

TRATTAMENTO DI REFLUI PETROLCHIMICI CON FANGHI AEROBICI GRANULARI: EFFETTI DELLA CONCENTRAZIONE DEL SUBSTRATO DI CRESCITA

Stefano Milia^{1,*}, Emanuela Mallocci², Giaime Tocco², Alessandra Carucci^{1,2}

¹ Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria, Cagliari.

² Università degli Studi di Cagliari, Dip. di Ingegneria Civile, Ambientale e Architettura, Cagliari.

Sommario – Il processo a fanghi attivi per il trattamento biologico dei reflui mostra scarsa tolleranza alle fluttuazioni di carico ed è sensibile alla presenza di sostanze tossiche, anche in basse concentrazioni. I sistemi a fanghi aerobici granulari sono caratterizzati da notevole flessibilità, ridotti consumi energetici, elevata sedimentabilità dei fanghi, maggiore resistenza alle sostanze tossiche contenute nei reflui, e sono in grado di trattare elevati carichi organici volumetrici. Tra i reflui industriali, quelli petrolchimici presentano un'estrema variabilità, che deriva dalle numerose tipologie di processo applicate nei diversi impianti. Nello studio proposto si è valutata la trattabilità in un reattore a fanghi granulari (GSBR, granular sludge sequencing batch reactor) di un refluo petrolchimico ad alto tenore di azoto ammoniacale ($N-NH_4^+$) prodotto dal ciclo combinato di gassificazione integrata (IGCC), con l'obiettivo di sostituire o integrare il sistema di trattamento attualmente impiegato in raffineria. Per favorire la granulazione, è stato aggiunto nell'influento un substrato organico rapidamente biodegradabile (acetato), il cui dosaggio è stato progressivamente ridotto, e infine sospeso, per ridurre i costi operativi nell'ottica di un'eventuale applicazione del sistema a scala reale. Le prestazioni del processo in termini di efficienze di rimozione di $N-NH_4^+$ e sostanza organica (espressa come carbonio organico totale, TOC) sono state buone (rispettivamente 70% e 90%) in condizioni di carico organico elevato, e si sono mantenute tali (così come le caratteristiche morfologiche e di sedimentabilità dei granuli) anche dopo la sospensione del dosaggio di acetato. I risultati hanno dimostrato che: (i) il GSBR può rappresentare una valida alternativa per il trattamento del refluo IGCC; (ii) l'apporto di acetato può essere sospeso una volta completato l'avviamento del GSBR; (iii) la conseguente riduzione dei costi operativi rende interessante l'applicazione del processo a scala reale.

Parole chiave: ammonio, ciclo combinato di gassificazione integrata, fanghi aerobici granulari, reflui industriali, substrato di crescita.

AEROBIC GRANULAR SLUDGE TREATING PETROCHEMICAL WASTEWATER: INFLUENCE OF DIFFERENT GROWTH SUBSTRATE CONCENTRATIONS

Abstract – Conventional biological wastewater treatment systems based on activated sludge are characterized by low flexibility with respect to fluctuating load-

ing rates, large land area requirement, and high sensitivity to toxic substances. The aerobic granular sludge technology is characterized by higher system flexibility, lower land area requirement (-80%) and energy consumption (-20%), excellent sludge settleability, and higher applicable volumetric organic loading rates. Moreover, the peculiar characteristics of aerobic granular aggregates make them resistant to toxic substances. Among industrial effluents, petrochemical wastewater is characterized by a highly variable composition, depending on the processes applied in different facilities. In this study, the possibility to apply the aerobic granular sludge process to the treatment of ammonium-rich petrochemical wastewater produced by the integrated gasification combined cycle (IGCC) was investigated, in view of replacing/integrating the existing full scale treatment system. A lab-scale granular sludge sequencing batch reactor (GSBR) was fed with IGCC wastewater, with the addition of an organic growth substrate (sodium acetate, NaAc) to sustain granulation. Considering a full-scale application perspective, NaAc supply was progressively reduced and finally suspended. As the resulting volumetric organic loading rate (vOLR) decreased, overall process performance and granules physical properties were thoroughly evaluated. At high vOLR, granular sludge showed good NH_4^+-N and organic matter (as total organic carbon, TOC) removal efficiencies (70% and 90%, respectively), as well as excellent sludge settleability. As expected, the reduction and final suspension of NaAc supply caused the decrease of volatile suspended solids concentration in the GSBR, although no negative effect on overall process performance and granules physical properties was observed. The results showed that: (i) aerobic granular sludge represents a suitable alternative for the treatment of ammonium-rich IGCC wastewater; (ii) the supply of an external carbon source can be progressively reduced and suspended if successful GSBR start-up has been previously achieved; (iii) the consequent reduction of the operating costs would represent an important pre-requisite in view of process scale-up. Moreover, the results achieved in this study provide useful information for the successful long-term operation of aerobic granular sludge reactors treating similar industrial wastewaters, characterized by high ammonium concentration.

Keywords: aerobic granular sludge, ammonium, growth substrate, industrial wastewater, integrated gasification combined cycle.

* Per contatti: via Marengo 2, 09123 Cagliari (CA). Tel. 070 675 5514, smilia@unica.it.

Ricevuto il 6-10-2016. Correzioni richieste il 25-11-2016. Accettazione il 27-12-2016.

1. INTRODUZIONE

La necessità di sviluppare tecnologie più efficienti ed efficaci rispetto a quelle convenzionalmente impiegate per il trattamento biologico dei reflui è alla base del crescente interesse, da parte della comunità scientifica e degli operatori del settore, nei confronti del processo a fanghi aerobici granulari. Il processo convenzionale a fanghi attivi (a biomassa sospesa), pur vantando una lunga storia di utilizzo, mostra ancora diversi elementi di criticità difficilmente risolvibili, quali ad esempio: (i) il frequente manifestarsi di problemi operativi, associati al funzionamento non ottimale del processo, quali il bulking (rigonfiamento del fango), il foaming (produzione di schiume persistenti) ed il rising (risalita del fango nei chiarificatori secondari) che determinano la fuoriuscita di biomassa con l'effluente ed un conseguente peggioramento delle sue caratteristiche qualitative; (ii) la necessità di grandi superfici per la realizzazione dei chiarificatori secondari (a causa della relativamente scarsa capacità di sedimentazione dei fanghi attivi) e delle vasche biologiche (per la ridotta concentrazione di biomassa conseguibile); (iii) gli elevati costi di gestione associati all'elevata produzione di fanghi di supero da trattare e smaltire; (iv) la bassa capacità di rimozione volumetrica ($0,5-2,0 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) e la ridotta flessibilità in relazione alle variazioni del carico organico in ingresso; (v) la sensibilità alla presenza di sostanze tossiche o inibenti, anche in concentrazioni relativamente basse, che rende il processo di depurazione a fanghi attivi poco robusto e, di fatto, poco adatto al trattamento di reflui complessi come quelli industriali.

Nei sistemi a fanghi aerobici granulari, la biomassa si sviluppa sotto forma di granuli densi, compatti e caratterizzati da un'elevata velocità di sedimentazione, in assenza di materiale di supporto, all'interno di reattori batch sequenziali (SBR). La granulazione aerobica può essere definita come un processo multistadio nel quale sono coinvolte numerose variabili chimico-fisiche e biologiche; si tratta dunque di un processo graduale che da un fango attivo di inoculo genera prima dei semplici aggregati compatti, quindi granuli "giovani" ed infine granuli "maturi" completamente formati (Figura 1).

I fattori che determinano la formazione e le proprietà dei granuli aerobici sviluppati in reattori SBR sono numerosi: composizione del substrato di crescita, forze idrodinamiche di taglio, tempo di sedimentazione, strategia di alimentazione, alter-

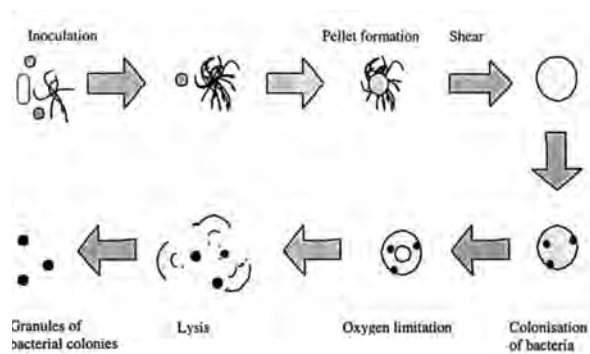


Figura 1 – Evoluzione del processo di granulazione, a partire da un fango attivo di inoculo (Beun et al., 1999)

nza di fasi di abbondanza-carestia (il cosiddetto "feast-famine regime"), concentrazione di ossigeno disciolto, configurazione del reattore, età del fango, tempo di ciclo, rapporto volumetrico di scambio. In realtà, solo i parametri associati ai meccanismi di pressione selettiva sui fanghi sarebbero quelli fondamentali nel processo di formazione dei granuli aerobici (Liu et al., 2005a): nei reattori SBR, sia in condizioni aerobiche che anaerobiche, un ruolo chiave è svolto dalla pressione di selezione idraulica, intesa come velocità minima di sedimentazione delle particelle (Qin et al., 2004; Liu et al., 2005b). Ad un aumento di quest'ultima corrisponde un incremento della pressione di selezione idraulica degli aggregati microbici. In particolare, la velocità minima di sedimentazione è definita come il rapporto tra la profondità del punto di scarico rispetto al pelo libero del reattore pieno (che dipende a sua volta dal rapporto di scambio tra il volume scaricato dal reattore alla fine del ciclo operativo e il volume totale di lavoro) e la durata della fase di sedimentazione: agendo su questi parametri è possibile regolare l'intensità della pressione selettiva idraulica.

Le evidenze sperimentali mostrano che la granulazione in condizioni aerobiche in reattori SBR può ottenersi entro un intervallo di carico organico volumetrico applicato (vOLR) piuttosto ampio, compreso tra $2,5$ e $15,0 \text{ gCOD L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (Chen et al., 2008; Kim et al., 2008; Jungles et al., 2011). Se al di sotto di tali valori la formazione dei granuli può essere significativamente rallentata (o addirittura impedita), valori superiori del vOLR determinano una riduzione della resistenza della struttura tridimensionale dei granuli, che risultano meno compatti e densi (Tay et al., 2003).

Un altro importante parametro, che sebbene non agisca da fattore primario nell'indurre la granulazione, ha un ruolo importante nella modellazione

dei granuli maturi, è rappresentato dalle forze di taglio idrodinamiche (Liu e Tay, 2002): un'elevata turbolenza e alte velocità di risalita dell'aria (insufflata dal fondo del reattore, 2-3 cm s⁻¹) contribuiscono a formare granuli aerobici più densi, compatti, rotondi, resistenti e piccoli (Tay et al., 2004). Esiste inoltre una correlazione diretta tra caratteristiche dei granuli, forze idrodinamiche di taglio e vOLR: se ad un aumento di quest'ultimo non si accompagna un adeguato aumento delle forze di taglio (attraverso un incremento della portata d'aria insufflata e, quindi, della sua velocità di risalita) si svilupperanno granuli meno densi, meno resistenti e di forma irregolare (Beun et al., 1999).

I fanghi granulari possono essere considerati un particolare sistema a biofilm (la differenza fondamentale con i sistemi a biofilm convenzionali risiede nell'assenza di una dimensione predominante e di un materiale di supporto), e anche per essi vale la cosiddetta "teoria del biofilm", secondo la quale la concentrazione del substrato (o dell'ossigeno disciolto) si mantiene costante nel bulk liquido, decresce con un andamento lineare nel cosiddetto strato limite (S.L.) e presenta un andamento all'interno del biofilm come quello mostrato in Figura 2, dovuto alla contemporanea presenza di processi diffusivi e di degradazione biologica.

La peculiare struttura granulare e i processi diffusivi coinvolti consentono pertanto la coesistenza di microrganismi aerobici, facoltativi e anaerobici, che si dispongono idealmente su strati concentrici a partire dal nucleo (anossico/anaerobico) verso l'esterno (aerobico), in base alla loro affinità verso l'ossigeno: ciò consente di ottenere la simultanea rimozione di sostanza organica e nutrienti all'interno dello stesso reattore (Figura 3).

Rispetto ai sistemi convenzionali a fanghi attivi, i reattori a fanghi aerobici granulari sono caratterizzati da maggiori concentrazioni di biomassa ottenibili (fino a 16 gSSV L⁻¹), una minore produzione di fango di supero grazie all'elevata ritenzione di biomassa, minori superfici occupate (fino all'80% in meno) grazie alla possibilità di ottenere la separazione del fango dal liquame depurato all'interno dello stesso reattore, e un minore fabbisogno energetico (Pronk et al., 2015). Per queste ragioni, sono numerosi gli studi sull'applicabilità di questa tecnologia a reflui urbani (Pronk et al., 2015) e industriali (Lotito et al., 2014; Corsino et al., 2016). In particolare, la protezione di una barriera di sostanze polimeriche extracellulari (EPS) e la presenza di fenomeni diffusivi permettono ai fanghi granulari di sopportare, con efficacia mag-

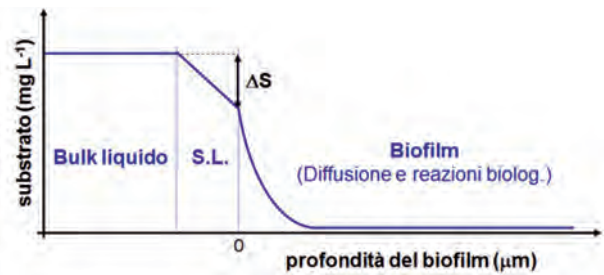


Figura 2 – Profilo di concentrazione del substrato secondo la teoria del biofilm

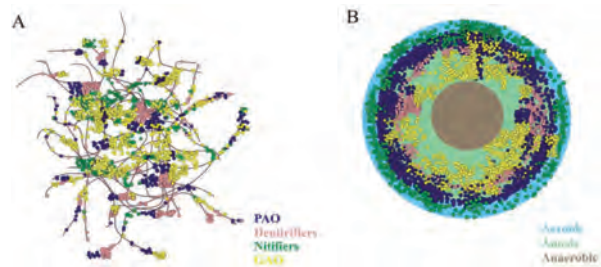


Figura 3 – Disposizione dei microrganismi in un fiocco di fango attivo (A) e in un aggregato granulare (B). (Winckler, 2012)

giore rispetto ai sistemi convenzionali, le notevoli fluttuazioni di carico e la presenza di sostanze tossiche anche ad elevate concentrazioni, tipiche dei reflui industriali (Adav et al., 2009; Val del Rio et al., 2012), consentendo il trattamento di reflui ad elevato tenore di sostanza organica, azoto, fosforo, sostanze tossiche, e contenenti substrati complessi (Val del Rio et al., 2012; Othman et al., 2013; Rosman et al., 2013). Nel caso di reflui industriali, la validità della teoria del biofilm consente alla biomassa presente negli strati più interni dei granuli di essere esposta a concentrazioni di sostanze tossiche molto inferiori a quelle effettivamente presenti nel refluo, rendendone così trascurabili gli effetti inibenti. Ciò non avviene ovviamente nei fanghi attivi convenzionali, nei quali tutta la biomassa è esposta a concentrazioni di sostanze tossiche analoghe a quelle del refluo da trattare.

Tra i reflui industriali, quelli petrolchimici sono caratterizzati da un'estrema variabilità in termini qualitativi (Zhao et al., 2007; Abualhail et al., 2010), e risultano particolarmente ostici da trattare mediante processi convenzionali di tipo biologico (ad esempio i sistemi a fanghi attivi), per la presenza di numerose sostanze tossiche quali cianuri, fenoli, solfuri, ecc. Per questa tipologia di reflui, la necessità di rispettare requisiti qualitativi sempre più stringenti ha spinto la ricerca verso lo studio e implementazione di sistemi innovativi e avanzati di tipo biologico (Malamis et al., 2015; Ding et al.,

2016): ad esempio, i bioreattori a membrana (MBR) costituiscono una delle tecnologie più interessanti, grazie anche alla loro progressiva ottimizzazione che ha consentito di ridurne i costi e aumentarne la flessibilità di esercizio, migliorandone la capacità di sopportare le brusche variazioni quali/quantitative tipiche dei reflui petrolchimici (Di Fabio et al., 2011; 2013). Emblematico è il caso del polo industriale di Porto Marghera (Venezia, Italia), dove opera il più grande impianto MBR al mondo (Di Fabio et al., 2013) per il trattamento di liquami provenienti da attività chimiche e petrolchimiche, garantendo il rispetto degli standard qualitativi previsti per lo scarico nella Laguna di Venezia, classificata come area sensibile. Sebbene i sistemi MBR rappresentino una soluzione impiegata con successo a scala reale per il trattamento dei reflui petrolchimici, è vivo l'interesse della comunità tecnico-scientifica nei confronti di altre possibili soluzioni tecnologiche in grado di garantire il raggiungimento degli standard qualitativi richiesti a costi contenuti e con ingombri limitati. In particolare, per le loro caratteristiche i fanghi aerobici granulari sono in grado, analogamente ai sistemi MBR, di sopportare forti oscillazioni di carico e notevoli variazioni nella composizione dei reflui in ingresso, sono poco sensibili alla presenza di sostanze tossiche, sono caratterizzati da una ridotta produzione di fanghi di supero e sono praticamente esenti da fenomeni di rigonfiamento dei fanghi (e dal conseguente aumento del tenore di solidi nell'effluente). Rispetto ai sistemi MBR, l'assenza dei moduli filtranti (e dei fenomeni di intasamento ad essi associati, con la necessità di prevedere operazioni periodiche di pulizia fisica e/o chimica) semplifica inoltre il controllo e la gestione del processo. Poiché la scelta di una soluzione impiantistica piuttosto che un'altra non dipende da un unico fattore, ma da una valutazione complessiva che tenga conto di condizioni e necessità che variano caso per caso (Carucci et al., 2010), la possibilità di applicare il processo a fanghi aerobici granulari al trattamento di reflui complessi come quelli petrolchimici appare senz'altro meritevole di approfondimento: ad oggi, sono ancora pochi gli studi riguardanti l'applicazione dei fanghi aerobici granulari al trattamento dei reflui petrolchimici (Zhang et al., 2011; Corsino et al., 2015). Milia et al. (2016a) hanno recentemente avviato con successo un reattore batch sequenziale a fanghi granulari (GSBR) per il trattamento di un refluo petrolchimico prodotto dal processo IGCC (ciclo combinato di gassificazione integrata), caratterizzato da un

elevato tenore di ammoniaca (fino a 630 mgN-NH₄⁺ L⁻¹) e dalla presenza di sostanze tossiche quali cianuri e fenoli. Il refluo IGCC è stato progressivamente sostituito al refluo sintetico, e opportunamente integrato con un substrato organico di crescita rapidamente biodegradabile (l'acetato di sodio, NaAc) al fine di garantire un vOLR sufficientemente elevato (3 gCOD L⁻¹ d⁻¹) e favorire in tal modo il processo di granulazione e il mantenimento dei granuli nel reattore.

Partendo dai risultati ottenuti dalla precedente sperimentazione, poiché il dosaggio di una fonte esterna di carbonio rappresenterebbe una significativa voce di costo a scala reale, nello studio descritto in questo lavoro è stata valutata la possibilità di ridurre progressivamente (fino a interrompere) il dosaggio di NaAc nell'influente, senza compromettere le prestazioni del processo. Queste ultime sono state monitorate nel corso della sperimentazione, insieme all'evoluzione delle caratteristiche fisiche e morfologiche dei granuli.

L'applicazione del processo a fanghi aerobici granulari in sostituzione o ad integrazione dei trattamenti chimico-fisico (strippaggio con vapore) e biologico (filtro percolatore), attualmente impiegati in impianto per il trattamento del refluo IGCC, consentirebbe di ridurre notevolmente i costi di esercizio.

2. MATERIALI E METODI

2.1. Il reattore batch sequenziale a fanghi granulari (GSBR)

Per la sperimentazione è stato utilizzato un reattore GSBR in vetro, avente un volume di lavoro di 3 litri, un diametro interno (d) pari a 11,3 cm ed un'altezza di lavoro (h) pari a 30 cm (rapporto h/d pari a 2,65). Il reattore è stato condotto in ambiente termostato (25 °C). Un trasmettitore Mettler-Toledo (mod. M300-ISM) collegato ad una sonda InPro3253i e a due pompe peristaltiche Velp (mod. SP311) ha consentito di monitorare il pH e di mantenerlo nell'intervallo 7.8±0.2, mediante il dosaggio di una soluzione di acido (HCl 1M) o base (NaOH 1M). Il ciclo di funzionamento, della durata di 4 ore, è stato gestito da un modulo di temporizzazione Siemens (mod. LOGO! 230RCE) ed è stato suddiviso come segue: alimentazione a impulso, 5 min; fase di reazione aerobica, 228,5 min; sedimentazione, 1,5 min (corrispondente ad una velocità minima di sedimentazione pari a 6 m h⁻¹); scarico, 5 min. Il rapporto volumetrico di scambio è

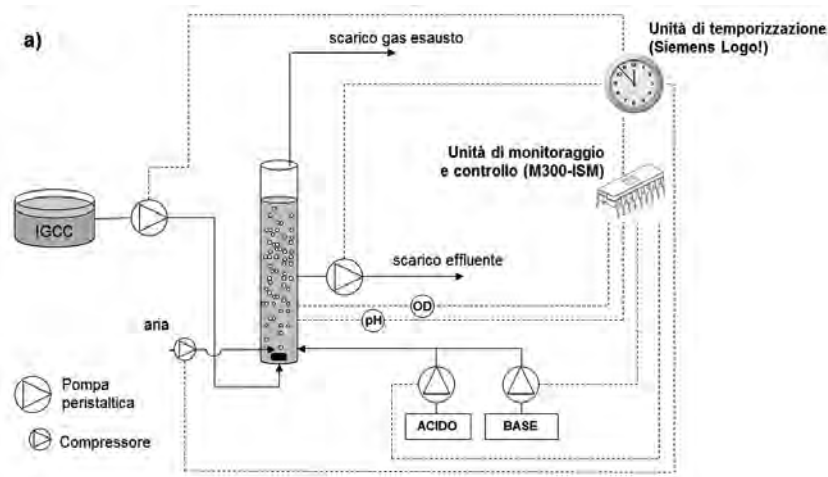


Figura 4 – Rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale (a) e immagine del GSBR utilizzato nel corso della sperimentazione (b)

stato imposto pari a 0,5, con una portata giornaliera in alimentazioni pari a 9 L d^{-1} e un tempo di residenza idraulica (HRT) risultante di 8 ore. Una rappresentazione schematica dell'intero apparato sperimentale è mostrata in Figura 4, insieme al reattore GSBR.

L'aerazione è stata garantita da un compressore a membrana e l'aria è stata insufflata attraverso un diffusore poroso a bolle fini posto sul fondo del reattore, con una portata pari a 13 NL min^{-1} (corrispondente ad una velocità di risalita dell'aria pari a $2,2 \text{ cm s}^{-1}$, sufficiente a garantire la necessaria turbolenza all'interno del GSBR). La concentrazione di ossigeno disciolto nel reattore è stata monitorata, ma non controllata, mediante sonda Mettler-Toledo (mod. InPro6850i) collegata al trasmettitore M300-ISM.

Il reattore è stato inoculato con il fango attivo prelevato dall'impianto di depurazione della raffineria, dove sono convogliati i liquami grezzi o pre-trattati (come nel caso del refluo IGCC) prodotti all'interno dell'impianto. In fase di avviamento è stato utilizzato un influente sintetico, nel quale la percentuale di refluo reale IGCC è stata gradualmente aumentata, mantenendo costante il vOLR ($3 \text{ gCOD L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) attraverso l'opportuno dosaggio di NaAc, secondo le modalità descritte in Milia et al. (2016a).

2.2. Caratteristiche dell'influente

Il refluo petrolchimico utilizzato per la sperimentazione è stato fornito da Saras S.p.A. (Sarroch, Italia): si tratta delle acque di lavaggio del syngas prodotto dal processo IGCC e composto principal-

mente (45% v/v) da CO e H_2 , ma contenente anche CO_2 , H_2S , CH_4 , NH_3 , H_2O , NO_x , acido formico e acetico, formiato d'ammonio, cianuri e solfo cianuri, zolfo, particolato solido, ceneri e composti metallici tra cui nichel e vanadio. Le acque di lavaggio del syngas (che deve essere depurato prima di essere sfruttato per la produzione di energia elettrica e vapore) sono quindi caratterizzate da un'elevata concentrazione di azoto ammoniacale e contengono, tra gli altri, acidi organici (ad esempio acido formico), fenoli e cianuri.

Il refluo è attualmente trattato in impianto mediante processo chimico-fisico e biologico: in particolare, all'innalzamento di pH e temperatura seguono lo stripping con vapore (per ridurre la concentrazione di ammoniaca fino a 25 ppm) ed un trattamento mediante filtri percolatori (per rimuovere la sostanza organica). Il refluo in uscita dai filtri percolatori (avente un contenuto di solidi sospesi fino a 500 mg L^{-1}) è inviato ai sedimentatori a pacchi lamellari, e da lì alla vasca di equalizzazione dell'impianto di depurazione a fanghi attivi della raffineria, insieme ad altri liquami grezzi o pre-trattati. Le caratteristiche principali del refluo IGCC, prelevato a monte del processo di stripping, sono indicate in Tabella 1.

Al fine di mantenere un vOLR sufficientemente elevato ($3 \text{ gCOD L}^{-1} \text{ d}^{-1}$), tale da favorire lo sviluppo e il mantenimento dei granuli all'interno del GSBR, al refluo IGCC è stato aggiunto acetato di sodio (NaAc), il cui apporto è stato successivamente ridotto fino alla sua completa eliminazione; la scelta di utilizzare un substrato organico rapidamente biodegradabile per aumentare il vOLR, anziché adottare altre strategie operative quali l'au-

Tabella 1 – Principali caratteristiche chimico-fisiche del refluo IGCC

Parametro [u.m.]	Valore
pH [-]	10-12
N-NH ₄ ⁺ [mg L ⁻¹]	240-630
COD [mg L ⁻¹]	340-610
TOC [mg L ⁻¹]	260-490
Formiato [mg L ⁻¹]	1000-1500
Cianuri [mg L ⁻¹]	10-15
Fenoli [mg L ⁻¹]	2,5
SST [mg L ⁻¹]	300-500

Tabella 2 – Suddivisione dell'attività sperimentale in Fasi, a seconda del vOLR applicato

Fase	Durata	NaAc	vOLR
	[d]	[mg L ⁻¹ , media]	[gCOD L ⁻¹ d ⁻¹ , media]
A	93	658±73	3,00
B	15	306±26	2,00
C	30	-	1,15±0,12

mento del rapporto di scambio o la riduzione del tempo di ciclo, è stata dettata dalla necessità di evitare il contemporaneo incremento del carico di sostanze tossiche contenute nel refluo. La sperimentazione, della durata complessiva di 138 giorni, può essere suddivisa in tre Fasi, sulla base dei carichi organici volumetrici applicati (Tabella 2): la durata della Fase A è stata vincolata alla stabilizzazione del processo in termini di rimozione di sostanza organica e azoto ammoniacale. Per quanto concerne la Fase B, trattandosi di una condizione intermedia, si è optato per una durata ridotta (15 giorni), sufficientemente lunga per osservare eventuali effetti negativi acuti associati alla riduzione del vOLR applicato. La durata massima della Fase C è stata scelta pari a 30 giorni, al fine di consentire il monitoraggio delle prestazioni del processo con l'ultima fornitura di refluo IGCC.

Tenuto conto della concentrazione di COD nell'influente, sono state dosate opportune quantità di K₂HPO₄ al fine di mantenere un rapporto COD/P pari a 100/2 (condizioni non limitanti). Non sono stati dosati elementi in tracce, progressivamente eliminati durante la fase di avviamento del GSBP (Milia et al., 2016a), durata 200 giorni.

2.3. Metodi analitici

I solidi sospesi totali (SST) e volatili (SSV), la richiesta chimica di ossigeno (COD) e la concen-

trazione di fenoli, cianuri e azoto ammoniacale (N-NH₄⁺) sono stati determinati secondo metodica standard (APHA, 2005). Il carbonio organico totale (TOC) è stato misurato mediante analizzatore TOC (SHIMADZU, mod. TOC-V CSN). Le concentrazioni di formiato, N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻ sono state determinate su campioni filtrati (0,45 µm) mediante cromatografo ionico (DIONEX, mod. ICS-90) equipaggiato con colonna IonPAC AS14A-5µm (DIONEX). I campioni sono stati prelevati dall'influente, dall'effluente, e alla fine della fase di alimentazione (t₀). Settimanalmente, sono stati prelevati dei campioni dal reattore durante la fase di reazione, a intervalli prestabiliti, al fine di ottenere dei profili di concentrazione sia per la sostanza organica (espressa come TOC), che per l'azoto ammoniacale. I tassi massimi di rimozione sono stati calcolati come rapporto tra le rispettive velocità massime di rimozione (determinate considerando la parte più ripida di ciascun profilo di concentrazione) e la concentrazione di biomassa (SSV) presente all'interno del GSBP. Le analisi sono state eseguite in triplo.

Per l'analisi dimensionale dei granuli, i campioni (60 mL) sono stati prelevati all'inizio della fase di reazione (in condizioni di completa miscelazione) e posti in disco di Petri su sfondo scuro; le immagini sono state acquisite in modalità b/n utilizzando una fotocamera ad alta risoluzione fissata su un supporto orizzontale, ed elaborate per la determinazione del diametro medio dei granuli.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Concentrazione e proprietà dei fanghi aerobici granulari

La progressiva riduzione del vOLR da 3,0 a 1,15 gCOD L⁻¹ d⁻¹ è stata accompagnata, come prevedibile, da un calo della concentrazione di SSV nel GSBP (da 5,3 a 2,6 g L⁻¹), evidentemente associato alla riduzione del carbonio organico rapidamente biodegradabile a disposizione dei microrganismi; ciononostante, il passaggio dalla Fase A alla Fase C non ha comportato significative variazioni sulle caratteristiche dimensionali e di sedimentabilità dei fanghi granulari (Tabella 3). Al contrario, Zhang et al. (2011) hanno osservato la riduzione della dimensione media dei granuli ancor prima della completa sostituzione del refluo petrolchimico sintetico con quello reale (l'aliquota di quest'ultimo nell'influente era pari all'80%), a causa dell'insufficiente disponibilità di substrato facilmente biodegradabile (la successiva aggiunta di

propionato di sodio è stata infatti accompagnata dall'aumento del diametro medio dei granuli da 1,11 a 1,23 mm). È interessante notare come il diametro medio dei granuli nel GSBR alimentato con il refluo IGCC sia nettamente inferiore al diametro medio osservato da Zhang et al., nonostante il maggiore vOLR applicato e a parità di turbolenza (in entrambi i casi, la velocità di risalita dell'aria è stata posta pari a $2,2 \text{ cm s}^{-1}$). Ciò può essere spiegato considerando la concentrazione di azoto ammoniacale in ingresso ai reattori, molto maggiore nel caso del refluo IGCC: come riportato in precedenza da Yang et al. (2004), concentrazioni di N-NH_4^+ nell'influenza dell'ordine di 150 mg L^{-1} hanno consentito la formazione, a partire da un fango attivo non acclimatato, di granuli aventi diametro medio inferiore ($250 \mu\text{m}$) rispetto a quello dei granuli alimentati con lo stesso refluo (sintetico) a più basse concentrazioni di N-NH_4^+ (50 mg L^{-1} , $510 \mu\text{m}$) e a parità di vOLR applicato, probabilmente a causa degli effetti inibenti associati alla presenza di quantità maggiori di ammoniaca libera (NH_3) nel liquido. Concentrazioni superiori di N-NH_4^+ nell'influenza ($200\text{-}300 \text{ mg L}^{-1}$) non hanno addirittura consentito la formazione dei granuli aerobici, a differenza di quanto osservato con il refluo IGCC, dove la granulazione è avvenuta con successo nonostante la concentrazione di N-NH_4^+ fosse molto maggiore: una possibile spiegazione può trovarsi nella diversa strategia operativa adottata nel caso del refluo IGCC, che ha previsto l'aumento graduale, in fase di avviamento, della concentrazione di N-NH_4^+ e del rapporto N/COD nell'influenza (Milia et al., 2016a), al fine di promuovere l'acclimatazione della biomassa.

Grazie all'elevata sedimentabilità del fango, la concentrazione media di SST nell'effluente al termine della Fase C è stata pari a $97 \pm 30 \text{ mg L}^{-1}$, inferiore alla concentrazione in uscita dai filtri percolatori in raffineria (fino a 500 mg L^{-1}) e prossima al limite di legge previsto dal D.Lgs. 152/2006 e s.m.i. per lo scarico diretto di acque reflue industriali in corpo idrico superficiale (Parte III, All. 5, Tab. 3: 80 mg L^{-1}). La riduzione dell'apporto di carbonio organico esterno in reflui complessi come quelli industriali può comportare lo sfaldamento dei granuli e la perdita copiosa di solidi sospesi con l'effluente, soprattutto quando la biomassa non è completamente acclimatata (Liu et al., 2011). In questo studio, il vOLR è stato progressivamente ridotto soltanto dopo aver sostituito completamente il refluo sintetico con quello reale, consentendo una migliore acclimatazione della biomassa granulare: l'aspetto

Tabella 3 – Caratteristiche dei fanghi aerobici granulari al variare del vOLR applicato

Fase	Diametro medio	SVI ₈
	[μm]	[mL gSST^{-1}]
A	260 ± 40	35 ± 6
B	259 ± 50	32 ± 1
C	265 ± 45	24 ± 4

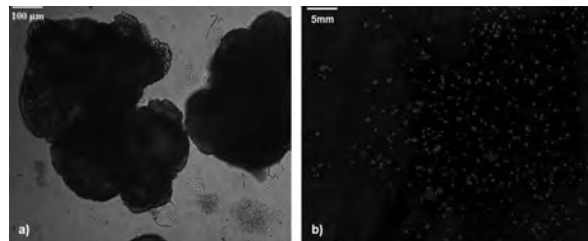


Figura 5 – Fango granulare prelevato dal GSBR al termine della Fase C. Immagini acquisite mediante microscopia a contrasto di fase (a) e fotocamera in modalità b/n (b)

degli aggregati è rimasto infatti pressoché inalterato al variare del vOLR applicato, e non si è osservato lo sviluppo di filamenti sulla superficie dei granuli, che sono rimasti ben definiti e compatti (Figura 5).

Sebbene un vOLR elevato sia considerato di fondamentale importanza per il rapido sviluppo dei fanghi granulari (Liu and Liu, 2006), e numerosi studi abbiano concorso alla definizione di uno spettro molto ampio di vOLR ($2,5\text{-}15 \text{ gCOD L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) ritenuti ideali per ottenere una granulazione rapida e stabile, i risultati ottenuti in questo studio dimostrano come l'effettiva necessità di mantenere un vOLR sufficientemente elevato sia limitata alla fase di avviamento del processo: l'apporto di NaAc (o di un altro substrato rapidamente biodegradabile), necessario a mantenere il vOLR elevato senza aumentare il carico di composti tossici alimentato al reattore, può essere in seguito ridotto e addirittura sospeso, con il conseguente abbattimento dei costi di esercizio, senza pregiudicare le prestazioni del processo nel medio e lungo termine. Questo risultato è in accordo con un recente studio in cui è stata verificata la possibilità di ridurre progressivamente l'apporto di un substrato organico rapidamente biodegradabile in un reattore GSBR alimentato con un refluo sintetico contenente 2,4,6-triclorofenolo (20 mg L^{-1}), fino a ottenere un vOLR pari a $1,3 \text{ gCOD L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, senza compromettere le prestazioni del processo (Milia et al., 2016b).

3.2. Rimozione della sostanza organica e dell'azoto ammoniacale

La progressiva riduzione del dosaggio di NaAc nell'influyente, con il conseguente abbassamento del vOLR da 3,0 a 1,15 gCOD L⁻¹ d⁻¹, non ha determinato marcati effetti negativi in termini di efficienze di rimozione, sia per quanto riguarda il TOC che l'azoto ammoniacale, come mostrato in Figura 6.

Anche le prestazioni medie del processo per ciascuna Fase (si è considerato per il confronto il periodo finale della Fase A, giorni 65-90) hanno confermato la stabilità del sistema, al ridursi del vOLR applicato, nonostante la prevedibile riduzione della concentrazione di SSV nel GSBR (Figura 7).

Sebbene la progressiva riduzione del vOLR non abbia determinato un calo significativo dell'efficienza di rimozione della sostanza organica, è interessante evidenziare come essa abbia influito (negativamente) sulle cinetiche di degradazione (Figura 8).

In particolare, la riduzione del vOLR da 3,0 (Fase A) a 2,0 gCOD L⁻¹ d⁻¹ (Fase B) è stata accompagnata da un calo della velocità massima di rimozione del TOC (Tabella 4); un comportamento simile è stato osservato a seguito dell'ulteriore riduzione del vOLR da 2,0 a 1,15 gCOD L⁻¹ d⁻¹ (Fase C), in accordo con la contemporanea e prevedibile riduzione della concentrazione di SSV nel reattore (da 3,8 a 2,6 g L⁻¹). La riduzione (fino alla sospensione) dell'apporto di NaAc nell'influyente, con il relativo aumento della frazione organica lentamente biodegradabile, ha determinato anche un calo, seppur meno evidente, dei tassi massimi di rimozione del TOC osservati (Tabella 4).

A conferma di come la componente organica rapidamente biodegradabile del refluo IGCC fosse stata rimossa efficacemente dai fanghi granulari, nel corso della Fase C non è stata riscontrata nell'effluente la presenza di formiati (costituenti oltre l'80% della componente organica contenuta nel refluo in ingresso al GSBR).

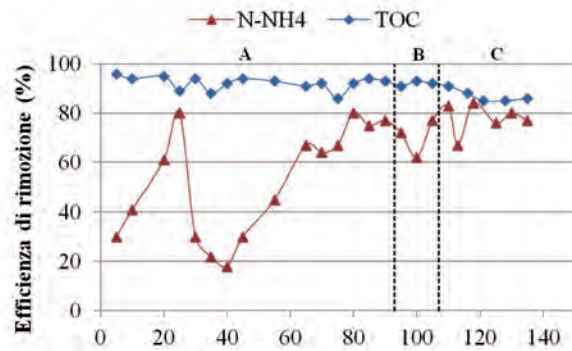


Figura 6 – Andamento delle efficienze di rimozione del TOC e dell'azoto ammoniacale, osservati nel corso della sperimentazione con diversi valori di vOLR applicato

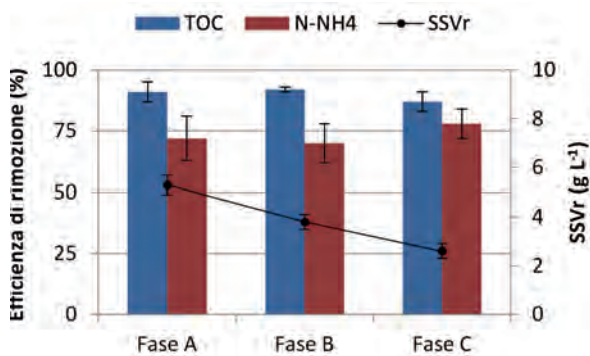


Figura 7 – Valori medi delle efficienze di rimozione del TOC e dell'azoto ammoniacale, e della concentrazione dei SSV nel reattore al variare del vOLR applicato

Tabella 4 – Valori medi della concentrazione di SSV, delle velocità e tassi massimi di rimozione del TOC osservati nel corso della sperimentazione

Fase	SSV [g L ⁻¹]	Velocità massima di rimozione del TOC [mgTOC L ⁻¹ min ⁻¹]	Tasso massimo di rimozione del TOC [mgTOC mgSSV ⁻¹ d ⁻¹]
A	5,3	5,5	1,61
B	3,8	2,9	1,08
C	2,6	1,6	0,98

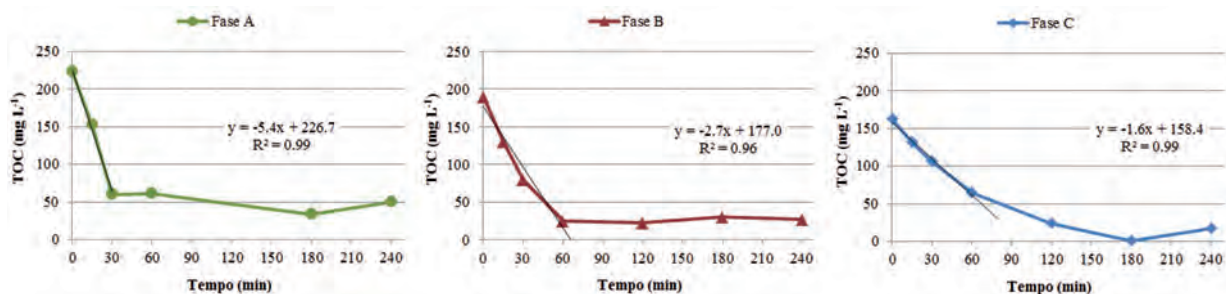


Figura 8 – Profili di concentrazione del TOC osservati durante un tipico ciclo di lavoro del GSBR, nel corso delle tre Fasi sperimentali

In termini di COD, l'efficienza di rimozione misurata al termine della Fase C è stata mediamente pari all'85% (con una concentrazione nell'effluente inferiore a 160 mg L^{-1} , limite previsto dal D.Lgs. 152/2006 e s.m.i. per lo scarico di acque reflue industriali in acque superficiali). Tale valore è confrontabile con quelli ottenuti in altri studi inerenti all'applicazione del processo a fanghi aerobici granulari per il trattamento di reflui petrolchimici. Corsino et al. (2015) hanno osservato efficienze di rimozione del COD intorno all'88%, in sistemi a fanghi granulari di tipo GSBAR (granular sequencing batch airlift reactor) applicati al trattamento di una miscela di acque di lavaggio di cisterna (slop) reali e sintetiche (20:80 v/v), caratterizzate da un elevato tenore di COD (1350 mg L^{-1}), N-NH_4^+ (100 mg L^{-1}) e cloruri (25.000 mg L^{-1}). Dal momento che la frazione sintetica dell'influente conteneva acetato di sodio, e che questo costituiva l'80% dell'apporto complessivo di COD, è plausibile che esso sia stato ossidato completamente, a differenza delle sostanze organiche meno degradabili presenti nella componente reale dell'influente (idrocarburi e altri composti recalcitranti). Le efficienze di rimozione in termini di TOC (la cui misura non è influenzata dalla salinità del campione, a differenza del COD) sono state pari al 90%. Nello studio di Zhang et al. (2011), la progressiva sostituzione del refluo petrolchimico sintetico con quello reale (COD, 280 mg L^{-1} ; N-NH_4^+ , 45 mg L^{-1} ; fenoli, 13 mg L^{-1}), seguita dall'immediata sospensione dell'apporto di glucosio (substrato rapidamente biodegradabile), hanno determinato un calo delle prestazioni del processo in termini di rimozione del COD (da 89 a 64%): tale peggioramento è stato associato proprio alla scomparsa del substrato rapidamente biodegradabile, e alla scarsa biodegradabilità del refluo reale oggetto dello studio. Anche la strategia operativa può aver giocato un ruolo importante nella risposta dei fanghi granulari alla sostituzione del refluo sintetico con quello reale: mentre nello studio di Zhang et al. il dosaggio di glucosio è stato interrotto non appena è stata raggiunta una percentuale di refluo reale nell'influente pari al 100%, riducendo bruscamente il vOLR da $1,0$ a $0,6 \text{ gCOD L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, nel caso del refluo IGCC la riduzione dell'acetato è stata progressiva, e con un vOLR finale comunque maggiore ($1,15 \text{ gCOD L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) rispetto a quello applicato nello studio sopra citato. Inoltre occorre considerare come nel refluo IGCC fosse presente una componente organica (i formiati) degradabile con facilità da una biomassa acclimatata: tale componente è rimasta a disposizione dei microrganismi anche quando il dosaggio di acetato è stato in-

terrotto, ed è stata utilizzata dalla biomassa (ormai acclimatata al refluo) come substrato di crescita, limitando gli effetti negativi. A conferma dell'importanza, oltre che della completa acclimatazione della biomassa, anche della presenza nel refluo di una componente organica facilmente biodegradabile per il mantenimento di buone prestazioni nel processo a fanghi aerobici granulari, Zhang et al. hanno osservato un miglioramento delle efficienze di rimozione del COD (89%) a seguito dell'aggiunta di propionato di sodio nel refluo petrolchimico (nell'influente, il rapporto tra il COD associato al propionato e quello associato al refluo è stato di 1:1).

Contrariamente a quanto osservato per il TOC, la progressiva riduzione del vOLR ha determinato un aumento dei tassi di rimozione dell'azoto ammoniacale (da $0,12$ a $0,25 \text{ mgN-NH}_4^+ \text{ mgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$), probabilmente legato al minore rapporto COD/N risultante nell'influente. Ciononostante, l'efficienza di rimozione media dell'azoto ammoniacale ha raramente superato l'80% e si è osservato l'accumulo di nitriti e, in minor misura, di nitrati nell'effluente (rispettivamente fino a $200 \text{ mgN-NO}_2 \text{ L}^{-1}$ e $15 \text{ mgN-NO}_3 \text{ L}^{-1}$), con prestazioni complessivamente insufficienti a consentire lo scarico diretto in acque superficiali ai sensi della normativa vigente, ma comunque tali da suggerire possibili configurazioni di trattamento alternative a quella attualmente adottata in impianto. In particolare, l'accumulo di nitriti è stato associato ad una possibile inibizione della biomassa nitrito-ossidante, più sensibile alla presenza di ammoniaca libera (NH_3) rispetto a quella ammonio-ossidante: alla temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e pH (7,8) di esercizio, la concentrazione di ammoniaca libera è stata infatti sempre compresa tra $1,5$ e $4,6 \text{ mgN L}^{-1}$, superiore all'intervallo considerato inibente per i batteri nitrito-ossidanti ($0,08$ - $0,82 \text{ mgN L}^{-1}$) e inferiore a quello ritenuto inibente per la biomassa ammonio-ossidante (8 - 120 mgN L^{-1}) (Anthonisen et al., 1996). Maggiori efficienze di rimozione dell'azoto ammoniacale (pari al 94%) sono state osservate in altri studi (Zhang et al., 2011) concernenti il trattamento di reflui petrolchimici caratterizzati, occorre evidenziarlo, da concentrazioni di azoto ammoniacale molto inferiori ($45 \text{ mgN-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$) rispetto a quelle del refluo IGCC (240 - $630 \text{ mgN-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$), nonché dalla presenza di propionato di sodio rapidamente biodegradabile (in sua assenza, l'efficienza di rimozione dell'azoto ammoniacale è stata inferiore, pari a circa il 65%).

Per quanto riguarda infine le componenti potenzialmente tossiche del refluo IGCC, non è stata riscontrata la presenza di fenoli e cianuri nell'effluente.

3.3. Ipotesi impiantistiche

Nonostante la complessità del refluo IGCC, è stato possibile mantenere una granulazione stabile e garantire il funzionamento del processo a fanghi aerobici granulari con valori di $vOLR$ nettamente inferiori a quelli usualmente descritti in letteratura, senza comprometterne le prestazioni. Sulla base dei risultati ottenuti, è ipotizzabile l'integrazione del trattamento attualmente applicato in raffineria (che prevede lo stripping con vapore dell'ammoniaca e il passaggio in filtri percolatori per la rimozione della sostanza organica), con il sistema a fanghi aerobici granulari (Figura 9): in particolare, la soglia di concentrazione dell'ammonio in uscita dalla colonna di stripping con vapore potrebbe essere innalzata da 25 ppm a 150-200 ppm (gestibili dal GSBR), inserendo a valle della colonna il reattore a fanghi aerobici granulari per la rimozione dell'ammonio residuo e della sostanza organica (in sostituzione dei filtri percolatori), prevedendo un'eventuale unità di affinamento (filtrazione) nel caso di scarico a mare diretto del refluo trattato (qualora l'ottimizzazione del funzionamento del GSBR consenta il rispetto dei limiti allo scarico previsti dal D.Lgs. 152/2006, Parte III, All.5, Tab. 3). Con una concentrazione di $N-NH_4^+$ influente alla colonna di stripping variabile tra 600 e 250 $mg L^{-1}$, e l'aumento della concentrazione di soglia di $N-NH_4^+$ nell'effluente a 200 $mg L^{-1}$, i costi di trattamento associati allo stripping con vapore si ridurrebbero dal 30 all'80%. L'ammonio residuo e la sostanza organica verrebbero quindi trattati biologicamente mediante reattore a fanghi aerobici granulari, con costi inferiori.

L'ottimizzazione del processo a fanghi granulari, volta alla rimozione spinta di azoto e sostanza organica,

e comunque al rispetto dei limiti allo scarico previsti dal D.Lgs. 152/2006 (Parte III, All. 5, Tab. 3), consentirebbe inoltre lo scarico diretto del liquame trattato in corpo idrico superficiale, con una conseguente riduzione dei carichi attualmente inviati all'impianto di depurazione a fanghi attivi della raffineria.

4. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti in questa sperimentazione hanno dimostrato l'applicabilità del processo a fanghi aerobici granulari al trattamento di un refluo petrolchimico ad elevata concentrazione di ammoniaca; le informazioni acquisite, valide per il refluo di interesse, possono essere estese al trattamento di altri reflui industriali aventi caratteristiche simili. In particolare, è stato possibile ridurre progressivamente, fino a sospendere, l'apporto del substrato organico rapidamente biodegradabile senza pregiudicare le prestazioni del processo e le caratteristiche dei granuli: la dimostrazione che un elevato carico organico volumetrico sia necessario soltanto nella fase di avviamento, ma non nel funzionamento di lungo periodo, consente di ridurre i costi operativi anche nei casi in cui si debbano trattare reflui a medio/basso carico, ampliando così le potenzialità applicative del processo a fanghi aerobici granulari. Nello specifico, la possibilità di aumentare la concentrazione di $N-NH_4^+$ in uscita dalla colonna di stripping con vapore e di rimuovere l'ammonio residuo e la sostanza organica nel GSBR (in sostituzione dei filtri percolatori), rappresenta un'interessante ipotesi impiantistica volta a ridurre i costi complessivi di esercizio e, nel caso di ottimizzazione del processo a fanghi granulari con la rimozione spinta di azoto e sostanza organica, anche i carichi inviati all'impianto di depurazione a fanghi attivi operante nella raffineria.

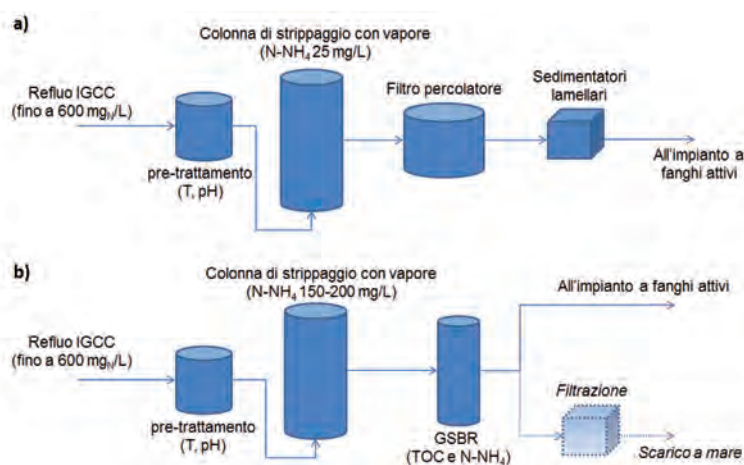


Figura 9 – Schematizzazione della soluzione impiantistica attualmente impiegata in raffineria (a) e di quella alternativa (b)

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Abualhail S., Naseer R. and Lu X.W. (2010) Demonstration case of petrochemical wastewater treatment plant. *American Journal of Environmental Sciences* 6: 295-298.
- Adav S.S., Lee D-J and Lai J-Y (2009) Treating chemical industries influent using aerobic granular sludge: recent development. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 40: 333-336.
- Anthonisen A.C., Loehr R.C. and Prakasam T.B.S. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 48: 835-852.
- APHA-AWWA-WEF (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association/American Water Works Association/WEF.
- Beun J.J., Hendricks A., Van Loosdrecht M.C.M., et al. (1999) Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. *Water Research* 33: 2283-2290.
- Chen Y., Jiang W., Liang D.T., et al. (2008) Aerobic granulation under the combined hydraulic and loading selection pressures. *Bioresource Technology* 99 (16): 7444-7449.
- Corsino S.F., Campo R., Di Bella G., et al. (2015) Cultivation of granular sludge with hypersaline oily wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 105: 192-202.
- Corsino S.F., Capodici M., Morici C., et al. (2016) Simultaneous nitrification-denitrification for the treatment of high-strength nitrogen in hypersaline wastewater by aerobic granular sludge. *Water Research* 88: 329-336.
- Di Fabio S., Cavinato C., Bolzonella D., et al. (2011) Cycling batch vs continuous enrichment of endogenous nitrifiers in membrane bioreactors treating petrochemical wastewater. *Desalination and Water Treatment* 35: 131-137.
- Di Fabio S., Malamis S., Katsou E., et al. (2013) Optimization of Membrane Bioreactors for the Treatment of Petrochemical Wastewater under Transient Conditions. *Chemical Engineering Transactions* 32: 7-12.
- Ding P., Chu L. and Wang J. (2016) Biological treatment of actual petrochemical wastewater using anaerobic/anoxic/oxic process and the microbial diversity analysis. *Applied Microbiology and Biotechnology* 100(23): 10193-10202.
- Jungles M.K., Figueroa M., Morales N., et al. (2011) Startup of a pilot scale aerobic granular reactor for organic matter and nitrogen removal. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86: 763-768.
- Kim S., Kim S-M and Jang A. (2008) Characterization of aerobic granules by microbial density at different COD loading rates. *Bioresource Technology* 99: 18-25.
- Liu L., Sheng G., Li W. et al. (2011) Cultivation of aerobic granular sludge with a mixed wastewater rich in toxic organics. *Biochemical Engineering Journal* 57: 7-12.
- Liu Y. and Tay J.H. (2002) The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge. *Water Research* 36 (7): 1653-1665.
- Liu Y., Wang Z.W., Qin L. et al. (2005a) Selection pressure-driven aerobic granulation in a sequencing batch reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology* 67: 26-32.
- Liu Y., Wang Z.W., Liu Y.Q. et al. (2005b) A generalized model for settling velocity of aerobic granular sludge. *Biotechnology Progress* 21: 621-626.
- Liu Y. and Liu Q-S (2006) Causes and control of filamentous growth in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. *Biotechnology Advances* 24: 115-127.
- Lotito A.M., De Sanctis M., Di Iaconi C., et al (2014) Textile wastewater treatment: Aerobic granular sludge vs activated sludge systems. *Water Research* 54: 337-346.
- Malamis S., Katsou E., Di Fabio S., et al. (2015) Treatment of petrochemical wastewater by employing membrane bioreactors: a case study of effluents discharged to a sensitive water recipient. *Desalination and Water Treatment* 53: 3397-3406.
- Milia S., Mallocci E. and Carucci A. (2016a) Aerobic granulation with petrochemical wastewater in a sequencing batch reactor under different operating conditions. *Desalination and Water Treatment*. DOI: 10.1080/19443994.2016.1191778.
- Milia S., Porcu R., Rossetti S., et al. (2016b) Performance and characteristics of aerobic granular sludge degrading 2,4,6-trichlorophenol at different volumetric organic loading rates. *Clean-Soil Air Water* 44: 615-623.
- Carucci A., Milia S., Cappai G., et al. (2010) A direct comparison amongst different technologies (aerobic granular sludge, SBR and MBR) for the treatment of wastewater contaminated by 4-chlorophenol. *Journal of Hazardous Materials* 177: 1119-1125.
- Othman I., Anuar A.N., Ujang Z., et al. (2013) Livestock wastewater treatment using aerobic granular sludge. *Bioresource Technology* 133: 630-634.
- Pronk M., De Kreuk M.K., De Bruin B., et al. (2015) Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment. *Water Research* 84: 207-217.
- Qin L., Liu Y. and Tay J.H. (2004) Effect of settling time on aerobic granulation in sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal* 21: 47-52.
- Rosman N.H., Anuar A.N., Othman I., et al. (2013) Cultivation of aerobic granular sludge for rubber wastewater treatment. *Bioresource Technology* 129: 620-623.
- Tay J.H., Liu Q.S. and Liu Y. (2004) The effect of upflow air velocity on the structure of aerobic granules cultivated in a sequencing batch reactor. *Water Science & Technology* 49: 35-40.
- Val del Río A., Figueroa M., Arrojo B., et al. (2012) Aerobic granular SBR systems applied to the treatment of industrial effluents. *Journal of Environmental Management* 95: S88-S92.
- Winkler M.K.H. (2012) Segregation of biomass in aerobic granular sludge. Chapter 1, p. 6. Tesi di dottorato. Technische Universiteit Delft (NL).
- Yang S., Tay J. and Liu Y. (2004) Inhibition of free ammonia to the formation of aerobic granules. *Biochemical Engineering Journal* 17: 41-48.
- Zhang H., He Y., Jiang T., et al. (2011) Research on characteristics of aerobic granules treating petrochemical wastewater by acclimation and co-metabolism methods. *Desalination* 279: 69-74.
- Zhao L.J., Ma F., Guo J.B., et al. (2007) Petrochemical wastewater treatment with pilot-scale bioaugmented biological treatment system. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 8: 1831-1838.

RINGRAZIAMENTI

Gli Autori desiderano ringraziare la Società Saras S.p.A. per aver fornito il refluo utilizzato per la sperimentazione. Questo articolo riprende parte di un contributo presentato a SIDISA 2016.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2016 è sostenuta da:

