# POLITECNICO DI TORINO

Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e Territorio

# TRATTAMENTO BIOLOGICO DI RIMOZIONE DEL FOSFORO DALLE ACQUE REFLUE IN UN IMPIANTO PILOTA A BASSO TEMPO DI RESIDENZA CELLULARE


**Relatori**

Prof. Maria Chiara Zanetti

Prof. Juan Antonio Baeza

Prof. Albert Guisasola

**Candidato**

Milena Vaccaro


Novembre 2018

*A mia madre e mio padre,*

*a mio fratello,*

*ancore ed ali,*

*nella grandezza e nella nullità*

*della vita*

Desidero ringraziare:

la professoressa Maria Chiara Zanetti, relatrice di questa tesi, per il supporto, la disponibilità ed i consigli utili per la stesura del seguente elaborato;

i miei correlatori, i professori Juan Antonio Baeza e Albert Guisasola dell'Universitat Autonoma de Barcelona (UAB), per avermi accolto all'interno del dipartimento di ingegneria chimica, per essere sempre stati a disposizione per chiarire i miei dubbi e per l'estrema disponibilità e il grande aiuto dimostratomi nel lavoro svolto in laboratorio, nell'interpretazione dei risultati e nella stesura e correzione della tesi.

Carlos e Natalia, dottorandi dell'UAB, che grazie alla loro esperienza e conoscenza, sono stati di grande supporto nelle varie analisi svolte in laboratorio; e a tutti gli altri compagni con cui ho lavorato, in particolar modo Claudio, sempre generosi e disponibili;

i miei genitori, per il sostegno economico che mi hanno donato durante i miei studi, senza il quale questo traguardo non sarebbe stato possibile, e per essermi stati vicini in ogni momento.

# Indice

**1 INTRODUZIONE ..... 7**

**1.1 I TRATTAMENTI DELLE ACQUE REFLUE ..... 8**

**1.2 NUTRIENTI NELL'AMBIENTE ED EUTROFIZZAZIONE ..... 10**

**1.3 LIMITI ALLO SCARICO ..... 12**

**1.4 AZOTO NELLE ACQUE REFLUE ..... 13**

**1.4.1 RIMOZIONE BIOLOGICA DELL'AZOTO ..... 13**

**1.4.2 CONFIGURAZIONI IMPIANTISTICHE ..... 16**

**1.5 FOSFORO NELLE ACQUE REFLUE ..... 19**

**1.5.1 RIMOZIONE CHIMICA DEL FOSFORO ..... 19**

PRECIPITAZIONE DI FOSFATO CON CALCIO ..... 20

PRECIPITAZIONE DI FOSFATO CON ALLUMINIO E FERRO ..... 20

1.5.1.1 SCHEMI DI PROCESSO ..... 21

1.5.1.2 FORMAZIONE DI STRUVITE PER RIMOZIONE DI FOSFORO E AZOTO ..... 22

**1.5.2 RIMOZIONE BIOLOGICA DEL FOSFORO ..... 23**

1.5.2.1 PARAMETRI DI OPERAZIONE E CRITICITA' ..... 27

**1.5.3 CONFIGURAZIONI IMPIANTISTICHE ..... 28**

**2 OBIETTIVI ..... 34**

3 MATERIALE E METODI ..... 37

3.1 DESCRIZIONE IMPIANTO PILOTA ..... 37

3.2 CAMPIONI ED ANALISI ..... 39

3.2.1 PH E OSSIGENO DISCIOLTO ..... 39

3.2.2 DOMANDA CHIMICA DI OSSIGENO ..... 40

3.2.3 AZOTO ..... 40

3.2.4 FOSFORO ..... 41

3.2.5 NITRITI E NITRATI ..... 42

3.2.6 SOLIDI SOSPESI TOTALI E SOLIDI SOSPESI VOLATILI ..... 43

3.2.7 ANALISI MICROBIOLOGICA AL MICROSCOPIO ..... 44

4 RISULTATI E DISCUSSIONE ..... 46

**4.1 CONTESTO OPERATIVO ..... 46**
**4.2 ANALISI DEL PERIODO PRECEDENTE AL PERIODO DI STUDIO ..... 47**
4.2.1 FOSFORO ..... 47
4.2.2 AZOTO ..... 48
4.2.3 DOMANDA CHIMICA DI OSSIGENO ..... 50
4.2.4 SOLIDI SOSPESI TOTALI ..... 51
**4.3 PANORAMICA DEL PERIODO DI STUDIO ..... 52**
**4.4 FOSFORO ..... 54**
PERIODO 1 ..... 55
PERIODO 2 ..... 57
PERIODO 3 ..... 58
**4.4 AZOTO ..... 59**
PERIODO 1 ..... 62
PERIODO 2 ..... 63
PERIODO 3 ..... 64
**4.5 DOMANDA CHIMICA DI OSSIGENO ..... 65**
**4.6 SOLIDI SOSPESI TOTALI (SST) E SOLIDI SOSPESI VOLATILI (SSV) ..... 68**
4.6.1 RAPPORTO SSV/SST ..... 70
**4.8 DISCUSSIONI GENERALI ..... 73**
**4.9 OSSERVAZIONI AL MICROSCOPIO ..... 74**

**5 CONCLUSIONI ..... 76**

**BIBLIOGRAFIA ..... 77**

# 1 INTRODUZIONE

L'acqua rappresenta una risorsa imprescindibile per il nostro pianeta. Da essa dipendono tutte le forme di vita, anche la nostra. La Terra è ricoperta per il 70 % d'acqua, di cui il 97.5 % è costituito dall'acqua salata degli oceani e il restante 2.5% da acqua dolce. Di quest'ultimo, il 2.4% si trova nelle calotte polari e nei ghiacciai e soltanto lo 0.1 % si trova nell'atmosfera, nei laghi, nei fiumi, nelle falde acquifere e sotterranee in forma disponibile per l'umanità (Unesco, 2009; Legambiente, 2018). Le riserve idriche del pianeta costituiscono quindi una percentuale minima. Nonostante l'importanza fondamentale dell'acqua in tutti i meccanismi che governano la vita, questa preziosa risorsa oggi è in pericolo. Gli effetti dei mutamenti climatici, l'inquinamento, gli sprechi, la rendono una risorsa sempre più scarsa (UNESCO, 2009).

Il ciclo idrologico dell'acqua permette ad essa di ripartirsi, tramite pioggia o neve, nei vari ecosistemi in misura differente a seconda del clima, della vegetazione, della fauna, della geologia, ecc. sfruttando la capacità di ogni ecosistema di assorbire e immagazzinare l'acqua. L'attività antropica - deforestazione, attività minerarie, agricoltura intensiva, utilizzo di combustibili fossili, ecc. - ha avuto conseguenze devastanti, prosciugando interi ecosistemi, generando inquinamento atmosferico e cambiamenti climatici, responsabili dell'aumento di fenomeni quali inondazioni, cicloni e siccità (Vandana Shiva, "Le guerre dell'acqua", 2002). Tutto ciò ha modificato inesorabilmente i delicati equilibri naturali comportando una riduzione della quantità di acqua nei fiumi, nei laghi e nelle falde (Alley et al. 2007) e un deterioramento della capacità intrinseca di rigenerazione di ogni ecosistema per fronteggiare il continuo aumento dell'inquinamento.

L'acqua rappresenta una ricchezza ineguagliabile, essendo indispensabile per il benessere di ogni comunità. Le risorse idriche, però, non sono né distribuite né utilizzate equamente tra la popolazione umana: le persone che non hanno accesso all'acqua potabile sono oltre un miliardo (Suolo e salute, 2018) e il 12 % della popolazione mondiale consuma l'85 % dell'acqua disponibile per l'intera umanità (Francisco Javier, 2014). Di conseguenza, oggi l'acqua rappresenta una delle principali cause di povertà e si pone al centro di interessi mondiali come causa di possibili conflitti futuri (Francisco Javier, 2014). Nel 1995, Ismail Serageldin, vicepresidente della Banca mondiale, affermò: "Se le guerre del ventesimo secolo sono state combattute per il petrolio, quelle del ventunesimo avranno come oggetto del contendere l'acqua" (Vandana Shiva, "Le Guerre dell'acqua", 2002). La crescente domanda di acqua - a seguito del costante aumento demografico - e la continua immissione di sostanze inquinanti

introdotte nell'ambiente dall'attività antropica, potrebbero far esaurire le risorse di acqua dolce nel prossimo secolo (UNESCO, 2006).

Qualsiasi attività umana, sociale o produttiva richiede ed utilizza un'abbondante quantità di acqua. L'impronta idrica di un individuo, di una comunità o di una azienda rappresenta il volume totale di acqua dolce utilizzata per produrre i beni o i servizi consumati da quell'individuo, comunità o azienda (Arjen and Mesfins, 2011). L'Italia è al primo posto in Europa sia per il consumo di acqua pro capite ( l'impronta idrica annua mondiale pro capite ha una media di 1250 $m^3$, quella italiana di 2400 $m^3$) che per la maggiore estensione agricola irrigata, pari a 4.500.000 ettari (Suolo e salute, 2018).

E' necessario un cambio di rotta, verso un uso saggio delle risorse idriche, il loro riciclo e la minimizzazione degli sprechi. In quest'ottica, riveste un ruolo fondamentale anche la depurazione delle acque reflue. Ancora oggi nel nostro Paese 18 milioni di cittadini scaricano i loro reflui nei fiumi, nei laghi e nel mare senza depurazione e ben 9 milioni non sono serviti dalla rete fognaria (Legambiente, 2018). Il trattamento delle acque reflue rappresenta un dovere ambientale per la tutela del territorio, affinché si eviti di riversare nei corpi idrici inquinanti che potrebbero portare a modificazioni indesiderate del loro assetto naturale. Di conseguenza, è sempre attiva una ricerca volta allo sviluppo di nuovi e più efficienti trattamenti delle acque reflue per migliorare la qualità delle acque prima di scaricarle nei sistemi naturali (Francisco Javier, 2014).

## 1.1 I TRATTAMENTI DELLE ACQUE REFLUE

Le acque reflue sono acque la cui qualità è stata compromessa dall'utilizzo in attività domestiche, agricole e industriali, le quali contengono, quindi, a causa dell'intervento antropico, una varietà di componenti che le rendono inutilizzabili senza un previo trattamento (Metcalf & Eddy, 2014). Queste acque vengono raccolte e confluite, mediante la rete di fognatura, agli impianti di trattamento delle acque reflue (*Waste water treatment plant*, WWTP) dove subiranno una serie di trattamenti che le renderanno idonee per essere riversate nell'ambiente circostante.

Gli impianti di trattamento delle acque reflue rimuovo i contaminanti attraverso tre distinte tipologie di processi: fisici, chimici e biologici. Tra i processi fisici (grigliatura, flocculazione, sedimentazione, flottazione, filtrazione, ecc) rientrano tutti quei trattamenti in cui prevale l'utilizzo di forze fisiche; i trattamenti chimici, invece, riguardano processi in cui la rimozione dei contaminanti è ottenuta attraverso reazioni chimiche o mediante l'aggiunta di sostanze

chimiche (precipitazione, disinfezione, adsorbimento, ecc.); infine i trattamenti biologici sono basati sulla riproduzione, potenziata e velocizzata all'interno di appositi reattori, di processi di depurazione delle acque che avvengono normalmente in natura (Metcalf & Eddy, 2014).
I trattamenti biologici sono quindi processi di rimozione dei contaminanti basati sull'attività di biodegradazione ad opera di una varietà di microrganismi, principalmente batteri, che per crescere e svolgere le proprie funzioni vitali, hanno bisogno di energia e substrati esterni (carbonio, azoto, fosforo, ecc.). Questi batteri possono essere distinti in batteri eterotrofi o autotrofi (a seconda che utilizzino come fonte di carbonio composti organici o inorganici) che, a loro volta, possono essere distinti in batteri aerobici e anaerobici (a seconda che operino in presenza o in assenza di ossigeno). L'insieme delle reazioni biochimiche svolte per la produzione di energia e per la conversione delle sostanze presenti nei substrati esterni in materiale costitutivo le nuove cellule viene definito metabolismo; a sua volta, il metabolismo può essere suddiviso in catabolismo (reazioni di degradazione dei substrati esterni in molecole più semplici, accompagnate dalla liberazione di energia) e anabolismo (sintesi del nuovo materia cellulare) (Luca Bonomo, 2014). I trattamenti biologici vengono utilizzati, nella maggior parte dei casi, per trattare acque reflue con inquinanti di natura prevalentemente biodegradabile. La sostanza organica presente nei reflui viene degradata dal metabolismo batterico attraverso una serie di reazioni biochimiche che portano alla formazione di anidride carbonica, acqua e nuova biomassa, la quale può essere successivamente rimossa per sedimentazione o altri processi di separazione dei solidi. Per far ciò, i microrganismi necessitano di energia e di substrati esterni, come carbonio, azoto, fosforo, ecc. (Luca Bonomo, 2014). A seconda dell'accettore di elettroni che verrà utilizzato durante le reazioni di ossido-riduzione, si distingueranno tre tipi di metabolismo: aerobico, anossico ed anaerobico (a secondo che l'accettore di elettroni sia rappresentato dall'ossigeno, dai nitriti e dai nitrati o da molecole organiche). I principali processi biologici utilizzati per il trattamento delle acque reflue possono essere divisi in due grandi categorie: quelli a colture batteriche sospese (*suspended growth*), in cui i batteri sono mantenuti in sospensione nel liquido da processi di areazione, e quelle a colture adese o biofilm (*attached growth*), in cui i batteri vanno a costituire delle pellicole che si sviluppano su dei supporti a contatto con i reflui (Metcalf & Eddy, 2014).
Tra i processi biologici a biomassa sospesa i più largamente utilizzati sono i processi a fanghi attivi (*activated sludge, AS*). Sviluppati nel 1914 da Arden e Lockett, hanno conquistato sempre più importanza per il trattamento delle acque reflue grazie alle loro caratteristiche di versatilità che permettono di trattare diverse composizioni di effluente garantendo di soddisfare rigidi criteri allo scarico. Nei sistemi a fanghi attivi saranno presenti uno o più reattori, in cui si

svolgeranno le reazioni metaboliche ad opera dei microrganismi, e un successivo stadio per la separazione solida, costituito generalmente dalla vasca di sedimentazione, dove avviene la separazione del refluo liquido depurato (da inviare agli eventuali trattamenti terziari, come filtrazione o disinfezione) dal concentrato che si deposita sul fondo, chiamato fango. I fanghi vengono suddivisi in due flussi: i fanghi di ricircolo (*return activated sludge, RAS*), che vengono ricircolati nei reattori biologici, per aumentare la concentrazione di biomassa e di conseguenza la velocità delle reazioni, e i fanghi di supero (*waste activated sludge, WAS*), eliminati per evitare un accumulo indesiderato di biomassa ed inviati alla digestione anaerobica (Metcalf & Eddy, 2014).

## 1.2 NUTRIENTI NELL'AMBIENTE ED EUTROFIZZAZIONE

Nonostante il compito principale dei processi biologici sia la rimozione della materia organica, un altro obiettivo fondamentale riguarda l'eliminazione dei nutrienti dalle acque, in particolare dei nutrienti di maggiore importanza, rappresentati dall'azoto e dal fosforo. I nutrienti sono gli elementi indispensabili per la vita e il metabolismo dei microrganismi, delle piante e degli animali. La loro presenza nelle acque è bilanciata attraverso cicli naturali che, attingendo da fonti organiche ed inorganiche, fanno sì che la loro quantità sia teoricamente vicina alle richieste dell'ecosistema (Francisco Javier, 2014).

Il livello di nutrienti di molti laghi e fiumi è drammaticamente aumentato negli ultimi 50 anni in risposta all'aumento dello scarico di acque domestiche e all'inquinamento derivante da agricoltura e sviluppo urbano (Mainstone and Parr, 2002). I principali nutrienti in ingresso nelle acque superficiali in Europa provengono da usi domestici (cibi, detergenti, urine o escrementi umani) e da attività industriali (Petersen and Werner, 2005). Ma contribuiscono in modo significativo anche attività come l'agricoltura, l'erosione del suolo, l'utilizzo di fertilizzanti minerali e di concime animale (Francisco Javier, 2014). L'urbanizzazione, l'industrializzazione e l'agricoltura intensiva hanno quindi sbilanciato il naturale equilibro dei corpi idrici introducendo eccessive quantità di fosforo e di azoto nei sistemi acquatici, portando ad uno dei più gravosi problemi ambientali che affiggono il nostro pianeta, l'eutrofizzazione (Fang et al., 2004; Tong et al., 2003). L'eutrofizzazione può essere definita come la somma degli effetti negativi dovuti all'eccessiva crescita di piante e alghe che si verifica quando, in condizioni climatiche favorevoli, sono presenti nelle acque elevate concentrazioni di nutrienti. L'eutrofizzazione genera una serie di conseguenze negative nelle strutture, nei processi e nelle funzioni dei sistemi acquatici, comportando la perdita di specie animali e vegetali con

conseguente diminuzione della biodiversità, morte di pesci e altri microrganismi ed impossibilità ad utilizzare l'acqua per il consumo umano (Xiao-e Yang et al., 2008). La situazione viene ulteriormente aggravata quando ci si trova in presenza di aree sensibili, ovvero sistemi acquatici caratterizzati da debole ricambio, come fiumi di portata modesta o laghi e lagune di bassa profondità.

Il meccanismo principale che sta alla base di tutte le spiacevoli conseguenze dell'eutrofizzazione è la diminuzione della concentrazione dell'ossigeno disciolto (*dissolved oxygen, DO)* nelle acque, spesso perfino al di sotto di un limite che permette il mantenimento della vita - oltre all'alterazione di altri parametri come il pH e il potenziale redox. L'accumulo di nutrienti - come fosforo e azoto - all'interno di un ecosistema acquatico, causa la proliferazione delle piante che vivono al suo interno. Come parte naturale del loro ciclo vitale, queste piante giungeranno alla morte, andando così a costituire una fonte di cibo per i batteri decompositori. I batteri addetti alla decomposizione, di conseguenza, aumenteranno di numero significativamente e capteranno quantità maggiori di ossigeno disciolto nelle acque per utilizzarlo per la crescita e i processi di respirazione aerobica. Ad un incremento dei batteri decompositori corrisponderà quindi un decremento della quantità di ossigeno disciolto presente nelle acque (Garg J. et al., 2004). Un altro aspetto da tenere in considerazione è che l'eccessiva presenza di nutrienti induce ad una crescita smisurata di organismi microscopici, chiamati alghe. Questi andranno a formare una patina verde spessa sulla superficie acquatica, la cui presenza comporta una limitazione degli scambi gassosi (e quindi anche del passaggio in soluzione dell'ossigeno atmosferico) ma soprattutto il blocco dei raggi solari impendo ad essi di penetrare in profondità. Quando l'irraggiamento solare non riesce a raggiungere gli strati inferiori del sistema acquatico, le piante che necessitano la luce per la fotosintesi, iniziano a morire. Questi massicci fenomeni di morte promuovono, ancora una volta, i fenomeni di decomposizione ad opera dei batteri decompositori, i quali sottrarranno ulteriori quantità di ossigeno disciolto dalle acque (Mainstone and Parr, 2002). Infine, l'ingresso nei corpi idrici di scarichi di natura civile, zootecnica o industriale genera a sua volta una richiesta di ossigeno per i processi di ossidazione biologica delle sostanze organiche presenti, aggravando la situazione. La totale scomparsa dell'ossigeno porta il corpo idrico in condizioni di anossia, con inconvenienti gravissimi per tutte le forme di vita acquatiche e con pregiudizio di tutte le possibili utilizzazioni di tali acque (Xiao-e Yang et al., 2008). Per risolvere questo problema, i tentativi dovrebbero essere focalizzati a ridurre l'inquinamento in origine, sviluppando nuovi processi di trattamento delle acque reflue in grado di diminuire il contenuto di nutrienti in ingresso e applicando politiche più severe ai limiti di scarico.

## 1.3 LIMITI ALLO SCARICO

Tutte le acque in uscita da un impianto di trattamento delle acque reflue devono rispettare determinati limiti allo scarico, i quali presentano alcune differenze in relazione alla tipologia di area in cui avverrà lo sversamento. Nelle tabelle 1.1 e 1.2 vengono riportati i limiti allo scarico vigenti nel territorio italiano, tratti dalla parte terza del decreto legislativo del 6 aprile 2006, n° 152 Norme in materia ambientale. La tabella 1.1 riporta i limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane riguardanti il $BOD_5$, il COD e i solidi sospesi; la tabella 1.2 riporta i limiti riguardanti i nutrienti per gli impianti di acque reflue che sversano in aree considerate sensibili.

*Tabella 1.1 tratta da dlgs 152/2006. Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane.*

| Potenzialità impianto in A.E. (abitanti equivalenti) | 2.000 - 10.000 | | >10.000 | |
|---|---|---|---|---|
| Parametri (media giornaliera) (1) | Concentrazione | % di riduzione | Concentrazione | % di riduzione |
| BOD5 (senza nitrificazione) mg/L (2) | ≤ 25 | 70-90 (5) | ≤ 25 | 80 |
| COD mg/L (3) | ≤ 125 | 75 | ≤ 125 | 75 |
| Solidi Sospesi mg/L (4) | ≤ 35 (5) | 90 (5) | ≤ 35 | 90 |

*Tabella 1.2 tratta da dlgs 152/2006. Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane recapitanti in aree sensibili.*

| Parametri (media annua) | Potenzialità impianto in A.E. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 10.000 - 100.000 | | > 100.000 | |
| | Concentrazione | % di riduzione | Concentrazione | % di riduzione |
| Fosforo totale (P mg/L) (1) | ≤ 2 | 80 | ≤ 1 | 80 |
| Azoto totale (N mg/L) (2) (3) | ≤ 15 | 70-80 | ≤ 10 | 70-80 |

## 1.4 AZOTO NELLE ACQUE REFLUE

Le principali forme di azoto presenti nelle acque reflue sono l'azoto organico N, l'ammoniaca $NH_3$, lo ione ammonio $NH_4^+$, i nitriti $NO_2^-$ e i nitrati $NO_3^-$. L'azoto inorganico totale (*Total Inorganic Nitrogen*, TIN) è costituito dall'azoto ammoniacale e da nitriti e nitrati. Mentre l'azoto kjeldahl totale (*Total Kjeldahl nitrogen*, TKN) è costituito dalla somma dell'azoto organico e l'azoto ammoniacale. Infine, l'azoto totale (*total nitrogen*, TN) è composto da tutte le forme dell'azoto. Il TKN può essere visto come una misura della quantità di nitrogeno che entra nel sistema e che è necessario trattare, in quanto nitriti e nitrati sono generalmente forme che si generano durante il processo. Il TKN che entra in un impianto di trattamento è circa 40 mg/L e il 75 % circa di questo è costituito da azoto ammoniacale ($NH_4^+$ e $NH_3$), mentre solo il 25 % è costituito da azoto organico; la frazione inorganica è da intendersi totalmente biodegradabile, mentre la frazione organica lo è solo per il 50 % (Beccari et al., *Rimozione di azoto e fosforo dai liquami*, 1993).

L'azoto che bisogna eliminare dalle acque residuali è quindi principalmente azoto ammoniacale ($NH_4^+$, $NH_3$). Questi tipi di composti sono difficilmente eliminabili per via chimica, in quanto i processi sono poco efficienti o troppo costosi o entrambe le cose contemporaneamente. Possibili processi chimici potrebbero essere la precipitazione di sali di ammonio, l'eliminazione per adsorbimento o per adsorbimento-desorbimento. Fortunatamente l'azoto non è difficile da rimuovere biologicamente, anzi la rimozione biologica rappresenta la via più economica e sostenibile per rimuovere l'azoto dalle acque reflue e , conseguentemente, quella più utilizzata negli impianti di trattamento.

### 1.4.1 RIMOZIONE BIOLOGICA DELL'AZOTO

La rimozione biologica dell'azoto si basa sull'intensificazione in appositi reattori di diversi processi biologici che avvengono già spontaneamente in natura ed è stata ampiamente studiata ed implementata con successo in numerosi impianti reali.

Il primo principale processo biologico in tutti gli impianti di trattamento delle acque reflue è la rimozione biologica del BOD. E' un processo aerobico sviluppato da batteri eterotrofi e che necessita di sufficiente ossigeno e nutrienti. Durante il processo la maggior parte della materia organica viene ossidata e la restante parte assimilata nella formazione di nuova biomassa, la

quale sarà ossidata più avanti nella respirazione endogena. La stechiometria dell'ossidazione biologica, operata da un mix di colture batteriche, è riportata in seguito:

materia organica (COHNS) + $O_2$ + nutrienti → $CO_2$ + $NH_3$ + $C_5H_7NO_2$ (biomassa) + altri prodotti

La stechiometria della respirazione endogena, invece, è la seguente:

$C_5H_7NO_2$ (biomassa) + $O_2$ → $5CO_2 + 2H_2O + NH_3$ + energia

La materia organica funge quindi da donatore di elettroni mentre l'ossigeno da accettore. Durante questo processo aerobico i batteri convertono la materia organica in $CO_2$, $H_2O$ e $NH_4^+$. L'azoto organico presente all'interno della materia organica viene quindi convertito in azoto inorganico.
Lo step successivo è rappresentato dalla Nitrificazione, ovvero l'ossidazione biologica dell'azoto ammoniacale - originariamente presente come tale o derivante da processi di ammonificazione dell'azoto organico o dell'urea - a nitriti e a nitrati. E' un processo ad opera di microrganismi autotrofi suddiviso in due fasi: la prima, detta nitritazione, in cui i batteri ossidano l'azoto ammoniacale a nitrito, e la seconda, detta nitratazione, in cui i batteri ossidano il nitrito a nitrato. I batteri responsabili della nitritazione sono detti AOB (*Ammonia-Oxidizing bacteria*), mentre quelli responsabili della nitratazione sono detti NOB (*Nitrite-oxidizing bacteria*). Sia gli AOB che i NOB sono batteri autotrofi, che utilizzano quindi carbonio inorganico (anidride carbonica o bicarbonati) per la sintesi ed entrambi le reazioni sono cataboliche, ovvero volte al solo ottenimento di energia e non alla formazione di nuova biomassa. Gli AOB sono caratterizzati da cinetiche più lente rispetto a quelle dei NOB, motivo per il quale non si avrà un accumulo di nitriti nel sistema. Inoltre i batteri nitrificanti hanno dei tempi di crescita di gran lunga più lenti rispetto a quelli dei batteri eterotrofi, di conseguenza i sistemi progettati per la nitrificazione hanno tempi di residenza cellulare e idraulico maggiore di quelli in cui si opera solo la rimozione del BOD. La cinetica della nitrificazione è riportata di seguito:

Nitritazione: $2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_20$

Nitratazione: $2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2\ NO_3^-$

Reazione totale di nitrificazione: $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$

I processi di rimozione dell'azoto comprendono come ultimo stadio la denitrificazione. La denitrificazione rappresenta la riduzione di nitriti e nitrati ad azoto gas. Viene svolta da batteri eterotrofi facoltativi che, durante l'ossidazione biologica della materia organica, utilizzano ossigeno, nitriti o nitrati come accettori di elettroni, con conseguente liberazione di $N_2$. La presenza di batteri eterotrofi facoltativi fa sì che siano possibili sia il metabolismo aerobico che il metabolismo anossico. Tra i due, in termini energetici, è più favorevole l'utilizzo di ossigeno che quello di nitrato. Quindi, in presenza di ossigeno, i batteri tenderanno a seguire il metabolismo aerobico, utilizzando l'ossigeno come accettore di elettroni anziché i nitriti e i nitrati e non contribuiranno così al processo di denitrificazione. Di conseguenza il processo di denitrificazione deve essere svolto in un ambiente anossico, essendo di fondamentale importanza l'assenza di ossigeno. Tra i numerosi tipi di batteri che operano la denitrificazione i più diffusi sono gli *Pseudomonas*.
Il processo di denitrificazione è l'insieme di diverse trasformazioni biochimiche che porta alla formazione finale di $N_2$ attraverso il passaggio di una serie di prodotti intermedi, schematizzabile come segue:

$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$

A valle di quanto esposto fino ad ora, la rimozione biologica dell'azoto dovrà quindi basarsi su una prima fase autotrofa di nitrificazione, con formazione di nitriti e nitrati, e su una successiva fase eterotrofa di denitrificazione, con riduzione dei nitriti e nitrati ad azoto molecolare (Luca Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2014). La preliminare nitrificazione del refluo comporta però una rimozione spinta della sostanza organica biodegradabile, eliminando così una possibile fonte di carbonio organico per le successive reazione eterotrofe di denitrificazione (Luca Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2014). Quindi, dato che la degradazione della materia organica rappresenta una parte fondamentale del processo di denitrificazione, è necessario che vi sia abbastanza BOD disponibile per essere utilizzato dai batteri e che non venga totalmente consumato nei processi precedenti.
L'azoto gas prodotto dal processo di denitrificazione può essere semplicemente rilasciato in atmosfera, essendo il principale componente (circa il 78 %) di quest'ultima.

### 1.4.2 CONFIGURAZIONI IMPIANTISTICHE

Esistono diverse configurazione impiantistiche adatte alla rimozione biologica dell'azoto. In funzione della collocazione del reattore anossico possono essere raggruppate in due grandi macro-categorie: processi di pre-denitrificazione e processi di post-denitrificazione. Nei processi di pre-denitrificazione i reattori di denitrificazione precedono idraulicamente i reattori di nitrificazione, mentre nei processi di post-denitrificazione la denitrificazione avviene idraulicamente a valle della nitrificazione (Luca Bonomo, 2014).

Nella configurazione di pre-denitrificazione è presente un sistema di ricircolo dei fanghi dal reattore aerobico o dal sedimentatore all'ingresso del sistema in modo tale che, oltre all'influente ricco di BOD, in ingresso vi saranno anche i nitrati prodotti nella fase di nitrificazione. Nella fase anossica, si avrà quindi la riduzione dei nitrati, con consumo di una corrispondente frazione della sostanza organica biodegradabile; nella successiva fase aerobica avviene invece l'ossidazione del TKN ed è completata la rimozione del BOD (Luca Bonomo. 2014). L'intero processo è svolto ad opera di una biomassa mista di batteri eterotrofi e autotrofi che passano dalla vasca di denitrificazione, a quella di nitrificazione e al sedimentatore per poi essere ripresi dal circuito di ricircolo. Durante la fase di denitrificazione, la biomassa autotrofa, aerobica obbligata, si mantiene inattiva; la biomassa eterotrofa, invece, procede alla degradazione della sostanza organica sia nella fase di denitrificazione, dove opera per via anossica, che nella fase di nitrificazione, dove opera per via aerobica.

Il processo di post-denitrificazione riguarda il trattamento di acque in cui l'azoto è già presente in forma nitrica o di acque che hanno subito una contaminazione da nitrati. La post-denitrificazione può anche essere utilizzata in combinazione alla pre-denitrificazione per migliorare il rendimento complessivo di rimozione dell'azoto e ridurre i nitrati nell'effluente ad una concentrazione minima. Nel processo di post-denitrificazione può succedere che vi sia mancanza di carbonio, perché assente già in origine oppure perché consumato durante la fase ossidativa. In questo caso, è necessaria una fonte di carbonio esterna che nella maggior parte dei casi può essere rappresentata da composti organici rapidamente biodegradabili, in virtù dell' ottima biodegradabilità, del costo contenuto e della larga disponibilità che li caratterizzano. In generale i processi di post-denitrificazione sono caratterizzati da cinetiche più lente rispetto ai processi di pre-denitrificazione, i quali possono sfruttare il BOD presente nell'influente come donatore di elettroni.

Di seguito vengono riportate le configurazioni impiantistiche più utilizzate per la rimozione dell'azoto dalle acque reflue:

- **Ludzak-Ettinger**

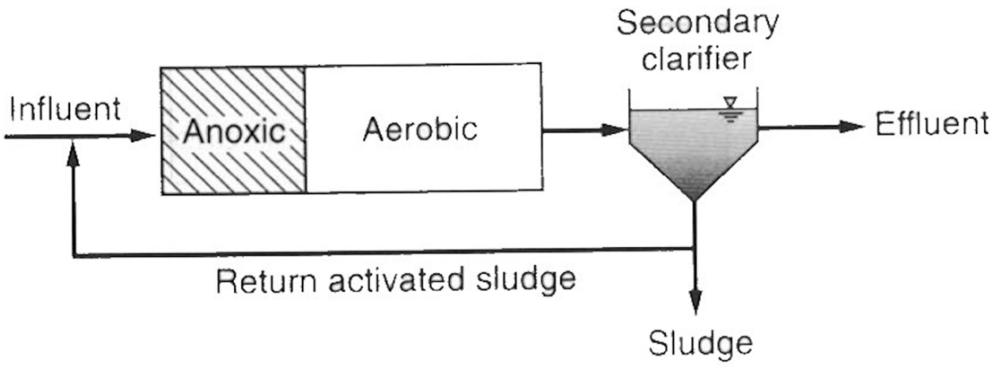


*Figura 1.3 tratta da Metcalf & Eddy, 2014. Processo di pre-denitrificazione Ludzak-Ettinger*

Rappresenta la prima configurazione impiantistica ideata per la rimozione biologica dell'azoto. E' costituita da due reattori: uno anossico ed uno aerobico, in successione. I nitrati formati nella zona aerobica vengono ricircolati, tramite i fanghi di ricircolo, dal sedimentatore alla zona pre-anossica, in modo tale da poter permettere il processo di denitrificazione presente nella prima vasca. Il principale limite di questa configurazione è il fatto che la denitrificazione è fortemente limitata dal quantitativo di fanghi ricircolati.

- **Modified Ludzak-Ettinger (MLE)**

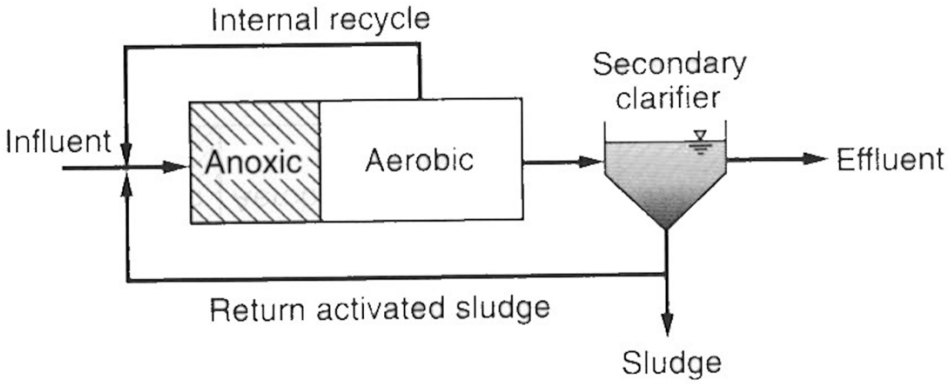


*Figura 1.4 tratta da Metcalf & Eddy, 2014. Processo di pre-denitrificazione Modified Ludzak-Ettinger (MLE)*

E' uguale alla configurazione impiantistica precedente, con annessa una modifica per incrementare la quantità di nitrati ricircolati alla zona anossica. Oltre al ricircolo di fanghi esterno, infatti, in questo schema è presente anche un sistema di ricircolo interno, dalla zona aerobica alla zona anossica. Grazie a questa semplice modifica è possibile incrementare notevolmente l'efficienza di denitrificazione e di rimozione dell'azoto. Ovviamente una piccola percentuale di nitrato si troverà anche in uscita dal reattore, la cui concentrazione è inversamente proporzionale alla portata di ricircolo interna. In teoria, per eliminare tutto l'azoto dal sistema, la portata di ricircolo dovrebbe tendere all'infinito. Queste limitazioni possono essere superate con un sistema Bardenpho.

- **Bardenpho Process (4 – stage)**

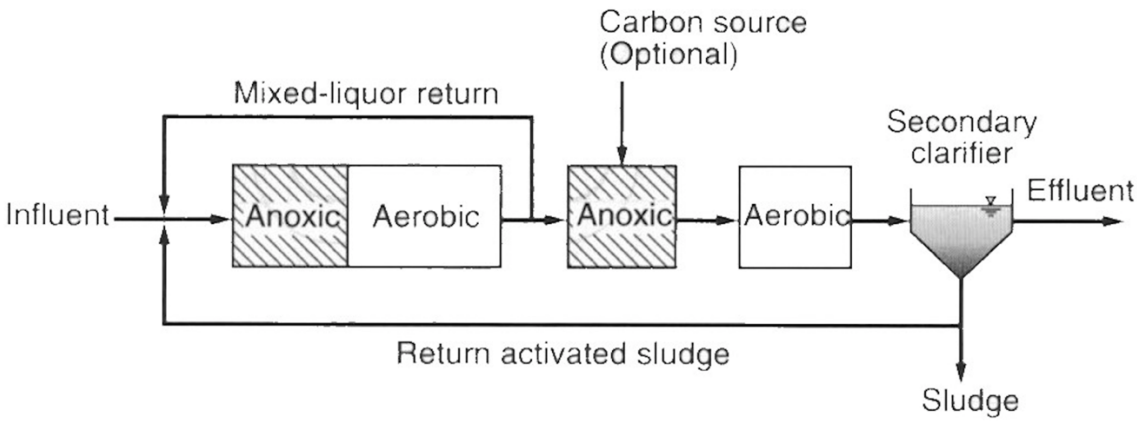


*Figura 1.5 tratta da Metcalf & Eddy, 2014. Processo di pre e post-denitrificazione Bardenpho (4-stage)*

Il processo Bardenpho, che è costituito da quattro vasche (anossica – aerobica – anossica - aerobica), incorpora sia la pre-denitrificazioneche la post-denitrificazione. Grazie a questo sistema è possibile quindi migliorare l'eliminazione di nitrato senza aumentare la portatoa di ricircolo interna. L'ultimo reattore aerobico, dalle dimensione ridotte, ha lo scopo di eliminare i residui che si sono formati nella precedente vasca anossica ed evitare il fenomeno del rising nel sedimentatore, di facile manifestazione quando l'ultimo reattore di un impianto prima del sedimentatore è costituito da un reattore anossico. Quando ciò accade, il fango nel sedimentatore inizia a flocculare perché ricco di azoto gassoso, ostacolando così il normale processo di sedimentazione che dovrebbe aver luogo nel sedimentatore.

## 1.5 FOSFORO NELLE ACQUE REFLUE

Anche nel caso del fosforo, così come per l'azoto, si possono distinguere due principale forme: fosforo organico e fosforo inorganico, ed entrambe possono trovarsi in forma solubile che particolata (Beccari et al., 1993). Il fosforo inorganico rappresenta la frazione maggiormente presente nei liquami e comprende diverse forme, quali gli ortofosfati e i polifosfati. Gli ortofosfati ($H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$) sono sali dell'acido ortofosforico e sono disponibili per il metabolismo biologico senza ulteriori scomposizioni; rappresentano la forma inorganica prevalente negli scarichi, perché vi giungono tramite sversamento diretto o perché costituiscono il prodotto finale della degradazione microbica dei composti organici e dell'idrolisi dei fosfati condensati (Luca Bonomo, 2014). I polifosfati sono dei polimeri formati per condensazione di due o più molecole di ortofosfati e sono stati ampiamenti utilizzati in passato nella produzione di prodotti per la detergenza, per contrastare il problema della durezza delle acque; grazie a nuove disposizioni normative entrate in vigore negli anni '80, in Italia ed in tanti altri paesi, il loro uso è stato vietato per limitare i rischi di eutrofizzazione, indirizzando i produttori verso prodotti sostitutivi. Il fosforo organico è generalmente presente in misura limitata, circa il 10 % del fosforo totale, in quanto esso viene rapidamente idrolizzato ad ortofosfato; inoltre la maggior parte dei composti organici del fosforo risulta in forma particolata e come costituente di cellule batteriche (Luca Bonomo, 2014).

La quantità totale di fosforo nelle acque reflue municipali varia da 3.7 a 11 mg/L (Metcalf & Eddy, 2014). La maggiore parte del fosforo presente nelle acque reflue si trova in forma solubile, ed una bassissima percentuale si trova in forma particolata. Di conseguenza, il processo di rimozione del fosforo è basato sul passaggio del fosforo solubile ad una fase solida, a cui segue una successiva fase di separazione solido-liquido. Il passaggio alla fase solida può avvenire tramite precipitazione chimica del fosforo, processi di rimozione biologica del fosforo o una combinazione dei due.

### 1.5.1 RIMOZIONE CHIMICA DEL FOSFORO

La rimozione chimica del fosforo sfrutta la presenza di tale elemento nelle acque di scarico principalmente sotto forma di ione ortofosfato ($PO_4^{3-}$) e si consegue tramite l'aggiunta di sali di ioni metallici multivalenti che portano alla formazione di precipitati di fosfato poco solubili, successivamente separabili per sedimentazione o filtrazione (Metcalf & Eddy, 2014).

L'eliminazione del fosforo per via chimica implica quindi la sua incorporazione in composti solidi e la successiva eliminazione di questi solidi. Gli ioni metallici multivalenti maggiormente utilizzati sono: calcio [Ca(II)], alluminio [Al(III)] e ferro [Fe(III)].

### Precipitazione di fosfato con calcio

Il calcio è solitamente aggiunto nella forma di calce $Ca(OH)_2$, la quale porta alla precipitazione dei fosfati sotto forma di idrossiapatite, secondo la seguente reazione:

$$10\ Ca^{2+} + 6\ PO_4^{3-} + 2\ OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

La reazione necessità valori di pH molto elevati, dell'ordine di 10-11. La precipitazione dell'idrossiapatite avviene solo successivamente a quelle dei carbonati di calcio e magnesio. Di conseguenza, il quantitativo di calce richiesto è principalmente relazionato con l'alcalinità dei reflui piuttosto che con la concentrazione di fosfati. I dosaggi necessari vengono generalmente determinati in sito tramite delle prove. L'utilizzo del calcio per la rimozione del fosforo è in disuso a causa del maggiore quantitativo di fanghi prodotto - in comparazione con l'utilizzo di Sali di Al e Fe - e ai problemi di operazione e manutenzione associati alla gestione, all'accumulo e al rifornimento della calce. Inoltre gli elevati valori di pH a cui deve essere condotta la reazione presentano altri inconvenienti, tra cui possibili conseguenze negative sui processi biologici e la necessità di una neutralizzazione finale.

### Precipitazione di fosfato con alluminio e ferro

L'aggiunta di ioni multivalenti di alluminio e di ferro porta alla formazione di fosfato ferrico e di fosfato di alluminio, secondo le seguenti reazioni:

$$Al^{3+} + H_nPO_4^{(3-n)} \leftrightarrow AlPO_4 + nH^+$$

$$Fe^{3+} + H_nPO_4^{(3-n)} \leftrightarrow FePO_4 + nH^+$$

La proporzione stechiometrica teorica delle due reazioni è di una mole di $Fe^{3+}$ o $Al^{3+}$ per mole di fosfato. Tuttavia, a causa delle diverse reazioni competitive che hanno luogo, è raccomandabile effettuare delle prove in laboratorio per stabilire il quantitativo effettivamente

necessario. Recenti studi hanno dimostrato che in realtà i principali protagonisti coinvolti nella precipitazione del fosforo non sono il fosfato ferrico e il fosfato di alluminio, i quali hanno preponderanza solo in condizioni di pH<5. Il processo che contribuisce maggiormente alla rimozione del fosforo è l'adsorbimento di $PO_4^{3-}$ in flocculi formati per la precipitazione di $Fe(OH)_3$ e $Al(OH)_3$, separati successivamente dalla fase liquida per sedimentazione o filtrazione. L'utilizzo di sali metallici per la rimozione del fosforo ha alcuni inconvenienti tra cui la riduzione del pH e dell'alcalinità, della mobilità del fosforo (rendendo meno utilizzabile i fanghi per uso agricolo) e la formazione di struvite.

#### 1.5.1.1 SCHEMI DI PROCESSO

I sali metallici possono essere aggiunti in vari punti differenti del processo di trattamento delle acque reflue, determinando così diverse configurazioni progettuali, come riportato in figura 1.6 :

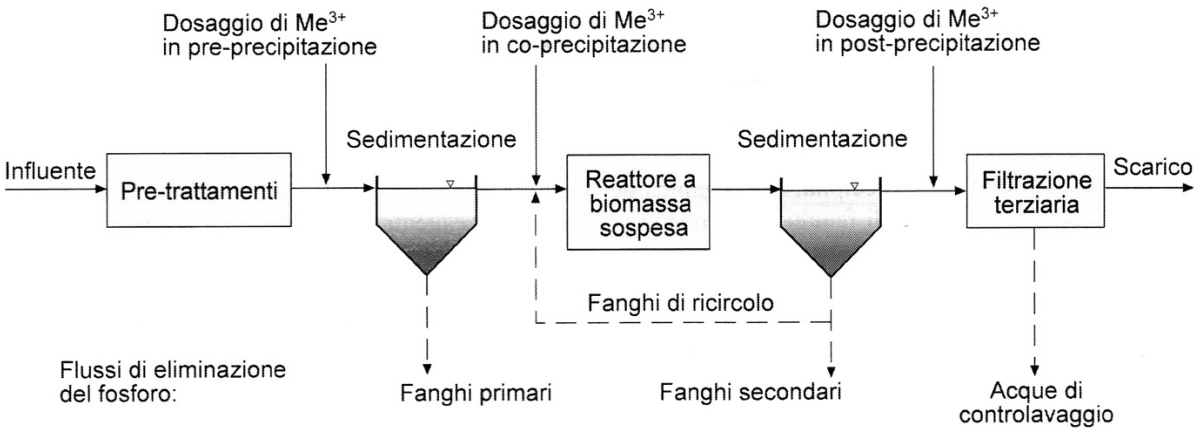


*Figura 1.6 tratta da "Trattamenti delle acque reflue", Luca Bonomo, 2014. Possibili punti di dosaggio dei reagenti nei processi di precipitazione chimica del fosforo.*

**Processo di pre-precipitazione.** In questo schema di processo, i reagenti vengono aggiunti a monte della sedimentazione primaria. Questa configurazione permette un notevole miglioramento nel rendimento della sedimentazione primaria e nell'eliminazione del fosforo, dei SST e del BOD. Comporta però un elevato consumo di reagenti (circa 2 volte il valore stechiometrico) e il rischio di determinare una rimozione troppo spinta del fosforo comportando poi limitazioni biologiche nella sintesi batterica delle fasi secondarie.

**Processo di co-precipitazione (o di precipitazione simultanea).** In questa configurazione i reagenti vengono aggiunti direttamente nei reattori biologici con un dosaggio di circa 1,8-2 volte il valore stechiometrico. Nel caso di processi a fanghi attivi il fosforo permane nel sistema per un tempo pari all'età del fango (SRT), non potendo essere separato dal fango biologico. Questo comporterà un minore quantitativo di biomassa presente con conseguente perdita di potenzialità del processo in termini di carico biologico applicabile. Con questo processo di precipitazione è possibile ottenere valori di fosforo all'uscita di 0.8 – 1 mg/l.

**Processo di post-precipitazione.**
E' uno schema di processo utilizzato nei casi in cui è necessario eliminare alte concentrazioni di fosforo, ovvero in casi di limiti allo scarico molto ristretti, perché permette di raggiungere valori di concentrazione di fosforo all'uscita di 0.2 – 0.5 mg/l. Consiste nell'aggiunta di reagenti nell'effluente già trattato biologicamente a cui segue una fase di sedimentazione del precipitato, eseguita al giorno d'oggi principalmente per filtrazione. Questa configurazione permette di mantenere i fanghi contenuti nelle acque di controlavaggio dei filtri separati dai fanghi biologici.

L'eliminazione del fosforo dalle acque residuali tramite precipitazione chimica presenta alcuni aspetti negativi, come l'aumento dei costi causato dall'utilizzo dei reagenti, l'incremento della quantità di materiale sospeso nei reattori biologici con conseguente necessità di sovradimensionamenti e il peggioramento delle caratteristiche di disidratabilità dei fanghi dovuto alla presenza di fosfati metallici.

#### 1.5.1.2 FORMAZIONE DI STRUVITE PER RIMOZIONE DI FOSFORO E AZOTO

Nel trattamento delle acque reflue, uno dei principali problemi nel processo di gestione anaerobica dei fanghi, è rappresentato dalla formazione di struvite. La struvite è un minerale, un fosfato idrato di ammonio e magnesio, di formula chimica $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Si presenta in forma di un precipitato bianco cristallino e la sua formazione può causare problemi di

otturazione di tubi e condotte. La precipitazione chimica di struvite si basa sulle reazioni di precipitazione di ammoniaca, magnesio e fosfato e può essere descritta dalla seguente reazione:

$$Mg^{2+} + NH_4^{+} + PO_4^{3-} + 6H_2O \leftrightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$$

Durante la digestione anaerobica dei fanghi primari e secondari vengono rilasciati magnesio, ammoniaca e fosfato. Se la concentrazione di questi supera il limite di solubilità per la formazione di struvite ad un dato pH, si ha la formazione di cristalli di struvite. Una volta iniziata, la formazione di questi cristalli continuerà fino a quando esisteranno le condizioni favorevoli. E' un processo abbastanza complesso che dipende dalla forza ionica, dal pH, dall'alcalinità e dalla temperatura dell'acqua.
Il recupero di fosforo per cristallizzazione di struvite è una delle tecnologie più raccomandate per il trattamento dell'acqua in uscita dal digestore anaerobico in un impianto di trattamento delle acque reflue con rimozione biologica del fosforo, in quanto quest'acqua presenta un alto contenuto di fosforo, ammonio e magnesio. La precipitazione di struvite rappresenta un processo economicamente vantaggioso e ambientalmente sostenibile in quanto permette l'eliminazione dei nutrienti dalle acque e il loro riutilizzo come fertilizzanti per l'agricoltura, minimizza il processo di precipitazione incontrollata di struvite nelle condotte dell'impianto di trattamento delle acque reflue e consente di utilizzare un quantitativo minore di prodotti chimici per la precipitazione e per la diminuzione dei fanghi generati.

### 1.5.2 RIMOZIONE BIOLOGICA DEL FOSFORO

La rimozione del fosforo tramite precipitazione chimica è un processo costoso e poco sostenibile, in quanto il fosforo precipitato in questo modo è difficilmente recuperabile o valorizzabile. Una valida alternativa alla rimozione chimica è rappresentata dalla rimozione biologica del fosforo, la quale consente una riduzione dei costi e della quantità di fango prodotta. La rimozione biologica del fosforo si basa sull'immagazzinamento del fosforo nella biomassa generata durante il trattamento e sulla successiva eliminazione di questa biomassa dai fanghi di supero.
In qualunque processo biologico convenzionale di un impianto di trattamento delle acque reflue ci sarà comunque una certa eliminazione di fosforo, associata alla crescita microbica, che andrà

accumulandosi nella biomassa in misura pari a circa 0.015 g P/ g VSS (Luca Bonomo, 2014). Esiste, però, un gruppo di microrganismi in grado di accumulare al proprio interno quantitativi di fosforo superiori rispetto a quelli richiesti dai normali processi metabolici. La rimozione biologica del fosforo si basa proprio nel favorire le condizioni ideali per la crescita di questi particolari microrganismi, denominati PAOs (*Phosphorus Accumulating Organisms*). I PAOs sono batteri eterotrofi che possiedono la particolare caratteristica di essere in grado di captare materia organica in condizioni anaerobiche e immagazzinarla al loro interno sotto forma di polimeri di riserve carboniose, chiamati poliidrossialcanoati (*Polyhydroxyalkanoates*, PHA). Il processo di rimozione biologica del fosforo associato a questo metabolismo prende il nome di *Enhanced Biological Phosphorus Removal* (EBPR). Le condizioni ideali che favoriscono la crescita dei PAOs sono caratterizzate da un'alternanza di fasi aerobiche e anaerobiche, la cui implementazione è resa possibile dalla realizzazione di un reattore anaerobico seguito da un reattore aerobico, come mostrato in figura 1.7:

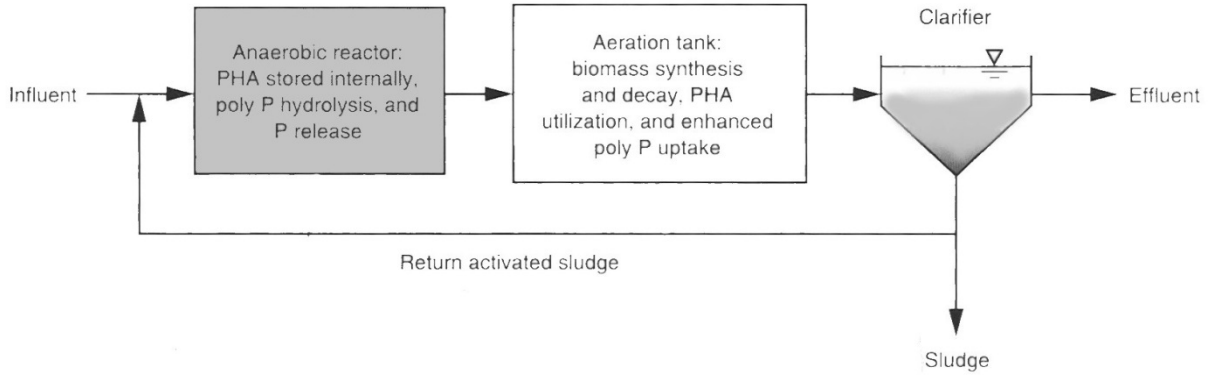


*Figura 1.7 tratta da "Wastewater Enginerring, treatment and resuorce recovery", Metcalf & Eddy, 2014. Tipica configurazione di reattori per EBPR.*

### *Fase anaerobica*

Nella fase anaerobica si avrà presenza di donatori di elettroni (materia organica) e assenza di accettori di elettroni (come ossigeno, nitrato o nitrito). Questa fase viene chiamata nella terminologia inglese *selector*, in quanto genera le condizioni ottimali per la degradazione del rbCOD e per una maggiore proliferazione dei PAOs rispetto ad altre popolazioni batteriche eterotrofe. In questa fase, attraverso delle reazioni di fermentazione, viene infatti degradato il

COD rapidamente biodegradabile (rbCOD), producendo acidi grassi volatili VFAs (*Volatile Fatty Acids*) - come acido acetico e acido propionico - che vengono accumulati dai PAOs per costituire le riserve carboniose intracellulari PHA. Gli altri batteri eterotrofi non sono in grado di consumare il rbCOD nella zona anaerobica perché per sviluppare processi metabolici necessitano di accettori inorganici di elettroni. Durante questa fase, quindi, mentre i PAOs assimilano il COD, gli altri microrganismi rimangono "affamati". La percentuale di COD particolato e colloidale che viene convertita in acido acetico e acido propionico è relazionata al tempo di residenza idraulico (Hydraulic residence/retention time, HRT), il quale solitamente è insufficiente per consentirne l'idrolisi in misura considerevole. L'energia necessaria per la conversione del substrato in PHA è fornita dall'idrolisi dei Polifosfati, riserve di fosforo accumulate all'interno della cellula nella fase aerobica. Parallelamente a questo processo, si avrà il rilascio di fosforo solubile attraverso la membrana cellulare e di cationi di magnesio, calcio e potassio. La concentrazione di fosforo solubile nella zona anerobica può essere fino a due o tre volte maggiore della concentrazione in arrivo all'affluente e ciò è indice di un buon funzionamento dell'attività EBPR nel sistema. Nella fase anaerobica, quindi, l'acqua si arricchirà di fosfati diminuendo il proprio carico inquinante, il contenuto di PHA nei PAOs crescerà mentre diminuirà quello dei polifosfati. La fase di rilascio del fosforo è generalmente molto più veloce della successiva fase di riassorbimento, che avviene in condizioni aerobiche.

### *Fase aerobica*

Nella fase aerobica si avrà assenza di donatori di elettroni e presenza di accettori di elettroni. Durante questa fase i PAOs metabolizzano il PHA immagazzinato senza entrare in competizione con le altre specie batteriche per l'assunzione dei substrato dall'esterno. Da questo processo metabolico si ricavano energia e carbonio per la crescita cellulare. Dal consumo delle riserve carboniose interne si produce energia che viene utilizzata dai PAOs per ricostruire al loro interno i granuli di polifosfati distrutti nella precedente fase anaerobica. Per fare ciò essi prelevano dal refluo fosforo in eccesso rispetto ai fabbisogni incorporandolo all'interno delle strutture dei polifosfati. Il fosforo quindi verrà incorporato all'interno della biomassa e la sua eliminazione è conseguente all'allontanamento di quest'ultima dal sistema.

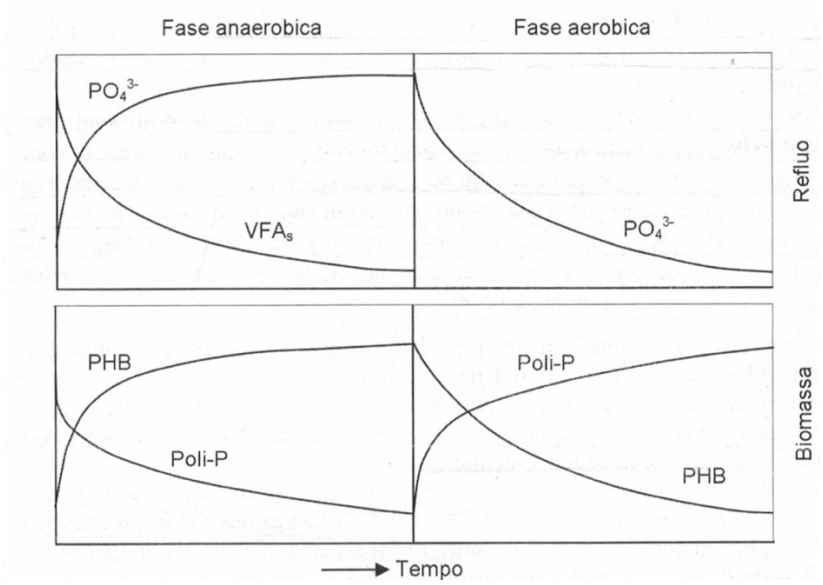


*Figura 1.8 tratta da "Trattamenti delle acque reflue", Luca Bonomo, 2014. Variazione dei parametri coinvolti nell? EBPR durante la successione di fasi anaerobiche ed aerobiche.*

La figura 1.8 esprime graficamente la variazione dei vari parametri coinvolti nell'EBPR.
Come si può notare, nella fase anaerobica si avrà la captazione di VFA, la degradazione dei Poli-P, la formazione di PHA e la liberazione di $PO_4^{3-}$ ; nella fase aerobica, invece, avrà luogo il consumo di PHA, la rigenerazione dei Poli-P e l'assorbimento di $PO_4^{3-}$.

### *Presenza di DPAO e GAO*

Esiste una frazione di microrganismi PAOs in grado di utilizzare nitrito o nitrato come accettori di elettroni al posto dell'ossigeno. Questi microrganismi vengono chiamati DPAO (*denitrifying phosphorus accumulating organisms*) e la loro presenza all'interno del sistema permette l'eliminazione simultanea di fosforo e azoto. I sistemi con DPAO non sono però convenienti da utilizzare nel caso in cui si voglia massimizzare l'eliminazione del fosforo, in quanto la captazione anossica di fosforo riduce la quantità totale eliminata. Inoltre presentano alcuni svantaggi tra cui una messa in marcia più difficoltosa e la creazione di un sistema meno stabile. Una possibile causa di mal funzionamento di un sistema EBPR potrebbe essere la presenza di altri microrganismi che possono entrare in competizione con i PAOs per il substrato.
I principali organismi competitori con i PAOs sono rappresentati dai GAOs (*Glycogen Accumulating Organisms*). Anche essi sono in grado di captare VFA in condizione anaerobiche e immagazzinarli al loro interno sotto forma di PHA. La differenza con i PAO risiede nel fatto

che questi microrganismi per l'immagazzinamento del PHA utilizzano come unica fonte di energia l'idrolisi del glicogeno. Come conseguenza del mancato utilizzo di polifosfato come fonte di energia, non si attiveranno i meccanismi di liberazione e successiva captazione del fosforo. La presenza di GAO comporta quindi un peggioramento delle prestazioni dell'EBPR. Le condizioni ottimali che favoriscono una prevalenza dei PAO rispetti ai GAO sono una bassa relazione COD/P, un pH alto, acido propionico come fonte di carbonio, bassa concentrazione di ossigeno disciolto nella fase aerobica, bassa temperatura (Metcalf & Eddy, 2014).

#### 1.5.2.1 PARAMETRI DI OPERAZIONE E CRITICITA'

La rimozione biologica del fosforo è un processo complesso e particolarmente sensibile, influenzato da diversi parametri tra cui la composizione delle acque in ingresso, il tempo di residenza cellulare, la frazione volumetrica anaerobica, la temperatura, il pH e la presenza di ossigeno o nitrito nel reattore anaerobico.

La composizione delle acque in ingresso rappresenta un parametro fondamentale perché è in grado di influenzare la dinamica dei processi che avverranno all'interno del sistema. Ciò che conta principalmente è la relazione COD/P dell'affluente e la proporzione tra le differenti frazioni di materia organica, ovvero facilmente e difficilmente biodegradabile. Un elevato quantitativo di materia organica facilmente biodegradabile assicura la formazione di VFAs in quantità adeguata.

Il tempo di residenza cellulare (SRT) influenza in maniera diretta l'EBPR in quanto esso è relazionato con la quantità di biomassa purgata e la rimozione biologica del fosforo viene effettuata proprio tramite l'eliminazione fisica della biomassa (ricca di fosforo) dal sistema. Infine la presenza di ossigeno o nitrati nel reattore anaerobico potrebbe influenzare negativamente il processo EBPR, in quanto essi rappresentano dei possibili accettori di elettroni che altre popolazioni batteriche possono utilizzare per degradare i VFAs, riducendo il rapporto rbCOD/P disponibile per la defosfatazione biologica. Se ciò dovesse verificarsi, i PAO avrebbero una crescita inferiore e risulterebbero conseguentemente diminuiti i processi di accumulo di PHA e rilascio e captazione del fosforo.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è che la presenza di possibili zone in condizioni di anaerobiosi successive alla fase aerobica, potrebbe provocare un ulteriore e indesiderato rilascio di fosforo da parte della biomassa. Questa possibilità genera alcuni problemi di gestione in particolare nella linea di trattamento fanghi.

### 1.5.3 CONFIGURAZIONI IMPIANTISTICHE

Negli impianti di trattamento delle acque reflue sono state sviluppate moltissime configurazioni di impianti EBPR. La scelta della tipologia dell'impianto dipende dai processi di trattamento da implementare, dalle caratteristiche dell'acqua reflua in ingresso e dall'attrezzatura già presente nel luogo nel caso in cui fosse necessario convertire l'impianto preesistente in un EBPR.

Di seguito vengono riportate le principali configurazione impiantistiche di maggior utilizzo di processi a fanghi attivi per l'eliminazione del fosforo:

- **Phoredox (A/O) Process.**

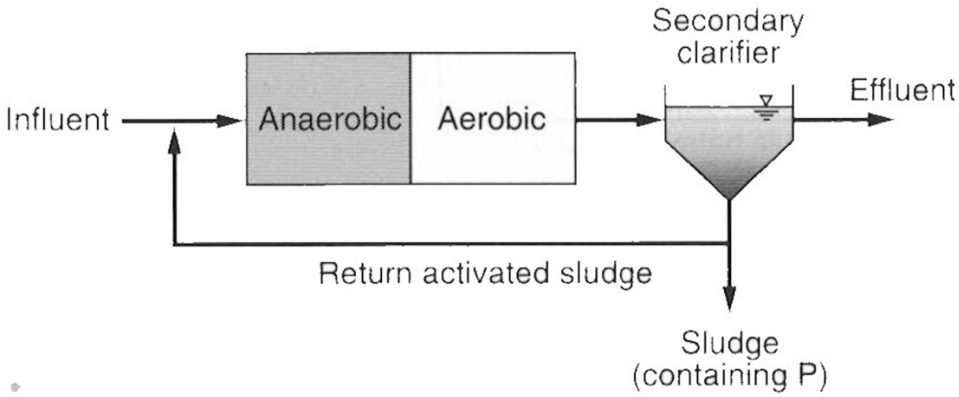


*Figura 1.9 tratta da Metcalf & Eddy, 2014. Processo Phoredox (A/O).*

Rappresenta la configurazione basica per la rimozione biologica del fosforo. Consiste nella successione di un reattore anaerobico e uno aerobico, da cui prende il nome *anaerobic/oxic* (A/O) *process*, e un sistema di ricircolo esterno dei fanghi sedimentati alla zona anaerobica (*return activated sludge*, RAS). L'SRT nella zona aerobica è compreso tra 2 e 4 giorni, in relazione alla temperatura, perciò la nitrificazione non può avere luogo, se non in quantità poco significative. L'SRT della zona aerobica invece, varia tra 30 minuti a 1 ora, per garantire le condizioni ottimali per l'EBPR.

- **Anaerobic/ Anoxic/ Aerobic ($A^2$/O) Process.**

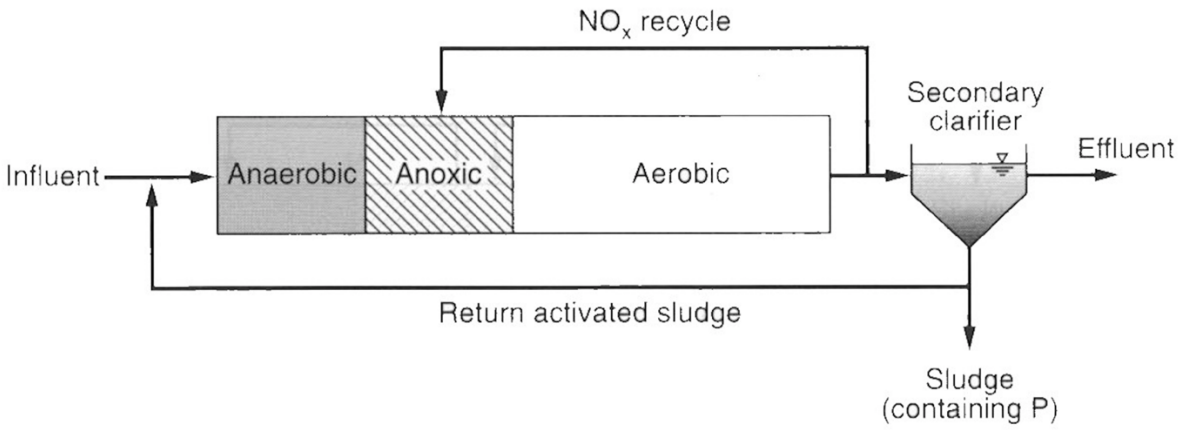


*Figura 1.10 tratta da Metcalf & Eddy, 2014. Processo $A^2$/O – Anaerobico/anossico/aerobico.*

Questo sistema rappresenta l'opzione più semplice e maggiormente utilizzata per l'eliminazione simultanea di azoto e fosforo. Si ottiene aggiungendo una zona anaerobica prima del reattore anossico di un sistema Modified Ludzack-Ettinger (MLE). E' presente un sistema di ricircolo interno di nitrati dal reattore aerobico al reattore anossico per la denitrificazione. L'SRT nella zona anossica varia tra 1 e 3 ore, in relazione alle caratteristiche delle acque reflue e al quantitativo di nitrato da rimuovere. Il principale inconveniente di questa configurazione è il possibile ingresso di ossigeno e nitrato al reattore anaerobico attraverso il sistema di ricircolo esterno, che può provocare una competizione tra i PAO e gli altri batteri eterotrofi denitrificanti. Gli altri batteri eterotrofi infatti possono utilizzare l'ossigeno e il nitrato come accettori di elettroni per degradare il rbCOD, sottraendo così substrato disponibile per i PAO. Con poco rbCOD disponibile, la crescita dei PAO sarà limitata e il processo di rimozione biologica del fosforo verrà compresso. Se l'acqua in ingresso ha un rapporto BOD/P abbastanza alto ci sarà BOD a sufficienza sia per il processo di rimozione dell'azoto che per la crescita dei PAO. Quando l'acqua presenta invece un rapporto BOD/P sfavorevole, è consigliabile l'implementazione di una configurazione alternativa oppure l'aggiunta di una fonte esterna di materia organica. L'uso della zona anossica minimizza il quantitativo di nitrati alimentati alla zona anaerobica nel sistema di ricircolo fanghi esterno (*return activated sludge*, RAS). I processi combinati di rimozione simultanea di fosforo e azoto, pur essendo maggiormente instabili, favoriscono la minimizzazione degli effetti negativi dovuti alla presenza di nitrati e riducono le necessita energetiche.

- **Modified Bardenpho Process.**

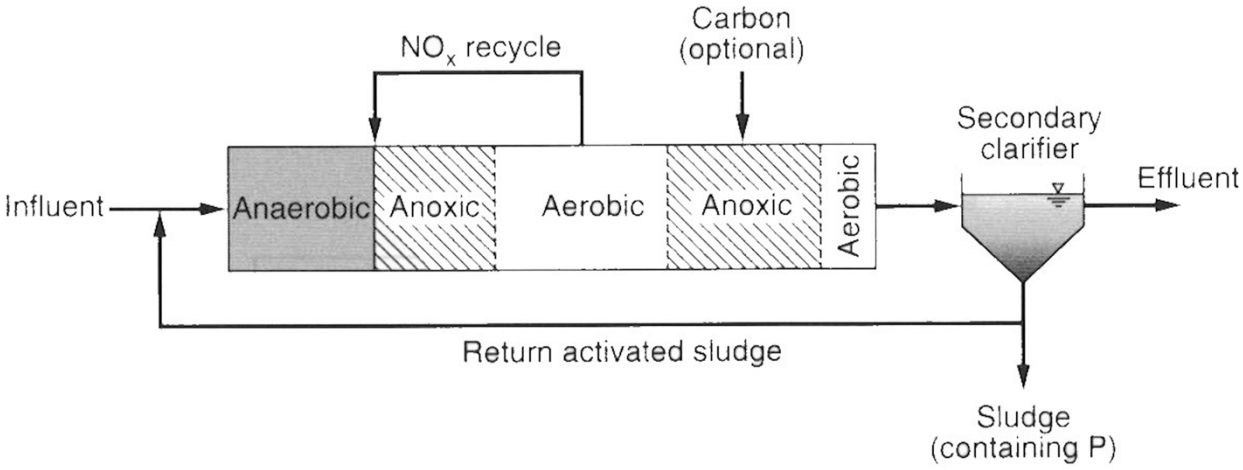


*Figura 1.11 tratta da Metcalf & Eddy, 2014. Processo Bardepnho modificato.*

Questo schema di processo di 5 tappe (anaerobica, anossica, aerobica, anossica e aerobica) è il sistema Bardenpho trazionale modificato per includere anche la rimozione del fosforo. Oltre al normale sistema di ricircolo esterno dei fanghi (*return activated sludge*, RAS), è presente anche un ricircolo interno dalla prima vasca aerobica alla zona pre-anossica. La seconda zona anossica è prevista per dar luogo ad un'ulteriore denitrificazione usando il nitrato - prodotto nella prima zona aerobica - come accettore di elettroni e il carbonio organico endogeno come donatore di elettroni. La fase aerobica finale è utilizzata per eliminare il nitrogeno gas dalla soluzione, evitando così il fenomeno del *rising*, e per innalzare la concentrazione di ossigeno disciolto nel refluo, minimizzando il rischio di andare incontro a condizioni di anaerobicità che potrebbero provocare il rilascio di fosforo nel sedimentatore secondario. Questo tipo di configurazione limita la carica di nitrato presente nel circuito di ricircolo esterno dei fanghi RAS, riducendo gli effetti negativi dovuti alla presenza di nitrato nella zona anaerobica.

- **University of Capetown (UCT) Process.**

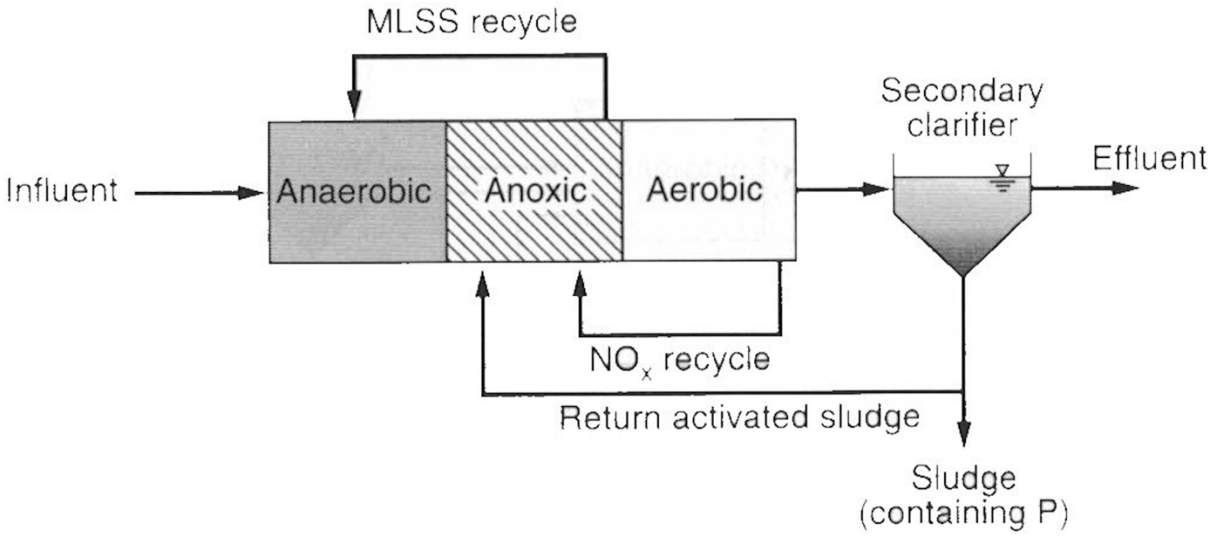


*Figura 1.12 tratta da Metcalf & Eddy, 2014. Processo UTC.*

Questo sistema è stato progettato per minimizzare gli effetti dell'ingresso dei nitrati nella zona anaerobica in un impianto di trattamento delle acque reflue che prevede l'implementazione dell'EBPR. In questo processo la sequenza della varie fasi è identica al sistema $A^2/O$ (anaerobico-anossico-aerobico), ma a differenza di quest'ultimo, i flussi di ricircolo sono tre e non due. Il sistema di ricircolo esterno dei fanghi RAS proveniente dal sedimentatore secondario, invece di arrivare alla zona anaerobica, giunge direttamente alla zona anossica – non comportando così l'ingresso di nitrati nella zona anaerobica – assieme al circuito di ricircolo interno proveniente dal reattore aerobico. In questo modo, la maggior parte del rbCOD nella zona anaerobica è direttamente disponibile per i PAOs migliorando l'efficienza dell'EBPR. Infine, è prevista un ulteriore ricircolo interno dal reattore anossico al reattore anaerobico per cercare di mantenere la concentrazione di biomassa desiderata in quest'ultimo. Il tempo di residenza cellulare nella zona anaerobica sarà più alto rispetto a quello di un processo Phoredox, con un intervallo di circa 1-2 ore.

- **University of Capetown (UTC) Process – Modified.**

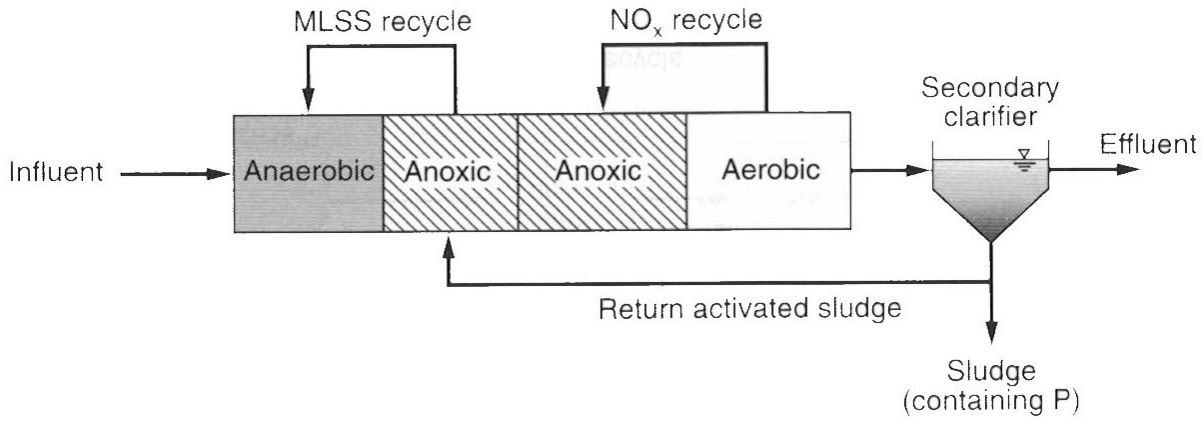


*Figura 1.13 tratta da Metcalf & Eddy, 2014. Processo UTC modificato.*

Il sistema UTC modificato è stato ideato per ovviare al problema della presenza di nitrati della configurazione UTC standard. Questo sistema, rispetto alla configurazione standard, presenta una vasca anossica aggiuntiva, collocata immediatamente in successione alla prima, con lo scopo di differenziare i flussi di ricircolo. I fanghi provenienti dal sedimentatore secondario RAS vengono infatti ricircolati al primo reattore anossico, mentre il flusso di ricircolo dal reattore aerobico è diretto verso il secondo reattore anossico. In questa configurazione sono quindi presenti due reattori anossici: il primo riceve il flusso di ricircolo esterno RAS ed il secondo il flusso di ricircolo interno. La maggior parte della denitrificazione avviene nel secondo reattore anossico. Anche in questa configurazione, è presente un flusso di ricircolo dal primo reattore anossico al reattore anaerobico, sempre con lo scopo di mantenere una determinata concentrazione di biomassa all'interno.

- **Johannesburg (JHB) Process.**

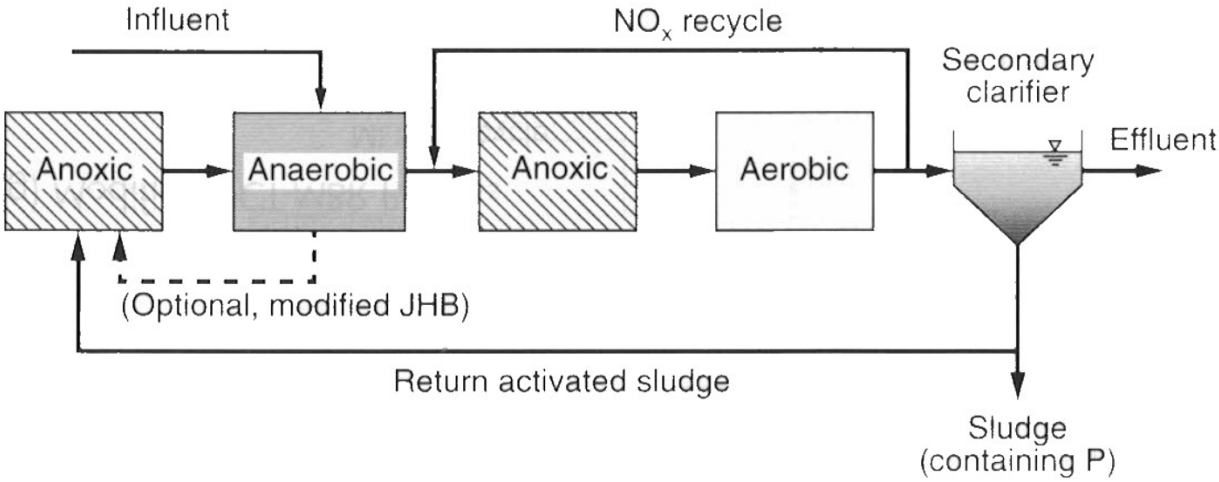


*Figura 1.14 tratta da Metcalf & Eddy, 2014. Processo Johannesburg.*

Questa configurazione è stata sviluppata come un'alternativa al processo UTC (o UTC *modified*) per minimizzare l'ingresso di nitrati alla zona anerobica. I fanghi del sistema di ricircolo esterno RAS, provenienti dal sedimentatore secondario, sono diretti ad un reattore anossico affinchè il nitrato presente venga pre-denitrificato prima che venga alimentato al reattore anaerobico posto successivamente. E' presente un flusso di ricircolo interno dal reattore aerobico alla zona pre-anossica. Rispetto alla configrazione UTC in cui sono presenti tre flussi di ricircolazione dei fanghi, qui se ne trovano solamente due. L'influente in ingresso viene convogliato direttamente nella vasca anaerobica, non in quella anossica.

# 2 OBIETTIVI

Negli ultimi anni i trattamenti delle acque reflue si sono evoluti notevolmente. Tuttavia rimangono ancora dei processi energivori che potrebbero essere resi più sostenibili. Al giorno d'oggi, un trattamento delle acque reflue in un impianto convenzionale ha un costo energetico non indifferente. Per eliminare la materia organica, l'azoto e il fosforo fino a soddisfare i limiti vigenti allo scarico sono necessari 16-30 kWh/hab/anno (Kartal et al., 2010). Sarebbe quindi opportuno cercare di trasformare un impianto di trattamento delle acque reflue da un sistema che consuma energia ad uno che sia autosufficiente o addirittura produttore di energia. Un possibile modo per recuperare energia da questo tipo di impianti è la digestione anaerobica per produrre biogas (Kartal et al., 2010). Ma l'implementazione della digestione anaerobica in un impianto convenzionale, permette di recuperare, nel migliore dei casi, solo fino ad un 50 % di questa energia sotto forma di biogas (Verstraete et al., 2011). Questo perché, i fanghi in arrivo al digestore anaerobico provenienti da un impianto tradizionale, subiscono i processi di nitrificazione e denitrificazione che abbassano notevolmente la biodegradabilità del fango. La produzione di biogas dipende in gran parte dalla biodegradabilità del fango: quanta più materia organica contengono i fanghi e quanta meno materia organica si mineralizza, maggiore sarà la produzione di biogas e, di conseguenza, la recuperazione energetica (Jimenez et al., 2015).
Generalmente, le acque reflue vengono trattate utilizzando impianti a fanghi attivi, i quali consumano una notevole quantità di energia per il processo di aerazione ( 0.3 – 0.7 kWh per $m^3$ di acque reflue (Metcalf and Eddy, 2014)) e mineralizzano o ossidano la maggior parte del carbonio presente nell'effluente (Jimenez et al., 2015). Questo comporta una significativa perdita del potenziale energetico recuperabile, considerando che il carbonio organico nelle acque reflue possiede un contenuto energetico di circa 19 kWk per mc (Heidrich et al., 2011; McCarty et al. ,2011; Bowen et al., 2014). Studi teorici (Kartal et al., 2010; Verstraete and Vlaeminck, 2011) hanno dimostrato come gli impianti di trattamento delle acque reflue potrebbero essere rimodernati per ridurre il consumo energetico o addirittura essere convertiti in sistemi autosufficienti se il massimo quantitativo di materia organica dell'affluente venga utilizzato per produrre biogas attraverso la digestione anaerobica (Chan et al., 2017).
Un processo in grado di eliminare efficacemente materia organica comportando, al tempo stesso, una bassa mineralizzazione della stessa è il sistema a fanghi attivi HRAS (*High rate activated sludge*) (Jimenez et al., 2013), anche chiamato processo "A-stage" o tappa A di un processo two-stage A/B. Il processo HRAS, sviluppato da Buswell e Long (1923), utilizza un

alto rapporto carica organica/microrganismi, un basso tempo di residenza cellulare (SRT, *sludge retention time*) e un basso tempo di residenza idraulica (HRT, *hydraulic retention time*) per rimuovere la materia organica dalle acque reflue (Grady et al. 2011). Nei processi HRAS, normalmente, si utilizzano valori di SRT tra 1 e 4 giorni e valori di HRT tra 2 e 4 ore (Jimenez et al., 2015). In questo modo i fanghi prodotti avranno una maggiore biodegradabilità, verrà sensibilmente diminuita la mineralizzazione della materia organica (Akayeti et al., 2010) , e si produrrà una maggiore quantità di biogas grazie alla maggiore efficienza della digestione anaerobica (Jimenez et al., 2015, Akayeti et al., 2010).

La materia organica può essere presente nelle acque reflue in tre forme differenti: COD particolato, COD colloidale e COD solubile. La materia organica particolata e colloidale è eliminata mediante flocculazione biologica (adsorbimento nel flocculo), mentre la materia organica solubile si può eliminare per immagazzinamento intracellulare o ossidazione biologica (Rahman et al., 2014). Minimizzando la mineralizzazione e massimizzando la bioflocculazione, il processo A-stage dell'HRAS concentra - con un minimo consumo energetico - la COD particolata, colloidale e solubile a una corrente di residuo solido (WAS, *Waste Activited Sludge*), che viene poi direzionato al digestore anaerobico per la produzione di biogas (Aloia Barreiro, 2016). Questo fango possiede delle caratteristiche migliori in comparazione ad un fango proveniente da un impianto di trattamento delle acque reflue convenzionali. Dovendo reindirizzare la maggior parte della materia organica nei WAS, l'inserimento dell'HRAS in un sistema two-stage va in contrapposizione con il tradizionale processo dell'eliminazione dell'azoto che prevede una fase di nitrificazione ed una di denitrificazione. La denitrificazione viene infatti svolta da batteri eterotrofi, che necessitano quindi materia organica per la loro crescita. Per ovviare a questo problema, i sistemi two-stage sostituiscono l'eliminazione classica dell'azoto con processi autotrofi, come ad esempio nitrificazione parziale e anammox, tramite i quali si realizza previamente una conversione del 50% dell'ammonio a nitrito e successivamente la conversione in azoto gas. Grazie alla combinazione di questi due processi si riduce del 60 % la richiesta di ossigeno rispetto al processo tradizionale di rimozione dell'azoto (Gao et al., 2014) e si elimina la necessità della materia organica per la denitrificazione (Aloia Barreiro, 2016). Questa nuova configurazione impiantistica permetterebbe di passare dal consumare 16-30 kWh/hab/anno a produrre circa 9 kWh/hab/anno (Kartal et al., 2010).

La configurazione two-stage A/B negli impianti di trattamento delle acque reflue è quindi divisa in due tappe: la prima fase, A-stage, in cui avviene la rimozione della materia organica tramite processi di adsorbimento e degradazione, e la seconda fase, B-stage, in cui avviene la rimozione

autotrofa dell'azoto (Jetten et al., 1997). La rimozione biologica del fosforo (EBPR) non è stata inclusa inizialmente nel progetto dei sistemi two-stage A/B, rendendo così necessario un processo chimico di precipitazione nei trattamenti terziari (Chat et al., 2017). Volendo inserire l'EBPR in una configurazione two-stage, essa trova migliore collocazione nella fase A (Chan et al., 2017). L'integrazione dell'EBPR in un sistema A-stage richiede l'inclusione di una fase anaerobica dato che il principio base di questo processo è l'esposizione della biomassa ad un'alternanza di fasi anaerobiche e aerobiche con l'obiettivo di ottenere un fango arricchito di PAO (Chat et al., 2017). L'EBPR in un impianto di trattamento convenzionale delle acque reflue opera generalmente ad SRT molto alti (intorno ai 10 giorni), in modo tale da garantire un tempo sufficiente per la crescita dei PAO. In questo senso, l'integrazione dell'EBPR in un sistema HRAS non è una questione semplice dal momento che la presenza di una fase anaerobica ostacola la possibilità di lavorare a SRT veramente bassi. Vi sono pochi studi che hanno analizzato le performance di un EBPR in sistemi a basso tempo di residenza cellulare. Uno di questi è quello svolto da Chan et al. (2017), in cui è stata studiata la potenziale inclusione dell'EBPR in un sistema di tre reattori discontinui sequenziali (SBR, *sequence batch reactor*) a basso tempo di residenza cellulare. La conclusione a cui ha portato tale studio è che, in quelle determinate condizioni, l'SRT minimo per mantenere l'attività PAO e garantire la rimozione biologica del fosforo è di 3.6 giorni a 25°.

Il seguente lavoro di tesi prova ad integrare la rimozione biologica del fosforo (EBPR) in un reattore continuo con configurazione A/O a basso tempo di residenza cellulare. L'obiettivo principale è quindi quello di conseguire un HRAS che sia in grado di eliminare fosforo biologicamente. In quest'ottica, sono stati sviluppati vari esperimenti per portare il sistema in condizioni non ottimali e capire qual è il massimo livello di stress che è in grado di sopportare garantendo comunque l'attività di EBPR. In accordo con il principio base dell'HRAS, ovvero trasformare un sistema energivoro in uno autosufficiente o addirittura produttore di energia, altri obiettivi saranno quindi la produzione di un maggior quantitativo di biomassa - per aumentare il potenziale energetico della digestione anaerobica - e il consumo di un minor quantitativo di ossigeno, per diminuire i costi dell'areazione. Inoltre, dovendo conseguire l'eliminazione biologica del fosforo, andrebbe evitata la nitrificazione, in modo tale da non ostacolare l'attività dei PAO.

# 3 MATERIALE E METODI

## 3.1 DESCRIZIONE IMPIANTO PILOTA

Il lavoro sperimentale di questa tesi è stato condotto su un impianto pilota di trattamento delle acque reflue, collocato nel dipartimento di ingegneria chimica della UAB (*Departament d'Enginyeria Química, Biològical i Ambiental Universitat Autunoma de Barcelona).* L'impianto è costituito da un sistema A/O adibito alla rimozione del fosforo e della materia organica, integrato in un processo HRAS. Consta di un reattore anaerobico ed uno aerobico, seguiti da un sedimentatore. Entrambi i reattori sono dotati di un impianto di agitazione che li rende dei reattori completamente agitati. Il primo reattore ha un volume di 22 litri e, in accordo con il processo EBPR, viene mantenuto in condizioni anaerobiche per permettere la crescita dei PAO, lo stoccaggio di polimeri interni di riserva in forma di PHA e il rilascio di fosforo nell'acqua dovuto all'idrolisi delle catene di polifosfato intracellulari. Il secondo reattore ha un volume di 28 litri e viene mantenuto sotto condizioni aerobiche affinchè l'ossigeno possa fungere da accettore di elettroni nel processo di captazione del fosforo. Il sedimentatore che segue i due reattori ha una capacità di 25 litri e opera una divisione tra fanghi e acqua trattata: l'acqua trattata viene rilasciata mentre, per quanto riguarda i fanghi, una parte viene ricircolata all'interno del sistema, tramite l'impianto di ricircolo, e una parte viene purgata. I fanghi vengono ricircolati mediante una pompa peristaltica dal fondo del sedimentatore all'inizio dell'impianto pilota con una portata di ricircolo dei fanghi mantenuta costante a 56.6 L/d, quindi con un rapporto di ricircolo di 0.5. Un'altra pompa peristaltica connessa al reattore anaerobico permette di effettuare la purga dei fanghi e la regolazione di questa portata di purga permette di controllare e modificare l'SRT del sistema.

Il reattore è stato inizialmente inoculato con biomassa prelevata da un impianto pilota di trattamento delle acque reflue con una configurazione $A^2/O$. Il sistema riceve come alimentazione in ingresso l'acqua reflua di un reale impianto di trattamento delle acque reflue, situato nel comune spagnolo di Rubì, in provincia di Barcellona. L'acqua, che prima di essere utilizzata nel sistema A/O ha quindi subito i trattamenti e la sedimentazione primaria, viene prelevata con cadenza settimanale e riposta all'interno di un serbatoio della capienza di 2000 litri collato in laboratorio. Tramite un sistema di alimentazione quest'acqua giungerà al sistema A/O con una portata di 102 L/d e rappresenterà, inizialmente, l'unica fonte di

alimentazione per l'impianto. Successivamente, per necessità metaboliche relative ai microrganismi, si opterà per una fonte di carbonio addizionale costituita da una soluzione di acqua distillata e acido propionico. Questo permetterà ai PAO di accrescersi considerevolmente, grazie all'apporto aggiuntivo di VFA dato dall'acido propionico, nettamente superiore a quello fornito dalla materia organica in ingresso con l'acqua reflua e come conseguenza si avrà un incremento dell'EBPR. Di seguito è riportata una fotografia reale dell'impianto pilota ed una dell'impianto di trattamento a Rubì:

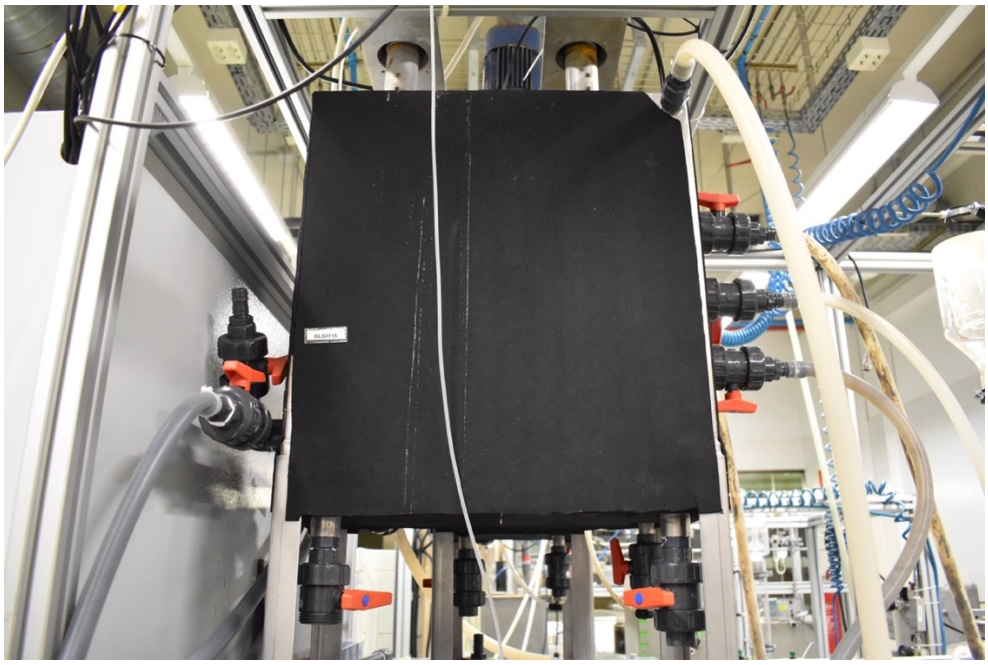

*Figura 3.1 Impianto pilota collocato nel dipartimento di ingegneria chimica della UAB*

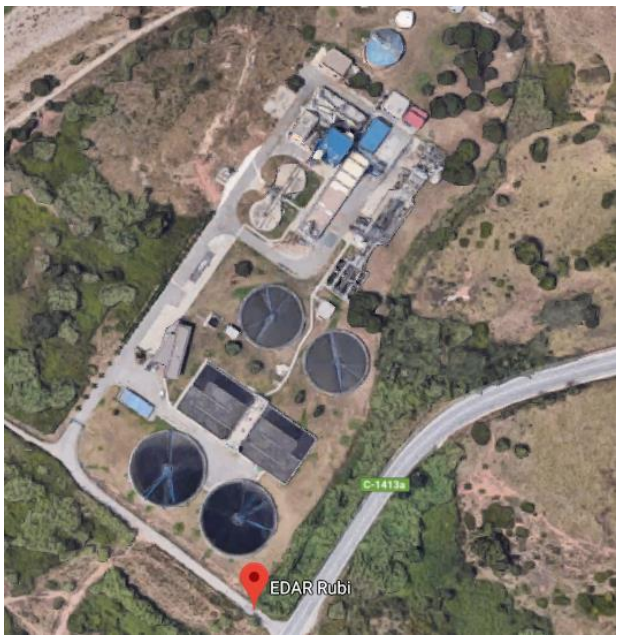


*Figura 3.2 Impianto di trattamento delle acque reflue di Rubì, Barcellona, Spagna*

## 3.2 CAMPIONI ED ANALISI

Per analizzare i vari parametri che verranno riportati di seguito sono stati effettuati campionamenti ed analisi seguendo le raccomandazioni e le procedure pubblicate negli Standard Methods (APHA, 1995). I campioni prelevati dall'impianto pilota sono stati filtrati usando un filtro con diametro dei pori di 0.22 μm (Millipore).

### 3.2.1 PH E OSSIGENO DISCIOLTO

Durante tutto il periodo sperimentale sono stati presenti nel sistema delle sonde per misurare i valori di pH e ossigeno disciolto. Rispettivamente, nel reattore anaerobico, una sonda Crison 53 33 per la misurazione del pH, e nel reattore aerobico, una sonda Crison 60 50 per la misurazione dell'ossigeno disciolto. La misurazione dell'ossigeno disciolto è importante perché permette la regolazione del quantitativo di aria che entra tramite l'impianto di areazione. Infatti quando la sonda determina un valore di ossigeno disciolto inferiore al valore minimo del range prestabilito, si attiva immediatamente l'elettrovalvola di insufflazione dell'aria.
Infine è presente un multimetro 44 Crison che permette la visualizzazione simultanea delle misurazioni effettuate.

*Figura 3.3 Multimetro 44 Crison*

### 3.2.2 DOMANDA CHIMICA DI OSSIGENO

La domanda chimica di ossigeno (COD) viene definita come la quantità di ossigeno necessaria per degradare i componenti ossidabili dell'acqua e viene calcolata come mg $O_2$ per litro d'acqua. Analizzando un campione filtrato, quello che si determina sarà la COD solubile. Essa viene misurata usando il Colorimetric Dr. Lange kits (LK514) e il fotometro MD 100 COD. La determinazione del COD si basa sulla misura colorimetrica del $Cr^{3+}$ (verde) formato a partire dalla riduzione del dicromato (arancione) quando questo ossida un campione durante una digestione. Alle fiale per la determinazione del COD vengono aggiunti 2 ml prelevati dal campione, successivamente vengono chiusi ed agitati vigorosamente per assicurare il mescolamento di tutti i reagenti, dopo di che vengono riposti nel digestore a 148°C per due ore. Dopo aver spettato il tempo necessario affinché raffreddino, si può procedere alla misurazione. La misura del COD è stata effettuata per tutta la durata del lavoro sperimentale su influente, soluzione di acido propionico, reattore anaerobico ed effluente.

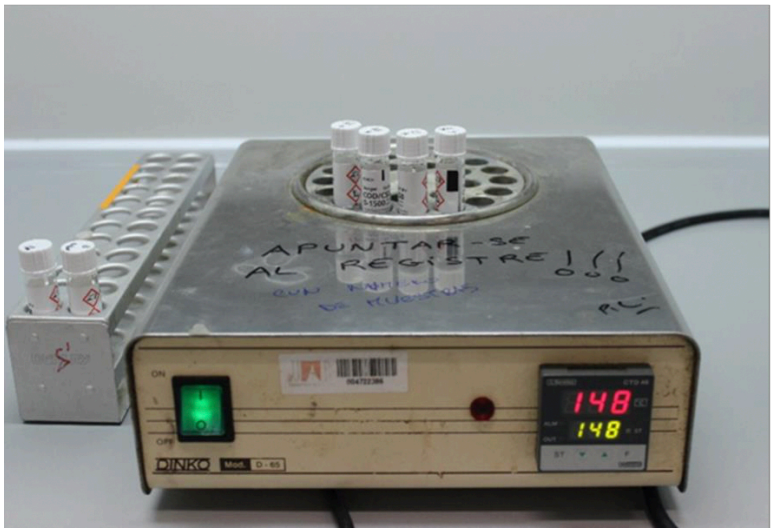

*Figura 3.4 Fiale di COD poste nel digestore a 148° C (sx) e fotometro MD 100 COD (dx)*

### 3.2.3 AZOTO

Viene misurata la concentrazione dell'azoto ammoniacale ($N\text{-}NH_4^+$) tramite l'analizzatore AMTAX sc (Hach Lange). La misura si realizza mediante un elettrodo sensibile al gas con una membrana permeabile. L'ammonio presente nel campione viene prima convertito in ammonio gassoso ($NH_3$) attraverso la basificazione con NaOH in modo tale che possa passare attraverso

la membrana per poter essere rilevato. Questo metodo garantisce un esteso rango di misurazione (0.05 – 20 mg/L di N-$NH_4^+$) ed è meno suscettibile alla sensibilità caratteristica dei metodi che utilizzano un elettrodo selettivo di ioni. E' uno strumento di alta precisione per la determinazione dell'ammonio nelle acque reflue e nei fanghi attivi, caratterizzato da un esattezza del 3% + 0.05 mg/L. Richiede una connessione al controllatore SC1000, il quale monitorizzerà il valore della variabile ottenuto, lo trasmetterà al sistema di controllo e sarà utilizzato per rilevare errori, calibrare e realizzare il mantenimento. Per tutta la durata del lavoro sperimentale sono state sono state effettuate misurazioni della concentrazione dell'azoto ammoniacale su influente, reattore anaerobico ed effluente.

*Figura 3.5 AMTAX sc*

### 3.2.4 FOSFORO

Viene misurata la concentrazione del fosfato (P-$PO_4^{3-}$ ) tramite l'apparecchio PHOSPHAX sc (Hach Lange). Questo analizzatore è basato sul *Vanadomolybdate yellow method*, dove due fotometri con LEDS misurano la presenza di fosfato tramite il suo caratteristico colore giallo. Il range di misurazione è di 0.05 – 15 mg/L di P-$PO_4^{3-}$ ed è caratterizzato da una precisione del 2% + 0.05 mg/L. Per tutta la durata del lavoro sperimentale sono state effettuate misurazione della concentrazione di fosfato su influente, reattore anaerobico ed effluente.

*Figura 3.6 PHOSPHAX sc*

### 3.2.5 NITRITI E NITRATI

Nitriti ($N\text{-}NO_2^-$) e nitrati ($N\text{-}NO_3^-$) vengono quantificati dalla cromatografia ionica (ICS-2000 Dionex) con *Ultimate3000 autosamplers e IonPac AS9-HC column* e *Anion Self-Regenereting suppressor (ASR ULTRA II 4mm)*. Si realizza l'analisi ionica mediante un rilevamento della conduttività. Il campione inserito è separato in ioni mediante colonne separatrici. Gli ioni attraversano la colonna a differente velocità in relazione alle diverse interazioni nelle zone di scambio ionico.

La soluzione eluente consiste in KOH 10 mM. Le condizioni di analisi sono state 30°, 25 µL di volume di iniezione, 1 mL· min-1 di flusso di iniezione e 33 minuti di tempo di analisi. Sono state effettuate misurazioni della concentrazione di nitriti e nitrati su reattore anaerobico e reattore aerobico.

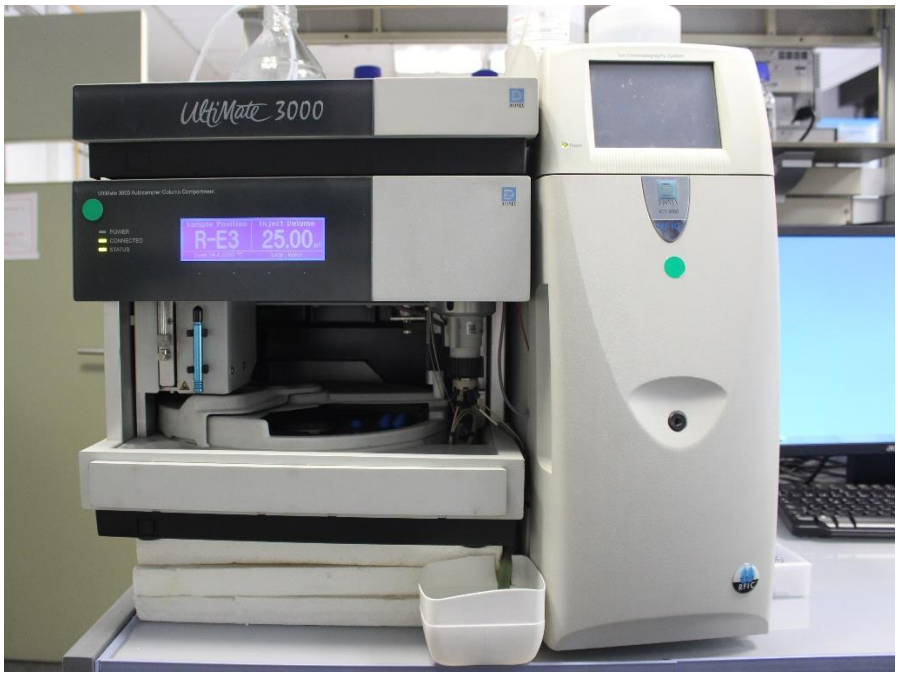


*Figura 3.7 Cromatografo ionico (ICS-2000 Dionex)*

### 3.2.6 SOLIDI SOSPESI TOTALI E SOLIDI SOSPESI VOLATILI

I solidi sospesi totali (SST) rappresentano la quantità totale di materia organica ed inorganica sospesa nel campione. I solidi sospesi volatili (SSV) rappresentano la materia organica volatile, corrispondente alle sostanze che si volatilizzano quando vengono bruciate a temperature di circa 500°C. Generalmente si presuppone che la materia organica sia volatile, sebbene alcuna materia organica non brucia ed alcuni solidi inorganici si decompongono ad alte temperature. Quindi i VSS rappresentano un parametro assimilabile alla quantità di biomassa presente nel campione.

I SST ed VSS del rettore anaerobico, del reattore aerobico e dell'effluente sono analizzati in accordo con i metodi standard (APHA,1995) rispettivamente 2540 D e 2540 E. I filtri in fibra di vetro (Whatman GF/C) utilizzati per la prova sono previamente essiccati in una stufa a 100°C per due ore e successivamente pesati per ottenere il peso del filtro ($P_{filtro}$). Per i reattori aerobico ed anaerobico vengono filtrati 10 ml, per l'effluente 150 – 200 ml, in relazione alle condizioni. Il residuo rimasto nel filtro viene ancora una volta essiccato per due ore nella stufa a 100°C e successivamente riposto nel disseccatore prima di essere pesato nuovamente ($P_{stufa}$). La differenza tra il peso dei due filtri rappresenta il contenuti di TSS del campione:

$$TSS = \frac{Pstufa - Pfiltro}{Vcampione} \quad [\frac{mg}{l}]$$

Per il calcolo dei VSS si ripescano i filtri che erano stati utilizzati per il calcolo dei TSS, si ripongono in una muffola a 550°C per 45 minuti utilizzando dei contenitori di ceramica, successivamente vengono riposti nel disseccatore e dopo pesati ($P_{mufla}$). Il contenuto di VSS del campione è rappresentato dalla differenza in peso che presentano i filtri dopo esser passati dalla muffola:

$$VSS = \frac{Pmufla - Pstufa}{Vcampione} \quad [\frac{mg}{l}]$$

Per ogni campione sono state svolte delle triplici analisi, per cui vi saranno tre misure per il reattore anaerobico, tre misure per il reattore aerobico e tre misure per l'effluente.

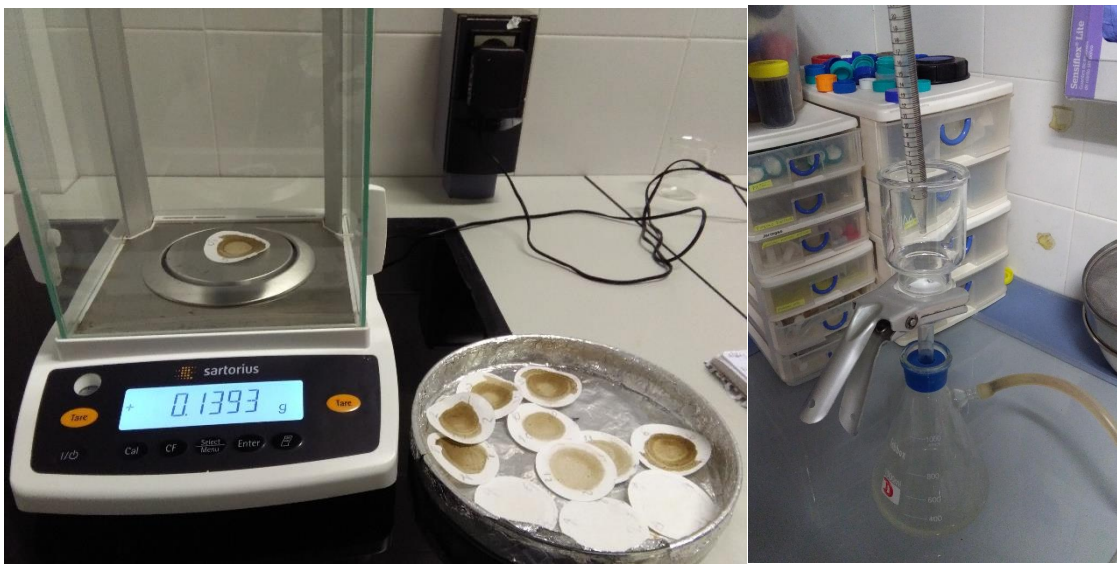


*Figura 3.8 Filtri con campioni di biomassa nella bilancia (sx) e procedura di filtrazione attraverso filtri in fibra di vetro (Whatman GF/C) (dx)*

### 3.2.7 ANALISI MICROBIOLOGICA AL MICROSCOPIO

Sono state effettuate numerose osservazioni al microscopio della biomassa presente nel sistema tramite un modello Zeiss Axioskop. Tramite una micro pipetta viene prelevato un campione dei

fanghi e collocato in un apposito vetrino. Successivamente si sceglie l'obiettivo da usare in base alla tipologia di immagine che si intende visualizzare. L'analisi microbiologica al microscopio permette di osservare l'aspetto del flocculo e le sue caratteristiche essenziali, dalle quali si può determinare una valutazione approssimativa dello stato di salute delle biomassa.
Durante queste osservazioni al microscopio sono state effettuate numerose fotografie tramite la camera del miocroscopio Zeiss Axiocam ERC 5s.

*Figura 3.9 Zeiss Axioskop con Zeiss Axiocam erc 5s*

# 4 RISULTATI E DISCUSSIONE

## 4.1 Contesto operativo

Il lavoro sperimentale svolto per la stesura del seguente elaborato è inserito all'interno di un progetto della durata di un anno, da giugno 2017 a giugno 2018, nel quale hanno collaborato altri due studenti, per un periodo totale di 390 giorni. Il lavoro di questa tesi riguarda la parte centrale dell'intero progetto, a partire dal 145$^{th}$ fino al 273$^{th}$ giorno. Prima di procedere all'esposizione dei risultati ottenuti durante questo periodo di studio, per una migliore comprensione del contesto operativo nel quale è inserito il sistema, si descrive il periodo precedente che va dall'attivazione del reattore fino al 144$^{th}$ giorno, analizzandone le caratteristiche ed i cambi operazionali che sono stati effettuati. Il reattore è stato avviato a giugno 2017 ed è stato inoculato con una biomassa prelevata da un altro reattore già attivo presente in laboratorio con configurazione $A^2/O$. Dopo la prima caratterizzazione del sistema, sono stati effettuati numerosi cambi operazionali di cui verranno riportati i più significativi. Innanzitutto è stato progressivamente diminuito l'SRT, partendo da un valore di 14 d fino ad arrivare a 4 d, attraverso i seguenti passaggi: da 14 ad 8 d, da 8 a 5 d, da 5 a 4 d. Per limitare l'attività dei batteri nitrificanti all'interno del sistema, che iniziava a diventare sempre più evidente, è stato addizionato ATU (Alil Tiourea), un inibitore della nitrificazione. L'addizione di ATU è stata continuativa per il periodo compreso tra il 45$^{th}$ e il 102$^{th}$ giorno; successivamente è stato addizionato ATU sporadicamente soltanto nei giorni in cui veniva rilevata un'attività nitrificante abbastanza intensa. E' stato progressivamente modificato il rango di portata dell'ossigeno insufflato passando da 1-2 mg/l, a 1-1.5 mg/l, fino ad 0.5-1 mg/l. Infine, per incentivare l'attività EBPR, è stato deciso di provvedere ad un incremento di carica organica al sistema mediante l'addizione di una soluzione di acqua distillata ed acido propionico. Nella tabella 4.1 vengono riportati i principali cambi operazionali effettuati nel reattore nel periodo precedente all'inizio del lavoro effettuato per la stesura di questa tesi, compreso tra i giorni 0$^{th}$ e 144$^{th}$.

*Tabella 4.1 Cambi operazionali effettuati nel periodo compreso tra il 0$^{th}$ e il 144$^{th}$ giorno.*

| *Giorno* | *Cambi operazionali effettuati* |
|---|---|
| *0* | Inoculazione del reattore con biomassa prelevata dal sistema $A^2/O$ |
| *2* | Prima caratterizzazione del sistema |
| *27* | Cambio di SRT da 14 d a 8 d |
| *40* | Riduzione della concentrazione di $O_2$ da 1-2 mg/L a 1-1.5 mg/l |

| | |
|---|---|
| *45* | Addizione di ATU al sistema per il periodo compreso tra il 45th e il 102th giorno |
| *95* | Addizione di acido propionico |
| *118* | Cambio di SRT da 8 d a 5 d |
| *119* | Addizione puntuale di ATU al sistema |
| *136* | Addizione puntuale di ATU al sistema<br>Cambio di SRT da 5 d a 4 d |
| *139* | Addizione puntuale di ATU al sistema |
| *140* | Riduzione della concentrazione di O2 da 1-1.5 mg/l a 0.5-1 mg/l |

## 4.2 ANALISI DEL PERIODO PRECEDENTE AL PERIODO DI STUDIO

Per una visione generale dell'andamento del reattore in tutto il periodo precedente al periodo del lavoro sperimentale svolto per la stesura del seguente elaborato, vengono riportati i vari grafici relativi ai vari parametri che sono stati analizzati seguiti da una breve descrizione sulla variazione dei parametri.

### 4.2.1 FOSFORO

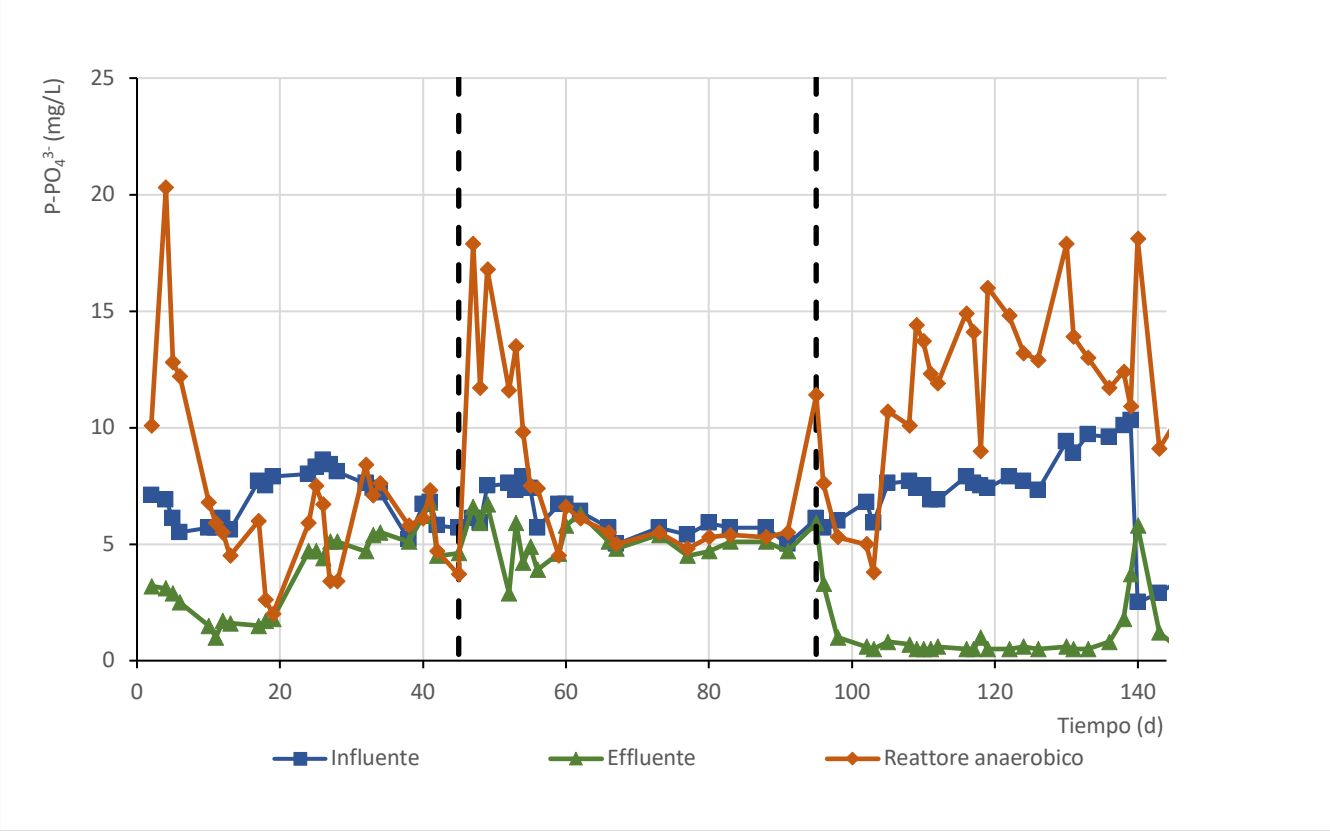


*Figura 4.1 Andamento della concentrazione dei fosfati nell'influente, nel reattore anaerobico e nell'effluente.*

Dal grafico di figura 4.1, in cui è riportato l'andamento della concentrazione dei fosfati nell'influente, nell'effluente e nel reattore anaerobico, è possibile notare una progressiva stabilizzazione del sistema a seguito dei cambi di SRT. Fino al 95$^{th}$ giorno, non è visibile una sostanziale attività EBPR, in quanto i valori della concentrazione dei fosfati presenti nell'influente, nel reattore anaerobico e nell'effluente sono pressoché uguali. Dall'aggiunta di acido propionico, avvenuta per l'appunto il 95$^{th}$ giorno, si nota un notevole incremento dell'attività EBPR, dettato dal fatto che la concentrazione di fosfati nel reattore anaerobico risulta essere di gran lunga maggiore a quella presente nell'influente in ingresso e che la concentrazione di fosfati nell'effluente risulta essere prossima allo zero. Questo testimonia un'eccellente attività svolta dai microrganismi PAO, con previa liberazione del fosforo nella fase anaerobica e successiva captazione dello stesso nella fase aerobica.

### 4.2.2 AZOTO

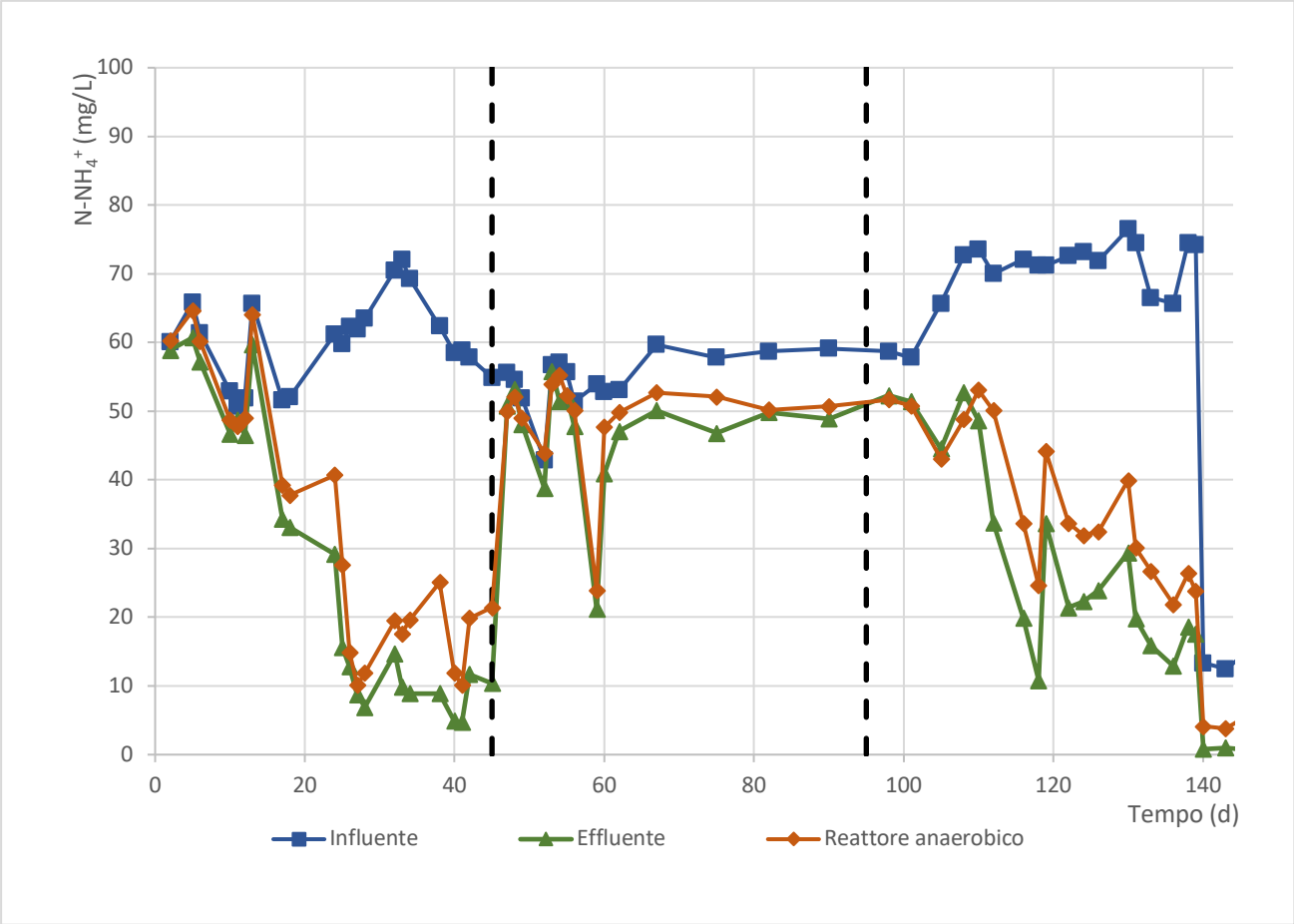


*Figura 4.2 Andamento della concentrazione dell'azoto ammoniacale nell'influente, nel reattore anaerobico e nell'effluente.*

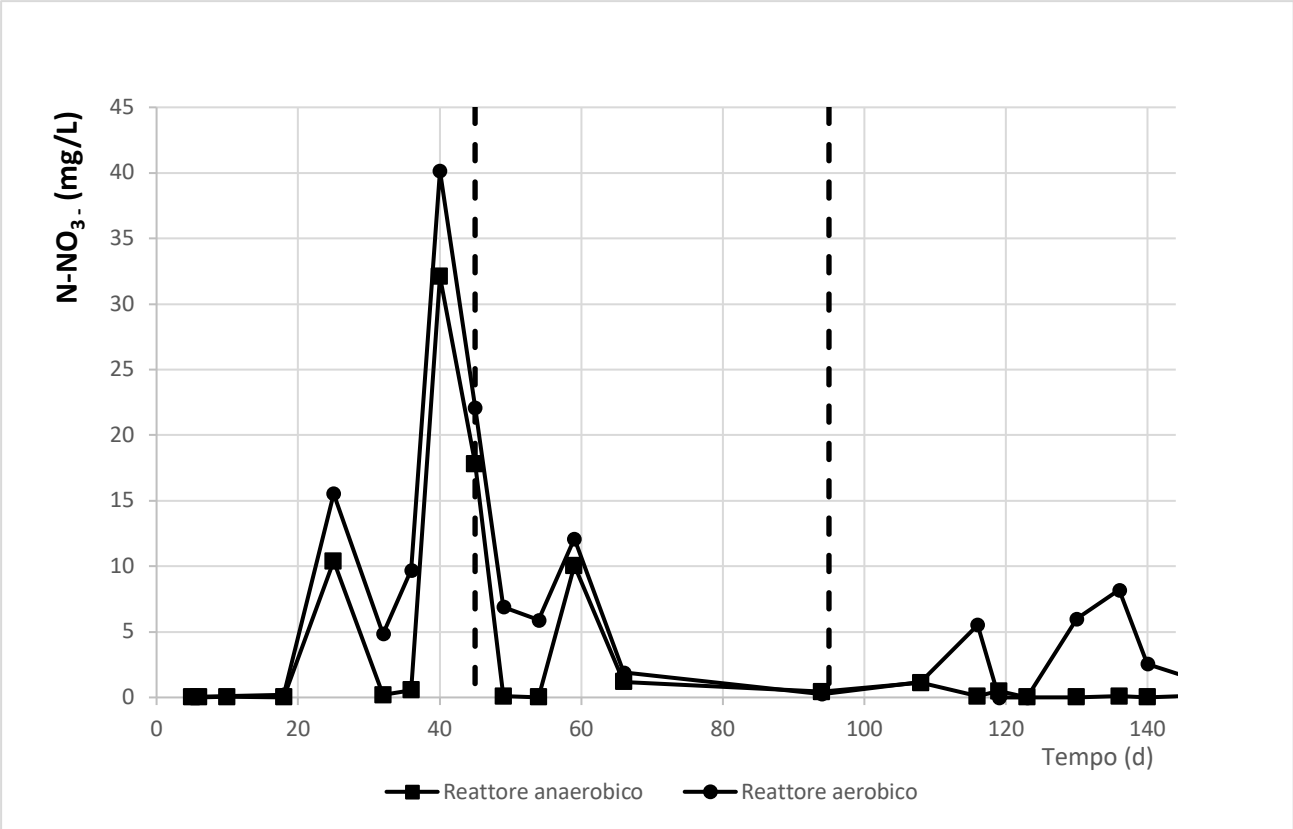


*Figura 4.3 Andamento della concentrazione dei nitrati nel reattore anaerobico e nel reattore aerobico*

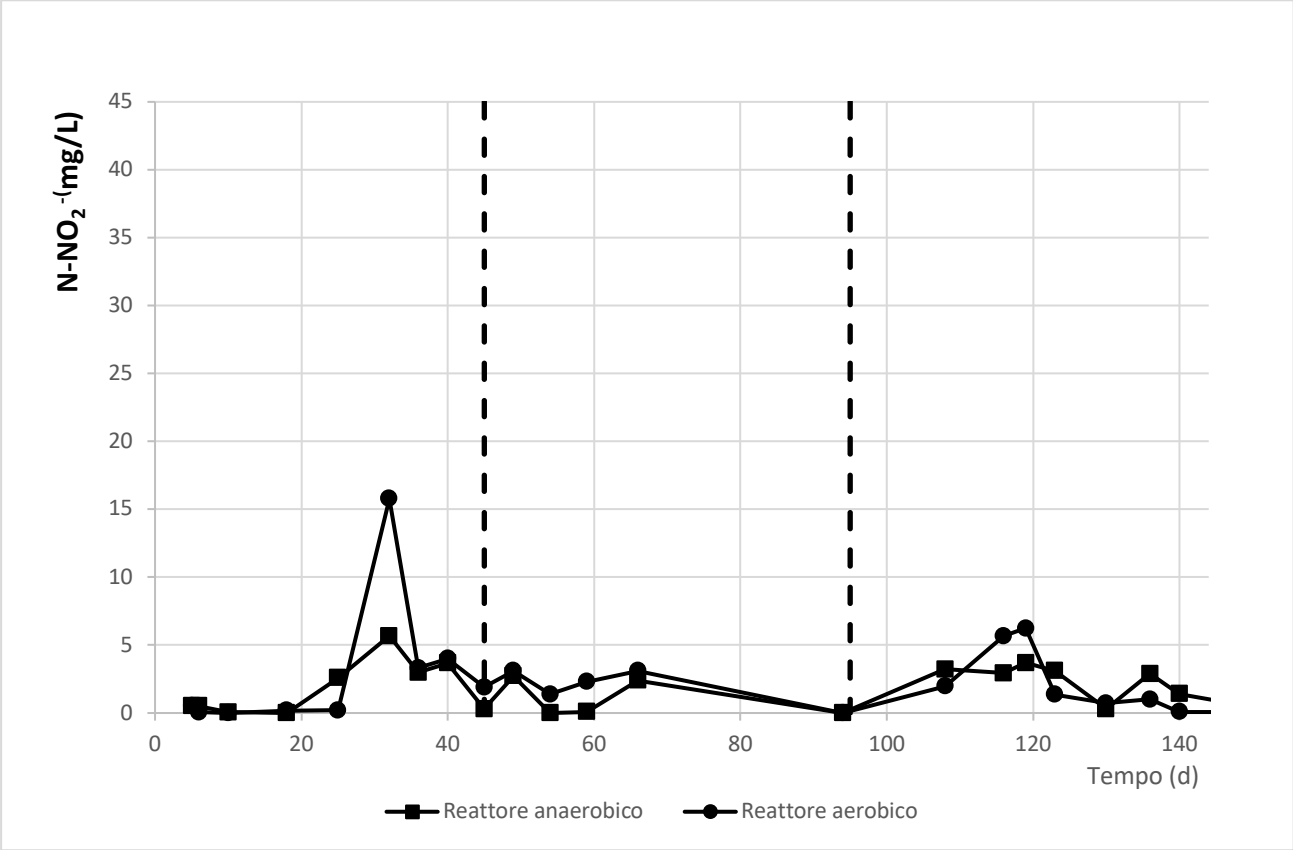


*Figura 4.4 Andamento della concentrazione dei nitriti nel reattore anaerobico e nel reattore aerobico*

L'andamento dell'azoto ammoniacale, riportato nel grafico di figura 4.2, mette in evidenza la presenza di un'intensa attività nitrificante all'interno del reattore nel periodo precedente l'addizione di ATU. Questo è confermato anche dai grafici dell'andamento dei nitriti e dei nitrati di figura rispettivamente 4.3 e 4.4, in cui la concentrazione degli stessi risulta abbastanza elevata prima dell'addizione di ATU. Per tutto il periodo in cui l'addizione di ATU è stata continuativa, dal 45$^{th}$ al 102$^{th}$ giorno, è stato possibile tenere a bada l'attività dei batteri nitrificanti. Questo è possibile dedurlo dai grafici di figura 4.3 e 4.4 in cui la concentrazione dei nitrati e dei nitriti risulta particolarmente bassa e dal grafico di figura 4.2 in cui è possibile notare che la concentrazione dell'azoto ammoniacale non presenta un'eccessiva differenza tra influente, reattore anaerobico ed effluente, confermando quindi la scarsa attività di nitrificazione. In seguito alla sospensione dell'addizione di ATU, è possibile notare una leggera ripresa dell'attività nitrificante, come dimostrato dall'aumento della concentrazione dei nitriti e dei nitrati nei grafici di figura 4.3 e 4.4 e dal progressivo insorgere di differenza nella concentrazione dell'azoto ammoniacale tra l'influente e la concentrazione all'interno del reattore nel grafico di figura 4.2.

### 4.2.3 Domanda chimica di ossigeno

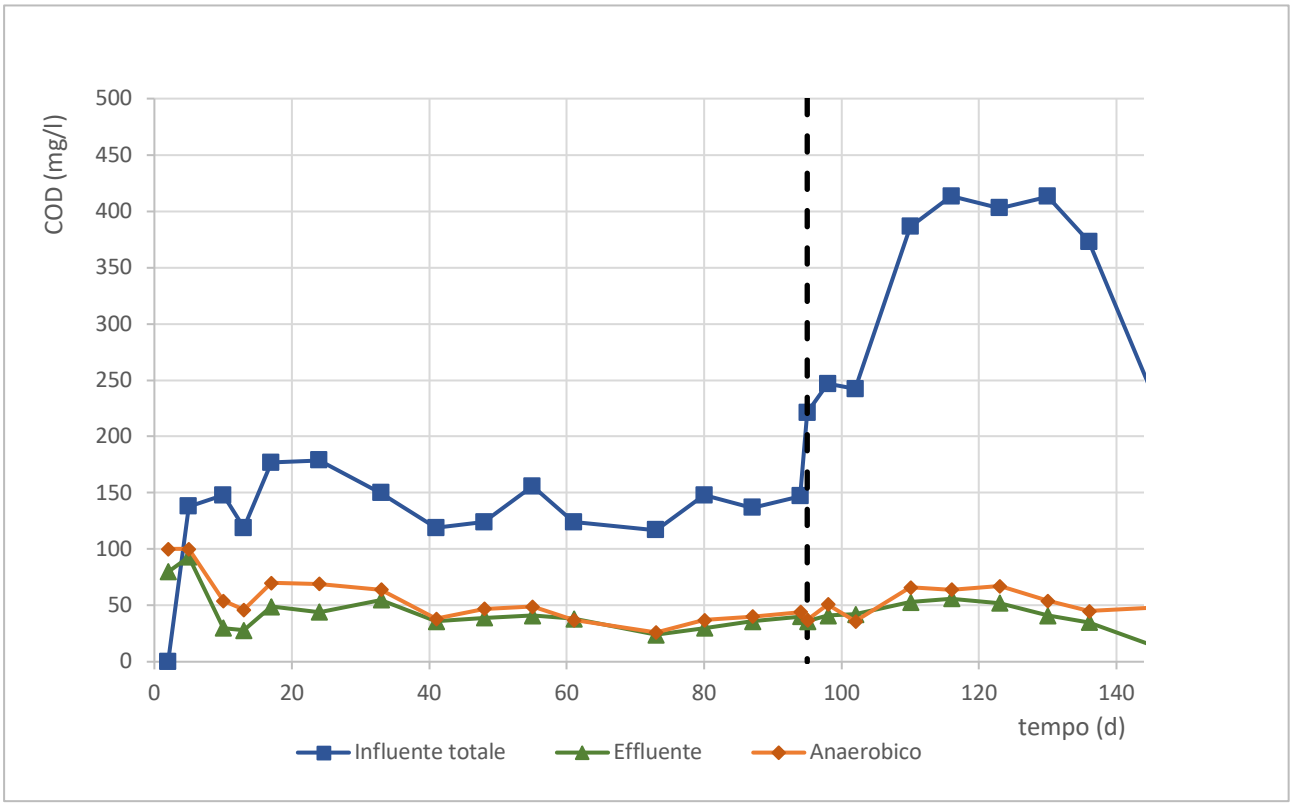


*Figura 4.5 Andamento del COD nell'influente totale, nel reattore anaerobico e nell'effluente*

Il grafico di figura 4.5 rappresenta l'andamento della domanda chimica di ossigeno (COD) nell'influente totale, nel reattore anaerobico e nell'effluente. E' possibile notare, in modo abbastanza evidente, come l'addizione della soluzione di acqua distillata e acido propionico, avvenuta il 95th giorno, incrementa sensibilmente il valore di COD nell'influente totale. Un aumento della carica organica presente nell'influente crea delle condizioni sensibilmente più favorevoli per l'instaurarsi di una buona attività EBPR, la quale subisce effettivamente dei notevoli miglioramenti come è già stato dimostrato nel grafico di figura 4.1 riferito all'andamento del fosforo.

### 4.2.4 Solidi sospesi totali

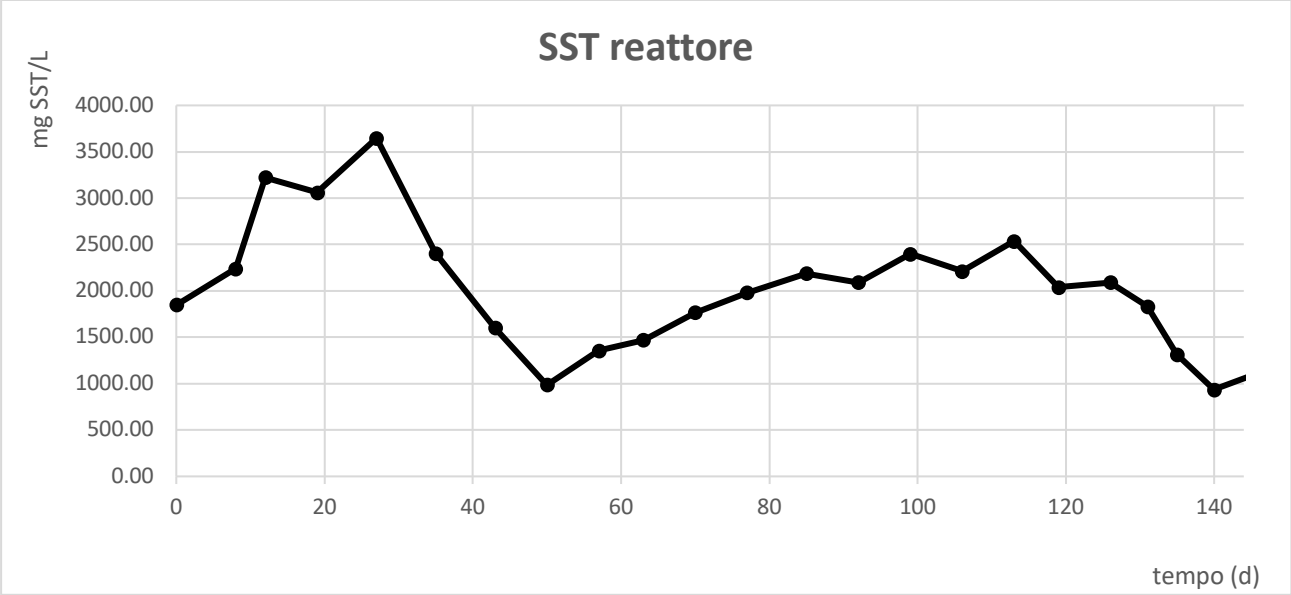


*Figura 4.6 Andamento del solidi sospesi totali SST all'interno del reattore*

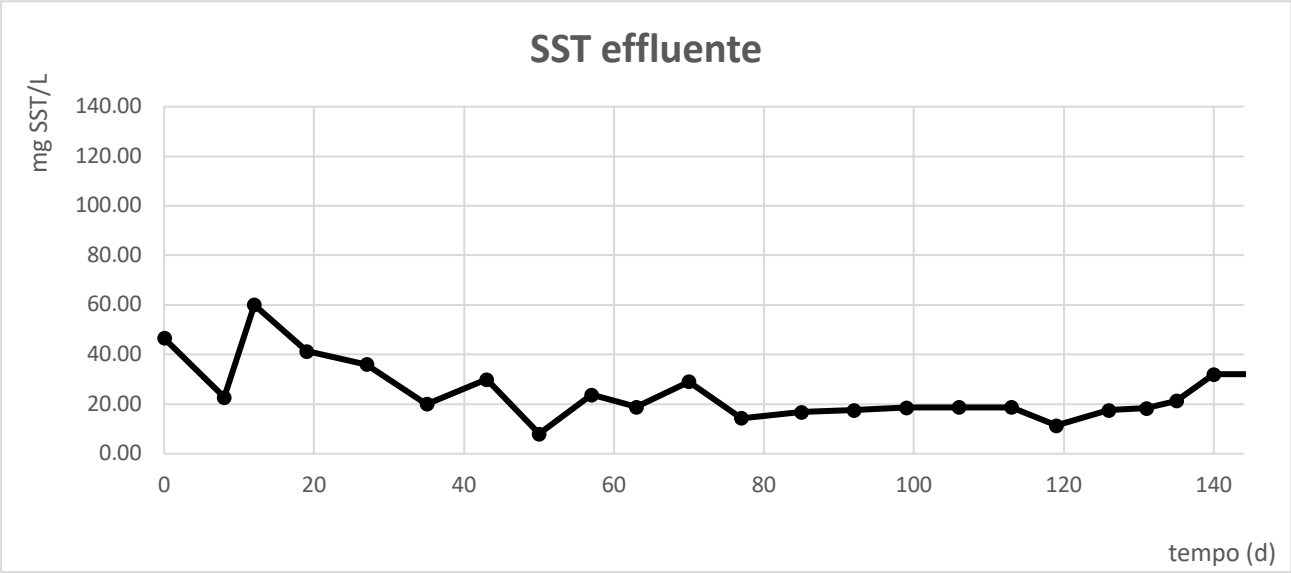


*Figura 4.7 Andamento dei solidi sospesi totali SST nell'effluente*

Il grafico di figura 4.6 rappresenta l'andamento della concentrazione dei solidi sospesi totali all'interno del reattore. E' facile individuare il decremento di questo concentrazione dovuto ai cambi di SRT, avvenuti nei giorni 27, 118 e 136, come prevedibile dalle evidenza teoriche. Osservando l'andamento nella sue interezza, è invece possibile individuare un netto incremento nella concentrazione di solidi sospesi totali all'interno del sistema in seguito all'addizione continuativa di ATU, avvenuta tra il 45$^{th}$ e il 102$^{th}$ giorno. Questo testimonia un incremento della popolazioni batteriche all'interno del reattore a favore dei processi metabolici.
Nel grafico di figura 4.7 è invece riportato l'andamento della concentrazione dei solidi sospesi totali nell'effluente. Dopo un primo periodo iniziale, il sistema raggiunge una certa stabilità ed è in grado di rispettare i limiti imposti dalla legge riguardo al valore limite di concentrazione accettabile nell'effluente.

## 4.3 PANORAMICA DEL PERIODO DI STUDIO

Il lavoro sperimentale svolto per la stesura del seguente elaborato è durato circa 4 mesi, dal 145$^{th}$ al 273$^{th}$ giorno dall'avvio del reattore. Durante questo periodo sono stati analizzati diversi parametri, alcuni con cadenza giornaliera, altri circa tre volte a settimana. L'intero periodo di studio non è stato soggetto a nessuna addizione di ATU. Per una migliore esposizione e comprensione dei risultati l'intero periodo di studio è stato suddiviso in 3 periodi, ognuno caratterizzato da determinati cambi operazionali o cambiamenti nelle performance, secondo il seguente schema:

- **PERIODO 1** (dal 145$^{th}$ al 180$^{th}$ giorno): durante l'intero periodo il valore dell'ossigeno disciolto nel reattore aerobico è stato mantenuto nell'intervallo di 0.5-1 mg/L; la temperatura del sistema è mantenuta ad un valore di 23°C. Il sistema è stato caratterizzato da un SRT di 4 giorni fino al 157$^{th}$ giorno, in cui viene effettuato un cambio di SRT da 4 a 3 giorni. Questo intero periodo rappresenta la fase di maggior efficienza e stabilità del sistema, che continua ad essere caratterizzato da parametri ottimali nonostante il valore di SRT estremamente basso.

- **PERIODO 2** (dal 181$^{th}$ al 223$^{th}$ giorno): questo periodo inizia con un brusco cambio di temperatura dovuto ad un malfunzionamento di un dispositivo che ha causato il mantenimento del sistema a 17°C per una notte intera. Questo drastico cambiamento delle condizioni ambientali ha avuto degli effetti negativi sulle condizioni operative del

sistema (peggioramento dell'attività EBPR, intensificazione dell'attività nitrificante, ecc). Per il resto del periodo la temperatura è stata mantenuta ad un valore di 23°C, il valore dell'ossigeno disciolto nel reattore aerobico è stato mantenuto nell'intervallo 0.5-1 mg/L e l'SRT ad un valore costante di 3 giorni. In questa fase è compreso anche il periodo di standby delle vacanze natalizie, in cui il reattore è rimasto inattivo per circa tre settimane, dal 201$^{th}$ al 222$^{th}$ giorno, ed in cui non è stata effettuata alcun tipo di analisi di nessun parametro.

- **PERIODO 3** (dal 224$^{th}$ al 273$^{th}$ giorno): questo fase rappresenta il periodo che segue alla riattivazione del sistema in seguito al precedente periodo di inattività. In questa fase si è cercato di recuperare le funzionalità del reattore cercando di ricreare le condizioni ottimali per il riavvio. Rappresenta ovviamente una fase caratterizzata da condizioni particolari e da estrema instabilità, in cui non sono stati effettuati cambi operazionali ma semplice osservazione attraverso le misurazione dei vari parametri per tenere sotto controllo l'andamento del sistema. Il reattore è stato riavviato il 223$^{th}$ giorno con le seguenti modalità: portata di alimentazione dimezzata, portata di ricircolo fanghi uguale al periodo precedente, purga assente. Queste operazioni sono state il frutto di una scelta derivante dal voler evitare che si potesse lavare via gran parte della biomassa in seguito ad un avvio troppo brusco dopo un periodo di standby. Il 229$^{th}$ giorno, sono state ristabilite le condizioni iniziali, ovvero portata di alimentazione, di ricircolo fanghi e di purga uguali al periodo precedente. Per tutto il periodo la temperatura del reattore è stata mantenuta a 23°C ed il valore dell'ossigeno disciolto nell'intervallo 0.5-1 mg/L. Il

Come introduzione alla discussione dei risultati, si riportano in tabella 4.2 i valori medi e la deviazione standard dei principali parametri caratteristici dell'influente e dell'effluente che sono stati analizzati per tutta la durata del lavoro sperimentale.

*Tabella 4.2 Valori medi e deviazione standard dei principali parametri dell'influente e dell'effluente durante il periodo di studio*

| Parametro | Influente | Effluente |
|---|---|---|
| **COD tot (mg/L)** | 336 ± 48 | 41 ± 16 |
| **$P\text{-}PO_4^{3-}$ (mg/L)** | 7.4 ± 1.6 | 5.4 ± 2.4 |

| | | |
|---|---|---|
| **$N\text{-}NH_4^+$ (mg/L)** | 69 ± 13 | 38 ± 19 |
| **$N\text{-}NO_2^-$ (mg/L)** | 3.7 ± 0.3 | 2.6 ± 1.3 |
| **$N\text{-}NO_3^-$ (mg/L)** | 0.01 ± 0.02 | 1.6 ± 3.0 |

## 4.4 FOSFORO

Durante l'intero periodo di studio sperimentale condotto, i limiti richiesti dalla normativa europea per lo scarico dagli impianti di trattamento delle acque reflue sono stati rispettati soltanto in alcuni casi, principalmente durante il periodo 1 e il periodo 2. L'ortofosfato è presente nell'effluente in una media di 5.4 ± 2.4mg $P\text{-}PO_4^{3-}$ nell'intero periodo di studio. Una piccola percentuale di ortofosfato viene introdotta nel reattore anaerobico attraverso la linea dei fanghi ricircolati RAS (*return activated sludge*), la cui grandezza è strettamente relazionata all'efficienza di rimozione del fosforo. In un processo EBPR ottimale, il fosforo ricircolato tramite la linea RAS dovrebbe avere un valore veramente basso, perché la maggior parte di esso dovrebbe essere accumulato nei microrganismi PAO ed estratto tramite la purga. Il grafico di figura 4.8 riporta l'andamento della concentrazione dell'ortofosfato in termini di mg $P\text{-}PO_4^{3-}$ /L nell'influente, nel reattore anaerobico e nell'effluente durante l'intero periodo di studio.

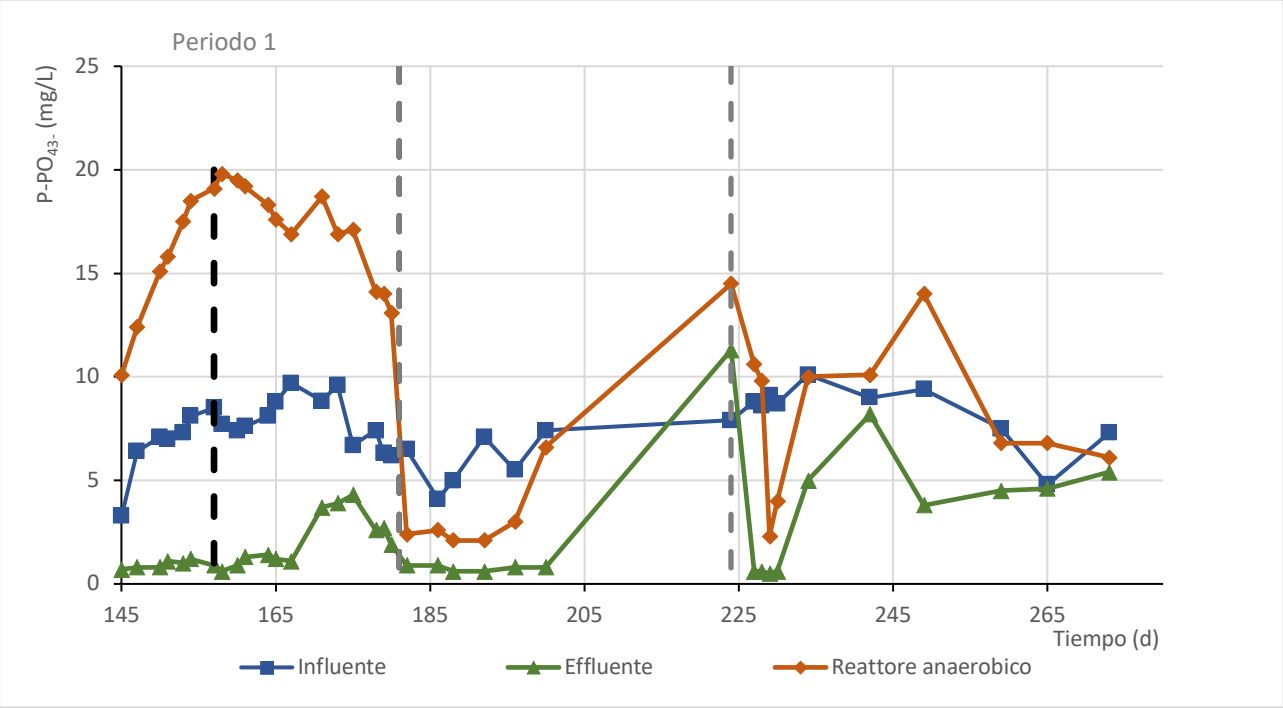


*Figura 4.8 Andamento della concentrazione dell'ortofosfato nell'influente, nel reattore anaerobico e nell'effluente durante l'intero periodo di studio*

Il grafico di figura 4.9 riporta l'andamento della percentuale di eliminazione del fosforo durante l'intero periodo di studio.

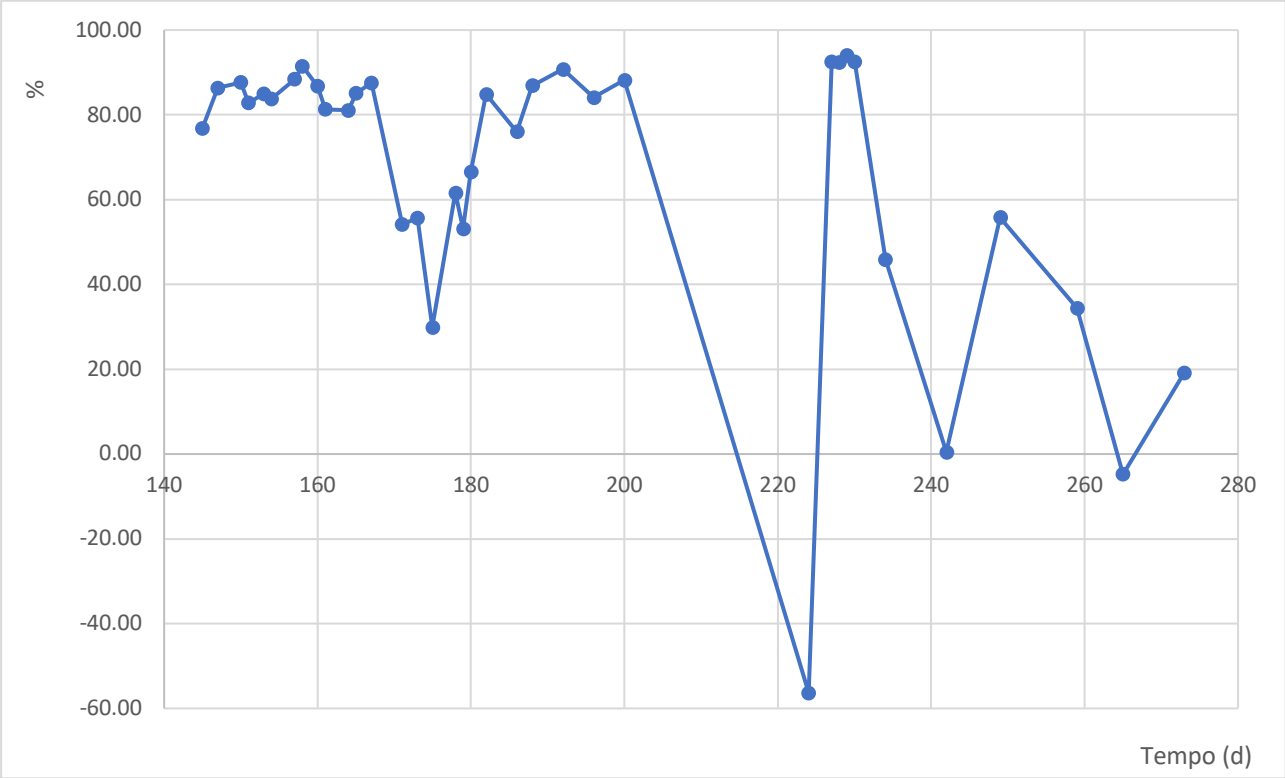


*Figura 4.9 Andamento della percentuale di rimozione del fosforo durante l'intero periodo di studio*

## PERIODO 1

In questo periodo il sistema è caratterizzato da un'eccellente attività EBPR. Infatti è possibile notare un sensibile incremento nella concentrazione di ortofosfato presente nel reattore anaerobico rispetto alla concentrazione di ortofosfato in ingresso con l'influente e successivamente un conseguente decremento della concentrazione di ortofosfato presente nell'effluente. Questo testimonia la presenza di un'eccellente attività svolta dai microrganismi PAO, caratterizzata da rilascio di fosforo nella fase anaerobica e successiva captazione di fosforo nella fase aerobica.

Nel 157$^{th}$ giorno viene effettuato un cambio di SRT da 4 a 3 giorni, un valore estremamente basso per continuare ad ottenere una discreta attività EBPR all'interno del sistema. Un recente studio sperimentale svolto su un sistema SBR per l'integrazione dell'EBPR in un HRAS (Carlos Chat et all., 2017) ha dimostrato come il minimo valore di SRT affinché venga mantenuta l'attività dei PAO e vi sia rimozione del fosforo alla temperatura di 25°C è di 3.6, in quanto valori inferiori portavano ad un collasso del sistema. Nonostante ciò, il sistema ha

continuato a dimostrare una discreta attività EBPR, almeno nella fase immediatamente successiva al cambio, seppur con dei peggioramenti delle condizioni che via via hanno iniziato a manifestarsi in modo più significativo. Fino al 166$^{th}$ giorno, il sistema dimostra un'ottima attività di rimozione del fosforo, infatti si possono notare il classico incremento di concentrazione del fosforo nel reattore anaerobico e il successivo decremento nell'effluente. Successivamente però, si ha un graduale peggioramento di tutte le condizioni: la concentrazione di fosforo nel reattore anaerobico inizia a diminuire decisamente e, conseguentemente, inizia ad aumentare la concentrazione di fosforo nell'effluente, arrivando a toccare il picco di 4.3 mg P-$PO_4^{3-}$/L nel 175$^{th}$ giorno, con una percentuale di eliminazione di solo il 35.82%.
Complessivamente però, in tutto il periodo 1, la concentrazione di ortofosfati nell'effluente ha una media di 1.69 ± 1.14 ed è presente un'efficienza di rimozione del fosforo di media 75.01 ± 16.28 %. E' possibile quindi affermare che sono stati ampiamenti rispettati i limiti richiesti per lo scarico.

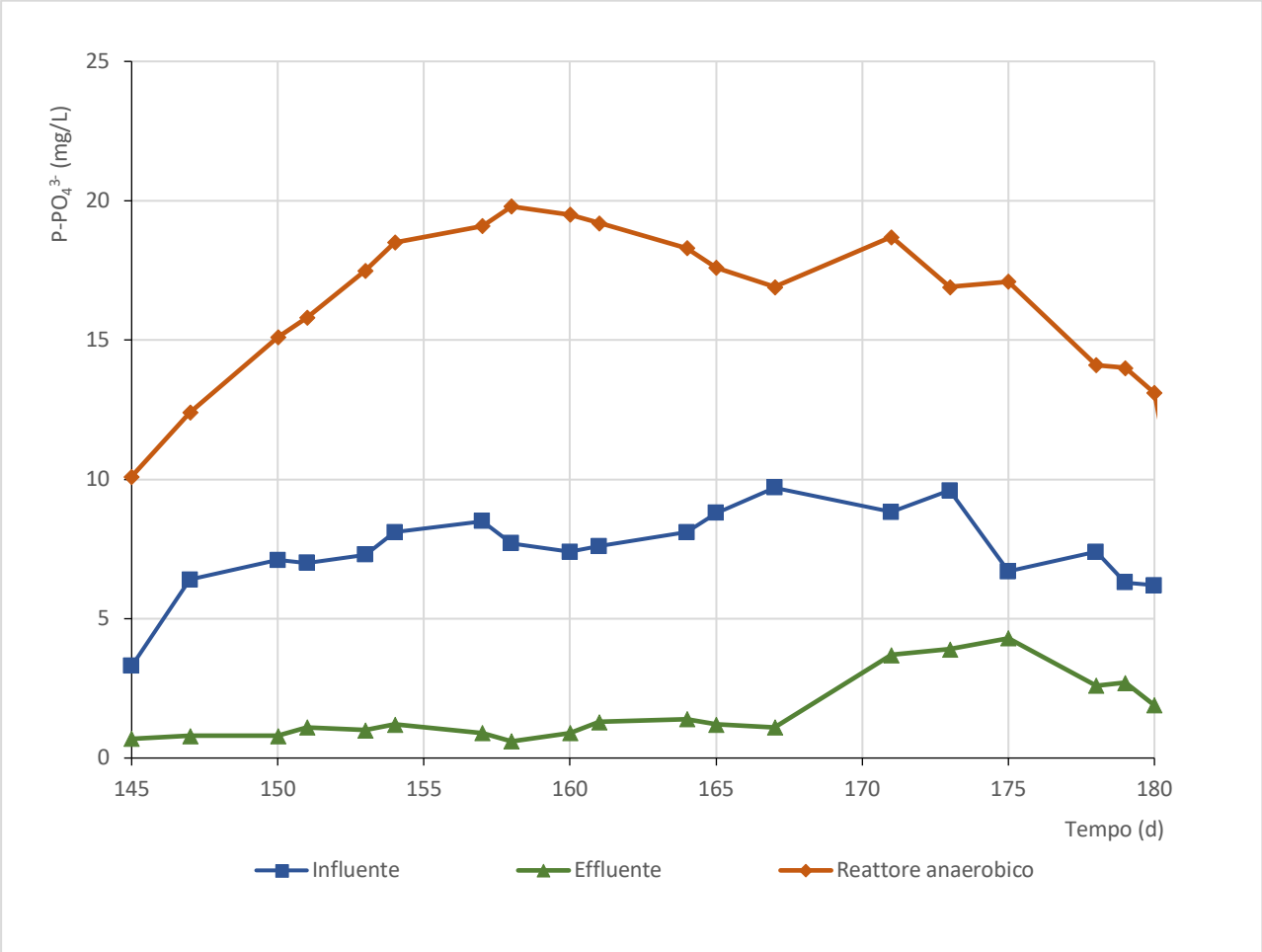


*Figura 4.8.1 Andamento della concentrazione dell'ortofosfato nel periodo 1.*

## PERIODO 2

Questa fase inizia direttamente con il brusco cambio di temperatura a cui è stato sottoposto il reattore in seguito ad un malfunzionamento di un apparecchio, a causa del quale il sistema è stato mantenuto per una notte intera ad una temperatura di 17°C. E' evidente un immediato e tempestivo peggioramento del sistema: la concentrazione di ortofosfato nel reattore anaerobico passa drasticamente da 13.1 a 2.4 mg P-$PO_4^{3-}$/L. Il valore della concentrazione dell'ortofosfato nel reattore anaerobico risulta inferiore al valore presente nell'influente, indicando così la totale assenza di attività da parte dei PAO. Per tutta la durata di questo periodo il valore di concentrazione del fosforo nel reattore anaerobico risulta bassissimo, con una media di 3.13±1.58 mg P-$PO_4^{3-}$/L. Questo dovrebbe far pensare ad una davvero scarsa attività EBPR in corso. Inspiegabilmente però, per l'intero periodo 2 si riesce a garantire un effluente povero di fosforo rispettando i limiti richiesti allo scarico. Complessivamente infatti nel periodo 2 si ha una concentrazione di fosforo nell'effluente di media 0.77 ± 0.12 mg P-$PO_4^{3-}$/L, caratterizzata da una percentuale di rimozione dell'85.14 ± 4.63 %.

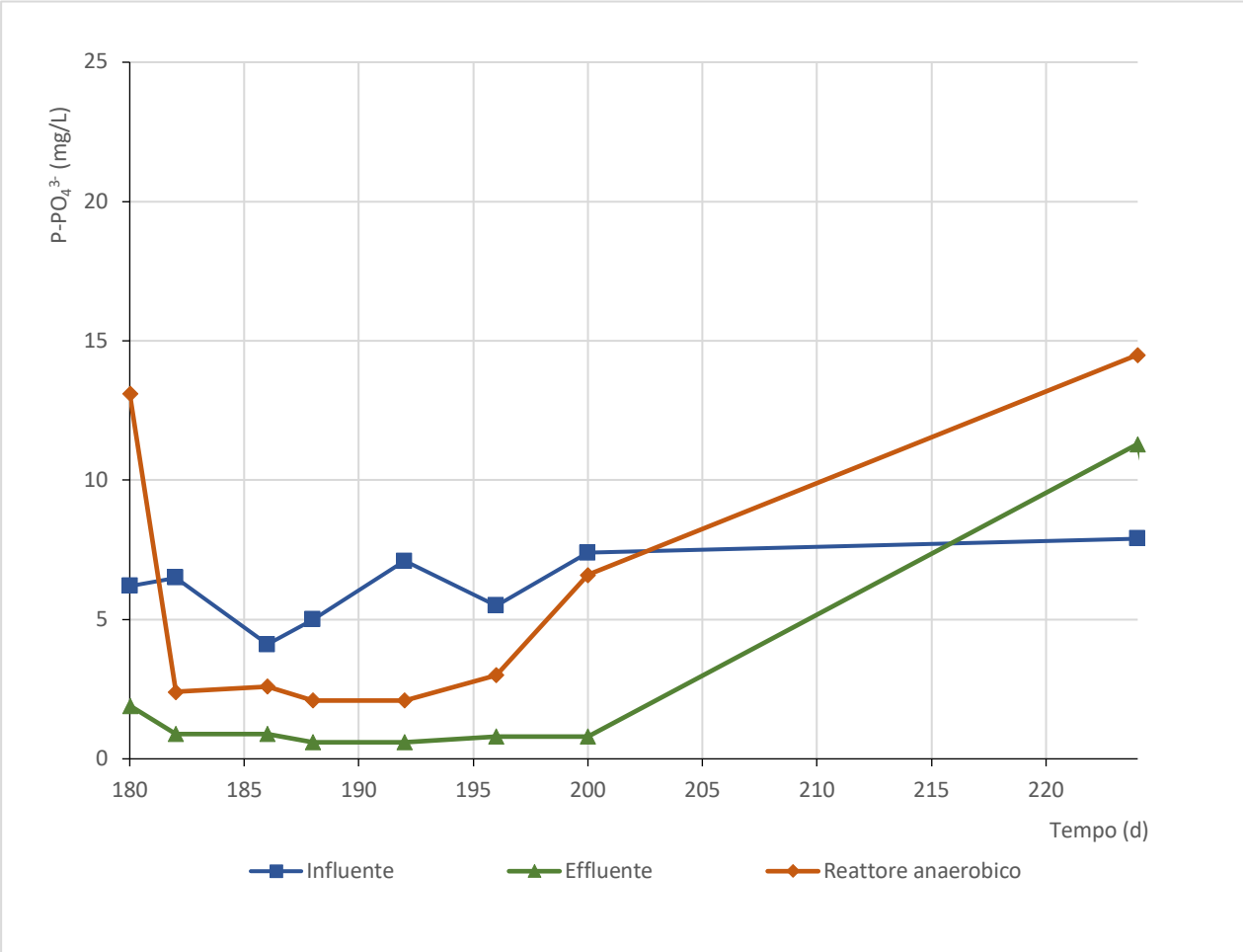


*Figura 4.8.2 Andamento della concentrazione dell'ortofosfato nel periodo 2*

## PERIODO 3

Questa periodo rappresenta la fase di riavvio del reattore dopo il periodo di standby compresa tra il 201$^{th}$ e il 222$^{th}$ giorno. Il reattore è stato riavviato il 223$^{th}$ giorno e dal 224$^{th}$ giorno sono riprese le misurazioni dei vari parametri. Dal grafico di figura 4.8.3 è possibile notare un comportamento del tutto instabile nella concentrazione degli ortofosfati nel sistema. La prima misura presenta valori altissimi di fosforo sia nel reattore anaerobico che nell'effluente; rappresenta comunque una misura fatta in circostanze particolari. Successivamente la concentrazione di fosforo nel primo periodo risulta molto bassa sia nel reattore anaerobico sia nell'effluente. Dal 234$^{th}$ giorno però si ha un incremento della concentrazione di fosforo nel reattore anaerobico, al quale dovrebbe corrispondere un decremento della medesima concentrazione nell'effluente. Tuttavia questo decremento non si registra, al contrario la concentrazione di fosforo nell'effluente continua a salire raggiungendo addirittura il picco di 8.2 mg P-$PO_4^{3-}$/L al 242$^{th}$ giorno, con una percentuale di eliminazione di solo 0.43%. Complessivamente nel periodo 3 si ha una concentrazione di fosforo nell'effluente di media 4.1 ± 3.32 mg P-$PO_4^{3-}$/L e una percentuale di rimozione del fosforo di media 42.37± 47.39 %. I limiti richiesti per lo scarico dalla normativa europea nel periodo 3 non sono quindi stati rispettati.

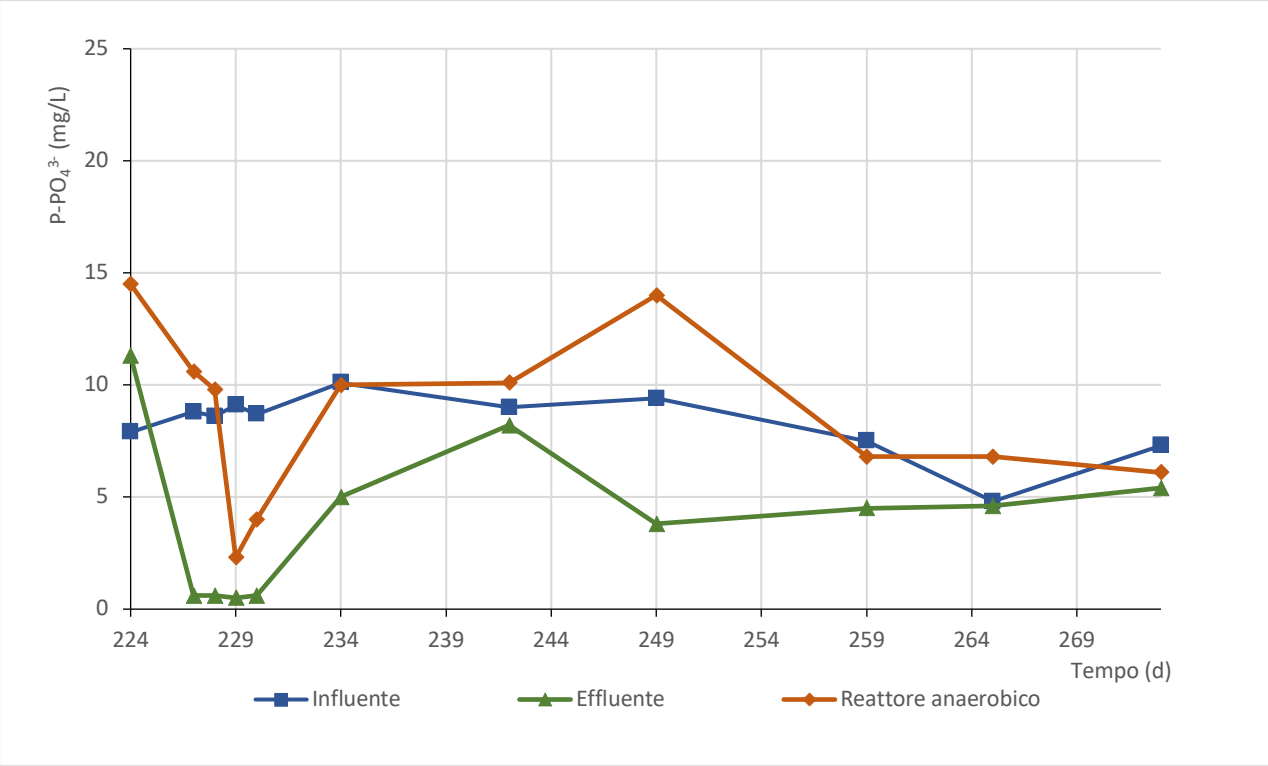


*Figura 4.8.3 Andamento della concentrazione dell'ortofosfato nel periodo 3*

## 4.4 AZOTO

La rimozione biologica dell'azoto BNR (*biological nitrogen removal*) è la conversione dell'azoto disciolto nell'acqua, come l'azoto ammoniacale ($NH_4^+$), ad azoto gas ($N_2$) liberato nell'atmosfera, attraverso una via biologica. Come è già stato ampiamente descritto nel capitolo 1.4.1, questo processo coinvolge sia batteri eterotrofi che batteri autotrofi e si sviluppa attraverso due step sequenziali: nitrificazione e denitrificazione. L'SRT è uno dei più importanti fattori operazionali nei processi a fanghi attivi, anche nel caso della rimozione biologica dell'azoto. In particolare per la nitrificazione, il tasso di crescita specifico dei batteri nitrificanti è molto più basso del tasso di crescita corrispondente ai microrganismi eterotrofi. Per questo motivo la rimozione biologica dell'azoto richiede SRT più lunghi di quelli richiesti dai convenzionali sistemi a fanghi attivi. Alla temperatura di 20°C, il valore di SRT ottimale per la nitrificazione dovrebbe essere compreso tra 4 e 10 giorni. La concentrazione di DO necessaria per garantire la nitrificazione dipende dal valore dell'SRT: a valori di SRT più alti corrispondono concentrazioni di DO minori. La configurazione di impianto A/O è stata progettata per la rimozione del fosforo e del carbonio, quindi l'apparizione del processo di nitrificazione in un impianto A/O rappresenta un evento indesiderato. Tuttavia i bassi valori di SRT e di DO presenti all'interno del reattore durante il periodo di studio dovrebbero creare delle condizioni sfavorevoli per la crescita dei batteri nitrificanti.

Il sistema riceva come alimentazione un influente caratterizzato da una concentrazione media di ammonio di 69 ± 13 mg N-$NH_4^+$/L e libera un effluente con concentrazione media di 38 ± 19 mg N-$NH_4^+$/L durante tutto il periodo sperimentale.

Il grafico di figura 4.10 riporta l'andamento della concentrazione dell'ammonio in termini di mg N-$NH_4^+$/L nell'influente, nel reattore anaerobico e nell'effluente in tutto il periodo di studio sperimentale. Il grafico di figura 4.11 riporta l'andamento della percentuale di rimozione dell'ammonio durante l'intero periodo di studio. Va considerato che non tutto l'azoto rimosso sarà da attribuire al processo di nitrificazione, perché una bassa percentuale di rimozione dell'azoto è da attribuire ai fabbisogni della biomassa per svolgere i normali processi metabolici. Nei grafici fi figura 4.12 e 4.13 si riportano invece gli andamenti della concentrazione rispettivamente dei nitrati, in termini di mg $NO_3^-$/L, e dei nitriti, in termini di mg N-$NO_2^-$, nel reattore anaerobico e nel reattore aerobico per l'intero periodo di studio. I nitrati non dovrebbero essere presenti nell'acqua in ingresso al reattore e questo è confermato dalle misure effettuate sull'influente nel cromatografo ionico. I dati relativi alla concentrazione dei nitriti risultano spesso sotto il limite di rilevamento del cromatografo ionico e in questo caso

vengono considerati nulli. Questo vuol dire che non vi è mai un'accumulazione di nitriti durante il processo di nitrificazione.

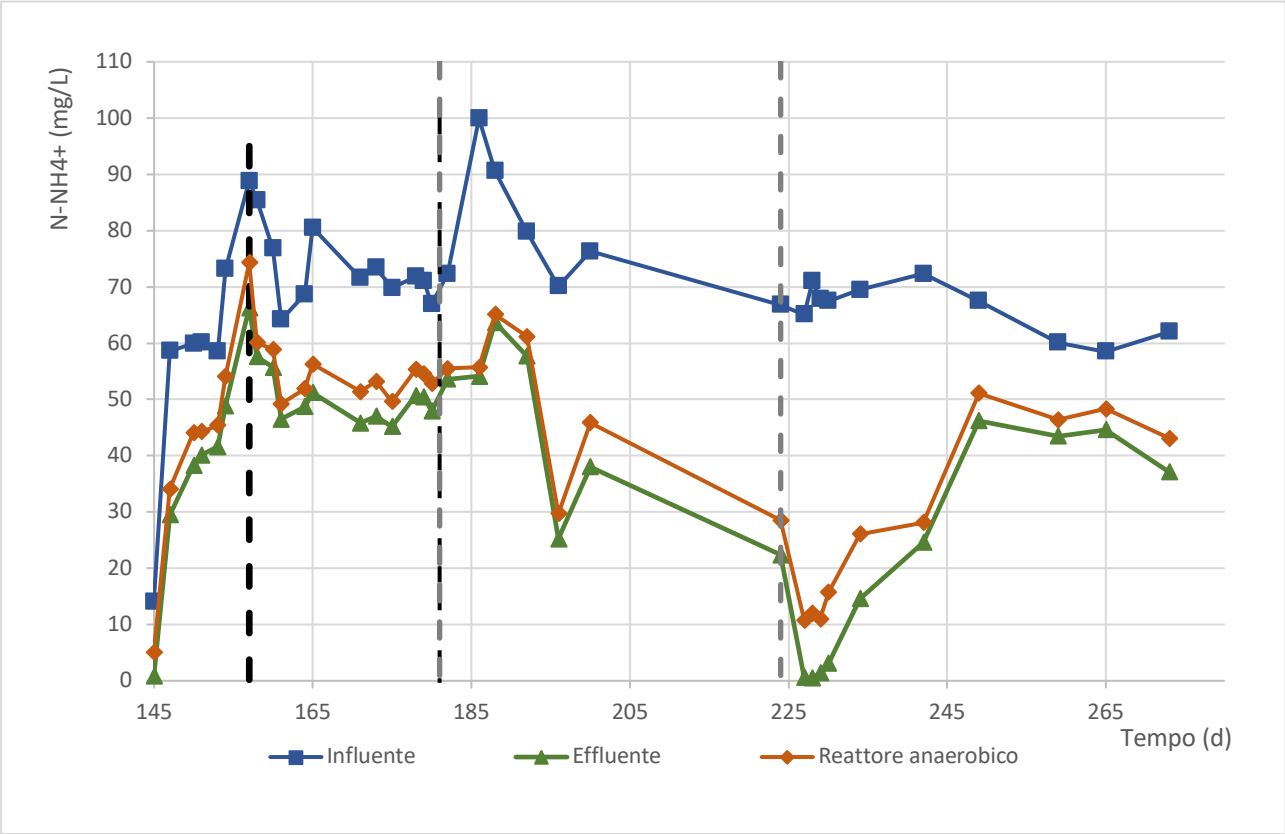


*Figura 4.10 Andamento della concentrazione dell'ammonio nell'influente, nel reattore anaerobico e nell'effluente in tutto il periodo di studio*

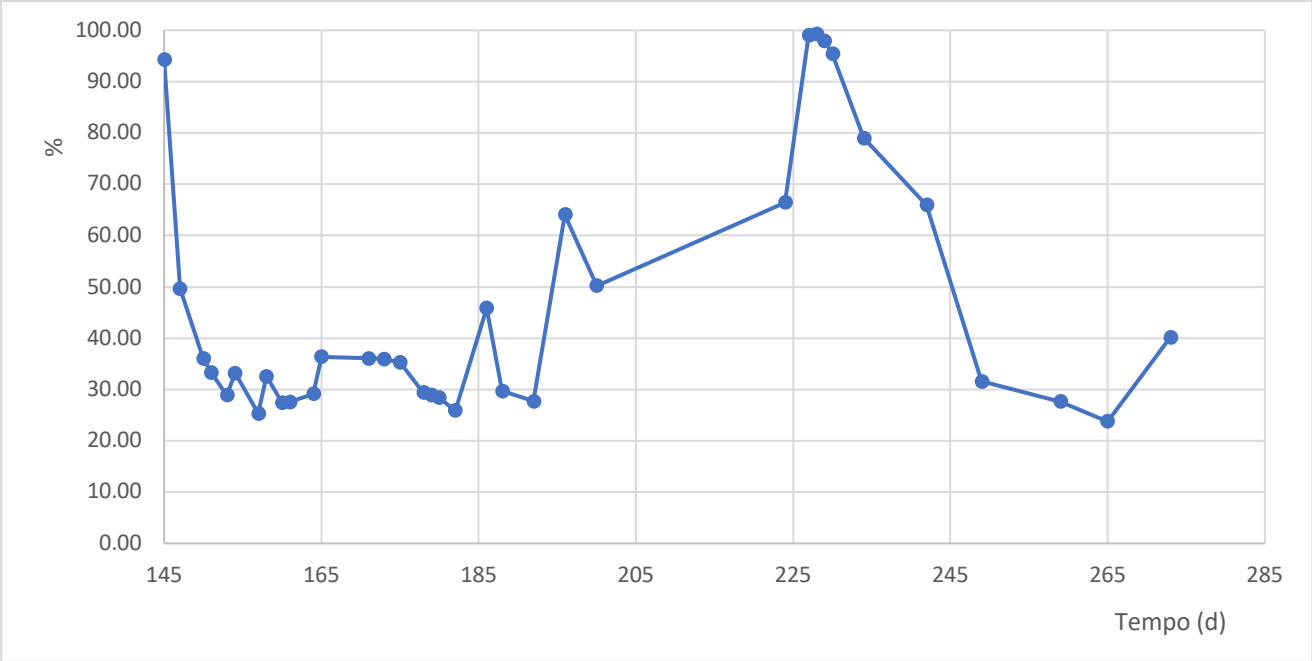


*Figura 4.11 Andamento della percentuale di rimozione dell'ammonio durante l'intero periodo di studio*

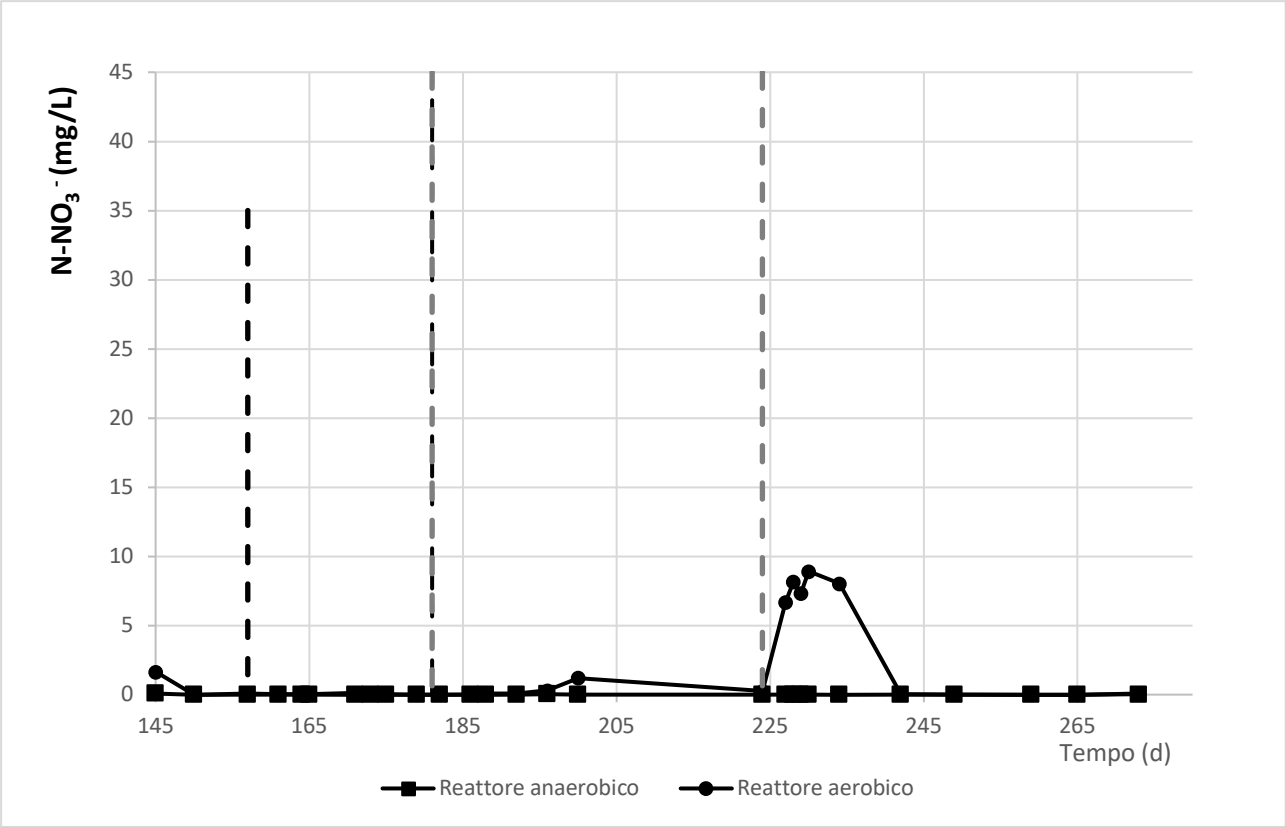


*Figura 4.12 Andamento della concentrazione dei nitrati nel reattore anaerobico e nel reattore aerobico durante l'intero periodo di studio*

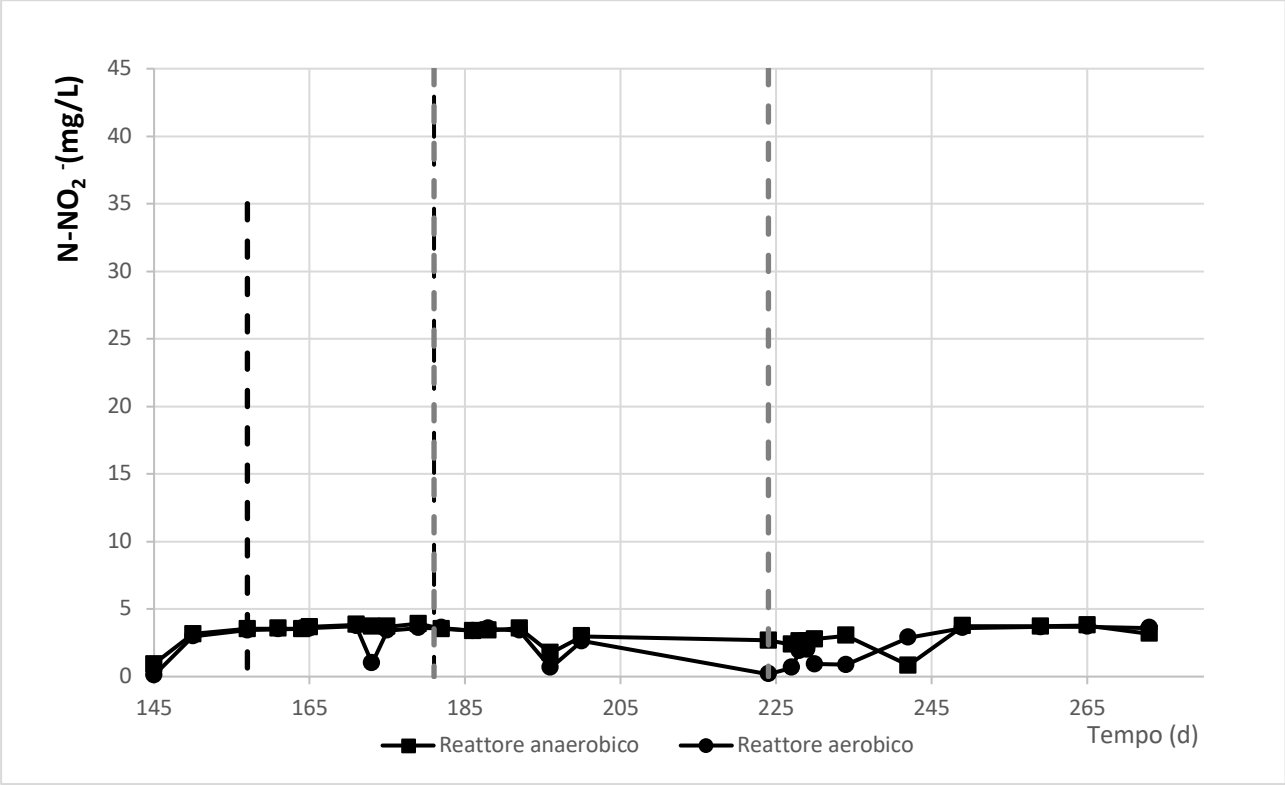


*Figura 4.13 Andamento della concentrazione dei nitriti nel reattore anaerobico e nel reattore aerobico durante l'intero periodo di studio*

PERIODO 1

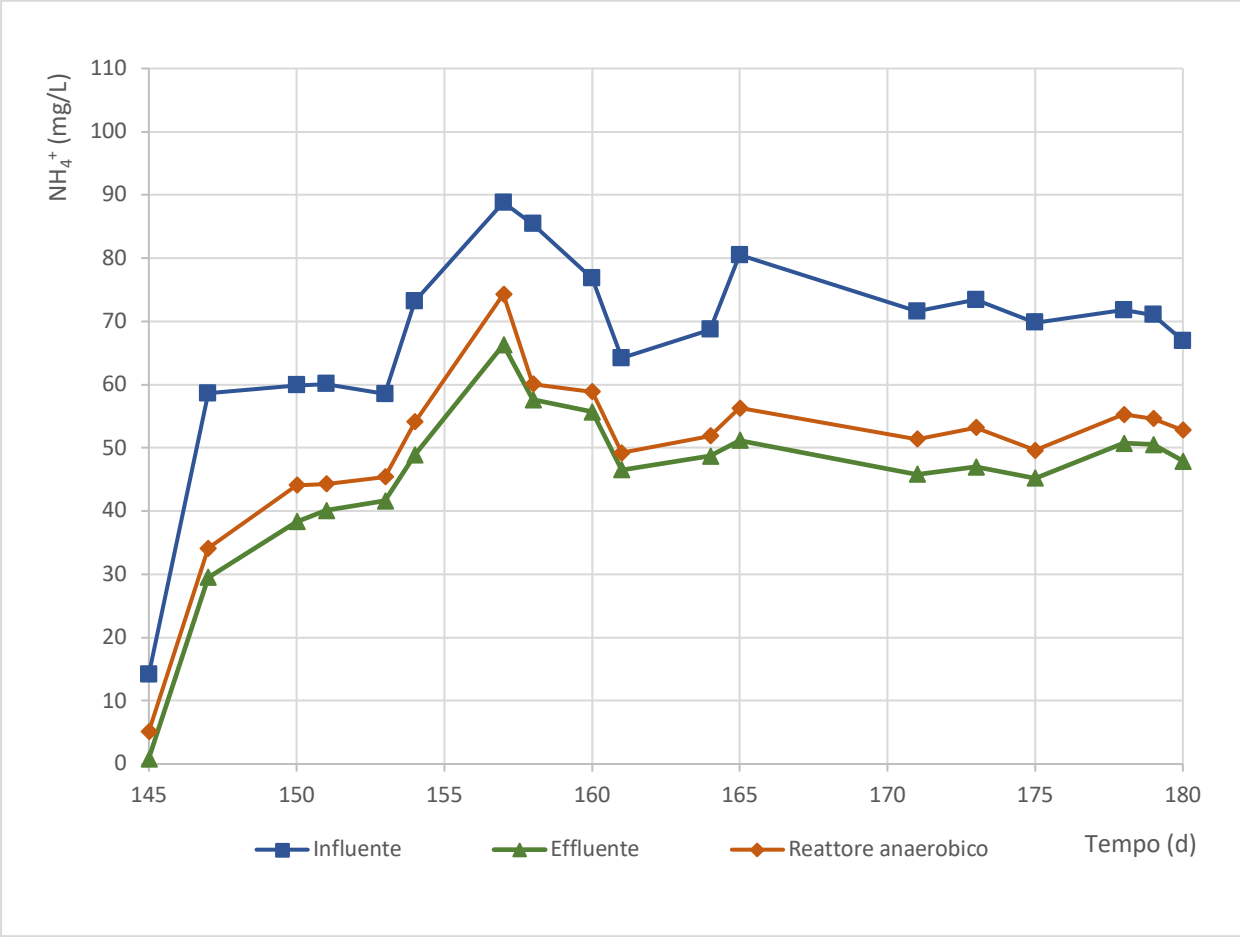


*Figura 4.10.1 Andamento della concentrazione dell'ammonio durante il periodo 1*

L'osservazione dei dati sperimentali di questo periodo riportati nel grafico di figura 4.10.1 dimostra che le severe condizioni iniziali di operazione (SRT 4 d e basso livello di DO) non incoraggiano l'attività dei batteri nitrificanti. Rispetto al periodo precedente, in cui molte volte è stata necessaria l'addizione di ATU al sistema per impedire l'attività nitrificante, si può affermare che nella prima fase di questo periodo i batteri nitrificanti svolgono un'attività davvero scarsa. Dopo il cambio operazionale di SRT da 4 a 3 d, avvenuto nel 157$^{th}$ giorno, è possibile notare un leggerissimo incremento di attività nitrificante, che comunque si mantiene nei limiti. L'efficienza di rimozione dell'ammonio durante l'intera periodo ha una percentuale media di 36 ± 15 % e l'effluente presenta una concentrazione di ammonio di media di 45 ± 13 mg N-$NH_4^+$/L. Per la maggior parte della durata di questo periodo i nitrati disciolti nel reattore aerobico risultano pari a zero. Questo vuol dire che anche se ci fosse conversione di ammonio a nitrati, sarebbe così bassa che non è stata rilevata dal cromatografo ionico.

In definitiva, anche per quanto riguarda l'azoto, questo periodo rappresenta quello di maggior efficienza e stabilità in relazioni alle prestazione del reattore.

## PERIODO 2

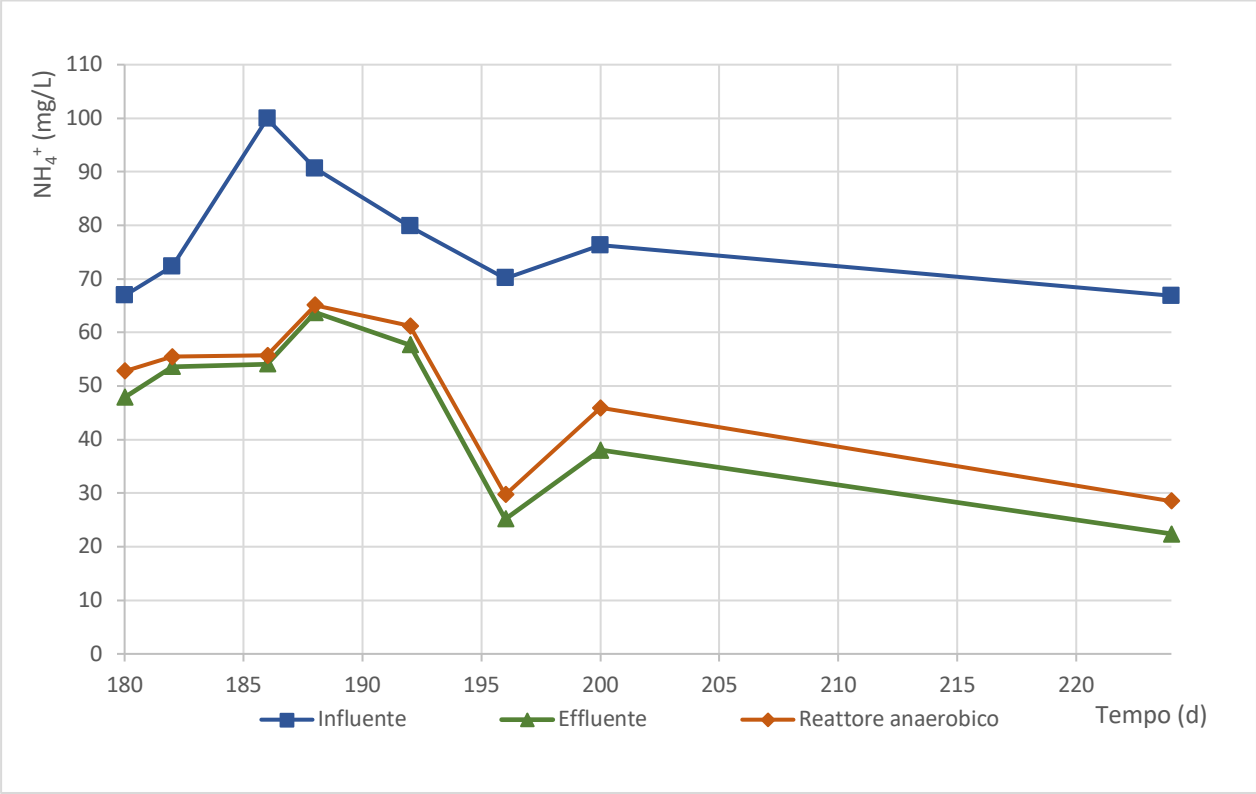


*Figura 4.10.2 Andamento della concentrazione dell'ammonio durante il periodo 2*

La brusca variazione di temperatura (da 23°C a 17°C) avvenuta nel 181$^{th}$ giorno a seguito del malfunzionamento di un apparecchio, non evidenzia particolari modifiche nella concentrazione dell'ammonio all'interno del reattore e in uscita nell'effluente, come è possibile notare nel grafico di figura 4.10.2. Nel grafico di figura 4.12 si registra un minimo aumento della concentrazione dei nitrati nel reattore aerobico, che comunque si mantiene in valori estremamente bassi. Questo vuol dire che il cambiamento di temperatura ha avuto poca influenza sull'attività dei batteri nitrificanti.

E' possibile invece notare un incremento della nitrificazione a partire dai giorni successivi al 192$^{th}$ giorno. Questo potrebbe essere dovuto ad un influente eccessivamente diluito a causa della grande quantità di pioggia che ha caratterizzato questo periodo.

Complessivamente durante il periodo 2 il valore della concentrazione dell'ammonio nell'effluente presenta una media di 49 ± 13 mg N-$NH_4^+$/L e la percentuale di rimozione dell'ammonio risulta caratterizzata da una media di 41 ± 14 %. Si può quindi affermare che anche in questo periodo l'attività dei batteri nitrificanti è complessivamente tenuta a bada.

PERIODO 3

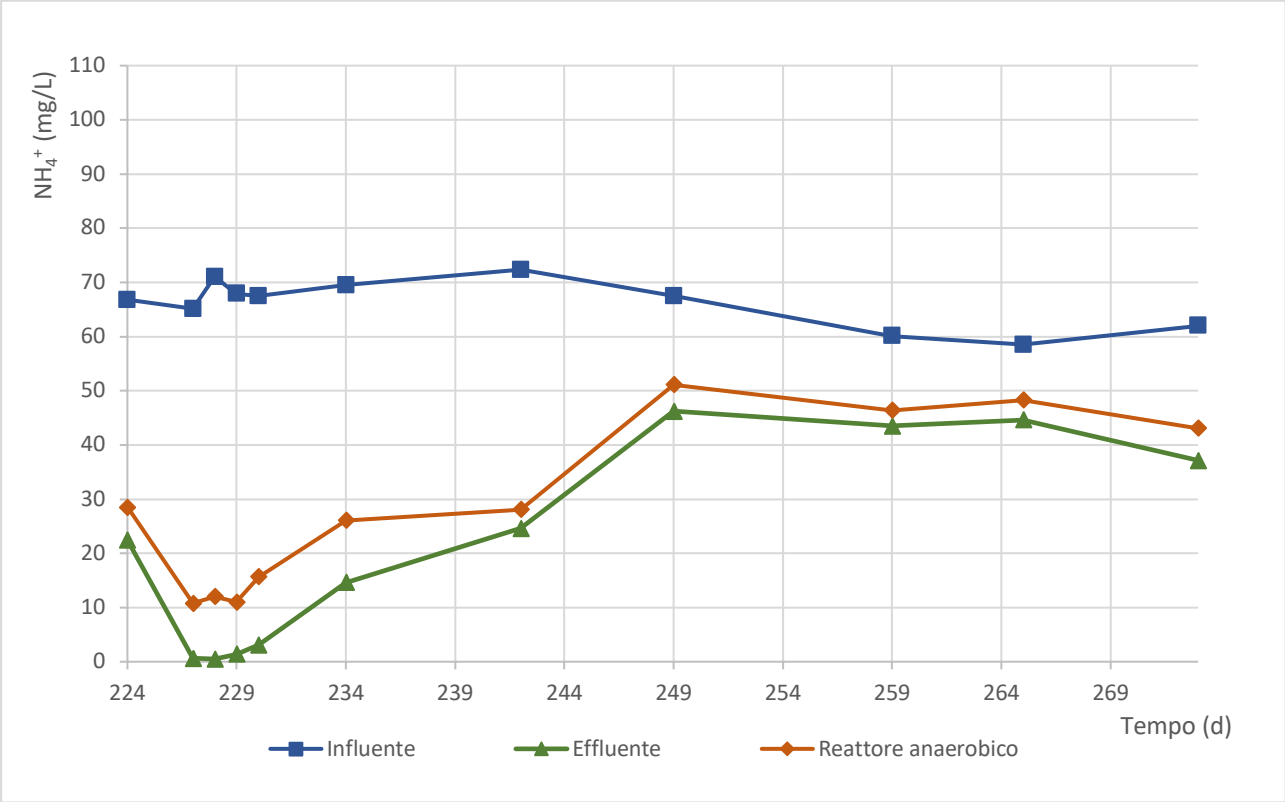


*Figura 4.10.3 Andamento della concentrazione dell'ammonio durante il periodo 3*

Nella prima fase di riattivazione del sistema, dopo il periodo di standby, si registra una notevole attività nitrificante. Infatti, dal grafico 4.10.3 si può notare l'importante differenza tra la concentrazione dell'ammonio presente nell'influente e la concentrazione dell'ammonio presente nel reattore anaerobico, differenza che conferma un'importante attività di trasformazione dell'azoto ammoniacale in nitriti e nitrati ad opera dei batteri nitrificanti. A conferma di ciò, si registra anche un incremento nella concentrazione dei nitrati presenti all'interno del reattore, visibile nel grafico fi figura 4.12. Questa condizione all'interno del sistema è dovuta al fatto che, durante il periodo di non attività, le popolazioni nitrificanti hanno potuto prendere il sopravvento sulle altre popolazioni batteriche. Non è un caso che, proprio in corrispondenza di ciò, si sia registrata una scarsa attività di rimozione del fosforo, già analizzata nel capitolo 4.4. L'SRT eccessivamente alto che ha caratterizzato la prima settimana di questo periodo, in cui la purga è stata praticamente nulla, ha contribuito ulteriormente a creare condizioni favorevoli per la crescita dei batteri nitrificanti. In seguito alla ripresa delle condizioni iniziali però, il sistema ha iniziato a ricondursi verso prestazioni caratterizzate da scarsa nitrificazione. Infatti si può notare come, a partire dal 249$^{th}$ giorno, la concentrazione dei nitrati nel reattore (grafico di figura 4.12) e come la differenza tra la concentrazione

dell'ammonio nell'influente e quella nel reattore anaerobico (grafico di figura 4.10.3) tornano ad essere accettabili.
Complessivamente durante tutto il periodo 3 la concentrazione di ammonio nell'effluente ha una media di 21 ± 18 mg $N\text{-}NH_4^+$/L e la percentuale di rimozione dell'ammonio ha una media di 66 ± 29 %. Questi valori, nettamente differenti da quelli dei periodi precedenti, dimostrano, ancora una volta, come il periodo 3 sia quello in cui il sistema è caratterizzato da maggiore inefficienza e instabilità.

## 4.5 DOMANDA CHIMICA DI OSSIGENO

La domanda chimica di ossigeno (COD) rappresenta la quantità di ossigeno necessaria per l'ossidazione chimica della materia organica contenuta nell'acqua, quindi rappresenta indirettamente una misura del carbonio organico presente nell'acqua. Come rappresentato in figura 1.1 al capitolo 1, i limiti allo scarico vigenti in Italia per quanto riguarda il COD impongono un limite di 125 mg $O_2$/L, con una percentuale di rimozione del 75%.
L'acqua in ingresso all'impianto pilota presenta un COD solubile di media di 154 ± 40 mg $O_2$/L ( il valore è riferito al COD solubile in quanto tutte le analisi sono state effettuate su campioni filtrati). Questo valore risulta veramente basso per garantire materia organica a sufficienza per il metabolismo dei microrganismi presenti all'interno del reattore. L'aggiunta di una soluzione di acqua distillata e acido propionico con una portata di 9.36 L/d apporta al sistema un quantitativo di COD di media 2270 ± 373 mg $O_2$/L. In definitiva, nell'influente totale in ingresso al sistema, si avrà un COD totale di media 276 ± 103 mg $O_2$/L.
Il grafico di figura 4.12 mostra l'andamento del COD misurato nell'influente, nel reattore anaerobico e nell'effluente durante l'intero periodo sperimentale. Dal grafico è evidente che il valore di COD nell'influente totale non è stabile, come è normale aspettarsi nel caso di un'acqua proveniente da un reale impianto di trattamento delle acque reflue. Per tutta la durata del lavoro sperimentale, il valore del COD nell'effluente ha una media di 41 ± 16 mg $O_2$/L, con una percentuale di rimozione dell' 88 ± 4 %. E' possibile quindi affermare che i limiti allo scarico per il COD risultano ampiamente soddisfatti. Nel grafico di figura 4.13 viene riportata la percentuale di rimozione del COD durante l'intero periodo sperimentale.

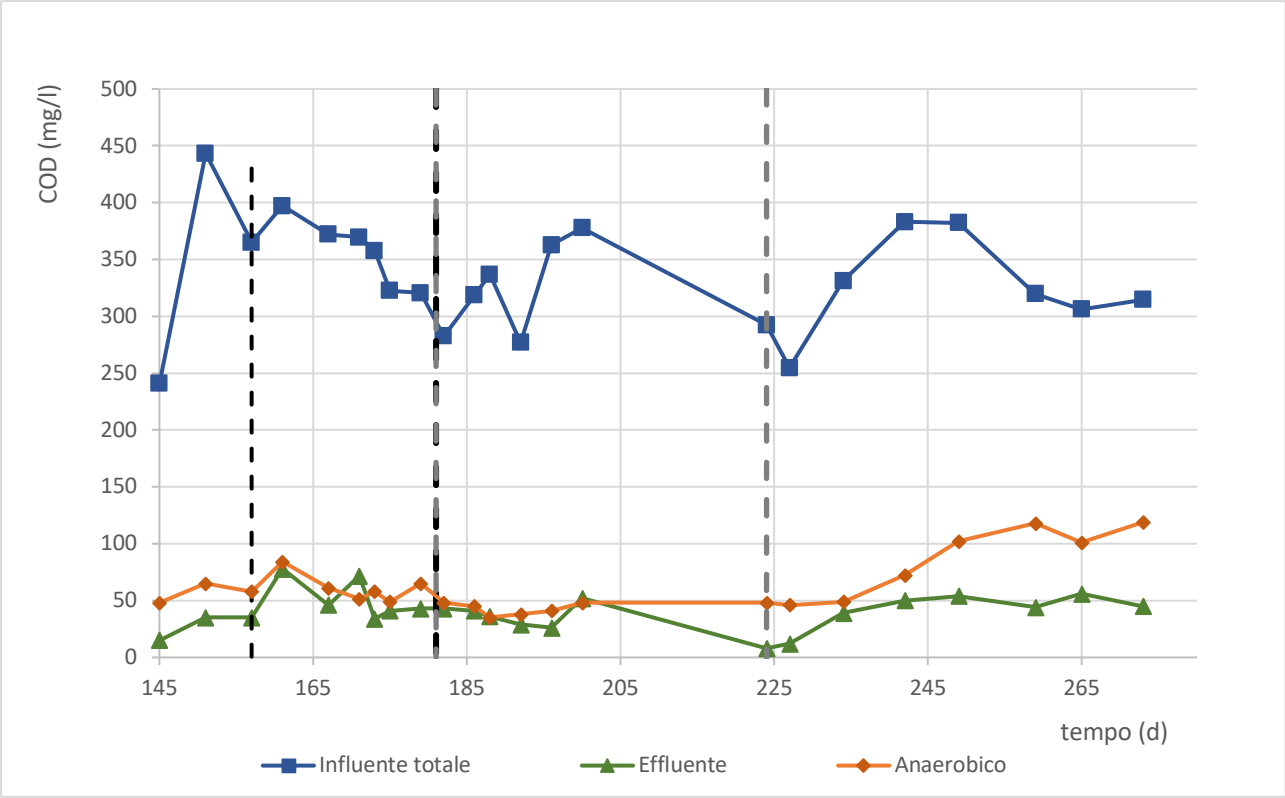


*Figura 4.12 Andamento del COD nell'influente totale, nel reattore anaerobico e nell'effluente.*

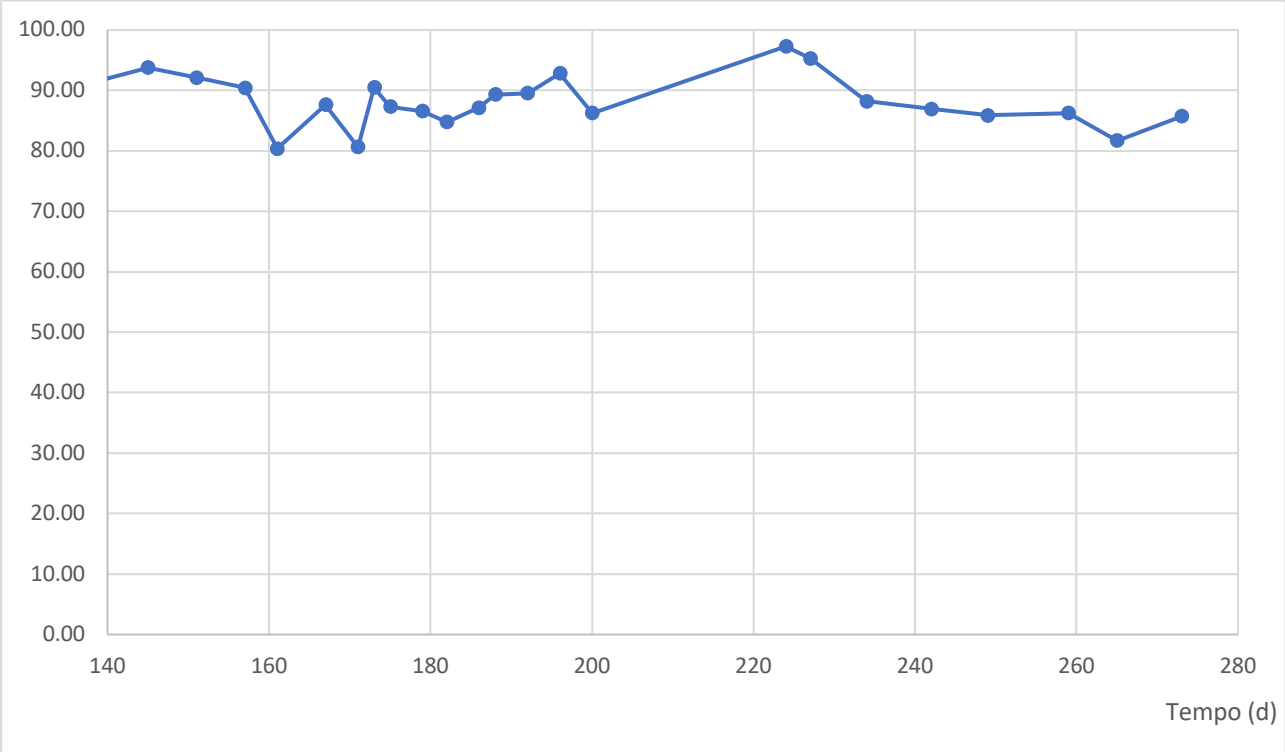


*Figura 4.13 Percentuale di rimozione del COD nel sistema durante l'intero periodo di studio*

Affinché il processo EBPR possa funzionare per bene, è auspicabile che il maggior consumo di materia organica avvenga nel reattore anaerobico, in modo tale che la maggior parte di esso venga immagazzinato all'interno dei PAO come PHA. Se così non fosse, nella successiva fase aerobica, i PAO preferirebbero i residui di VFA disponibili disciolti nell'acqua anziché utilizzare i PHA immagazzinati al loro interno come fonte di carbonio. Questa condizione è ampiamente soddisfatta, essendo la maggior parte del COD degradato durante la fase anaerobica, come si può notare dal grafico di figura 4.14 che riporta la percentuale di rimozione del COD misurato nell'effluente comparata con la percentuale di COD eliminata nel reattore anaerobico. Infatti la percentuale di rimozione del COD complessivamente ha un valore medio di 88 ± 4 % e quella del COD eliminato nel reattore anaerobico ha una media di ben 81 ± 7 %.

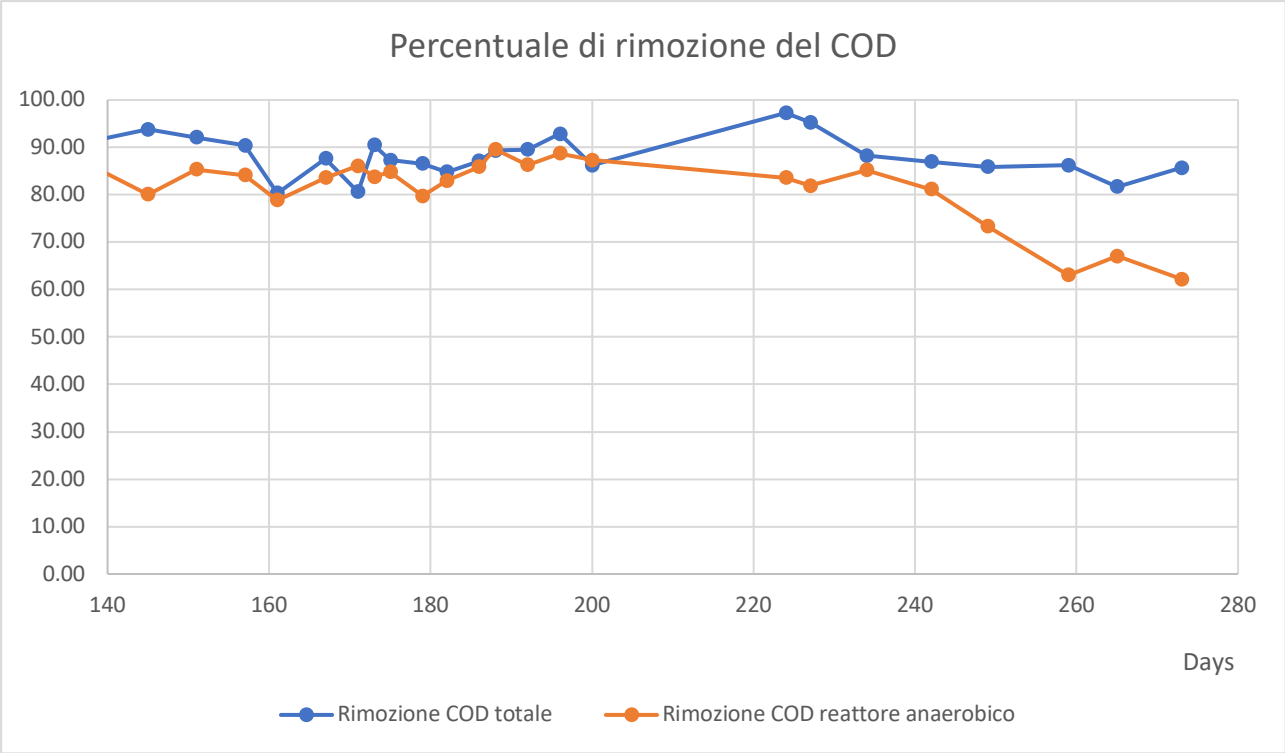


*Figura 4.14 Percentuale di rimozione del COD nel reattore anaerobico e nel reattore aerobico*

Il consumo della maggior parte del COD nella fase anaerobica, oltre a garantire il buon funzionamento dell'EBPR, ha un positivo risvolto anche a livello energetico. In un convenzionale impianto di trattamento delle acque reflue infatti, il carbonio organico è rimosso principalmente nel reattore aerobico. Eliminando la maggior parte del COD nel reattore anaerobico, invece, un gran quantitativo di inquinanti viene rimosso senza aggiunta di $O_2$, garantendo così un notevole risparmio di energia.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è il quantitativo di COD che viene consumato per la denitrificazione. La denitrificazione è un processo di rimozione della materia organica dove gli OHO (*Ordinary Heterotrophic Organism*) in assenza di ossigeno, utilizzano come accettori di elettroni i nitriti e i nitrati. Affinché vi sia denitrificazione è quindi necessario che via sia presenza di COD e assenza di ossigeno disciolto. Uno dei principali motivi di fallimento dell'EBPR è la presenza di nitrati disciolti nella fase anaerobica a causa dei meccanismi di competizione che si instaurano tra PAO e batteri denitrificanti per il substrato organico. Infatti la presenza di nitrati e nitriti in condizioni anaerobiche scatenano l'attività degli OHO che utilizzano il COD disponibile come donatore di elettroni più efficientemente dei microrganismi PAO, riducendo così il substrato organico disponibile per l'EBPR. I nitrati nella fase anaerobica possono essere introdotti tramite il sistema di ricircolo RAS, che ricircola i fanghi dal sedimentatore al reattore anaerobico, quando nel sistema è presente un'intensa attività di nitrificazione. Quando troppo COD viene consumato per la denitrificazione, ci sarà poco substrato disponibile per i PAO. Questo è il motivo per il quale si cerca di evitare a tutti i costi processi di nitrificazione e denitrificazione all'interno del sistema.

## 4.6 SOLIDI SOSPESI TOTALI (SST) E SOLIDI SOSPESI VOLATILI (SSV)

Le misure dei SST e dei SSV rappresentano la quantità di solidi sospesi totali e di solidi sospesi volatili presenti nel sistema e la concentrazione della biomassa presente nell'acqua all'interno del reattore. I SSV, costituendo la quantità di materia organica dei solidi totali, rappresentano inoltre una stima della concentrazione di biomassa presente all'interno del reattore.
I valori dei SST e dei SSV cambiano proporzionalmente rispetto alle manipolazioni di SRT. (Carlos Chat et all., 2017) dimostra che l'implementazione dell'EBPR in un sistema SBR a basso SRT è caratterizzata da bassi valori della concentrazione di biomassa nei reattori biologici e che, ad un abbassamento del valore dell'SRT, corrisponderà un decremento nella concentrazione di biomassa, arrivando perfino a valori inferiori a 1000 mg SST/L nel caso di un SRT di 3 giorni. Una riduzione della concentrazione dei solidi sospesi è correlata ad un declino nell'attività di rimozione del fosforo, conseguente al minore processo di rilascio e successivo assorbimento dello stesso.

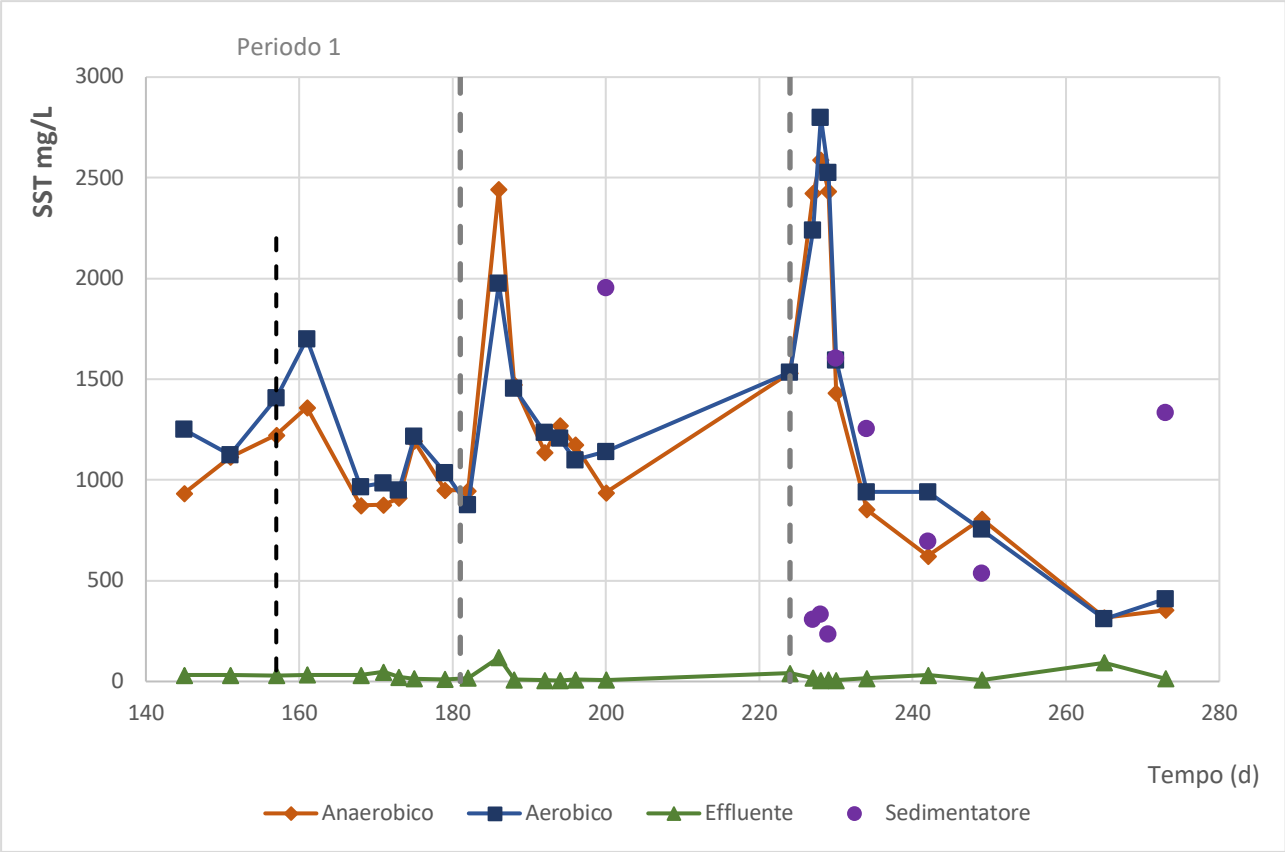


*Figura 4.15 SST nel reattore anaerobico, nel reattore aerobico, nell'effluente e nel sedimentatore*

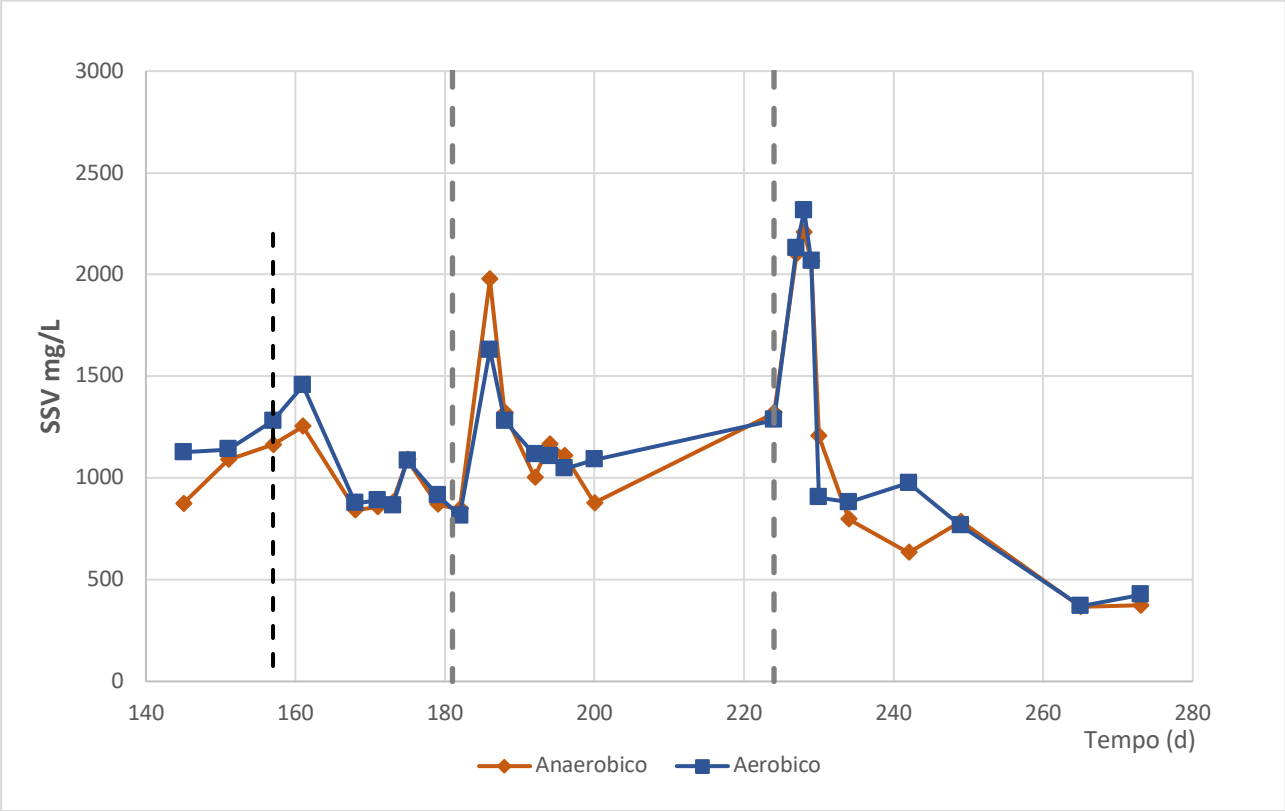


*Figura 4.16 SSV nel reattore anaerobico e nel reattore aerobico*

Nel grafico di figura 4.15 sono riportati i valori della concentrazione di SST nel reattore anaerobico, nel reattore aerobico e nell'effluente durante l'intero periodo di osservazione sperimentale. Nel grafico di figura 4.16 vengono invece riportati i valori dei SSV nel reattore anaerobico e nel reattore aerobico.

Durante l'intero periodo di studio i valori in uscita all'effluente presentano una media di 26 ± 26 mg SST/L, perciò si può affermare che sono stati rispettati i valori dei limiti stabiliti dal decreto legislativo di 35 mg SST/L. Soltanto in 4 giorni durante l'intero periodo sperimentale sono stati oltrepassati i valori limiti richiesti allo scarico. Il reattore anaerobico e il reattore aerobico sono caratterizzati da una concentrazione di SST rispettivamente di 1238 ± 602 mg SST/L e 1295 ± 570 mg SST/L, che rappresentano comunque degli ottimi valori considerando il basso valore di SRT a cui sta lavorando il sistema.

### 4.6.1 RAPPORTO SSV/SST

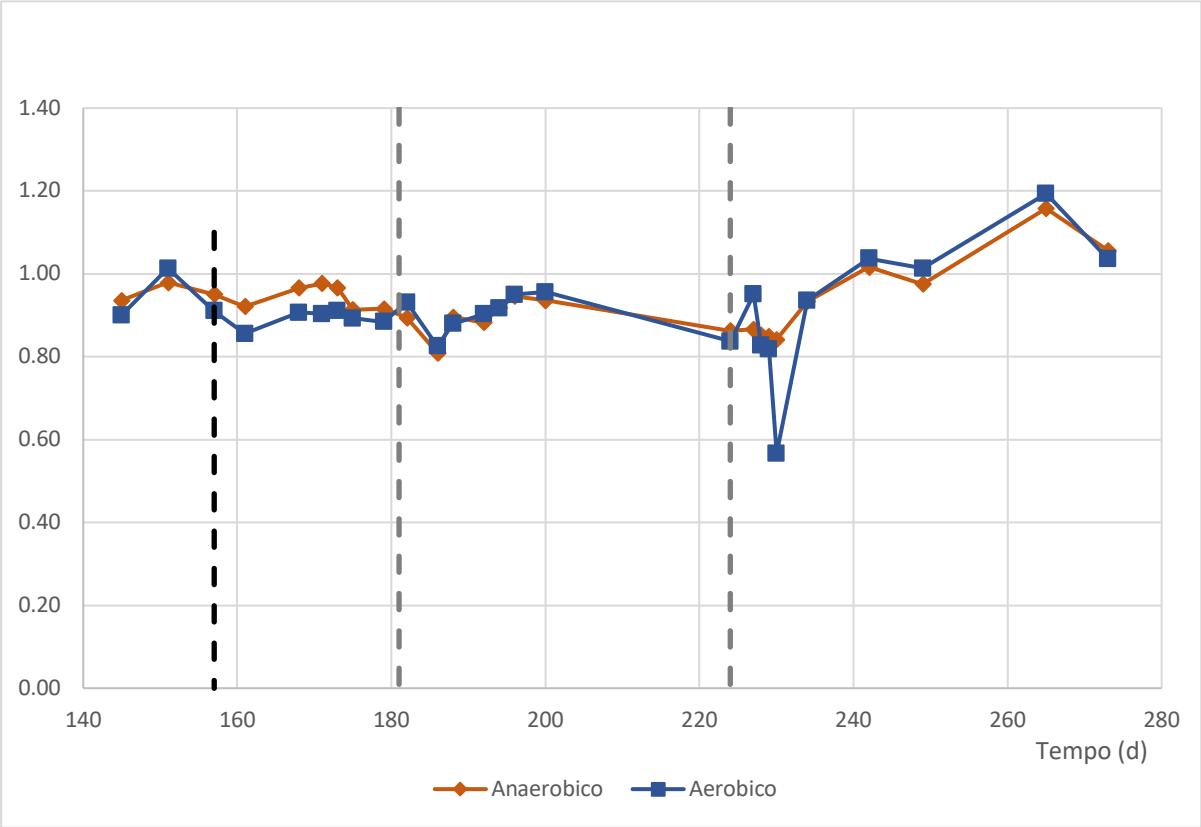


*Figura 4.17 Rapporto SSV/SST nel reattore anaerobico e nel reattore aerobico*

Il rapporto tra i solidi in sospensione volatili e totali permette di verificare la presenza di organismi accumulatori di fosforo all'interno del sistema. Nel caso di una buona attività EBPR, il rapporto SSV/SST dovrebbe avere un valore più alto nel reattore anaerobico rispetto a quello aerobico. Questo perché durante la fase anaerobica i PAO hanno liberato parte dei loro fosfati. Quando si fa l'analisi dei solidi sospesi, questi si introducono nella muffola per far evaporare i SSV, quindi nei filtri rimarranno solo i solidi non volatili, tra cui i fosfati. Facendo la stessa operazione per i solidi del reattore aerobico, questi conterranno una proporzione molto più grande di fosfati dovuti all'accumulazione all'interno dei PAO. Pertanto la quantità di solidi volatili sarà inferiore e di conseguenza il rapporto SSV/SST sarà minore nel reattore aerobico. Il grafico di figura 4.17 mostra l'andamento del rapporto SSV/SST durante l'intero periodo sperimentale nel reattore anaerobico e nel reattore aerobico.

### *PERIODO 1*

La prima parte di questa fase, dove l'SRT è di 4 giorni, è caratterizzata da ottimi valori di SST e SSV. Un alto valore di SST e SSV corrisponde ad una buona attività EBPR, perché ci sarà un buon rilascio e conseguente assorbimento del fosforo ad opera dei microrganismi accumulatori di fosforo. In seguito al cambio di SRT, da 4 a 3 giorni, avvenuto nel 157$^{th}$ giorno, è possibile osservare nel grafico un abbassamento della concentrazione dei SST e dei SSV di oltre il 40%. Questa evidenza sperimentale è già stata rilevata in altri studi (Chan et al., 2017). Nonostante questo, il valore dei solidi sospesi totali nell'effluente rientra abbondantemente nei limiti stabiliti dalla normativa per l'intero periodo, con una media di 28 ± 11 mg SST/L. Unico valore oltre il limite risulta essere quello del giorno 171$^{th}$ caratterizzato da una concentrazione di 47 mg SST/L.

Il sistema in questo periodo risulta quindi complessivamente stabile ed efficiente. Come si può notare dal grafico di figura 4.17, il rapporto SSV/SST è maggiore nel reattore anaerobico, confermando così una buona attività EBPR dovuta ad una consistente presenza di microrganismi accumulatori di fosforo.

### *PERIODO 2*

Il brusco abbassamento di temperatura, avvenuto nel 181$^{th}$ giorno, provoca un consistente decremento della concentrazione di SST e SSV sia nel reattore anaerobico che in quello aerobico che è possibile notare nei grafici di figura 4.15 e 4.16. Questo comporta una minore

stabilità ed efficienza del sistema che si è già analizzata anche negli altri aspetti (eliminazione di fosforo, azoto, ecc.) nei capitoli precedenti.
Nonostante tutto, per l'intero periodo i valori dei TSS misurati nell'effluente rientrano nei limiti stabiliti dalla normativa, con una media di 25 ± 39 mg SST/L. L'unico giorno in cui viene sforato il limite è il 186$^{th}$ giorno, con un valore di 119 mg SST/L.
Il rapporto SSV/SST in questo periodo risulta spesso maggiore nel reattore anaerobico che in quello aerobico, indicando così un'attività EBPR non ottimale.

### *PERIODO 3*

Questo periodo rappresenta la fase di riattivazione del reattore successiva alla fase di standby. Per i primi 6 giorni è stata mantenuta nulla la portata di purga, la portata di ricircolo uguale al periodo precedente e l'alimentazione dimezzata. Come è facile immaginare, il primo giorno di analisi, il 224$^{th}$, è caratterizzato da valori molto alti di SST e SSV, sia nel reattore anaerobico che nel reattore aerobico. Questo perché, durante il periodo di standby, nel reattore non è stata effettuata purga di biomassa, la quale ha potuto così aumentare considerevolmente. Successivamente, dal giorno 229$^{th}$ si riprende con i valori di portata di purga, alimentazione e ricircolo uguali al periodo precedente. In seguito all'attivazione del sistema, si nota un prevedibile calo della concentrazione dei SST e dei VSS, dovuto in particolare alla riattivazione della purga. Le concentrazioni continuano a decrescere per l'intero periodo fino a raggiungere valori veramente bassi nella parte finale, in cui la differenza di concentrazione dei SST e dei SSV tra il reattore e l'effluente è relativamente vicina. Questo significa che il sistema sta perdendo una grande quantità di biomassa e dimostra l'elevato grado di inefficienza e di instabilità che caratterizzata questo periodo. L'andamento del rapporto SSV/SST risulta per la maggior parte più elevato nel reattore aerobico, ennesima conferma di una non ottimale attività EBPR e di perdita di microrganismi accumulatori di fosforo.
Nonostante tutto il valore di SST nell'effluente rispetta i valori limiti richiesti dalla normativa, con una media di 24 ± 26 mg SST/L. Unici valori oltre i limiti risultano essere quelli dei giorni 224$^{th}$ e 265$^{th}$ con concentrazioni rispettivamente di 41 e 93 mg SST/L.

## 4.8 DISCUSSIONI GENERALI

Il seguente lavoro di tesi ha studiato il possibile inserimento dell'EBPR (*Enhanced biological phosphorus removal*) in un impianto pilota di configurazione A/O a basso tempo di residenza cellulare. In altre parole, si è cercato di capire la potenziale integrazione della rimozione biologica del fosforo in un sistema HRAS (*high-rate activated sludge*). In quest'ottica, il sistema è stato sottoposto a differenti condizioni operative per valutare la risposta prestazionale ai diversi stimoli ed analizzare i limiti che potesse essere in grado di sopportare garantendo comunque una buona attività EBPR. Il sistema di configurazione A/O è progettato per la rimozione della materia organica e del fosforo e cerca di evitare in tutti i modi possibili la nitrificazione, perché potrebbe influire negativamente sull'EBPR. Per garantire comunque la rimozione dell'azoto, si parla infatti di potenziale inclusione dell'EBPR nella fase A di un sistema A/B WWTP (*Waste water treatment plants*), dove la fase A è appunto adibita alla rimozione biologica del fosforo e la fase B alla rimozione biologica dell'azoto attraverso processi di nitrificazione parziale e anammox.

Il sistema ha ricevuto come alimentazione l'acqua proveniente da un reale impianto di trattamento delle acque reflue, includendo così tutte le complicazioni che comporta il fatto di lavorare con un'acqua reale. Nel caso di acqua reale, infatti, non è possibile controllare i parametri in ingresso con l'alimentazione, come sarebbe possibile fare nel caso di un'acqua sintetica preparata in laboratorio, che saranno quindi soggetti ad instabilità e risentiranno inevitabilmente delle diverse condizioni ambientali. Ad esempio, un periodo particolarmente piovoso, potrebbe portare ad una diluizione del valore dei parametri in ingresso. Valori instabili dei parametri in ingresso comportano sì una maggiore difficoltà nella gestione del lavoro sperimentale, ma presentano anche l'aspetto positivo di garantire una migliore approssimazione ad un'implementazione su scala reale.

L'osservazione sperimentale dei dati raccolti nel periodo di studio dimostra che alla temperatura di 23°C, ad un SRT di 3 giorni e ad un quantitativo di DO compreso nell'intervallo 0.5-1 mg $O_2$/L, il sistema continua ad essere caratterizzato da un certo grado di stabilità ed efficienza, garantendo un'eccellente attività EBPR ed una scarsissima attività nitrificante (condizioni operative relative al periodo 1). A differenza di ciò che succede in un impianto di reattori sequenziali discontinui (Chan et al., 2017) in cui si prova ad integrare l'EBPR in un

sistema a basso tempo di residenza cellulare, in cui si dimostra che l'SRT minimo per mantenere l'attività dei PAO e garantire la rimozione del fosforo è di 3.6 giorni a 25°C.
Tuttavia, il sistema risulta estremamente sensibile alle variazioni delle condizioni ambientali. Ad esempio, il brusco cambio di temperatura avvenuto nel periodo 2, provoca un drastico peggioramento delle condizioni operative del reattore, inficiando particolarmente le prestazioni dell'attività EBPR.
Per quanto riguarda la rimozione del COD si può affermare che durante l'intero periodo sperimentale è stata raggiunta un'alta rimozione della materia organica (percentuale media di rimozione 88 ± 4 %). L'osservazione sperimentale dimostra inoltre che la maggior parte della materia organica viene eliminata già nella fase anaerobica, garantendo così un notevole risparmio di ossigeno. Il risparmio di ossigeno si traduce in risparmio energetico grazie al ridotto supplemento di costi dovuti all'areazione, in linea con il principio base dell'HRAS (*High-rate activated sludge*), ovvero quello di trasformare gli impianti di trattamento delle acque reflue da sistemi energivori in sistemi il più possibile autosufficienti.

## 4.9 OSSERVAZIONI AL MICROSCOPIO

A titolo esemplificativo si riportano delle immagini ricavate tramite le analisi al microscopio, in cui è possibile osservare gli aggregati di fiocchi di biomassa e batteri filamentosi:

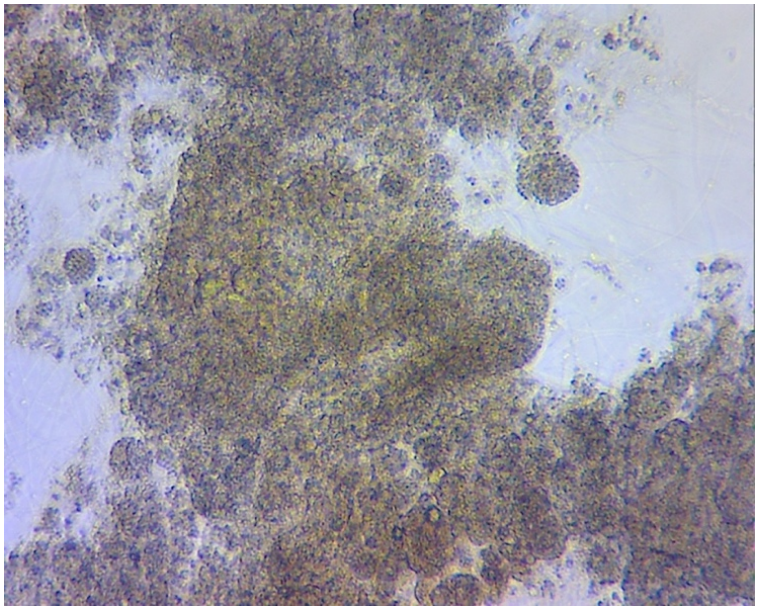

*Figura 4.18*

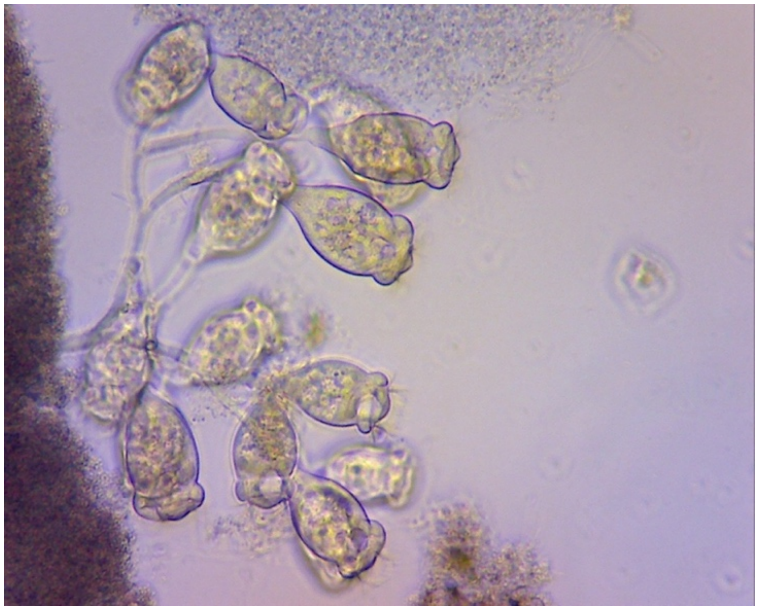

*Figura 4.19*

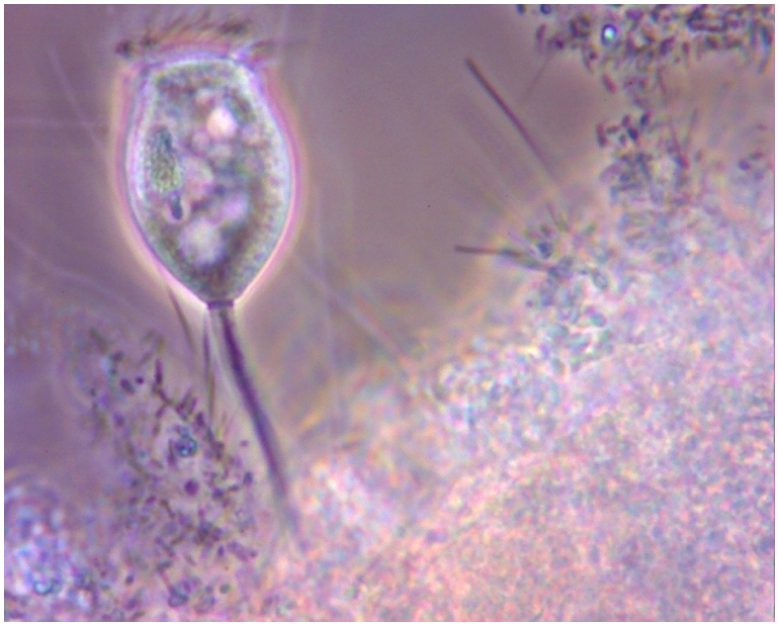

*Figura 4.20*

# 5 CONCLUSIONI

L'integrazione dell'EBPR in un sistema A-stage con basso tempo di residenza cellulare risulta non essere una soluzione del tutto fattibile quando non sono presenti le condizioni ottimali per garantire al sistema una certa robustezza. La co-presenza di batteri nitrificanti e PAO in un sistema caratterizzato da un basso SRT, comporta infatti un certo grado di instabilità sull'efficienza dell'attività EBPR ed il controllo dell'attività nitrificante risulta difficile da ottenere soltanto attraverso la manipolazione dell'SRT.

Sono quindi necessarie altre ricerche per approfondire l'influenza dell'attività dei batteri nitrificanti sul processo EBPR e per capire quali comunità di microrganismi PAO e batteri nitrificanti risultano coinvolti a bassi valori di SRT.

Inoltre bisogna considerare che l'intero lavoro sperimentale è stato effettuato con addizione di acido propionico. L'implementazione a scala reale dovrebbe quindi tenere in considerazione la mancanza di VFA (*volatile fatty acids*) a sufficienza per garantire l'attività dei microrganismi PAO.

# BIBLIOGRAFIA

Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering: treatment and resource recovery. New York, McGraw-Hill Education, International Edition 2014.

Luca Bonomo, Trattamenti delle acque reflue. Milano, McGraw-Hill Education (Italy), 2014.

Vandana Shiva, Le guerre dell'acqua, Giangiacomo Feltrinelli Editore Milano, 2003.

Alley, R., Berntsen, T., Bindoff, N.L., Chen, Z., Chidthaisong, A., Friedlingstein, P., Gregory, J., Hegerl, G., Heimann, M., Hewitson, B., others. 2007. Climate change 2007: The physical science basis. Summary for policy markers. Fourth Assessment Report of the Intergoverment Panel on Climate Change.

Arjen Y. Hoekstra and Mesfin M. Mekonnen, 2011. The water footprint of humanity. Department of Water Engineering and Management, University of Twente, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands.

Beccari M., Passino R., Ramadori R., Vismara R., (1993), *Rimozione di azoto e fosforo dai liquami*, Hoepli, Milano;

Kartal, B., Kuenen, J.G., Van Loosdrecht, M.C.M., 2010. Sewage treatment with anammox. Science 328, 702 – 703.

Verstraete, W., Vlaeminck, S.E., 2011. ZeroWastewater: short-cycling of wastewater resources for sustainable cities of the future. Int. J. Sustain. Dev. World Ecol. 18, 253 – 264.

Jimenez, J., Miller, M., Bott, C., Murthy, S., De Clippeleir, H., Wett, B., 2015. High-rate activated sludge system for carbon management – evaluation of crucial process mechanisms and design parameters. Water Res. 87, 476 – 482.

Heidrich, E.S., Curtis, T.P., Dolfing, J., 2011. Determination of the internal chemical energy of wastewater. Environ. Sci. Technol. 45, 827 – 832.

McCarty, P.L., Bae, J., Kim, J., 2011. Domestic wastewater treatment as a net energy producer – can this be achieved? Environ. Sci. Technol. 45, 7100 – 7106.

Bowen, E.J., Dolfing, J., Davenport, R.J., Read, F.L., Curtis, T.P., 2014. Low-temperature limitation of bioreactor sludge in anaerobic treatment of domestic wastewater, Water Sci. Technol. 69 (5), 1004 – 1013.

Chan, C., Guisasola, A., Baeza, J.A., 2017. Enhanced Biological Phosphorus Removal at low Sludge Retention Time in view of its integration in A-stage system. Water Research 118, 217 – 226

Jimenez, J., 2013. High-rate activated sludge system for carbon removal. In: CD Rom Proceedings of the 86th Annual Water Environment Federation Technical Exposition & Conference, Chicago IL, October, 2013.

Grady Jr., C.P.L ,Daigger, G.T., Love, N. G., Filipe, C.D., 2011. Biological Wastewater Treatment . CRC Press, Boca Raton, FL.

Akayenti, I., Temmink, H., Remy, M., Zwijnerburg, A., 2010. Feasibility of bioflocculation in hight-loaded membrane bioreactor for improved energy recovery from sewage. Water Sci. Technol. 61 (6), 1433 – 1439.

Rahman, A., Wadhawan, T., Khan, E., Ri↵at, R., Tak´acs, I., De Clippeleir, H., Wett, B., Jimenez, J.A., Al-Omari, A., Murthy, S, 2014. Characterizing and Quantifying Flo- culated and Adsorded Chemical Oxygen Demand Fractions in High-Rate Processes. IWA Specialist Conference. Global Challenges: Sustainable Wastewater Treatment and Resource Recovery, Nepal, Octubre 26-30, 2014.

Gao, H., Scherson, Y.D., Wells, G.F., 2014. Towards energy neutral wastewater treat- ment: mehodology and state of the art. Environmental Science. Processes & Impacts,16, 1223-1246.

Jetten, M.S.M., Horn, S.J., van Loosdrecht, M.C.M., 1997. Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system. Water Sci. Technol. 35 (9), 171 – 180.

Mainstone CP, Parr W. Phosphorus in rivers-ecology and management. The Science of the Total Environment. 2002;282-283(1-3):25–47. doi: 10.1016/S0048-9697(01)00937-8. [PubMed][Cross Ref]

Petersen , J.E., Werner, B., 2005. International Workshop on "Where do fertilizers go?". European Environment Agency. ISPRA, Italy.

Fang YY, Yang XE, Pu PM, Chang HQ, Ding XF. Water eutrophiocation in Li-Yang Reservoir and its ecological remediation countermeasures. Journal of Soil and Water Conservation. 2004;18(6):183–186. (in Chinese)

Tong CH, Yang XE, Pu PM. Degradation of aquatic ecosystem in the catchment of Mu-Ge Lake and its Remediation countermeasures. Journal of Soil and Water Conservation. 2003;17(1):72–88. (in Chinese)

Xiao-e Yang, Xiang Wu, Hu-lin Hao, Zhen-li He, 2008. Mechanisms and assessment of water eutrophication. Journal of Zhejiang University Science 9(3): 197 – 209.

Garg J, Garg HK, Garg J. Nutrient loading and its consequences in a lake ecosystem. Tropical Ecology. 2002;43(2):355–358.

Brdjanivic, D., Alaerts, G. J., & Heijnen, J. J. (1997). Temperature effects on physiology of biological phosphorus removal, 9372(February).

Coats, E. R., Watkins, D. L., Brinkman, C. K., & Loge, F. J. (2011). Effect of anaerobic HRT on biological phosphorus removal and the enrichment of phosphorus accumulating organisms. Water Environment Research: A Research Publication of the Water Environment Federetion, 83(5), 461-469.

Correll, D. L. (1998). The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. Journal of Environment Quality, 27(2), 261.

Cristellys, C. T. (2013) Facing current EBPR bottlenecks in view of full-scale implementation. Universitat Autonoma de Barcelona.

Edmondson, W. T. (1970). Phosphorus, nitrogen, and algae in Lake Washington after diversion of sewage. Science (New York, N.Y.), 169(946), 690-691.