina: a questo punto bisogna calcolare qual è la capacità di scambio che serve per portare a compimento il processo, e grazie a questo parametro si potrà anche determinare il conseguente tempo di breakthrough.

In primo luogo bisogna calcolare la capacità di scambio che la resina offre: il parametro di partenza è dato dalla capacità di scambio unitaria,  $C_{s,unit}$ , ovvero quanti ioni può scambiare la resina per litro di soluzione. In questo caso ci si è riferiti al sito web dell'azienda DuPont Water Solutions ([20]), sul cui catalogo si è preso a riferimento il prodotto Amberlite PWA10, caratterizzato da un valore di capacità di scambio unitario di  $0,7 \text{ eq/L}$ . Nell'appendice A a pagina 94 viene riportata la scheda tecnica della resina PWA10: tra i tanti modelli disponibili, si è scelto il modello PWA10 innanzitutto perché si tratta di una resina cationica, ma anche e soprattutto perché la sua costituzione supera il problema della selettività, nel senso che la presenza di altri ioni disciolti nell'acqua da trattare non influisce sul processo di scambio ionico tra resina e boro.

La specie ionica che si vuole rimuovere è lo ione borato  $\text{BO}_3^{(3-)}$ , che deriva dalla dissociazione dell'acido borico: siccome il numero di equivalenti viene calcolato in funzione della carica dello ione, in particolare ad ogni carica corrisponde  $1 \text{ eq/mol}$ , la specie ionica assume un valore di  $3 \text{ eq/mol}$ .

Attraverso il parametro della capacità di scambio unitario della resina, prelevato dalla scheda tecnica, si può determinare la capacità di scambio totale  $C_{s,tot}$ , mediante la seguente relazione:

$$C_{s,tot} = C_{s,unit} \cdot V_R \quad (4.9)$$

con cui si ottiene un valore di capacità di scambio totale di 616 eq.

Successivamente, bisogna determinare qual è il numero di equivalenti, di specie ionica, che sono presenti nel fluido da trattare: per fare questo è sufficiente calcolare la concentrazione molare di ioni borato, e moltiplicarla per il numero di  $\text{eq/mol}$  corrispondenti (sempre  $3 \text{ eq/mol}$ )

$$\text{eq}(\text{BO}_3^{(3-)}) = \frac{C_1}{PM} \cdot n_{eq} \quad (4.10)$$

Sapendo che  $C_1$  è pari a  $8,54 \text{ mg/L}$ , che il peso molecolare dello ione borato è  $58,8 \text{ g/mol}$ , si ricava che il fluido da trattare contiene  $0,436 \text{ eq/m}^3$ ; quest'ultimo parametro è indispensabile per calcolare il volume di soluzione che la resina può trattare, prima

di raggiungere la completa saturazione: bisogna quindi effettuare il rapporto tra  $C_{s,tot}$  e  $eq(BO_3^{(3-)})$  per ottenere il volume di fluido trattabile per 1 ciclo completo di servizio

$$V_{sat} = \frac{C_{s,tot}}{eq(BO_3^{(3-)})} \quad (4.11)$$

e, così facendo, si ottiene un volume di  $1.413 \text{ m}^3$ . Questo valore rappresenta quindi il volume di fluido che può essere trattato prima di ricorrere al processo di rigenerazione della resina, perciò, a livello concettuale, è strettamente connesso alla condizione di breakthrough: questo implica che bisogna calcolare il tempo per cui si verifica questa condizione, e per farlo bisogna effettuare il rapporto tra  $V_{sat}$  e  $Q_2$

$$t_{break} = \frac{V_{sat}}{Q_2} = 201,8 \text{ h} \quad (4.12)$$

cioè la resina si satura dopo 8,41 d.

L'ultima incognita della progettazione è associata alla soluzione salina che bisogna preparare per il lavaggio della resina: dal momento che si ha a che fare con una resina anionica, si propone di preparare una soluzione di NaOH, con concentrazione al 10% M, cioè 10 g di NaOH per 100 g di soluzione. Secondo Davies ([19]), il range ottimale di molarità è compreso tra il 5 e il 10%, quindi si è deciso di considerare il valore maggiore, che rappresenta la situazione peggiore in termini di consumo di reagente chimico.

Per prima cosa bisogna capire quanta massa di NaOH serve per rigenerare 1 eq di resina: per farlo è sufficiente usare una relazione molto simile alla 4.10

$$Eq = \frac{m}{PM} \cdot n_{eq} \quad (4.13)$$

dove  $n_{eq}$  è il numero di  $eq/mol$  di NaOH (pari a 1, dato che rilascia ioni  $OH^-$ ), PM è il peso molecolare di NaOH, pari a  $40 \text{ g/mol}$ . Invertendo la relazione 4.13, ed esplicitando la massa per unità di equivalente, si ottiene un valore pari a  $40 \text{ g/eq}$ . Questa è la quantità di NaOH che serve per rigenerare 1 eq di resina, dunque, per ottenere la massa totale, basta fare il prodotto della massa unitaria con la capacità di scambio totale della resina:

$$m_{NaOH} = m \cdot C_{s,tot} = 24,6 \text{ kg} \quad (4.14)$$

Quindi, per rigenerare la resina, servono 24,6 kg di NaOH: dato che la soluzione è 10% M, quindi bisogna preparare 246 kg di soluzione, e sapendo che questa soluzione ha una densità di  $1,1 \text{ kg/dm}^3$ , in termini volumetrici bisogna preparare  $0,224 \text{ m}^3$  di soluzione per rigenerare la resina.

Si ricorda che si vuole proporre l'installazione di due resine in parallelo, in modo da operare il processo di scambio ionico in continuo, anche quando una delle due resine deve essere rigenerata: a livello pratico, si propone di utilizzare le resine in maniera alternata, poiché in questo modo si riduce di molto il grado di usura della resina stessa, aumentandone quindi il tempo di vita utile.

#### 4.1.4 Analisi costi-benefici

La soluzione proposta è sicuramente ottima dal punto di vista tecnico, ma bisogna assicurarsi che lo sia anche dal punto di vista economico, cioè il beneficio che tale soluzione permette di ottenere deve essere superiore rispetto alle condizioni attuali, in cui non si ha una rimozione più spinta del boro.

Con il termine costi si intendono tutte quelle voci economiche associate alle spese che l'azienda deve sostenere: in questo caso le spese sono connesse al tipo e alla quantità di sostanze sono presenti nei reflui non ulteriormente trattabili, che diventano di fatto dei rifiuti, perciò l'azienda deve pagare una tassa al servizio di raccolta dei rifiuti, che dipende dalla tipologia di sostanze scaricate e dalla concentrazione di scarico.

L'altra voce da prendere in considerazione è dunque il beneficio che l'azienda ottiene, che è rappresentato dall'ottenimento di un refluo con una concentrazione di boro inferiore a  $4 \text{ mg/L}$ , perciò l'azienda andrebbe a risparmiare sulla voce del costo per il conferimento del refluo all'azienda di raccolta rifiuti (visto che attualmente scarica più di  $8 \text{ mg/L}$ ): l'obiettivo è quindi stabilire se l'installazione di questa tecnologia può essere sostenibile dal punto di vista economico.

Per prima cosa, si vuole calcolare qual è l'attuale costo di conferimento del refluo che l'azienda deve sostenere: per farlo si è ricorso alle formule fornite dall'Autorità di Regolazione per Energia Reti e Ambiente (ARERA, [21]), il quale propone una formula per calcolare la tassa complessiva che ogni azienda deve pagare, in base alla quantità e alla qualità di refluo che scarica. ARERA mette a disposizione diverse formule, ma consiglia di utilizzare la seguente relazione, perché è stata sviluppata appositamente per impianti che eseguono la depurazione di reflui industriali: la formula è composta da tre termini

$$T_p = Q_F + Q_C + Q_V \cdot V_p \quad (4.15)$$

dove  $T_p$  è la tariffa di collettamento totale,  $Q_F$  è la quota fissa (che copre costi di gestione e di verifica della qualità dello scarico),  $Q_C$  è la quota di capacità (dipende dalla capacità di depurazione impiegata per trattare il refluo),  $Q_V$  è la quota variabile (dipende dal volume e dalla qualità del refluo), mentre  $V_p$  è il volume scaricato annualmente dall'azienda. Grazie a questa formula è possibile calcolare la tariffa di collettamento complessiva: ARERA fornisce anche dei valori percentuali che rappresentano il "peso" del trattamento di ciascuna sostanza, cioè quanto incide il trattamento della singola sostanza sul totale complessivo.

$Q_F$  dipende dal volume scaricato e dal fatto che al suo interno siano presenti anche sostanze pericolose: viene fornita una tabella che definisce il numero di determinazioni analitiche annuali minime, a cui è associato propriamente un livello di quota, e maggiore è il numero di determinazioni, più elevata sarà la quota fissa. Nel caso dell'azienda in questione, siccome è autorizzata a scaricare  $64.105 \text{ m}^3/\text{anno}$ , la quota fissa assume un valore di  $2457,65 \text{ €/anno}$ .

La quota di capacità deve essere invece calcolata con la seguente formula

$$Q_C = (\%_{COD} \cdot COD_{max} + \%_{SST} \cdot SST_{max}) \cdot V_{max} \cdot T_d \quad (4.16)$$

dove le percentuali rappresentano il peso di ciascuna sostanza sul trattamento (52 % per il COD, 28 % per gli SST),  $COD_{max}$  e  $SST_{max}$  rappresentano le concentrazioni massime ammissibili (rispettivamente  $160 \text{ mg/L}$  e  $80 \text{ mg/L}$ ),  $V_{max}$  il volume massimo

autorizzato allo scarico, e infine  $T_d$  rappresenta la tariffa unitaria di capacità (pari a 0,000078 €/g). Sviluppando il calcolo si ottiene un valore di  $Q_C$  pari a 528,02 €/anno. L'ultima quota da calcolare è quella variabile: il valore unitario, espresso in €/m<sup>3</sup>, si ricava con la seguente relazione

$$Q_V = T_f + \max\left[1; \sum_a (\%_a \cdot \frac{X_{a,p}}{X_{a,r}}) + \sum_j (\%_j \cdot \frac{X_{j,p}}{X_{j,r}})\right] \quad (4.17)$$

dove i valori percentuali a-esimi rappresentano il peso delle sostanze organiche presenti (COD, SST, N e P), i valori percentuali j-esimi rappresentano il peso degli inquinanti specifici (boro, cloruri, cadmio, cromo, ecc); le concentrazioni  $X_{a,p}$  sono le concentrazioni delle sostanze organiche presenti nel refluo scaricato, le concentrazioni  $X_{a,r}$  sono le concentrazioni delle sostanze organiche di riferimento (pari ai limiti di legge per lo scarico in acque superficiali, secondo il Dlgs. 152/2006), mentre le concentrazioni  $X_{j,p}$  sono le concentrazioni degli inquinanti specifici nel refluo scaricato, e infine le concentrazioni  $X_{j,r}$  sono le concentrazioni degli inquinanti specifici di riferimento; ci sono poi le tariffe, dove  $T_f$  rappresenta la tariffa unitaria di fognatura, e  $T_{d,ind}$  rappresenta la tariffa unitaria di depurazione (rispettivamente pari a 0,194 €/m<sup>3</sup> e 0,43 €/m<sup>3</sup>). Facendo tutti i calcoli si ottiene un valore di  $Q_V$  pari a 2,048 €/m<sup>3</sup>, e sapendo che l'azienda scarica annualmente in fognatura 64.105 m<sup>3</sup> di refluo, la quota variabile complessiva risulta essere pari a 131.280 €/anno.

La tassa di collettamento complessiva  $T_p$  è quindi pari alla somma dei tre contributi, e risulta essere pari a 134.265 €/anno. Analizzando quindi i contributi delle tre voci che costituiscono la tassa complessiva, risulta chiaro che la componente più importante è la quota variabile, il cui valore può essere ridotto se si opera una rimozione più spinta delle sostanze presenti al momento dello scarico.

### Voce di risparmio

A livello concettuale, il ragionamento che si segue è quello di valutare il risparmio che si ricava mediante l'abbattimento degli inquinanti di interesse: in pratica, è stata calcolata la tassa di collettamento complessivo che l'azienda paga attualmente, secondo le concentrazioni delle diverse sostanze che al momento vengono scaricate, dopo di che è stata calcolata l'ipotetica tassa complessiva che si dovrebbe pagare se venisse operato un determinato trattamento. Nel caso del boro, la concentrazione in uscita verrebbe ridotta da 8,54 mg/L a meno di 4 mg/L: un trattamento di questo tipo porterebbe ad avere un valore di  $T_p$  pari a 133.000 €/anno, quindi si avrebbe un risparmio di circa 1.300 €/anno. Il risparmio non è così pronunciato poiché il peso del boro nel computo totale è molto basso, rispetto ad esempio al COD, perché il boro pesa il 2% su un totale di 50% per gli inquinanti specifici, mentre il COD pesa il 52% su un totale del 100% per gli inquinanti principali.

### Voce di costo: rigenerazione della resina

Quindi l'installazione della resina a scambio ionico porta a ridurre la tassa da pagare, ma bisogna al tempo stesso valutare il costo necessario per mantenere sempre funzionante il sistema. Partendo dai costi per il lavaggio della resina, essendo il tempo di breakthrough pari a 8,41 giorni, il lavaggio deve essere effettuato 44 volte all'anno: questo parametro

resta invariato nonostante si vogliano installare due resine in parallelo, perché, a livello operativo, se ne farebbe funzionare solamente una per volta, mentre la seconda entrerebbe in funzione quando la prima necessiterebbe di essere sottoposta a lavaggio. Dato che per un lavaggio sono necessari 24,6 kg di NaOH, la quantità complessiva, associata a 44 lavaggi, è di circa 1.083 kg; per preparare la soluzione bisogna poi considerare anche il volume d'acqua, e, calcolando per eccesso, servono circa 0,23 m<sup>3</sup> di acqua per preparare la soluzione per un lavaggio: complessivamente, quindi, in un anno bisogna impiegare circa 10 m<sup>3</sup> di acqua. Dal momento che la quantità totale di acqua usata per il lavaggio è molto ridotta, essa non incide in maniera significativa sul costo di preparazione della soluzione salina, quindi si va a considerare solamente il costo di acquisto dell'idrossido di sodio: avendo effettuato un confronto tra prezzi online, si è visto che mediamente il valore è circa pari a 8 €/kg, perciò la spesa complessiva annuale risulta essere pari a 8.659 €/anno, quindi circa 8.700 €/anno.

### **Voce di costo: acquisto, trasporto, installazione e manutenzione**

Dopo aver considerato la rigenerazione della resina, bisogna calcolare qual è il costo legato all'acquisto della resina, a cui andare a sommare i costi di trasporto, installazione e manutenzione della colonna.

L'approccio che è stato seguito è di tipo forfettario, non essendo possibile rifarsi al prezario della Regione Piemonte: all'interno del computo sono quindi state considerate tutte le voci di spesa, quali acquisto della struttura (resina e colonna), trasporto del bene, installazione in impianto e costi di manutenzione per garantirne sempre la massima efficienza. Siccome l'acquisto della resina avviene dall'azienda statunitense DuPont, i costi di trasporto comprendono la spedizione della resina più eventuali dazi doganali; i costi di installazione sono stati calcolati tenendo conto di diversi aspetti: al suo interno confluiscono i costi di acquisto della colonna, i costi di acquisto e installazione di tubazioni (in PVC), valvole, supporti e pompe, considerando anche il costo degli operai che dovranno eseguire l'assemblaggio e la messa in opera della struttura, i quali dovranno essere operai specializzati; infine sono presenti i costi di manutenzione.

Siccome la ditta DuPont ha messo a disposizione solo le specifiche tecniche del suo prodotto, si è deciso di effettuare un'analisi prezzi in base a valori di mercato trovati in rete: facendo delle considerazioni su un possibile prezzo medio di una resina basica forte, si è ipotizzato un valore di 8,5 €/L, perciò, dato che da progetto la resina presenta un volume di 880 L, il costo di acquisto della sola resina ammonta a 7.040 €. A partire da questo valore, sono poi stati ipotizzati i costi accessori descritti in precedenza, seguendo un approccio forfettario: sono stati quindi definiti dei valori percentuali per ciascuna voce da applicare al costo di acquisto della resina, come elencato di seguito

- costi di trasporto: 10%;
- costi di installazione: 40%;
- costi di manutenzione: 10%.

Il valore assunto da ciascuna voce di costo viene riportato nella tabella 4.1:

Voce di costo	Valore (€)
Trasporto	704
Installazione	2.816
Manutenzione	704

Tabella 4.1: *Valori parziali delle varie voci di costo*

La somma di queste voci costituisce i costi accessori dell'opera: sommando i loro valori al costo di acquisto della resina, si può ricavare l'importo di acquisto dell'impianto di scambio ionico, pari a 11.264 €. Tuttavia, tale risultato non tiene ancora conto dei costi di progettazione, dei costi di sicurezza (legati a misure di sicurezza che devono essere adottate durante l'allestimento del cantiere), e delle tasse da pagare (IVA). Anche in questo caso si è proceduto con un approccio forfettario per calcolare il costo totale dell'impianto di scambio ionico: i valori considerati sono i seguenti

- costi di progettazione: 10%;
- costi di sicurezza: 5%;
- imposta di valore aggiunto (IVA): 10%.

Il valore dell'IVA è stato considerato 10% siccome viene applicata ad un intervento di tipo industriale. I valori economici assunti da queste voci sono riportati nella tabella 4.2

Voce di costo	Valore (€)
Progettazione	1.127
Oneri di sicurezza	563
IVA (10%)	1.127

Tabella 4.2: *Valori parziali delle varie voci di costo*

Sommando tutte le voci così ricavate, si ottiene un costo totale dell'impianto pari a 14.080 €: tale valore può essere ammortizzato su una durata temporale pari al tempo di vita utile di una resina, assunto pari a 5 anni. L'ammortamento rappresenta quanto grava annualmente l'opera a bilancio durante il periodo considerato: si è scelto di utilizzare una semplice formula per calcolarlo

$$Ammortamento = \frac{\sum_{costi} - (IVA + C_{sm})}{vita\ utile} \quad (4.18)$$

dove  $C_{sm}$  rappresentano i costi smaltimento, assunti pari a 1.500 €. Così facendo si può ricavare l'ammortamento a bilancio, pari a 2.290 €.

### Sostenibilità della soluzione

Dopo aver determinati quali sono le diverse voci economiche in gioco, è possibile effettuare una valutazione sulla sostenibilità dell'opera proposta: applicando il meccanismo di scambio ionico, l'azienda avrebbe la possibilità di risparmiare 1.300 €/anno, mentre le voci di

costo annuali sono date dalla somma del valore di ammortamento e del costo necessario per produrre la soluzione salina che rigenera la resina, il cui valore totale ammonta a circa 11.000 €/anno.

In base ai valori ottenuti, si può affermare che l'installazione di questo apparato non è economicamente sostenibile, perché il beneficio che si ricava non riesce a coprire tutti i costi necessari per realizzare e mantenere in funzione il sistema.

Detto ciò, bisogna anche considerare che il valore limite di scarico attuale è un valore in deroga, concesso dalla Città Metropolitana di Torino, quindi è possibile che in futuro venga abbassata la soglia per lo scarico del boro: così facendo, l'azienda dovrebbe intervenire in modo da essere in regola con la nuova normativa, perciò si suggerisce comunque di installare la resina, siccome le sue dimensioni sono piuttosto ridotte, e il costo di mantenimento in funzione non è così proibitivo.

## 4.2 Trattamenti biologici

L'altro settore in cui si vuole intervenire è il comparto dei trattamenti biologici, in cui è stata installata la pompa di calore: questa soluzione è sicuramente ottimale, tuttavia le condizioni operative attuali non permettono di raggiungere degli standard qualitativi migliori rispetto allo scenario in cui la pompa non era presente, perciò si vogliono studiare le condizioni di esercizio ideali per il caso studio, per poi andare a verificare, attraverso un'analisi costi-benefici, se tale soluzione è economicamente conveniente.

A livello concettuale, si vuole andare ad individuare il valore di temperatura che il refluo dovrebbe possedere una volta che entra nelle due vasche Oxo, creando in entrambe le stesse condizioni termiche, in modo tale da stimolare i processi biologici e ottenere così una concentrazione di COD in uscita ancora più contenuta.

Fatto ciò, si procederà a calcolare qual è la quantità di calore necessaria per far incrementare la temperatura del refluo fino al valore considerato, tenendo conto delle diverse condizioni al contorno (soprattutto la temperatura dell'ambiente esterno), e attraverso tale valore si potrà calcolare l'impatto economico di tale misura.

### 4.2.1 Cinetica di degradazione biologica: temperatura ottimale

Come è stato spiegato a pagina 46, la cinetica che descrive la crescita dei microrganismi dipende fortemente dalla temperatura, nel senso che la temperatura può essere sia un fattore stimolante il processo, ma anche un fattore inibente, se si raggiungono valori troppo elevati.

Dal punto di vista analitico, la cinetica che descrive il consumo di substrato è espressa attraverso la legge di Monod:

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\mu_m \cdot X \cdot S}{Y \cdot (K_s + S)} \quad (4.19)$$

dove S rappresenta la concentrazione di sostanza organica (quindi COD) contenuta nel refluo, t rappresenta il tempo,  $\mu_m$  rappresenta il massimo tasso di crescita dei microrganismi, X rappresenta la concentrazione di microrganismi nel refluo, Y rappresenta il tasso di sintesi dei microrganismi, e infine  $K_s$  rappresenta la costante di semi-velocità.

La relazione 4.19 consente quindi di descrivere la variazione della concentrazione del substrato in funzione del tempo: il termine a sinistra è preceduto da un segno meno proprio perché si vuole indicare che la concentrazione finale sarà inferiore rispetto a quella iniziale, e si può affermare che, a parità di condizioni, la concentrazione diminuisce maggiormente quando il valore di  $\mu_m$  aumenta. Quindi, a livello concettuale, si vuole trovare un valore di  $\mu_m$  tale per cui si possa ottenere la concentrazione di COD in uscita desiderata: si può pensare, ad esempio, di imporre un rendimento di rimozione pari all'80%, cioè la concentrazione in uscita deve essere al massimo pari al 20% di quella in entrata, andando così a migliorare il processo di rimozione.

Riprendendo la relazione 3.12, si nota che tale parametro aumenta all'aumentare della temperatura, quindi sarà necessario sfruttare questa equazione per poter ricavare il valore di temperatura a cui si intende riscaldare il refluo. Prima di sfruttare la relazione 3.12, bisogna risolvere l'equazione differenziale di Monod, la quale è però troppo complessa, perciò si può ricorrere ad una relazione che deriva da un bilancio di massa applicato ai microrganismi: in generale, un bilancio di qualsiasi tipo viene definito come segue

$$A = I - O + G \quad (4.20)$$

dove A rappresenta ciò che si accumula nel sistema, I rappresenta ciò che entra, O rappresenta ciò che esce e G è il termine che descrive ciò che si genera nel sistema. Per descrivere in maniera più chiara come si costruisce il bilancio, si riporta la seguente figura

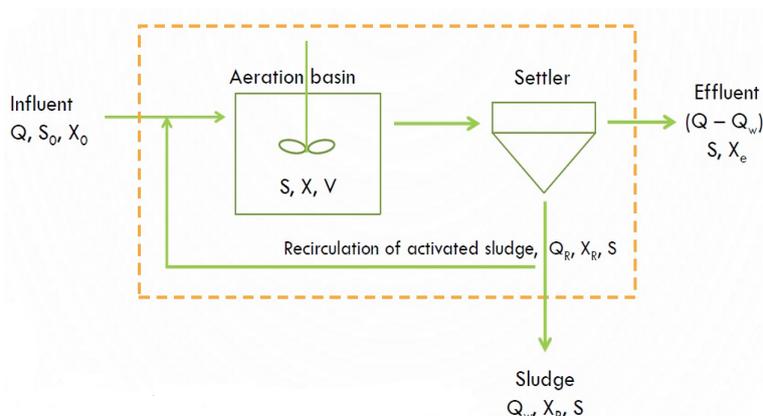


Figura 4.3: Sistema di riferimento per il bilancio dei microrganismi

Quindi, applicando la relazione 4.20 in maniera specifica, si ottiene la seguente espressione:

$$V \cdot \frac{dX}{dt} = Q \cdot X_0 - [(Q - Q_w) \cdot X_e + Q_w \cdot X_R] + r'_g \cdot V \quad (4.21)$$

I termini della relazione 4.21 sono definiti nel seguente modo:

- $dX/dt$ : variazione della concentrazione di microrganismi nel tempo;
- $V$ : volume della vasca biologica aerata;
- $Q$ : portata in ingresso

- $X_0$ : concentrazione di microorganismi nel flusso in ingresso;
- $Q_w$ : portata di fango di supero in ingresso;
- $X_e$ : concentrazione di microorganismi nel flusso in uscita;
- $X_R$ : concentrazione of microorganismi nel flusso di ricircolo;
- $r'_g$ : velocità di crescita netta dei microorganismi.

Sviluppando i calcoli si ottiene la relazione definitiva:

$$S = \frac{K_s \cdot [1 + k_d \cdot SRT]}{SRT \cdot (\mu_m - k_d) - 1} \quad (4.22)$$

dove SRT rappresenta l'età del fango, mentre  $k_d$  rappresenta la costante di decadimento endogeno: nel momento in cui il substrato si esaurisce, i microrganismi iniziano a consumarsi tra di loro, in modo da poter sopravvivere, e questa fase viene definita respirazione endogena.

Grazie quindi alla relazione 4.22 è possibile ricavare quale sarà la concentrazione finale del substrato, dopo aver fissato gli altri parametri: tutte le costanti sono funzione della temperatura, e i valori di riferimento in letteratura vengono forniti per una temperatura pari a 20 °C, e sono riportati nella tabella 4.3:

Parametro	Valore	Unità di misura
$\mu_m$	6	$\frac{g\ VSS}{g\ VSS \cdot d}$
Y	0,4	$\frac{g\ VSS}{g\ bCOD}$
$K_s$	20	$\frac{g\ bCOD}{m^3}$
$k_d$	0,12	$d^{(-1)}$

Tabella 4.3: Valori di letteratura assunti dalle costanti a 20 °C

All'interno di della tabella 4.3 sono quindi riportati i valori di letteratura delle varie costanti, quando la temperatura è pari a 20 °C, e, così come  $\mu_m$ , anche le altre costanti variano a seconda della temperatura.

Il legame che vincola il parametro dell'SRT con il tasso di crescita netto dei microrganismi (netto perché si tiene conto della respirazione endogena) è espresso dalla seguente relazione:

$$\frac{1}{SRT} = \frac{\mu_m \cdot S}{K_s + S} - k_d \quad (4.23)$$

da cui è possibile ricavare il valore di  $\mu_m$ . Attraverso i dati forniti dall'azienda, è stato possibile calcolare il valore di SRT per il modulo biologico, secondo la seguente relazione:

$$SRT = \frac{V \cdot VSS_V}{Q_f \cdot VSS_R} \quad (4.24)$$

dove V è il volume della vasca biologica,  $VSS_V$  è il tenore di solidi sospesi volatili in vasca (che rappresenta i microrganismi),  $Q_f$  è la portata giornaliera di fango di supero

allontanata, e  $VSS_R$  è il tenore di solidi sospesi volatili allontanato con il fango di supero. Sapendo che  $V$  è pari a  $300 \text{ m}^3$ , che  $VSS_V$  è pari a  $5970 \text{ mg/L}$ , che  $Q_f$  è pari a  $10 \text{ m}^3/d$ , e che  $VSS_R$  è pari a  $13.660 \text{ mg/L}$ , si ricava un SRT pari circa a 13,1 d.

Inserendo al posto di  $S$  il valore della concentrazione in uscita al modulo biologico, in corrispondenza di  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , pari a  $1.000 \text{ mg/L}$ , si ottiene un valore di  $\mu_m$  pari a  $0,2 \text{ d}^{-1}$ : si nota quindi che il tasso di crescita rappresentativo del sistema è molto più piccolo rispetto ai valori comunemente proposti dalla letteratura. Per verificare che il risultato sia corretto, è stata applicata la relazione 4.22 utilizzando questo valore di  $\mu_m$ : la concentrazione ricavata con il calcolo è pari a circa  $1.070 \text{ mg/L}$ , un valore molto simile a quelli che sono stati misurati quando la temperatura del refluo ha assunto valori circa pari a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (vedi figure 3.16 e 3.17).

Il valore così ricavato rappresenta il punto di partenza della progettazione: l'approccio che si intende seguire è del tipo "trial and error", cioè si parte da un valore base di  $\mu_m$  e lo si inserisce nella relazione 4.22, con cui si ricava il corrispondente valore di  $S$ . Fatto ciò, si incrementa il valore della temperatura, e si procede di conseguenza a valutare la variazione del valore delle costanti, in funzione del nuovo valore di  $T$ ; dopo aver ricavato la variazione delle costanti, si applica di nuovo la relazione 4.22 per ottenere la concentrazione di COD associata alle nuove condizioni di temperatura. Questo processo ciclico deve essere ripetuto fino a quando non si ottiene un valore di concentrazione finale soddisfacente.

### **Variazione delle costanti in funzione della temperatura**

La relazione che descrive la variazione delle costanti in funzione della temperatura è la relazione 3.12: il valore di letteratura proposto per il parametro  $\Theta$  è pari a 1,047, tuttavia se si prova a calcolare un valore di  $\mu_m$  con questo valore, si ottiene un risultato completamente errato. Questa situazione è comprensibile, visto che il valore di  $\mu_m$ , rappresentativo del sistema, è molto diverso rispetto ai valori di letteratura: per questo motivo è stato necessario calcolare un nuovo valore di  $\Theta$ , che ben si adattasse alla situazione presente nel sistema.

Per fare ciò, si è partiti dal rapporto che lega la concentrazione in uscita dal trattamento biologico,  $S$ , con la temperatura: in primo luogo si è rappresentata graficamente la funzione  $S(T)$ , ovvero la funzione risultante dalle misure di concentrazione e temperatura eseguite in corrispondenza della Oxo 1

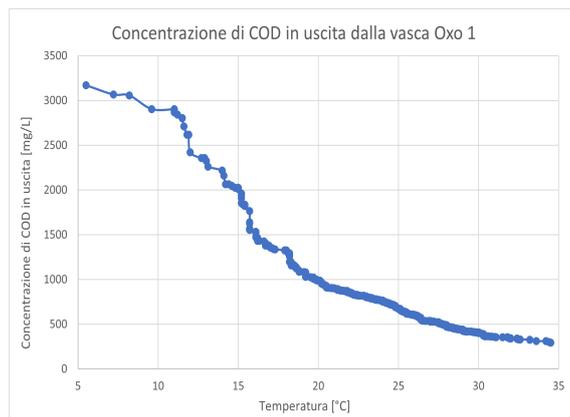


Figura 4.4: *Concentrazione di COD in uscita dalla vasca Oxo 1, in funzione della temperatura del refluo*

La curva indica quindi che, all'aumentare della temperatura, diminuisce la concentrazione di COD, in quanto la cinetica di degradazione viene favorita; la funzione è stata rappresentata con i valori della vasca Oxo 1 per una questione di continuità, poiché il valore di SRT è stato determinato proprio in riferimento a questa vasca.

Per calcolare il valore di  $\Theta$ , bisogna invertire la relazione 3.12, ma per farlo bisogna avere a disposizione due valori di  $\mu_m$ : il valore di  $\mu_m$  a 20 °C è già stato determinato (pari a 0,2 d<sup>-1</sup>), perciò è necessario individuare un opportuno valore di  $\mu_m$  ad una temperatura superiore. In tal senso si sfrutta la relazione 4.22, siccome al suo interno è presente il tasso di crescita: sostanzialmente si applica questa relazione in senso contrario, cioè si parte da un valore di concentrazione  $S$  noto, per poter ricavare di conseguenza il corrispondente valore di  $\mu_m$ , sapendo che tali valori di  $S$  e  $\mu_m$  rappresentano le condizioni ad una determinata temperatura.

Il valore di  $S$  si individua attraverso il grafico rappresentato in figura 4.4: scegliendo un certo valore di temperatura, ad esempio 30 °C, si percorre la curva fino ad incontrare il valore corrispondente di  $S$ , che in questo caso risulta essere pari a circa 400 mg/L. Avendo quindi ricavato il valore di  $S$ , si può applicare la relazione 4.22, tuttavia al suo interno è presente il parametro  $k_d$ , anch'esso dipendente dalla temperatura: siccome si ha a disposizione una sola equazione, mentre le incognite sono due, bisogna assumere un opportuno valore di  $k_d$ , che è stato scelto pari a 0,124 d<sup>-1</sup> (anche  $k_d$  dipende dalla temperatura, quindi verrà ricalcolato tramite la relazione 3.12). Dopo aver imposto questo valore, si può procedere al calcolo di  $\mu_m$  quando la temperatura è pari a 30 °C: applicando la relazione 4.22, si ottiene un valore pari a 0,2104 d<sup>-1</sup>.

Successivamente, invertendo la relazione 3.12, si può calcolare il valore di  $\Theta$ , pari a circa 1,005: come si può vedere dal risultato, anche in questo caso il valore che si ottiene è più piccolo, in maniera significativa, rispetto al valore di letteratura.

Grazie a questo valore si può quindi procedere al calcolo delle costanti in funzione della temperatura: la relazione 3.12 può essere applicata ad entrambe le costanti, perciò come prima cosa si effettua il calcolo di  $k_d$  a 30 °C, per verificare che il valore imposto sia corretto. Dato che si ottiene un valore di  $k_d$  pari a circa 0,125 d<sup>-1</sup>, l'assunzione fatta si considera sensata; fatto ciò, si può procedere al calcolo delle due costanti a diversi valori di temperatura, come ad esempio 25 °C, 30 °C e 35 °C: i risultati ottenuti sono riportati

nella tabella 4.4

Temperatura (°C)	$\mu_m$ (d <sup>-1</sup> )	$k_d$ (d <sup>-1</sup> )
25	0,2050	0,1230
30	0,2104	0,1248
35	0,2155	0,1282

Tabella 4.4: Valori di  $\mu_m$  e  $k_d$  in funzione della temperatura

Dopo aver ottenuto i valori delle due costanti in questione, è dunque possibile valutare qual è l'effetto di incremento della temperatura sul valore di concentrazione in uscita: i risultati ottenuti inserendo le costanti nella relazione 4.22 sono riportati nella tabella 4.5

Temperatura (°C)	S (mg/L)
25	703
30	434
35	366

Tabella 4.5: Valori di S in funzione della temperatura

Quindi, se si mantiene la temperatura del refluo a 30 °C, si ottiene una concentrazione di COD in uscita pari a 434 mg/L, ottenendo così un'efficienza di rimozione pari a 81,3%, che è in linea con gli obiettivi che ci si è posti. Se invece la temperatura viene aumentata a 35 °C, si ottiene una concentrazione di 366 mg/L, associata ad un'efficienza dell'84,2%: si può quindi vedere che l'efficienza di rimozione non aumenta di molto pur avendo incrementato la temperatura di 5 °C, quindi a primo impatto sembra più conveniente mantenere il valore di temperatura a 30 °C.

Il risultato che si può ottenere in tal modo è sicuramente un dato positivo, dato che questi valori di concentrazione sono molto più contenuti rispetto al limite di scarico in fognatura, pari a 1200 mg/L<sup>1</sup>, che è ben più stringente rispetto a quello relativo allo scarico in fognatura. In questo modo si è conclusa la seconda iterazione del processo.

Facendo quindi un confronto tra le tre concentrazioni finali in tabella 4.5, si nota chiaramente che, nel passaggio dal secondo al terzo valore di temperatura, la differenza tra le due concentrazioni in uscita ottenute è molto più contenuta rispetto a quella che si ha tra il primo e il secondo valore di temperatura, poiché in quest'ultimo caso si registra una diminuzione di circa 70 mg/L, mentre nel primo caso la differenza di concentrazione è pari circa a 100 mg/L.

Questo significa che, a partire da un certo valore di temperatura, la concentrazione finale non diminuisce in maniera molto accentuata, perciò, aumentando progressivamente il valore di T, si otterrà una concentrazione finale che sarà sempre più vicina alla concentrazione associata alla temperatura precedente, quindi si rischia di avere delle condizioni di esercizio troppo onerose da sostenere rispetto al risultato finale che garantiscono.

<sup>1</sup>Tabella 3 dell'Allegato 5 alla Parte Terza del D.Lgs. 152/2006

## 4.2.2 Calore necessario per il riscaldamento del refluo

E' stato quindi ricavato che il refluo deve possedere una temperatura ottimale nel range di 25-35 °C per ottenere una rimozione più efficace rispetto a quella attuale, siccome si è visto che oltre i 35 °C la concentrazione tende a diminuire in maniera sempre meno consistente; è addirittura probabile che incrementare ulteriormente la temperatura porti ad avere inibizione dei processi biologici. Inoltre, a 25 °C, la concentrazione finale che si ottiene non è così lontana da quella che si registra attualmente, perciò ci si concentrerà sui valori di temperatura 30 °C e 35 °C.

Detto questo, bisogna ricavare qual è l'ammontare di calore che è necessario somministrare al refluo: l'obiettivo è quello di capire qual è la differenza di costo che si ha nel portare il refluo a 25 °C piuttosto che 30 °C, rispetto al beneficio che si ottiene, dato che la tasa di collettamento, riferita al COD, dipende molto dalla concentrazione nel refluo che si scarica in fognatura (vedi relazione 4.17).

Siccome il tenore di solidi non è molto elevato, si può assumere che la densità del refluo sia pari a quella dell'acqua, perciò si può applicare la relazione seguente

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (4.25)$$

dove  $m$  rappresenta la massa di fluido da riscaldare,  $c$  rappresenta il calore specifico dell'acqua ( $4186 \frac{J}{kg \cdot K}$ ), mentre  $\Delta T$  rappresenta la differenza di temperatura che bisogna erogare al refluo.

Questa situazione deve essere valutata secondo diverse condizioni possibili, dettate dal fatto che la temperatura del refluo è fortemente condizionata dalla temperatura dell'ambiente esterno, la quale varia con il ciclo delle stagioni. Facendo riferimento ai dati forniti dall'azienda, si può notare che, nei periodi primaverili e autunnali, le temperature del refluo sono abbastanza simili tra loro, assumendo valori intermedi rispetto a quelli registrati in estate e in inverno. Quindi, si è deciso di stabilire una temperatura media rappresentativa delle condizioni estive, una di quelle primaverili/autunnali e una di quelle invernali, che rappresenteranno i valori di partenza di temperatura. I valori scelti sono riportati in tabella 4.6

Parametro	Stagione	Valore medio (°C)
$T_{r,i}$	inverno	14
$T_{r,pa}$	primavera-autunno	19
$T_{r,e}$	estate	24

Tabella 4.6: *Temperatura media del refluo in funzione della stagione*

Questi valori sono stati ottenuti facendo delle considerazioni sui dati di temperatura registrati nella serie di dati principale, e si riferiscono alle condizioni della vasca di polmonazione, che costituisce l'ambiente immediatamente a monte di dove è stata installata la pompa di calore. Con questa suddivisione si ottengono quindi 3 blocchi da quattro mesi ciascuno: i mesi di novembre, dicembre, gennaio e febbraio sono considerati invernali, i mesi di giugno, luglio, agosto e settembre sono considerati estivi, mentre i restanti sono considerati nel blocco primavera-autunno. Questa suddivisione deve essere esplicitata,

poiché in questo modo si evidenzia che durante ciascun blocco viene trattata la stessa quantità di rifiuti, ma al tempo stesso il calore da fornire sarà ben diverso da periodo a periodo.

Dopo aver evidenziato le assunzioni fatte, si può procedere con il calcolo dei tre contributi, che verranno definiti come  $Q_i$ ,  $Q_{pa}$  e  $Q_e$  (rispettivamente calore del periodo invernale, primaverile-autunnale e estivo): ciascun periodo è composto da 4 mesi, perciò si deduce che la quantità trattata è pari a un terzo del totale, cioè 35.000 ton. Applicando la relazione 4.25, e inserendo nel  $\Delta T$  la temperatura ottimale e le temperature medie di tabella 4.6, è possibile calcolare il calore che la pompa deve mediamente erogare in ogni periodo. Così facendo, si può ricavare la quantità di calore totale che serve per riscaldare il refluo, dato dalla somma dei tre contributi.

Il primo scenario che si va a ipotizzare è che la temperatura ottimale sia pari a 30 °C: dato che si è scelto di dividere l'anno in tre periodi caratterizzati da una temperatura di riferimento, bisogna calcolare tre diversi contributi di calore, che andranno sommati per ricavare il calore annuo necessario. Riferendosi alle temperature riportate in tabella 4.6, si applica la relazione 4.25: sapendo che  $m$  è pari, per ciascun periodo, a 35.000 ton, e che  $c$  è pari a  $4186 \frac{J}{kg \cdot K}$ , in inverno bisogna fornire  $2,34 \cdot 10^9$  kJ, in primavera/autunno bisogna fornire  $1,61 \cdot 10^9$  kJ, mentre in estate bisogna fornire  $8,79 \cdot 10^8$  kJ: la quantità totale di calore, che mediamente bisogna fornire, è pari a  $4,83 \cdot 10^9$  kJ.

Questo ammontare di calore rappresenta l'energia in uscita dalla pompa: per ricavare l'energia che bisogna fornire in ingresso alla pompa stessa bisogna applicare la seguente relazione:

$$E_e = \frac{Q_{tot}}{\eta_m} \quad (4.26)$$

dove  $\eta_m$  rappresenta il rendimento termodinamico del macchinario, cioè quantifica la percentuale di energia che viene effettivamente trasformata in calore, mentre il suo complemento a 100 rappresenta l'energia che viene dissipata a causa dell'attrito che si forma tra le varie componenti.

Grazie alla relazione 4.26 si può determinare qual è la quantità di energia elettrica che la pompa assorbe mediamente in un anno: supponendo che il rendimento meccanico della pompa sia 90%, si ottiene una quantità di energia elettrica di  $5,37 \cdot 10^9$  kJ, cioè è pari a circa  $1,49 \cdot 10^6$  kWh.

Nella seguente tabella vengono riportati i diversi contributi di calore ed energia che caratterizzano lo scenario 1:

Parametro	Stagione	Valore medio
$Q_i$	inverno	$2,34 \cdot 10^9$ kJ
$Q_{pa}$	primavera-autunno	$1,61 \cdot 10^9$ kJ
$Q_e$	estate	$8,79 \cdot 10^8$ kJ
$\sum Q$	-	$5,37 \cdot 10^9$ kJ
$E_e$	-	$1,49 \cdot 10^6$ kWh

Tabella 4.7: *Contributi di calore ed energia elettrica medi nello scenario 1*

Il secondo scenario che si va ad ipotizzare fa riferimento ad un valore di temperatura

ottimale di 35 °C: chiaramente, siccome la temperatura è più alta rispetto allo scenario 1, si avrà una quantità di energia da fornire decisamente superiore. Sfruttando sempre la relazione 4.25, e seguendo il medesimo ragionamento, si determinano i tre contributi parziali: in inverno bisogna fornire  $3,08 \cdot 10^9$  kJ, in primavera/autunno bisogna fornire  $2,34 \cdot 10^9$  kJ, mentre in estate bisogna fornire  $1,61 \cdot 10^9$  kJ, quindi, complessivamente, bisogna fornire al refluo  $7,81 \cdot 10^9$  kJ all'anno.

A questo punto bisogna convertire la quantità di calore in termini di energia elettrica, e per farlo è necessario sfruttare la relazione 4.26: in questo modo si ottiene che, per lo scenario 2, bisogna alimentare la pompa di calore con  $7,81 \cdot 10^9$  kJ elettrici, cioè  $2,17 \cdot 10^6$  kWh. Nella seguente tabella vengono riportati i diversi contributi di calore ed energia che caratterizzano lo scenario 2:

Parametro	Stagione	Valore medio
$Q_i$	inverno	$3,08 \cdot 10^9$ kJ
$Q_{pa}$	primavera-autunno	$2,34 \cdot 10^9$ kJ
$Q_e$	estate	$1,61 \cdot 10^9$ kJ
$\sum Q$	-	$7,03 \cdot 10^9$ kJ
$E_e$	-	$2,17 \cdot 10^6$ kWh

Tabella 4.8: *Contributi di calore ed energia elettrica medi nello scenario 2*

Confrontando quindi i valori di calore complessivo, ed energia elettrica, delle tabelle 4.7 e 4.8, si ricava che lo scenario 2 è caratterizzato da un valore maggiore del 46% rispetto a quello dello scenario 1, cioè aumentare la temperatura di 5 °C porta ad avere un consumo di energia consistentemente maggiorato.

### 4.2.3 Analisi costi-benefici

Anche in questo caso è necessario effettuare un'analisi costi benefici, siccome la soluzione che si propone deve poter essere vantaggiosa a livello economico, oltre che prestazionale: il principio con cui si effettua e lo stesso seguito per la resina di scambio, cioè bisogna valutare qual è il guadagno che si ottiene a fronte dalla spesa da sostenere.

Avendo già determinato quanta energia elettrica viene assorbita dalla pompa, si può effettuare il calcolo della spesa economica connessa: considerando un prezzo unitario dell'energia elettrica pari a 0,06 €/kWh (fonte: Iren<sup>2</sup>), si ricava che mediamente in un anno bisogna spendere 89.400 € per permettere il funzionamento della pompa, per lo scenario 1, mentre bisogna spendere 130.200 € per lo scenario 2.

L'altra voce da considerare è il risparmio che si ottiene dal miglioramento della qualità del refluo in uscita dal comparto: come detto in precedenza, attraverso l'aumento della temperatura si possono ottenere delle condizioni per cui la concentrazione in uscita è addirittura in regola con i limiti di scarico in acque superficiali, quindi la tasso di collettamento del refluo diminuisce. Il procedimento concettuale seguito è lo stesso visto per la resina, nel senso che si è modificato il valore di concentrazione in uscita di COD, per

<sup>2</sup>Prezzo medio, che non tiene conto della variazione in funzione della fascia oraria di utilizzo

ottenere il corrispondente valore della tassa di collettamento. Siccome il COD ha un peso molto maggiore rispetto al boro, ed è anche caratterizzato da concentrazioni molto più alte, se si riduce la concentrazione al valore ricavato dal modello teorico si avrebbe da pagare una tassa molto inferiore rispetto a quanto l'azienda paga attualmente.

La concentrazione di riferimento per lo scenario 1 è pari a  $434 \text{ mg/L}$ , a cui è associato un valore di  $T_p$  pari a  $98.580 \text{ €/anno}$ , cioè, mantenendo costantemente a  $30 \text{ °C}$  la temperatura del refluo nell'ambiente biologico, si può ricavare un risparmio di  $35.420 \text{ €/anno}$ ; per quanto riguarda lo scenario 2, siccome la concentrazione in uscita è molto vicina a quella dello scenario 1 ( $366 \text{ mg/L}$ ), la tassa di collettamento non presenterà una differenza così netta rispetto alla precedente: infatti si ricava che la tassa corrispondente è pari a  $92.500 \text{ €/anno}$ , connessa ad un risparmio di  $41.800 \text{ €/anno}$ .

Nelle seguenti tabelle vengono riportati i valori del costo e del risparmio ottenuto nei due scenari analizzati:

Parametro	Valore (€/anno)
$T_{p,0}$	134.185
$T_{p,1}$	98.500
$R_1$	35.420
$S_{e,1}$	89.400

Tabella 4.9: *Spese e guadagni calcolati per lo scenario 1*

Parametro	Valore (€/anno)
$T_{p,0}$	134.185
$T_{p,2}$	92.500
$R_2$	41.800
$S_{e,2}$	130.200

Tabella 4.10: *Spese e guadagni calcolati per lo scenario 2*

I parametri R, riportati nelle tabelle 4.9 e 4.10, rappresentano il risparmio che l'azienda otterrebbe applicando le condizioni caratteristiche del primo scenario piuttosto che del secondo, mentre  $S_e$  rappresenta la spesa economica associata all'acquisto dell'energia elettrica necessaria per azionare la pompa di calore.

Facendo quindi un confronto tra i due scenari, nessuno dei due risulta essere economicamente sostenibile, poiché il costo di messa in funzione della pompa di calore è molto superiore rispetto al risparmio che si ottiene sulla tassa di collettamento complessiva, quindi l'azienda andrebbe costantemente in perdita.

Questa situazione è dovuta principalmente al costo dell'energia, che in Italia risulta essere più elevato rispetto ad altri paesi europei, quindi la soluzione più conveniente, al momento, è quella di mantenere invariate le condizioni di esercizio attuali della pompa.

#### 4.2.4 Soluzione alternativa: riscaldamento solo in inverno

Visto che dai calcoli è stato riscontrato che le due soluzioni proposte sono troppo onerose, si può pensare di ridurre il periodo in cui somministrare il calore al refluo, in modo tale

da ridurre di molto i costi di trattamento: in tal senso si propone di riscaldare il refluo solamente durante i mesi "invernali", che rappresentano le condizioni peggiori dell'anno dal punto di vista della cinetica di degradazione, visto che sono associati ai minimi di temperatura dell'anno.

Facendo in questo modo, l'efficienza di rimozione si andrebbe a modificare, rispetto alla situazione attuale, solo durante i mesi invernali: questo farebbe sì che la tasa di collettamento resti invariata a quella attuale per i mesi primaverili-autunnali ed estivi, mentre nei mesi invernali assumerebbe il valore della tasa calcolata con la nuova concentrazione di COD allo scarico.

La soluzione che si propone è quella di portare il refluo alla temperatura di 30 °C, che è connessa comunque ad una buona rimozione di COD: così facendo, la quantità di calore da fornire sarebbe pari solamente al primo contributo della tabella 4.7, cioè si dovrebbero fornire al refluo solo  $2,34 \cdot 10^9$  kJ, ovvero  $7,22 \cdot 10^5$  kWh di energia elettrica. Assumendo sempre un costo dell'energia pari a 0,06 €/kWh, la spesa annua sarebbe pari a 43.333 €. Il risparmio che questa misura introdurrebbe si calcola sulla variazione della tasa di collettamento: quest'ultima risulterebbe essere composta da due contributi, dove il primo è pari a due terzi della tasa attuale circa (cioè si paga per due terzi dell'anno la quota variabile, mentre quella fissa e di capacità rimangono costanti), mentre il secondo è pari a circa un terzo della tasa di collettamento calcolata nello scenario 1. In simboli:

$$T_p = Q_F + Q_C + \left(\frac{2}{3} \cdot Q_{V,att} + \frac{1}{3} \cdot Q_{V,1}\right) \quad (4.27)$$

dove  $Q_{V,att}$  è la quota variabile che attualmente l'azienda paga, mentre  $Q_{V,1}$  è la quota variabile che si ottiene con le condizioni descritte nello scenario 1.

Sviluppando il calcolo, si ricava una tasa complessiva  $T_p$  pari a 122.370 €/anno, che porta ad avere un risparmio di circa 12.000 € rispetto alla situazione attuale.

Anche in questo caso, la soluzione proposta risulta essere economicamente insostenibile, siccome il risparmio prodotto non è sufficientemente elevato per coprire i costi legati all'energia elettrica da alimentare alla pompa.



# Capitolo 5

## Conclusioni finali

Durante il percorso di analisi delle possibili migliorie da proporre all'azienda oggetto di studio, si è arrivati alla conclusione che gli aspetti più importanti da migliorare fossero il trattamento del boro, e la rimozione del COD nel comparto biologico.

A seguito delle valutazioni tecnico-economiche effettuate, si è giunti alla conclusione che migliorare la rimozione del COD nel comparto biologico, tramite condizioni di esercizio diverse per il funzionamento della pompa di calore, non è possibile, perché mantenendo costante la temperatura di processo per tutto l'anno si ottiene una sensibile riduzione della concentrazione in uscita, ma non sufficiente da garantire una riduzione della tasa di collettamento che compensi i costi. Per questo motivo, si è provato a studiare uno scenario in cui venga effettuato il riscaldamento del refluo solo nei mesi invernali, ma anche questa soluzione non è economicamente sostenibile.

Neanche l'installazione della resina per lo scambio ionico risulta essere sostenibile a livello economico, perché il risparmio sulla tasa di collettamento che si ricaverebbe è molto contenuto, tuttavia in questo caso si può pensare lo stesso di installare questa tecnologia, visto che il valore limite di scarico che l'azienda sta rispettando attualmente è un valore in deroga. Se in futuro cambiassero i termini per il rilascio dell'AIA, portando il limite di scarico al valore di riferimento del D.Lgs. 152/2006, allora l'azienda sarebbe costretta ad installare una qualsiasi tecnologia per poter rispettare un limite più stringente: dato che la resina per lo scambio ionico non rappresenta un costo così proibitivo, si avrebbe comunque la possibilità di installarla in maniera fruttuosa.

Il processo di miglioramento all'interno di un'azienda deve essere continuo, perciò, nel caso in cui dovessero verificarsi in futuro condizioni idonee per applicare delle tecnologie nuove, oppure per rimodernare le tecnologie già presenti, si invita l'azienda a farlo, in quanto la qualità e l'efficienza operativa vengono sempre premiate. Incrementando le proprie prestazioni a livello ambientale, si possono richiedere in maniera molto più agevole le diverse autorizzazioni, in questo caso l'AIA, la cui durata può essere estesa proprio se si dimostra che l'azienda è molto performante, con la possibilità di raggiungere anche la registrazione a marchi ecologici di qualità ed etichette ambientali.

Si suggerisce quindi all'azienda di considerare questo progetto di tesi come l'inizio di un percorso a lungo termine, con il quale mettersi in gioco per raggiungere standard di qualità il più elevati possibili, ed incrementare ancora di più la propria importanza a livello territoriale.

# Appendice A

## Scheda tecnica della resina

Nelle seguenti pagine viene riportata la scheda tecnica, fornita dalla ditta DuPont Water Solutions, in cui sono contenute tutte le specifiche tecniche del modello Amberlite PWA-10.



## Product Data Sheet

### AmberLite™ PWA10 Ion Exchange Resin

Drinking Water-grade, Uniform Particle Size Resin for Selective Boron Removal

#### Description

AmberLite™ PWA10 Ion Exchange Resin is a unique drinking water-grade ion exchange resin designed for the removal of boron from drinking water. The resin can be regenerated using a two-step process consisting of a regeneration step to displace the boron followed by a conversion step.

AmberLite™ PWA10 has been shown to be nearly universal in its high selectivity for boron. Salts, including bases, do not interfere significantly. The concentration of boric acid or the salt background in the water also has little effect upon the selectivity. This high selectivity for boron and low risk of interference makes AmberLite™ PWA10 highly suitable for removal of boron from water derived from desalination.

#### Applications

- Selective boron removal

#### Typical Properties

Physical Properties	
Copolymer	Styrene-divinylbenzene
Matrix	Macroporous
Type	Weak base anion
Functional Group	N-Methylglucamine
Physical Form	Cream, opaque, spherical beads
Chemical Properties	
Ionic Form as Shipped	Free base (FB)
Total Exchange Capacity	≥ 0.7 eq/L
Water Retention Capacity	48 – 54%
Particle Size §	
Particle Diameter	525 ± 75 µm
Uniformity Coefficient	≤ 1.2
< 300 µm	≤ 0.1%
> 1180 µm	≤ 5.0%
Density	
Shipping Weight	700 g/L

§ For additional particle size information, please refer to the [Particle Size Distribution Cross Reference Chart](#) (Form No. 45-D00954-en).

#### Suggested Operating Conditions

Maximum Operating Temperature	40°C (104°F)
pH Range	
Service Cycle	5 – 8
Stable	0 – 14

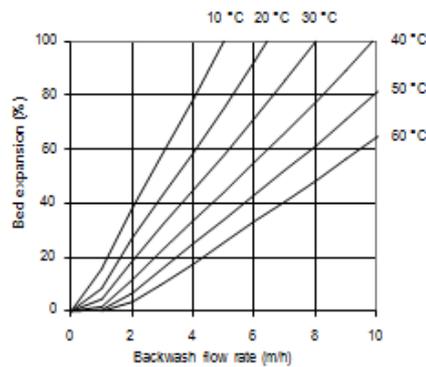
## Hydraulic Characteristics

Estimated bed expansion of AmberLite™ PWA10 Ion Exchange Resin as a function of backwash flowrate and temperature is shown in Figure 1a and Figure 1b.

Estimated pressure drop for AmberLite™ PWA10 as a function of service flowrate and temperature is shown in Figure 2a and Figure 2b. These pressure drop expectations are valid at the start of the service run with clean water.

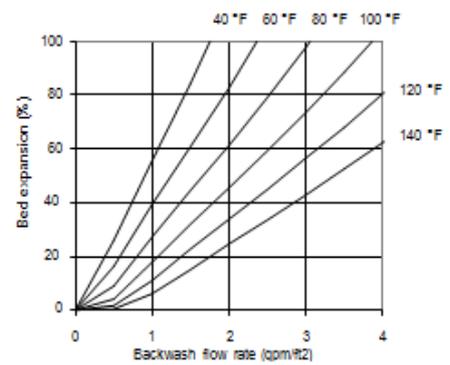
**Figure 1a: Backwash Expansion**

Temperature = 10 – 60°C



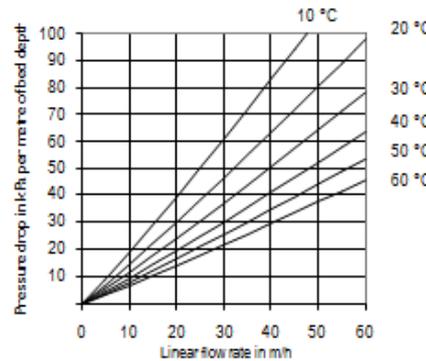
**Figure 1b: Backwash Expansion**

Temperature = 40 – 140°F



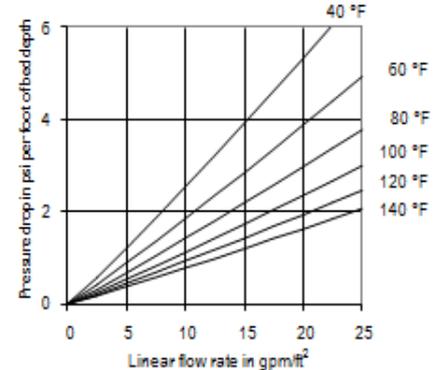
**Figure 2a: Pressure Drop**

Temperature = 10 – 60°C



**Figure 2b: Pressure Drop**

Temperature = 40 – 140°F



## Conditioning and Limits of Use

AmberLite™ PWA10 Ion Exchange Resin is suitable for use in potable water applications<sup>1</sup> after an initial commissioning soak in water for 24 h followed by a rinse of 5 bed volumes (35 gal/ft<sup>3</sup>) of potable water at ambient temperature.

The operating capacity of AmberLite™ PWA10 resin depends on the operating conditions.

1. Please confirm the regulatory approval in your specific country of use.

## Product Stewardship

DuPont has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our product stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our product stewardship program rests with each and every individual involved with DuPont products—from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.

## Customer Notice

DuPont strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of DuPont products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that DuPont products are not used in ways for which they are not intended or tested. DuPont personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support. DuPont product literature, including safety data sheets, should be consulted prior to use of DuPont products. Current safety data sheets are available from DuPont.

Please be aware of the following:

- **WARNING:** Oxidizing agents such as nitric acid attack organic ion exchange resins under certain conditions. This could lead to anything from slight resin degradation to a violent exothermic reaction (explosion). Before using strong oxidizing agents, consult sources knowledgeable in handling such materials.

## Regulatory Note

This product may be subject to drinking water application restrictions in some countries; please check the application status before use and sale.

### Have a question? Contact us at:

[www.dupont.com/water/contact-us](http://www.dupont.com/water/contact-us)

All information set forth herein is for informational purposes only. This information is general information and may differ from that based on actual conditions. Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other government enactments. The product shown in this literature may not be available for sale and/or available in all geographies where DuPont is represented. The claims made may not have been approved for use in all countries. Please note that physical properties may vary depending on certain conditions and while operating conditions stated in this document are intended to lengthen product lifespan and/or improve product performance, it will ultimately depend on actual circumstances and is in no event a guarantee of achieving any specific results. DuPont assumes no obligation or liability for the information in this document. References to "DuPont" or the "Company" mean the DuPont legal entity selling the products to Customer unless otherwise expressly noted. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED. No freedom from infringement of any patent or trademark owned by DuPont or others is to be inferred.

DuPont™, the DuPont Oval Logo, and all trademarks and service marks denoted with ™, ℠ or ® are owned by affiliates of DuPont de Nemours Inc. unless otherwise noted. © 2020 DuPont.



# Bibliografia

- [1] Url sito web Città Metropolitana di Torino  
[http://eds.cittametropolitana.torino.it/ippc/ditte\\_ autor\\_cm.php](http://eds.cittametropolitana.torino.it/ippc/ditte_ autor_cm.php)
- [2] Sheng Zhuo, Chaohai Wei, Chaodeng Liao, Haizhen Wu, *Damage to DNA of effective microorganisms by heavy metals: Impact on wastewater treatment*, Journal of Environmental Sciences (2008), Volume 20, Issue 12, Pages 1514-1518
- [3] Valeria Ochoa-Herrera, Glendy León, Qais Banihani, Jim A. Field, Reyes Sierra-Alvarez, *Toxicity of copper(II) ions to microorganisms in biological wastewater treatment systems*, Science of The Total Environment (2011), Volumes 412-413, Pages 380-385
- [4] E. Ubay Cokgor, S. Ozdemir, O. Karahan, G. Insel, D. Orhon, *Critical appraisal of respirometric methods for metal inhibition on activated sludge*, Journal of Hazardous Materials (2007), Volume 139, Issue 2, Pages 332-339
- [5] A. Rahmani, A. Asadi, A. Fatehizadeh, A. R. Rahmani, M. Reza Zare, *Interactions of Cd, Cr, Pb, Ni, and Hg in their effects on activated sludge bacteria by using two analytical methods*, Environmental Monitoring ad Assesstment (2019)
- [6] M. I. Aguilar, M. Lloréns, J. M. Fernandez-Garrido, A. B. Perez-Marin, J. F. Ortuño, V. F. Meseguer, *Heavy metals effect on the heterotrophic activity of activated sludge*, International Journal of Environmental Science and Technology (2020), Volume 17, Pages 3111-3118
- [7] Michalis Karvelas, Athanasios Katsoyiannis, Constantini Samara, *Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process*, Chemosphere (2003), Volume 53, Issue 10, Pages 1201-1210
- [8] John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, Kerry J. Howe, George Tchobanoglous, *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, Third edition (2012)
- [9] Haiming Huang, Dean Xiao, Qingrui Zhang, Li Ding, *Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources*, Journal of Environmental Management (2014), Volume 145, Pages 191-198
- [10] Y. Deng, R. Zhao, *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment*, Curr Pollution Rep. 1 (2015), Pages 167-176

- [11] Aref Alshameri, Abdullateef Ibrahim, Amer M. Assabri, Xinrong Lei, Hongquan Wang, Chunjie Yan, *The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics*, Powder Technology (2014), Volume 258, Pages 20-31
- [12] Haiming Huang, Liping Yang, Qiang Xue, Jiahui Liu, Li Hou, Li Ding, *Removal of ammonium from swine wastewater by zeolite combined with chlorination for regeneration*, Journal of Environmental Management (2015), Volume 160, Pages 333-341
- [13] E. Ivanova, M. Karsheva, B. Koumanova, *Adsorption of Ammonium Ions onto Natural Zeolite*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy (2010), Volume 45, Issue 3, Pages 295-302
- [14] Ah and A. S. Ca, *Ammonia removal from an aqueous solution using chemical surface-modified sand*, Health and the Environment Journal (2012), Volume 3, Issue 2, Pages 17-24
- [15] Aref Alshameri, Hongping He, Jianxi Zhu, Yunfei Xi, Runliang Zhu, Lingya Ma, Qi Tao, *Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms*, Applied Clay Science (2018), Volume 159, Pages 83-93
- [16] Url sito web ARPA Piemonte  
[http://www.arpa.piemonte.it/rischinaturali/accesso-ai-dati/annali\\_meteorologici/annali-meteo-idro/banca-dati-meteorologica.html](http://www.arpa.piemonte.it/rischinaturali/accesso-ai-dati/annali_meteorologici/annali-meteo-idro/banca-dati-meteorologica.html)
- [17] A. Erdem Yilmaz, Recep Boncukcuoğlu, M. Muhtar Kocakerim, *A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution*, Journal of Hazardous Materials (2007), Volume 149, Issue 2, Pages 475-481
- [18] Takeshi Itakura, Ryo Sasai, Hideaki Itoh, *Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization*, Water Research (2005), Volume 39, Issue 12, Pages 2543-2548
- [19] Mackenzie L. Davis, Ph.D., P.E., DEE, *Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice*, McGraw-Hill Education: New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto, 2010
- [20] Url sito web DuPont Water Solutions  
<https://www.dupont.com/water.html>
- [21] Url sito web ARERA  
<https://www.arera.it/it/index.htm>