



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA

IN GEOINGEGNERIA E TECNOLOGIE AMBIENTALI

Ciclo XXVIII

**Applicazione del processo a fanghi aerobici granulari per il
trattamento di reflui petrolchimici**

ICAR/03

Presentata da:

Emanuela Mallocci

Coordinatore Dottorato

Prof. Ing. Aldo Muntoni

Tutor

Prof. Ing. Alessandra Carucci

Esame finale anno accademico 2014 – 2015



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA



La presente Tesi è stata prodotta durante la frequenza del corso di dottorato in Geoingegneria e Tecnologie Ambientali dell'Università degli Studi di Cagliari, a.a. 2014/2015 - XXVIII ciclo, con il supporto di una borsa di studio finanziata con le risorse del P.O.R. SARDEGNA F.S.E. 2007-2013 - Obiettivo competitività regionale e occupazione, Asse IV Capitale umano, Linea di Attività 1.3.1 "Finanziamento di corsi di dottorato finalizzati alla formazione di capitale umano altamente specializzato, in particolare per i settori dell'ICT, delle nanotecnologie e delle biotecnologie, dell'energia e dello sviluppo sostenibile, dell'agroalimentare e dei materiali tradizionali".

Sommario

Introduzione	8
1 Trattamento dei reflui petrolchimici	10
1.1 Trattamenti chimico-fisici	14
1.1.1 Disoleatura.....	14
1.1.2 Neutralizzazione	15
1.1.3 Coagulazione/Flocculazione.....	15
1.1.4 Flottazione	15
1.1.5 Sedimentazione/Chiarificazione	16
1.1.6 Filtrazione.....	18
1.2 Trattamenti biologici	19
1.2.1 Processi biologici a biomassa adesa e sospesa	20
1.2.2 Il processo a fanghi attivi.....	20
1.2.3 Filtri percolatori	27
1.2.4 Processi alternativi.....	29
1.2.5 Processi biologici innovativi basati sulla teoria del biofilm.....	31
2 Fanghi aerobici granulari e loro applicazioni	35
2.1 Formazione e caratteristiche dei fanghi aerobici granulari	36
2.2 Fattori che influenzano la granulazione	42
2.2.1 Definizione dei principali parametri operativi di un reattore SBR.....	43
2.2.2 Modalità e durata della fase di alimentazione	44
2.2.3 Concentrazione di ossigeno disciolto, pH e temperatura	45
2.2.4 Intensità delle forze di taglio	47
2.2.5 Tempo di residenza idraulico	48
2.2.6 Velocità di sedimentazione.....	49
2.2.7 Caratteristiche dell'influente e fattore di carico organico	52
2.2.8 Fango di inoculo	53

2.2.9	Presenza di ioni calcio nell'alimentazione	53
2.3	Stato dell'arte riguardo l'applicazione del sistema GSBR a reflui reali	53
2.3.1	Reflui domestici.....	54
2.3.2	Reflui provenienti dal settore agroalimentare	58
2.3.3	Reflui industriali tossici e refrattari	62
3	Gestione delle acque nell'impianto Sarlux Srl	67
3.1	Il sito produttivo Sarlux Srl.....	67
3.1.1	Produzione di prodotti petroliferi	68
3.1.2	Produzione di energia	68
3.1.3	Servizi ausiliari.....	71
3.2	Gestione delle acque reflue	71
3.2.1	Trattamento acque di zavorra – Impianto TAZ.....	73
3.2.2	Trattamento acque di scarico - Impianto TAS.....	73
3.2.3	Trattamento acque IGCC.....	82
3.2.4	Criticità del sistema di trattamento delle acque reflue	87
4	Materiali e Metodi	89
4.1	Reflui di interesse.....	89
4.1.1	Refluo MS18	89
4.1.2	Refluo IGCC.....	89
4.2	Reattore GSBR-A.....	90
4.2.1	Apparato sperimentale.....	90
4.2.2	Ciclo di funzionamento	92
4.2.3	Fango di inoculo, composizione dell'alimentazione e strategie di avviamento .	93
4.3	Reattore GSBR-B.....	96
4.3.1	Apparato sperimentale.....	96
4.3.2	Ciclo di funzionamento	98
4.3.3	Fango di inoculo, composizione dell'alimentazione e strategie di avviamento .	98
4.4	Metodi analitici	101

4.5	Test di tossicità acuta	103
4.5.1	Principio di funzionamento	103
4.5.2	Set-up del sistema.....	104
4.5.3	Elaborazione dei dati	105
4.6	Esperimenti batch.....	106
4.6.1	Batch 1 – influenza di dosi crescenti di refluo IGCC sulla biomassa	106
4.6.2	Batch 2 - influenza del pH e della lunghezza del ciclo sulla rimozione dell'ammoniaca	107
5	Reattore GSBR-A: Risultati e Discussione.....	109
5.1	Trattamento refluo MS18.....	109
5.1.1	Formazione e caratteristiche dei granuli aerobici.....	109
5.1.2	Contenuto di EPS nei granuli aerobici	114
5.1.3	Efficienze e cinetiche di rimozione del TOC	115
5.1.4	Efficienze e cinetiche di rimozione dell'ammoniaca	118
5.1.5	Idrofobicità	120
5.1.6	Ipotesi alternativa di trattamento del refluo MS18 implementando il sistema GSBR in raffineria.....	121
5.2	Strategie di avviamento del GSBR-A con refluo IGCC	122
5.2.1	Esperimenti batch: influenza di dosi crescenti di refluo IGCC sulla biomassa	131
6	Reattore GSBR-B: Risultati e Discussione.....	133
6.1	Formazione e caratteristiche dei granuli aerobici	133
6.2	Contenuto di EPS nei granuli aerobici	141
6.3	Efficienze e cinetiche di rimozione del TOC	144
6.4	Efficienze e cinetiche di rimozione dell'ammoniaca	149
6.5	Tossicità iniziale e finale del refluo IGCC.....	152
6.6	Influenza di pH e lunghezza del ciclo sulla rimozione di N-NH ₄ ⁺	153
6.7	Idrofobicità.....	154

6.8	Ipotesi alternativa di trattamento del refluo IGCC implementando il sistema GSBR in raffineria	156
	Conclusioni.....	157
	Bibliografia.....	160

Introduzione

Il consumo idrico per usi industriali è in continua crescita: poiché l'acqua rappresenta sia una risorsa preziosa, sia un potenziale vettore di sostanze inquinanti, è necessario che essa soddisfi, prima di essere reimpressa nell'ambiente o riutilizzata all'interno del ciclo produttivo, determinati requisiti qualitativi (stabiliti in Italia dal D.Lgs. n. 152/2006). Nel caso di reflui industriali o misti i processi biologici, applicati nella maggioranza dei casi, possono risultare inadeguati e necessitano spesso dell'affiancamento a processi chimico-fisici (coagulazione-flocculazione, adsorbimento su carboni attivi, strippaggio, ecc.). I sistemi biologici tradizionali a fanghi attivi, anche se ormai consolidati nel tempo, necessitano di controlli diretti del processo (attualmente semplificati grazie a modelli matematici e automazione) per funzionare correttamente, quali l'aggiunta di reagenti, il controllo dell'aerazione e delle portate di ricircolo: ciononostante, spesso nella pratica si manifestano problemi operativi quali *bulking*, *foaming* e *rising* che possono compromettere l'intero processo di depurazione. I fanghi attivi risultano spesso inadatti al trattamento di reflui in cui sono presenti sostanze tossiche, che producono effetti di inibizione irreversibile sulla biomassa. Inoltre, l'elevata produzione di fanghi di supero richiede un sistema di trattamento e smaltimento finale che incide notevolmente sui costi di gestione dell'intero sistema. Con la crescente quantità di reflui da trattare e la necessità di trattamenti efficaci ed efficienti, attualmente si procede al miglioramento dei sistemi convenzionali tramite l'integrazione di nuovi processi. Specialmente nel settore industriale, la superficie occupata e l'economicità del trattamento sono criteri preponderanti nella scelta della tecnologia da impiegare, pertanto sono generalmente preferiti e implementati sistemi caratterizzati da semplicità impiantistica e compattezza. Alcune tecnologie di trattamento biologico alternative ai fanghi attivi come i sistemi a biomassa adesa o a membrana, sebbene siano caratterizzate da una maggiore compattezza e garantiscano un'elevata qualità dell'effluente con minore produzione di fanghi di supero, presentano però una maggiore difficoltà nel controllo del processo ed hanno - soprattutto i sistemi a membrana - elevati costi di esercizio e manutenzione.

In questo contesto, i fanghi aerobici granulari rappresentano una valida e promettente alternativa ai sistemi di trattamento biologico convenzionali, laddove sia richiesta semplicità impiantistica e compattezza, nonché la capacità di trattare reflui ad alto carico e contenenti sostanze tossiche.

L'attività svolta nel corso del Dottorato di Ricerca ha avuto come obiettivo la valutazione dell'applicabilità dei sistemi a fanghi aerobici granulari al trattamento di due tipologie di refluo petrolchimico provenienti dagli impianti della raffineria gestita da Sarlux Srl e sita in Sarroch (Cagliari). In particolare, è stata studiata in via preliminare la possibilità di sostituire (o integrare) le sezioni di trattamento attualmente operanti presso la raffineria con i reattori batch sequenziali a fanghi granulari (GSBR), con l'obiettivo di migliorare le prestazioni del processo di trattamento e ridurre i costi.

Il primo refluo trattato durante la sperimentazione, proveniente dall'impianto di gassificazione a ciclo combinato (IGCC), è attualmente sottoposto a pre-trattamento chimico-fisico e trattamento biologico, è caratterizzato da alte concentrazioni di sostanza organica e ammoniacale e contiene sostanze tossiche come cianuri e fenoli. Il secondo refluo proviene dalla sezione trattamento acque di scarico (TAS) della raffineria, in particolare dalla vasca di equalizzazione nella quale sono convogliate tutte le acque di processo dell'impianto (che saranno sottoposte a trattamento biologico in un sistema a fanghi attivi). È caratterizzato dalla presenza di idrocarburi e solfuri e possiede una composizione variabile, nonostante la presenza della vasca di equalizzazione, a causa delle fisiologiche variazioni quali-quantitative dei vari reflui in essa convogliati.

La presente tesi è suddivisa in sei Capitoli. Nel Capitolo 1 saranno descritte le tipologie di trattamento applicate ai reflui di origine petrolchimica. Nel Capitolo 2 sarà descritta la tecnologia basata sui fanghi aerobici granulari, con particolare riferimento ai meccanismi di formazione e allo stato dell'arte in merito all'applicazione della tecnologia a reflui reali. Nel Capitolo 3 saranno descritti approfonditamente i reflui petrolchimici di interesse e i trattamenti a cui sono sottoposti in raffineria. Nei Capitoli dal 4 al 6 sarà descritta l'attività sperimentale e saranno discussi i risultati ottenuti; in particolare, l'avviamento dei reattori GSBR (con la graduale sostituzione del refluo sintetico con il refluo reale di interesse), il funzionamento del processo nelle diverse condizioni operative testate, le prestazioni del processo nel medio e lungo termine. A seguire, nella sezione dedicata alle Conclusioni saranno riassunti i principali risultati ottenuti, accompagnati da alcune considerazioni finali sugli esiti dell'attività sperimentale svolta.

1 Trattamento dei reflui petrolchimici

La prevenzione e la salvaguardia dell'ambiente circostante le raffinerie necessita di un controllo assiduo e meticoloso di ogni attività svolta, tenendo conto delle sostanze inquinanti utilizzate, dei rischi connessi e del loro potenziale rilascio su matrici solide, liquide e in atmosfera. Tra le attività a rischio di incidenti c'è l'accettazione delle navi nel terminale marittimo (ove presente), che impone oramai minimi requisiti di sicurezza delle navi (ad esempio doppio scafo o accettazione di sole navi di età inferiore ai venti anni) e sistemi di allarme e controllo automatico per evitare sversamenti di greggio, olio combustibile o prodotti particolarmente pesanti nell'ambiente marino.

Complementare alle lavorazioni petrolifere è la produzione di residui e sottoprodotti di diversa tipologia. Gli obiettivi di sostenibilità ambientale impongono che la produzione di rifiuti solidi sia minimizzata tramite l'ottimizzazione dei processi, avendo come primaria finalità il recupero e occupandosi successivamente del corretto smaltimento. Anche limitare le emissioni in atmosfera di gas serra e di composti dello zolfo e dell'azoto derivanti dall'attività di raffinazione è estremamente importante. In particolare i composti di zolfo e azoto generano piogge acide che ricadendo al suolo, anche a distanze rilevanti dal sito produttivo, danneggiano flora, fauna e indirettamente la popolazione. Per quanto riguarda la gestione delle acque reflue, sono necessari trattamenti spinti, in modo da puntare al riutilizzo della risorsa. In situazioni di emergenza risulta importante per la salvaguardia ambientale prevedere inoltre sistemi di controllo e allarme automatico; in caso di troppo pieno ad esempio deve essere presente anche un sistema di convogliamento automatico dei reflui ad appositi serbatoi di stoccaggio. La tracimazione dei reflui implicherebbe infatti lo sversamento insieme ad essi di cospicue quantità di idrocarburi nell'ambiente (mare, suolo, sottosuolo e acque sotterranee) e qualora ciò si verificasse devono essere previsti piani di emergenza e bonifica. Per perseguire gli obiettivi di protezione ambientale e tutela della salute pubblica deve essere inoltre effettuato il monitoraggio dello stato dei terreni e delle acque di falda sottostanti la raffineria.

Il trattamento delle acque di rifiuto nelle raffinerie è un processo complesso, che necessita di una gestione particolare, in quanto i contaminanti presenti possono essere tossici e volatili. In primo luogo si consideri che gli impianti di depurazione devono trattare reflui con una composizione piuttosto variabile, costituiti da fonti continue (condensati di distillazione,

cracker, idrocracker, acque provenienti da caldaie, torri di evaporazione o da sistemi di dissalazione), intermittenti (scarichi di edifici, acque di prima pioggia) e discontinue (lavaggio di serbatoi o cisterne, acque di scarico dei serbatoi di accumulo). I limiti legislativi sulla qualità degli scarichi degli impianti di depurazione sono sempre più restrittivi e impongono il trattamento sempre più spinto, specialmente nel caso di reflui come quelli considerati, caratterizzati dalla presenza di oli, idrocarburi, metalli pesanti, cianidi, tensioattivi, fenoli, COD, azoto, composti acidi o alcalini, acido solforico e metalli pesanti. Infatti considerando la composizione media dei reflui industriali, la normativa è sicuramente più complessa rispetto a quella applicata alle acque reflue urbane e particolarmente restrittiva riguardo le concentrazioni limite allo scarico relative ad alcuni parametri.

La disciplina degli scarichi è regolamentata dal D.Lgs. 152/2006 “Norme in materia ambientale” (Testo Unico ambientale), Parte Terza, alla base della quale vi è il rispetto dei limiti allo scarico, stabiliti in funzione degli obiettivi di qualità dei corpi idrici. Essa prevede l’obbligo del rilascio delle autorizzazioni allo scarico in corpi idrici superficiali o sul suolo, come sottolineato dall’articolo 124: *“Tutti gli scarichi devono essere preventivamente autorizzati”* (art 124, comma 1) *“L’autorizzazione è rilasciata al titolare dell’attività da cui ha origine lo scarico. [...]”* (art 124, comma 2). Il decreto dà la seguente definizione di scarico (art 74): *“qualsiasi immissione effettuata esclusivamente tramite un sistema stabile di collettamento che collega senza soluzione di continuità il ciclo di produzione del refluo con il corpo ricettore acque superficiali, sul suolo, nel sottosuolo e in rete fognaria, indipendentemente dalla loro natura inquinante, anche sottoposte a preventivo trattamento di depurazione. [...]”*, inoltre viene introdotto il concetto di “carico” inquinante, per il quale lo scarico è valutato non solo in base alla concentrazione puntuale delle sostanze nelle acque ma anche in base al carico totale (ad es. annuale) di inquinante che immette nell’ambiente acquatico.

Riguardo le acque reflue industriali il decreto stabilisce la seguente distinzione:

Acque reflue industriali, *“acque di scarico provenienti da edifici od installazioni in cui si svolgono attività commerciali o di produzione di beni, diverse dalle acque reflue domestiche e dalle acque meteoriche di dilavamento”*;

Acque reflue industriali assimilabili alle domestiche, *“acque di scarico provenienti da installazioni commerciali o produttive che, per legge oppure per particolari requisiti qualitativi e quantitativi, possono essere considerate come acque reflue domestiche”*.

Per classificare la tipologia di refluo prodotta si fa riferimento all'Art. 101 comma 7 che fornisce la descrizione delle attività che producono acque reflue, il cui scarico ha un impatto ambientale tale da poter essere considerato a tutti gli effetti come uno scarico domestico o industriale.

Un'ulteriore distinzione introdotta dal Decreto riguarda:

- Acque reflue industriali pericolose
- Acque reflue industriali non pericolose.

In base alla pericolosità, ciascuna industria dovrà rispettare diversi limiti di emissione e sarà bene individuare la tipologia dello scarico, mediante le indicazioni riportate nell'Allegato 5 alla Parte Terza del Decreto, che fornisce un elenco delle sostanze definite pericolose al superamento di una determinata concentrazione limite. In particolare sono considerati scarichi di sostanze pericolose quelli derivanti da stabilimenti nei quali si svolgono attività che comportano la produzione, la trasformazione o l'utilizzazione delle sostanze, di cui alle Tabelle 3/A e 5 dell'All. 5 alla parte terza del decreto, e nei cui scarichi sia accertata la presenza di tali sostanze in quantità o concentrazioni superiori ai limiti di rilevabilità.

È necessario tenere conto della tossicità, della persistenza e della bioaccumulazione della sostanza considerata nell'ambiente in cui è effettuato lo scarico e dell'eventuale compresenza di altri scarichi di sostanze pericolose; l'autorità competente, in sede di rilascio dell'autorizzazione, può fissare valori limite di emissione più restrittivi di quelli fissati nell'All. 5.

Le Regioni stabiliscono inoltre opportuni limiti di emissione in massa nell'unità di tempo (kg/mese) tenendo conto del carico massimo ammissibile, della persistenza, bioaccumulabilità e pericolosità delle sostanze, nonché della possibilità di utilizzare le *migliori tecniche disponibili (MTD o BAT, Best Available Technology)*.

Un estratto dei limiti di emissione presenti nella Tabella 3 dell'All. 5 è riportato nella Tabella 1.1.

Nel corso degli anni il decreto è stato sottoposto a una serie di aggiornamenti di cui è importante tenere conto nella gestione delle acque e degli scarichi, specialmente in ambito industriale.

La depurazione si effettua generalmente utilizzando più trattamenti combinati, che conferiscano flessibilità al sistema e che permettano di avere un effluente idoneo per il riuso o lo sversamento nell'ambiente. La necessità di una tutela integrata degli aspetti qualitativi e

quantitativi della risorsa non può prescindere dal controllo dei prelievi e degli utilizzi dell'acqua. Ai fini del "risparmio, riciclo e riutilizzo dell'acqua" (D.Lgs 152/2006, parte terza sezione III), il riutilizzo (promosso anche dal D.Lgs 152/2006 e D.M 12 Giugno 2003, n.185) è essenziale a limitare il consumo della risorsa, che risulta piuttosto elevato per tali attività produttive. A titolo di esempio si riportano i valori per l'anno 2013 del fabbisogno idrico, della portata media annua consumata e della portata media annua scaricata dal sito produttivo Sarlux Srl, Sarroch (CA), da cui provengono i reflui industriali utilizzati durante il lavoro di dottorato: fabbisogno idrico di 16.372.440 m³/y, portata media annua consumata di 1.869 m³/h e portata media annua scaricata di 727 m³/h rispettivamente (Sarlux Srl Dichiarazione ambientale, 2014).

Tabella 1.1 Estratto Tabella 3 dell'Allegato 5 alla parte terza del D.Lgs 152/2006.

PARAMETRO	SCARICO IN RETE		SCARICO IN ACQUE SUPERFICIALI	
	FOGNARIA			
COD	500	mg/l	160	mg/l
BOD ₅	250	mg/l	40	mg/l
SS	200	mg/l	80	mg/l
FOSFORO TOTALE	10	mg/l	10	mg/l
N-NH ₄ (AZOTO AMMONIACALE)	30	mg/l	15	mg/l
AZOTO NITROSO	0,6	mg/l	0,6	mg/l
AZOTO NITRICO	30	mg/l	20	mg/l
IDROCARBURI	10	mg/l	5	mg/l
FENOLI	1	mg/l	0,5	mg/l
SOLVENTI CLORURATI	2	mg/l	1	mg/l
Cr (esavalente)	0,2	mg/l	0,2	mg/l
Cd	0,02	mg/l	0,02	mg/l
Hg	0,005	mg/l	0,005	mg/l
Fe	4	mg/l	2	mg/l
CIANURI	1	mg/l	0,5	mg/l
SOLFURI (H ₂ S)	2	mg/l	1	mg/l
TENSIOATTIVI	4	mg/l	2	mg/l
SAGGIO DI TOSSICITA'	80 % dopo 24 ore		50 % dopo 24 ore	

Un tipico sistema di depurazione include disoleatura, neutralizzazione dei reflui, coagulazione/flocculazione, flottazione, sedimentazione/chiarificazione, biodegradazione (filtri percolatori, trattamenti anaerobici, fanghi attivi e sistemi biologici a membrana per ridurre i volumi delle vasche di ossidazione) e filtrazione. In genere a monte è presente una vasca di equalizzazione, al fine di rendere omogenea la portata, attenuando i picchi idraulici e di concentrazione. Il sistema biologico risulta fondamentale per la degradazione della sostanza organica e la rimozione dei nutrienti, per i quali sono spesso previste specifiche

sezioni. I trattamenti terziari generalmente prevedono sistemi come filtrazione (a sabbia o micro e ultrafiltrazione a membrana), ozonizzazione, carboni attivi o trattamenti chimici.

Di seguito verranno illustrati nello specifico i principali trattamenti (suddivisi in chimico-fisici e biologici) applicati ai reflui petrolchimici, le loro criticità e la possibilità - nel caso di trattamenti biologici - di ricorrere a sistemi innovativi in sostituzione dei sistemi tradizionalmente adottati.

1.1 Trattamenti chimico-fisici

I trattamenti chimico-fisici, imprescindibili per l'ottenimento di effluenti di buona qualità, costituiscono una importante frazione dei costi di gestione delle acque reflue industriali a causa dell'utilizzo di reagenti e sezioni specifiche in base al contaminante e alla produzione di notevoli quantità di fanghi di supero da trattare e smaltire.

1.1.1 Disoleatura

Tramite la disoleatura vengono allontanati benzine, oli, grassi e altre frazioni leggere presenti nelle acque reflue; infatti le lavorazioni in raffineria necessitano di grossi volumi d'acqua di processo, che entra in contatto con gli idrocarburi, nonostante i sistemi di separazione. La disoleatura viene inoltre applicata come fase di pretrattamento delle acque di prima pioggia.

Nei disoleatori generalmente la separazione avviene tramite insufflazione di aria dal fondo, che consente la separazione dei grassi e degli oli liberi aderenti alle bolle d'aria per flottazione: attraverso il moto rotatorio generato, questi vengono sospinti verso la zona di calma, da cui vengono allontanati (Bonomo, 2008).

In raffineria si utilizzano vasche denominate API (American Petroleum Institute, che ha determinato lo standard di progettazione), nelle quali la separazione acqua-olio avviene per gravità, essendo la risalita dei residui oleosi assicurata dalla differenza di densità. Per garantire la ritenzione degli oli e dei sedimenti, il flusso viene rallentato tramite la presenza di deflettori; in particolare una vasca API si suddivide in un'anticamera per la raccolta dei solidi sospesi, la camera principale dove avviene la separazione tra le due fasi e la camera finale in cui vengono raccolti gli oli. Lame in superficie convogliano le sostanze galleggianti accumulandosi verso pozzetti di raccolta, dove possono poi essere recuperate o smaltite. L'utilizzo di separatori specifici, ad esempio a disco permette un recupero maggiore degli oli.

1.1.2 Neutralizzazione

La neutralizzazione consiste nella correzione del pH del refluo tramite reagenti chimici. In generale tutti i reflui con pH eccessivamente acido o basico necessitano di un trattamento di neutralizzazione prima di essere sversati nell'ambiente. Particolarmente importante risulta poi nel caso in cui il refluo debba essere successivamente sottoposto a trattamenti spinti, al fine di ridurre l'aggressività in termini di corrosione (Metcalf & Eddy, 2014). Per acque reflue acide si utilizza più frequentemente la calce, che risulta più economica rispetto a idrossido e carbonato di sodio; si trova in forma di calce viva, idrata o dolomitica. I reflui alcalini vengono generalmente trattati con acido solforico.

1.1.3 Coagulazione/Flocculazione

La coagulazione è il processo di destabilizzazione di una sospensione colloidale, che consente l'agglomerazione in fiocchi delle particelle che si trovavano in precedenza in una situazione di equilibrio di cariche con l'acqua. I reflui petrolchimici sono ricchi ad esempio di solfati, cianati e metalli pesanti e l'additivazione di coagulanti e flocculanti permette l'immobilizzazione degli stessi rendendoli insolubili e facilita la formazione di particelle di maggiori dimensioni (0,01 e 1 μm) e ne permette la separazione tramite sedimentazione, flottazione o filtrazione. I coagulanti e flocculanti maggiormente utilizzati sono polimeri organici naturali e di sintesi (solfato ferrico) o sali metallici come policloruro di ferro o di alluminio (Metcalf & Eddy, 2014).

In particolare, per ottenere la destabilizzazione delle particelle si aggiungono reattivi o agenti chimici (ad esempio sali di alluminio o ferro) in un'apposita zona di miscelazione rapida e in continuo, generalmente a monte del comparto di flocculazione. Si distinguono due tipi di flocculazione: *microflocculazione* o flocculazione pericinetica e *macroflocculazione* o flocculazione ortocinetica. La distinzione si riferisce alla grandezza delle particelle che si formano: nel primo caso, generate da moti browniani, sono comprese tra 0,001 e 1 μm ; mentre nel secondo caso, generate grazie a gradienti di velocità indotti, le dimensioni sono superiori a 1-2 μm (Metcalf & Eddy, 2014).

1.1.4 Flottazione

La flottazione viene realizzata per separare particelle liquide o solide da una fase liquida. Generalmente si attua tramite l'insufflazione di aria, che facilita la risalita sia delle particelle con densità inferiore a quella del liquido (oli), che quelle caratterizzate da densità superiore. Tale sistema rispetto alla sedimentazione permette di rimuovere particelle molto fini in

sospensione in tempi ridotti. Lame raschiatrici superficiali svolgono generalmente il ruolo di raccogliere le particelle che risalgono in superficie. L'efficienza del processo può essere migliorata grazie all'ausilio di opportuni additivi chimici.

Si distinguono sistemi di *flottazione ad aria disciolta* (pressurizzata) o *ad aria dispersa* (pressione atmosferica). In particolare, nel primo caso viene insufflata aria compressa nell'acqua presente all'interno di un comparto mantenuto sotto pressione; l'intera portata rimane nel comparto per qualche minuto in modo tale da consentire la dissoluzione dell'aria nella fase liquida. Successivamente il liquido viene inviato alla vasca di flottazione, a pressione atmosferica, nella quale l'aria liberata risale sottoforma di piccolissime bolle. La flottazione ad aria disciolta viene applicata nel caso di solidi sospesi aventi densità di poco superiore a quella dell'acqua; inoltre, se abbinata ad un processo di flocculazione consente la rimozione di oli emulsionati.

La *flottazione ad aria dispersa* consiste nell'insufflazione di aria direttamente nella vasca tramite l'ausilio di una girante, che attraverso il suo moto richiama i solidi dal basso verso l'interno del rotore e contemporaneamente il gas dall'alto verso il basso consentendone la miscelazione con il liquido. Si generano così delle bolle di piccole dimensioni a cui possono aderire le particelle di olio e i solidi sospesi da separare. Si forma una schiuma densa in superficie che viene rimossa mediante lame schiumatrici (Metcalf & Eddy, 2014).

Al fine di migliorare le rese di rimozione, sono spesso impiegati additivi chimici, i quali sono in grado di creare una struttura che possa adsorbire o facilmente intrappolare le particelle solide. Agenti chimici utilizzati sono ad esempio sali di ferro trivalente e di alluminio, silice attivata nonché polimeri organici che permettono di modificare le caratteristiche delle interfacce aria-liquido e solido-liquido.

1.1.5 Sedimentazione/Chiarificazione

Il termine sedimentazione viene utilizzato per indicare la separazione per gravità delle particelle aventi peso specifico superiore a quello dell'acqua, che decantano sottoforma di torbida ad elevata umidità (fango) (Bonomo, 2008). Un bacino di sedimentazione si può anche indicare come bacino di chiarificazione, e viene utilizzato per rimuovere solidi sospesi totali (SST) nel caso di sedimentatore primario, mentre a valle del trattamento biologico permette la separazione del refluo dalla biomassa (chiarificatore/sedimentatore secondario). Può inoltre essere impiegato per separare i fiocchi di natura chimica che si formano nel processo di coagulazione. La sedimentazione generalmente si utilizza per ottenere un effluente chiarificato, inoltre permette di concentrare il fango per facilitarne trasporto e

trattamento. In base alla concentrazione di solidi nel refluo e alla tendenza di interazione fra le particelle, si distinguono quattro tipi di sedimentazione: a particelle isolate, per flocculazione, a zona (ostacolata), per compressione. In Tabella 1.2 sono indicati i diversi fenomeni di sedimentazione per gravità utilizzati nel campo della depurazione (Metcalf & Eddy, 2014).

Tabella 1.2 Fenomeni di sedimentazione per gravità utilizzati nella depurazione delle acque (Metcalf & Eddy, 2014)

Tipo di fenomeno di separazione	Descrizione	Applicazione
Sedimentazione di particelle discrete	Si riferisce alla sedimentazione per gravità, in un campo di accelerazione costante, di particelle presenti in una sospensione con una bassa concentrazione di solidi. Le particelle sedimentano individualmente e non esistono interazioni con le particelle vicine.	Rimozione di sabbie e particelle di simile peso specifico.
Sedimentazione con flocculazione	Si riferisce a sospensioni diluite in cui le particelle danno luogo a coalescenza o flocculano durante la sedimentazione. Le particelle aumentano di dimensioni a causa della coalescenza, sedimentando ad una velocità più elevata.	Rimozione di una frazione dei SST presenti nel refluo tal quale, ancora non sottoposto a trattamenti primari o nella parte superiore dei bacini di sedimentazione secondaria. Viene applicata per rimuovere i fiocchi di natura chimica nei bacini di sedimentazione.
Sedimentazione con flocculazione con agenti inerti	Si riferisce al caso in cui si aggiunga un inerte per appesantire e di un polimero ad una sospensione parzialmente flocculata per favorire una rapida sedimentazione e aumentare la percentuale di solidi rimossi. Una porzione dell'agente di appesantimento può essere recuperata e ricircolata a monte dello stesso processo.	Rimozione di una frazione dei SST presenti in un refluo tal quale proveniente da fognature unitarie o di origine industriale. Consente anche una riduzione della concentrazione di BOD e fosforo.
Sedimentazione ostacolata o a zona	Si riferisce alle sospensioni di concentrazione di solidi intermedia, nelle quali le forze interparticellari sono sufficienti ad ostacolare la sedimentazione delle particelle adiacenti. Le particelle tendono a mantenere la loro posizione reciproca invariata e la massa delle particelle sedimenta come una singola unità. Si sviluppa un'interfaccia solido-liquido.	Ha luogo nelle unità di sedimentazione secondaria utilizzate negli impianti di tipo biologico.
Sedimentazione per compressione	Si riferisce alla sedimentazione di particelle presenti in concentrazioni così elevate da formare una struttura piuttosto compatta; la sedimentazione avviene quindi solamente dalla compressione di tale struttura.	Generalmente avviene nei livelli inferiori di uno strato spesso di particelle solide o di fango biologico, ad esempio sul fondo di un sedimentatore secondario e nelle unità di ispessimento del fango.
Sedimentazione per gravità di tipo accelerato	Rimozione delle particelle in sospensione per gravità in un campo accelerato.	Rimozione di sabbie e particelle di simile peso specifico.
Flottazione	Rimozione di particelle in sospensione più leggere dell'acqua tramite una corrente di aria o gas.	Rimozione di oli e grassi, materiale leggero flottante, ispessimento dei fanghi in sospensione.

La sedimentazione a particelle isolate si applica a sospensioni poco concentrate e analizza la sedimentazione della singola particella, descritta dalle leggi di Newton e Stokes, prendendo in considerazione in particolare la forza di gravità e di attrito a cui è soggetta una particella a seconda del tipo di regime di flusso nel suo intorno (laminare, turbolento o di transizione), della sua densità, forma e diametro.

La sedimentazione per flocculazione si riferisce a sospensioni diluite in cui le particelle danno luogo a fenomeni di coalescenza, aumentando di dimensioni (formano fiocchi), sedimentando a velocità più elevata. La sedimentazione a zona o ostacolata avviene nel caso in cui la concentrazione sia piuttosto elevata. In questo caso il liquido risale verso l'alto, mentre le particelle contigue tra loro tendono a sedimentare formando una zona di fango sedimentato e mantenendo invariata la loro posizione relativa. Avvenuta la deposizione delle particelle si forma una chiara interfaccia solido-liquido. Il letto di fango così formatosi tende ad addensarsi e avviene così la sedimentazione per compressione.

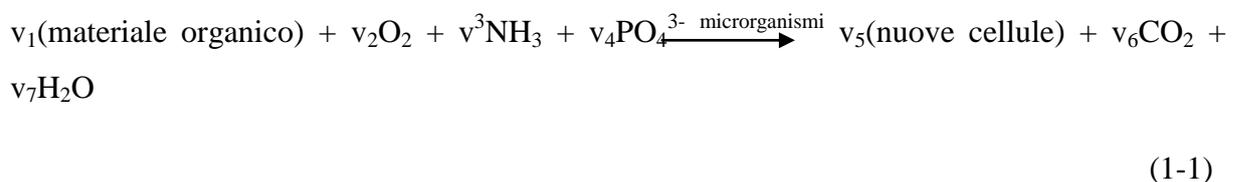
1.1.6 Filtrazione

La filtrazione è un sistema utilizzato per la rimozione di solidi colloidali e sospesi di natura organica e inorganica. Gli inquinanti possono essere trasformati nella forma sospesa tramite preliminare aggiunta di reagenti per generare flocculazione e precipitazione. Si distingue la filtrazione in volume, superficiale e su membrana. Nel primo caso il liquido si fa passare attraverso un letto filtrante, generalmente di materiale inerte (sabbia o antracite), granulare e compressibile; la rimozione avviene principalmente tramite meccanismi di staccatura, intercettazione, impatto, sedimentazione e adesione (Bonomo, 2008; Metcalf & Eddy, 2014).

Nella filtrazione superficiale e su membrana la rimozione delle particelle avviene facendo fluire il liquido attraverso una superficie filtrante (dimensione dei pori tra 10 e 30 μm) o una membrana (pori da 0,0001 a 1 μm). La filtrazione deve consentire la separazione delle particelle e per questo motivo i pori del modulo filtrante (in rete metallica o in tessuto) o il diametro del materiale costituente il letto filtrante devono essere appositamente valutati (vagliatura). In particolare con l'uso si arriva ad un intasamento progressivo del filtro che determina perdite di carico eccessive o aumento di concentrazione allo scarico, per questo motivo devono essere previste operazioni di contro lavaggio per permetterne la pulizia e il buon funzionamento.

1.2 Trattamenti biologici

I trattamenti biologici permettono, tramite processi di ossidazione/riduzione, intercettazione e inglobamento dei solidi, di rimuovere o ridurre la concentrazione dei nutrienti e dei composti organici e inorganici presenti nei reflui industriali. Specialmente nel caso di reflui petrolchimici è necessario sottoporre i reflui a pretrattamenti, essendo presenti composti tossici per i microrganismi. Tale processo si basa infatti sull'utilizzo da parte dei batteri di substrati organici e inorganici presenti nei reflui per il proprio metabolismo. In particolare si può considerare la seguente reazione biologica (1-1) per la degradazione della sostanza organica (Metcalf & Eddy, 2014):



Dove v_i rappresenta il coefficiente stechiometrico, ovvero il rapporto quantitativo con cui le sostanze reagiscono dal punto di vista molecolare.

Ossigeno (O_2), ammoniaca (NH_3) e fosfato (PO_4^{3-}) sono i nutrienti necessari per la degradazione della sostanza organica e la sua trasformazione in prodotti finali semplici come acqua e anidride carbonica. Affinché tale reazione avvenga è necessaria la presenza di microrganismi, che svolgano l'azione di ossidazione della sostanza organica, producendo nuove cellule (Metcalf & Eddy, 2014). Ammoniaca e fosforo vengono in particolare utilizzati da specifici microrganismi, di cui viene appositamente favorita la crescita. I batteri vengono selezionati agendo su varie condizioni, quali disponibilità del donatore di elettroni (generalmente la sostanza organica), accettore di elettroni (come ossigeno e nitrato), nutrienti, pH (tra 6 e 8), temperatura e altri parametri. Le reazioni di ossidazione e sintesi (1-1) sono accompagnate da reazioni endogene, che danno origine a prodotti finali stabili e energia.

Gli organismi presenti nelle acque sono principalmente microrganismi (virus, batteri e protozoi) e in misura minore organismi superiori come alghe, funghi, specie vegetali e animali (vermi parassiti, generalmente patogeni) (Henze *et al.*, 2008). La biomassa in seguito al trattamento deve essere allontanata dal liquido depurato, sia perché costituisce BOD nel refluo stesso, sia per la presenza di organismi patogeni per i quali si necessita di ulteriore affinamento.

La concentrazione di ossigeno nel refluo permette lo sviluppo di diversi processi metabolici: aerobici (presenza di O₂ libero), anossici (presenza di O₂ legato), anaerobici (assenza di O₂), facoltativi (indifferenza dei microrganismi alla presenza o assenza di O₂). È possibile combinare i processi per conseguire determinati obiettivi di trattamento.

I processi attualmente applicati in raffineria non risultano spesso innovativi; ma la necessità di conseguire migliori prestazioni riducendo i costi di esercizio risulta un punto di partenza per la sostituzione dei sistemi tradizionali e l'implementazione di nuove tecnologie.

Alla descrizione dei processi convenzionali seguirà quella delle più recenti tecnologie che man mano stanno prendendo piede in campo industriale.

1.2.1 Processi biologici a biomassa adesa e sospesa

I processi biologici vengono classificati generalmente in processi a biomassa sospesa e processi a biomassa adesa. Nei sistemi a biomassa sospesa, applicati a processi di tipo aerobico, anaerobico e anossico, i microrganismi vengono mantenuti in sospensione tramite opportuna miscelazione. Tra essi quello maggiormente utilizzato negli impianti di depurazione, anche in campo industriale, è il sistema a fanghi attivi in cui, assicurando una buona miscelazione e una buona concentrazione di biomassa (MLSS o MLSSV), si può, combinando processi aerobici, anaerobici e anossici, rimuovere la sostanza organica, l'azoto e il fosforo. Nei sistemi a biomassa adesa i microrganismi crescono adesi ad un supporto inerte, in diverse condizioni (aerobiche, anossiche e anaerobiche), in funzione del tipo di processo. Il materiale di supporto può essere di varia tipologia; dalle materie plastiche o sintetiche alla sabbia o ghiaia. Le conformazioni sono piuttosto variabili e il materiale di supporto può risultare completamente (biofiltri) o parzialmente immerso nel refluo, e può essere fisso (letti percolatori) oppure mobile (biodischi). Dagli anni 90 in poi, i sistemi a fanghi attivi sono anche utilizzati in combinazione con sistemi a biomassa adesa, ad esempio con l'aggiunta di supporti all'interno della vasca aerobica (Moving Bed Biofilm Reactors, MBBR), in modo da consentire una maggiore concentrazione di biomassa nella vasca e permettere una migliore qualità dell'effluente (Metcalf & Eddy, 2014).

1.2.2 Il processo a fanghi attivi

A seguito dei pretrattamenti il refluo viene inviato alla sezione biologica per la rimozione della sostanza organica e dei nutrienti presenti. Il sistema maggiormente utilizzato a carattere industriale è il processo aerobico a fanghi attivi, risultando consigliabile rispetto ai sistemi

plug-flow (flusso a pistone), in quanto l'utilizzo di vasche di ossidazione a completo miscelamento (Continuous Flow Stirred Tank Reactor, CFSTR) permette di attenuare gli effetti delle sostanze tossiche presenti nel refluo; non essendo presenti nel reattore gradienti di concentrazione, ma osservando un miscelamento istantaneo. All'interno della vasca la biomassa si aggrega in fiocchi di fango, agglomerati con dimensioni variabili tra i 50 e 200 μm , costituiti da un'ampia comunità di microrganismi viventi, protozoi, cellule morte e materiale particolato intrappolato (Vismara, 1998). Nella vasca di ossidazione avviene la rimozione del substrato, il bio-adsorbimento delle sostanze colloidali e sospese sui fiocchi di fango attivo e la crescita batterica. Per un buon funzionamento è importante mantenere costante la concentrazione di biomassa, per questo motivo una quota di fango viene allontanata (spurgo) ed inviata al trattamento sulla linea fanghi ed una parte viene ricircolata in testa al reattore. Parametri come pH (6-9), ossigeno disciolto ($>2 \text{ mg/L}$) e temperatura (20-30°C) devono essere controllati per mantenere buone efficienze di trattamento (Metcalf & Eddy, 2014). Il dimensionamento di un sistema a fanghi attivi dipende dalle caratteristiche del refluo, in particolare la variabilità delle acque industriali e la presenza di composti biorefrattari non permette di conseguire sempre gli obiettivi di trattamento. Parametri da tenere in considerazione sono: i substrati carboniosi, i composti azotati, i composti del fosforo, solidi sospesi volatili e totali (SSV e SST rispettivamente) e l'alcalinità. I composti carboniosi, misurati come BOD o COD, se biodegradabili si trovano in forma solubile o particolata, che ne definisce la velocità di biodegradazione, rispettivamente veloce (rbCOD) e lenta (sbCOD); influenzando la richiesta di ossigeno, il volume della vasca, la quantità di fanghi prodotti o la necessità di aggiungere substrato esterno per completare la rimozione degli altri parametri. Perché possa avvenire la rimozione biologica dei nutrienti spesso risulta opportuno progettare sezioni apposite di nitrificazione, denitrificazione (per la rimozione biologica dell'azoto) e rimozione biologica del fosforo.

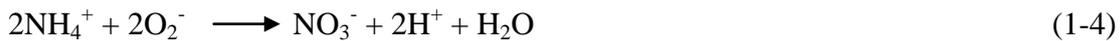
1.2.2.1 Nitrificazione

La nitrificazione è un processo biologico suddiviso in due parti: la nitrosazione, in cui l'azoto ammoniacale (N-NH_4^+) viene ossidato a nitriti (N-NO_2^-) e la nitratazione, in cui i nitriti vengono ossidati a nitrati (N-NO_3^-). Il processo è strettamente aerobico e viene svolto da batteri chemioautotrofi, che utilizzano ammoniaca e nitriti come donatori di elettroni e la CO_2 come fonte di carbonio per la sintesi cellulare. In particolare la nitrosazione avviene ad opera di batteri ammonio-ossidanti (Ammonium Oxidizing Bacteria, AOB), di cui i più comuni sono i *Nitrosomonas*; mentre la nitratazione avviene ad opera di batteri nitrito-ossidanti

(Nitrite Oxidizing Bacteria, NOB), di cui i più comuni sono i *Nitrobacter*. Le relazioni (1-2) e (1-3) descrivono le ossidazioni di N-NH₄⁺ e N-NO₂⁻ ad opera degli AOB e degli NOB, rispettivamente:



La reazione complessiva è:



È importante garantire la presenza di ossigeno disciolto, che non deve essere inferiore a 0,5 mg/L (il processo cessa completamente per valori inferiori a 0,2 mg/L). Il processo di nitrificazione risulta in generale piuttosto sensibile ed è influenzato da fattori ambientali come il pH, la presenza di sostanze tossiche e di metalli, la concentrazione di ammoniaca libera (NH₃).

Il pH generalmente viene regolato su valori di 7-7,2 così da essere prossimi a garantire le velocità ottimali di nitrificazione. Valori di pH inferiori a 6,8 riducono drasticamente la velocità del processo. Per quanto riguarda le sostanze tossiche, molte di esse inibiscono l'attività dei batteri nitrificanti anche in concentrazioni inferiori rispetto a quelle che condizionano i batteri aerobici eterotrofi, talora determinandone persino la morte. I composti tossici responsabili dell'inibizione sono tanti e spesso risulta difficile individuare la causa specifica, specialmente nel caso di reflui petrolchimici, nei quali si possono trovare molte di queste sostanze. Tra i composti definiti tossici per i batteri nitrificanti si possono citare i solventi organici, le ammine, i composti fenolici, gli alcoli, i cianati, gli eteri, i carbammati e il benzene. Nichel, cromo e rame sono tra i metalli che potenzialmente inibiscono il processo (Metcalf & Eddy, 2014).

1.2.2.2 Denitrificazione

La denitrificazione è il processo di riduzione dei nitrati e dei nitriti ad azoto gassoso e ossidi di azoto (NO e N₂O) ad opera di batteri eterotrofi o autotrofi (in minore misura) in condizioni anossiche. Il processo può avvenire secondo due modalità, la riduzione assimilativa o dissimilativa dei nitrati: la prima avviene in assenza di N-NH₄⁺ e comporta la trasformazione dei nitrati in ammoniaca per sintesi batterica, mentre la seconda prevede che nitriti e nitrati vengano ridotti ad azoto gassoso con l'ausilio di un'ampia varietà di sostanze organiche o inorganiche utilizzate come donatori di elettroni. La specie più comune fra i batteri eterotrofi

denitrificanti è *Pseudomonas sp.* La maggior parte dei batteri denitrificanti è di tipo aerobico facoltativo, ed è quindi in grado di impiegare come accettore di elettroni sia l'ossigeno libero che i nitriti e nitrati, nonché operare in condizioni fermentative (assenza di ossigeno libero e nitrati): per questo motivo è importante per il processo garantire assenza totale di ossigeno disciolto. La reazione di riduzione avviene secondo i passaggi descritti nella (1-5):



Come detto in precedenza può essere di diversa origine la sostanza utilizzata come donatore di elettroni (proveniente dal liquame, dal decadimento cellulare o da substrato aggiunto dall'esterno); considerando il termine $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ come rappresentativo della sostanza organica presente nel liquame, la reazione di denitrificazione può essere schematizzata come:



I batteri denitrificanti risultano essere meno sensibili ai fattori ambientali rispetto agli autotrofi aerobici; per quanto riguarda il pH valori di 6-7 rallentano il processo di denitrificazione (Metcalf & Eddy, 2014).

1.2.2.3 Rimozione biologica del fosforo

Il processo di rimozione biologica del fosforo consiste nell'inglobamento dello stesso all'interno della cellula batterica e nel suo allontanamento con lo spurgo del fango di supero. La rimozione avviene ad opera di batteri eterotrofi detti fosforo-accumulanti (Phosphorus Accumulating Organisms, PAOs), che devono essere selezionati nel sistema per non entrare in competizione con gli altri, in quanto utilizzano come substrato intermedi a basso peso molecolare, generalmente assenti in un refluo mantenuto in condizioni aerobiche in cui prevalgono specie meno selettive. Lo sviluppo preferenziale dei PAO può essere favorito tramite l'alternanza di una fase anaerobica e una aerobica. La rimozione avviene in due stadi:

- durante la fase anaerobica i microrganismi facoltativi inducono reazioni fermentative producendo acidi volatili grassi (Volatile Fatty Acids, VFA) come l'acido acetico, non riuscendo per i bassi tempi di residenza a completare l'idrolisi. I VFA possono essere facilmente assimilati dai PAO, che li accumulano senza utilizzarli sotto forma di riserve carboniose intracellulari (poli-idrossi-butirrato, PHB), non avendo a disposizione accettori di elettroni (ossigeno, nitrati o nitriti). La conversione avviene grazie alla presenza di polifosfati all'interno della cellula, che vengono idrolizzati a orto fosfati e rilasciati nel liquido per ottenere l'energia necessaria all'accumulo;

- durante la fase aerobica i PAO ossidano il substrato precedentemente accumulato a CO_2 e acqua, senza entrare in competizione con le altre specie batteriche, producono energia e sintetizzano nuove cellule, riaccumulando contemporaneamente il fosforo presente nella massa liquida sottoforma di polifosfati. L'assorbimento è maggiore del rilascio che si attua in fase anaerobica, in quanto anche le nuove cellule prodotte immagazzinano un'elevata quantità di fosforo. Lo spurgo di una frazione di biomassa permette l'allontanamento del fosforo accumulatosi nel fango.

La concentrazione di ossigeno disciolto deve essere superiore a 1 mg/L, e per valori di pH inferiori a 6,5 si osserva una riduzione drastica dell'efficienza di rimozione. Elementi inorganici quali Mg, K e Ca sono essenziali al fine della formazione di catene di polifosfati, dunque se non presenti nel refluo devono essere integrati (Metcalf & Eddy, 2014).

1.2.2.4 Configurazioni combinate

Il trattamento biologico di un liquame prevede che si raggiungano gli obiettivi di rimozione sia per il substrato che per i nutrienti. Per questo motivo vengono utilizzati una grande varietà di schemi di processo, i quali prevedono configurazioni in linea o in parallelo di stadi anaerobici, aerobici e anossici, differenziati per modalità di ricircolo, svolgimento o meno di una fase distinta di denitrificazione (anossica) e così via. A titolo di esempio si riporta la configurazione UCT (Capetown University) in Figura 1.1, che prevede la successione di tre reattori in serie, anaerobico, anossico e aerobico. In esso il fango attivo di ricircolo viene introdotto nella zona anossica e il ricircolo interno proveniente dalla zona anossica viene immesso nella zona anaerobica. Il ricircolo del fango attivo con tale modalità elimina l'introduzione di nitrati nella fase anaerobica e il ricircolo interno assicura un migliore utilizzo della sostanza organica presente. Viene attuato anche un ricircolo interno di nitrati dalla zona aerobica alla zona anossica per favorire la denitrificazione. Importante valutare i tempi di residenza cellulare e il dimensionamento delle vasche.

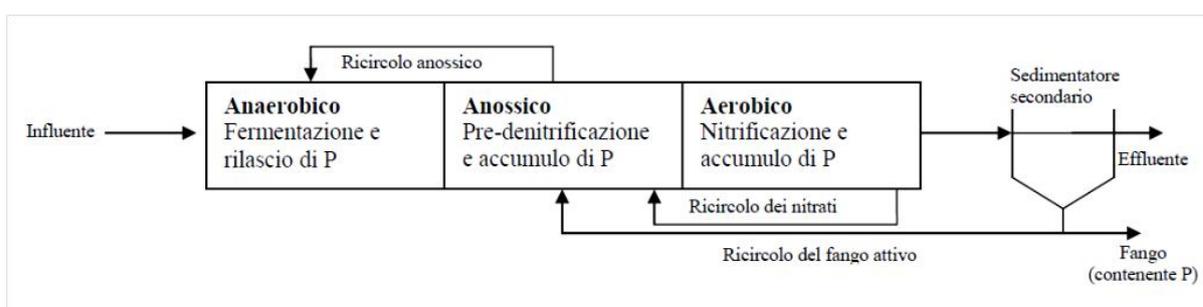


Figura 1.1 Processo UCT (Capetown University) standard (Metcalf & Eddie, 2014).

1.2.2.5 Problematiche connesse al sistema a fanghi attivi

Sebbene il sistema a fanghi attivi sia ormai consolidato e si dimostri adeguato ad una ampia varietà di applicazioni, esso ha evidenziato anche alcuni svantaggi e problemi. Il deterioramento del processo depurativo è influenzato da molteplici fattori, come basse concentrazioni di ossigeno disciolto, presenza di sostanze tossiche anche in basse concentrazioni, variazioni di carico organico, carenza di nutrienti, variazioni di temperatura e pH, presenza di solfuri e così via. Inoltre la struttura del fango determina la scarsa capacità di sedimentazione, con conseguente bassa concentrazione di biomassa raggiungibile nel sistema e necessità di ampie superfici per le vasche di ossidazione e di chiarificazione secondaria. Bisogna altresì considerare l'incidenza sui costi di gestione del trattamento e dello smaltimento dei fanghi di supero, prodotti in notevole quantità.

Sedimentabilità dei fanghi

Il sistema a fanghi attivi è un sistema dinamico, in cui le condizioni dei microrganismi e la predominanza di uno sull'altro dipendono da vari fattori, quali la qualità dell'influente, il carico organico applicato, la temperatura e il pH, la concentrazione di ossigeno disciolto o variazioni apportate alle condizioni operative. In condizioni ideali i microrganismi filamentosi sono di vitale importanza per la formazione di fiocchi ben sedimentabili e resistenti alle forze di taglio, in quanto ne costituiscono lo "scheletro" a cui possono aderire i batteri fiocco-formatori.

Nel caso in cui i batteri filamentosi fossero assenti i microrganismi si aggregerebbero in fiocchi di piccole dimensioni e molto fragili, denominati "a testa di spillo" (pin-point), rendendo il refluo di difficile chiarificazione e causando l'intorbidimento dell'effluente. Nel caso opposto (eccesso di batteri filamentosi) si verifica invece il fenomeno del *bulking filamentoso*: il fango non risulta compatto ed è poco sedimentabile per l'elevata presenza di batteri filamentosi che portano alla formazione di *open-flocs* (crescita lungo i filamenti) o *bridged-flocs* (strutture a ponte tra i vari fiocchi, che tendono a galleggiare). Soprattutto in questo secondo caso, i fanghi non vengono separati adeguatamente nelle vasche di chiarificazione secondaria ed escono con l'effluente, impoverendo la vasca a fanghi attivi di biomassa e incrementando la concentrazione di solidi sospesi e di COD in uscita. Oltre al fenomeno del *bulking filamentoso* appena descritto, si può verificare il fenomeno del *bulking viscoso*, generato dalla eccessiva produzione di biopolimeri esocellulari da parte delle cellule: ciò ne altera la microstruttura, rendendo il fango poco sedimentabile, con una consistenza vischiosa, simile a un gel. Il fango in questo caso acquisisce una bassa densità e ridotta

velocità di sedimentazione. Si possono definire inoltre il fenomeno della *crescita dispersa*, quando i microrganismi non riescono a formare il fiocco biologico, del *rising*, quando si verifica la risalita dei fiocchi nel sedimentatore a causa della denitrificazione sul fondo degli stessi con produzione di azoto gassoso (bolle di gas) e del *foaming*, ovvero la formazione di schiume biologiche viscoso e molto stabili sulla superficie della vasca di aerazione, anch'esse dovute alla proliferazione di alcuni particolari microrganismi filamentosi.

Tali fenomeni risultano controllabili e arginabili, agendo sulla configurazione del sistema, dosando additivi e selezionando a monte i microrganismi tramite selettori che permettano di limitare la presenza dei microrganismi filamentosi.

Smaltimento dei fanghi

Lo smaltimento dei fanghi può incidere anche per il 40% sui costi di gestione dell'impianto. Attualmente, nel caso di impianti di depurazione di reflui urbani, in seguito ad ispessimento, stabilizzazione, condizionamento e disidratazione si può riutilizzare il fango secondo diverse modalità, tra cui le più frequenti sono: il riutilizzo in agricoltura tal quali o previo compostaggio e l'inserimento nella produzione di laterizi, asfalti e calcestruzzi. Nel caso il fango non abbia i requisiti necessari è opportuno lo smaltimento in discarica o l'incenerimento. I quantitativi sempre maggiori prodotti e le normative più restrittive sullo smaltimento in discarica, costringono a considerare le possibilità di riutilizzo dei fanghi e l'impiego delle nuove tecnologie di depurazione che consentano di ridurre la produzione. Per quanto riguarda il riutilizzo del fango in agricoltura, bisogna considerare quanto stabilito dal D.Lgs 99/92 che recepisce la direttiva comunitaria 86/278/CEE, che stabilisce che i fanghi non devono contenere sostanze tossiche e nocive e/o persistenti, e/o bioaccumulabili in concentrazioni dannose per il terreno, per le colture, per gli animali, per l'uomo e per l'ambiente in generale. Il decreto (allegati I A e B) definisce le concentrazioni limite dei metalli pesanti sia nel suolo che nel fango e le caratteristiche agronomiche e microbiologiche dei fanghi di depurazione. Nel documento europeo ENV.E3/LM dell'aprile 2000, la commissione europea considera fattibile l'utilizzazione dei fanghi solo per matrici molto pulite e sicure, stabilendo limiti più restrittivi e considerando, oltre ai metalli pesanti, limiti per i microinquinanti organici, tra cui tensioattivi anionici, IPA, diossine e furani. Ciò ha portato all'utilizzo di trattamenti avanzati di stabilizzazione e disinfezione dei fanghi, spingendo alla separazione nella gestione dei fanghi primari e secondari, essendo i secondi maggiormente indicati per il riutilizzo in agricoltura per la maggiore quantità di nutrienti presenti e la minore quantità di microinquinanti.

1.2.3 Filtri percolatori

I filtri percolatori, ampiamente applicati a livello industriale, rispetto ad un sistema a fanghi attivi hanno il vantaggio di avere inferiori ingombri e consumi energetici, assenza di problemi di sedimentabilità del fango (che risulta di facile ispessimento); vantano inoltre una più semplice gestione, una minore necessità di manutenzione e una maggiore resistenza ai carichi tossici. Bisogna però considerare la qualità inferiore dell'effluente in termini di torbidità e rimozione di azoto e fosforo (Metcalf & Eddy, 2014). Nei filtri percolatori, sul materiale di riempimento, si sviluppa una pellicola biologica di microrganismi, generalmente aerobi e facoltativi, che permette l'instaurarsi di più processi di degradazione contemporanei. Il trattamento del refluo è dato dall'effetto combinato della degradazione biologica e della diffusione nel biofilm, che determina una maggiore complessità del processo e la necessità di studiare e modellizzare con cura il fenomeno. All'interno del sistema è possibile raggiungere un'elevata concentrazione di biomassa, che rende superfluo il ricircolo dei fanghi e permette l'utilizzo di minori volumi rispetto ad un processo a fanghi attivi tradizionale.

I letti percolatori, generalmente di forma circolare, hanno una profondità variabile, compresa tra i 4 e i 12 m. Filtri profondi permettono una migliore distribuzione idraulica per i maggiori carichi idraulici applicati. I filtri comprendono un sistema drenante, che permette la raccolta dell'effluente e favorisce la circolazione dell'aria. L'alimentazione avviene ad opera di bracci di distribuzione che permettono una distribuzione uniforme del refluo per unità di superficie. È importante garantire un bagnamento costante e uniforme del letto, e in filtri profondi può essere fatto ricircolando una frazione dell'effluente in testa al filtro percolatore. Il liquame viene chiarificato a monte tramite sedimentazione primaria o pretrattamento a griglie fini, in modo tale da ridurre lo sporco del filtro e impedire l'ostruzione dei sistemi di distribuzione. L'aerazione del filtro può essere naturale o forzata, e deve favorire un'adeguata ventilazione per garantire un'elevata efficienza e ridurre la produzione di odori. Generalmente si utilizza l'aerazione forzata, in quanto il tiraggio naturale, prodotto dalla differenza di temperatura tra l'aria esterna e interna al filtro, non risulta apprezzabile in tutte le stagioni e ore del giorno.

L'efficienza di un letto percolatore dipende dal materiale di riempimento, che deve fornire un'ampia superficie specifica, in modo da garantire una buona circolazione dell'aria, minori problemi di ostruzione, consentendo di raggiungere un'elevata concentrazione di biomassa. I materiali attualmente più diffusi sono plastici, che vengono disposti in moduli per consentire

un flusso verticale o trasversale. Una superficie corrugata viene generalmente utilizzata in quanto favorisce la crescita del biofilm e aumenta il tempo di residenza idraulica.

I filtri percolatori risultano meno vulnerabili alle oscillazioni di concentrazione e composizione dei reflui rispetto ai sistemi a fanghi attivi, prevedendo inoltre costi di esercizio inferiori; è però da sottolineare il problema dei cattivi odori e la difficoltà di mantenimento dei valori ottimali di parametri operativi fondamentali quali la concentrazione di ossigeno disciolto, la temperatura e lo spessore del biofilm sul materiale di supporto.

1.2.3.1 Teoria del biofilm

I microrganismi in sistemi di questo tipo crescono al di sopra del materiale di riempimento, formando il cosiddetto biofilm, il quale può avere uno spessore variabile fra i 100 μm e qualche mm. Al di sopra del biofilm si crea un film di liquido stagnante (strato di diffusione), che separa la biomassa dal liquame che scorre sulla superficie del biofilm. In particolare, come mostrato in Figura 1.2, il substrato (così come l'ossigeno e i nutrienti), costante nel bulk liquido, decresce con un andamento lineare nel film liquido e, in seguito alla diffusione nello strato di biofilm e ai processi di degradazione, si riduce ulteriormente lungo la profondità del biofilm con un andamento esponenziale. Tale processo è definito *diffusione limitata*. Poiché il substrato deve diffondere attraverso il biofilm, superando la resistenza offerta dallo strato di liquido stagnante, la velocità di utilizzazione risulta inferiore rispetto a quella che si potrebbe prevedere nota la concentrazione del substrato nel liquido.

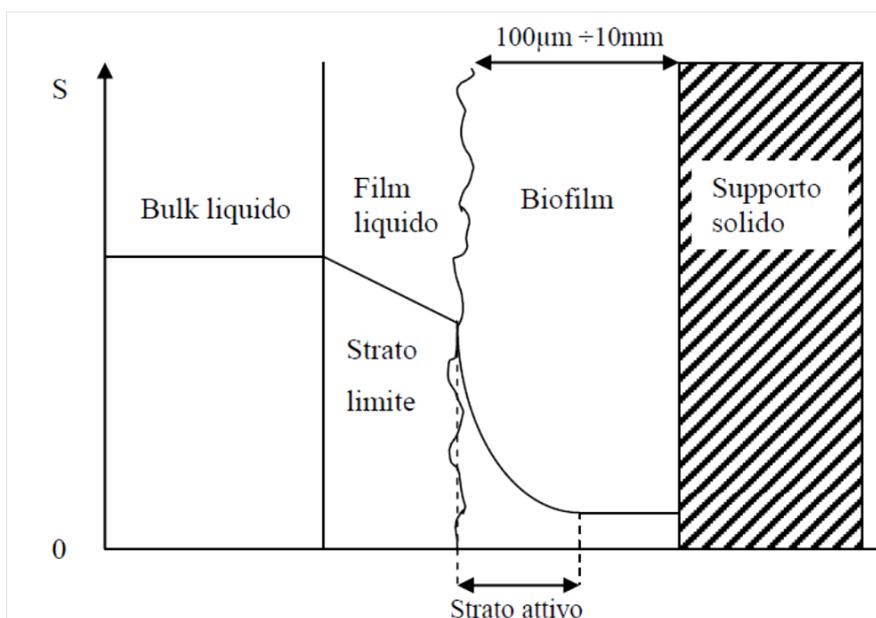


Figura 1.1.2 Profilo di concentrazione del substrato all'interno del biofilm

Lo strato di biofilm presenta una superficie complessa e non uniforme, con sporgenze irregolari e pori attraverso cui scorre il liquido. La biomassa all'interno del biofilm è molto compatta e densa, con una concentrazione di SSV variabile tra i 40 e i 100 g/L. La crescita del biofilm non avviene con continuità ma periodicamente si osserva un distacco, che dipende anche dalle condizioni idrodinamiche e dalla configurazione del mezzo di riempimento. Nelle zone più esterne del biofilm (0,1-0,2 mm) la sostanza organica viene adsorbita e degradata aerobicamente permettendo l'accrescimento della biomassa e dello spessore del biofilm stesso. In tali condizioni l'ossigeno viene consumato prima che possa penetrare negli strati più interni del film biologico, rendendo possibile l'instaurarsi di un ambiente anaerobico. Il substrato, così come l'ossigeno, viene consumato prima di poter diffondere negli strati più interni, sicché i batteri, non ricevendo nutrimento, entrano in condizioni endogene, distaccandosi dal materiale di supporto. Il film viene quindi dilavato dal passaggio del liquame e sul materiale di riempimento si formerà un nuovo strato di biofilm.

1.2.4 Processi alternativi

Attualmente a livello industriale i convenzionali fanghi attivi e filtri percolatori possono essere integrati o sostituiti da sistemi alternativi più affidabili, maggiormente adatti alle variazioni di carico idraulico e inquinante e in grado di garantire effluenti di buona qualità in spazi ridotti. Tra essi si annoverano i biofiltri, reattori a letto fisso completamente sommersi e aerati, che tramite l'unione della filtrazione meccanica al trattamento biologico consentono l'utilizzo di un'unica unità in sostituzione del reattore biologico, della sedimentazione e del trattamento terziario di affinamento. L'utilizzo di materiali di riempimento ad elevata superficie specifica favorisce una migliore adesione e crescita della biomassa, di circa un ordine di grandezza superiore rispetto ai filtri percolatori tradizionali, garantendo prestazioni superiori e permettendo l'adozione di ridotti tempi di residenza idraulica (1-1,5 h). Gli svantaggi sono i maggiori costi di investimento, la complessità del sistema in termini di strumentazione e controllo e la necessità di una preventiva ed efficiente sedimentazione primaria al fine di evitare l'intasamento precoce dei filtri.

Il processo a fanghi attivi tradizionale può anche essere migliorato tramite l'integrazione di un materiale di riempimento all'interno della vasca di aerazione, ciò permette di aumentare la concentrazione di biomassa all'interno della vasca senza aumentarne i volumi, consentendo inoltre di far avvenire i processi di nitrificazione e denitrificazione nella stessa vasca grazie all'instaurarsi di diverse condizioni (aerobiche e anossiche) all'interno del biofilm. Il sistema, così integrato, se i supporti aggiunti sono mobili, è denominato MBBR (Moving Bed Biofilm

Reactor) ibrido, in quanto accanto alla biomassa sospesa, generalmente presente nella vasca a fanghi attivi, si trova la biomassa adesa ai mezzi di supporto (Figura 1.3). La flessibilità del sistema è data dalla presenza di batteri differenti e poco competitivi fra loro: inoltre l'ampliamento del sistema si raggiunge semplicemente aumentando il tasso di riempimento in base al carico organico in ingresso. Ulteriori vantaggi sono rappresentati dalla maggiore resistenza alle variazioni di carico e dal fatto che la biomassa sia più facilmente separabile dall'effluente; inoltre il raggiungimento di età del fango più elevate a parità di volume consente di ottenere un fango più stabilizzato e facilmente disidratabile. Il processo viene generalmente dimensionato empiricamente e sono presenti parecchie configurazioni in base al brevetto del materiale di riempimento (Captor®, Linpor® o Kaldnes®). In generale sarà importante garantire un'adeguata miscelazione per avere un continuo movimento del materiale all'interno della vasca. Il materiale di riempimento può anche essere fisso, ad esempio moduli o rotori biologici sommersi (Metcalf & Eddy, 2014).

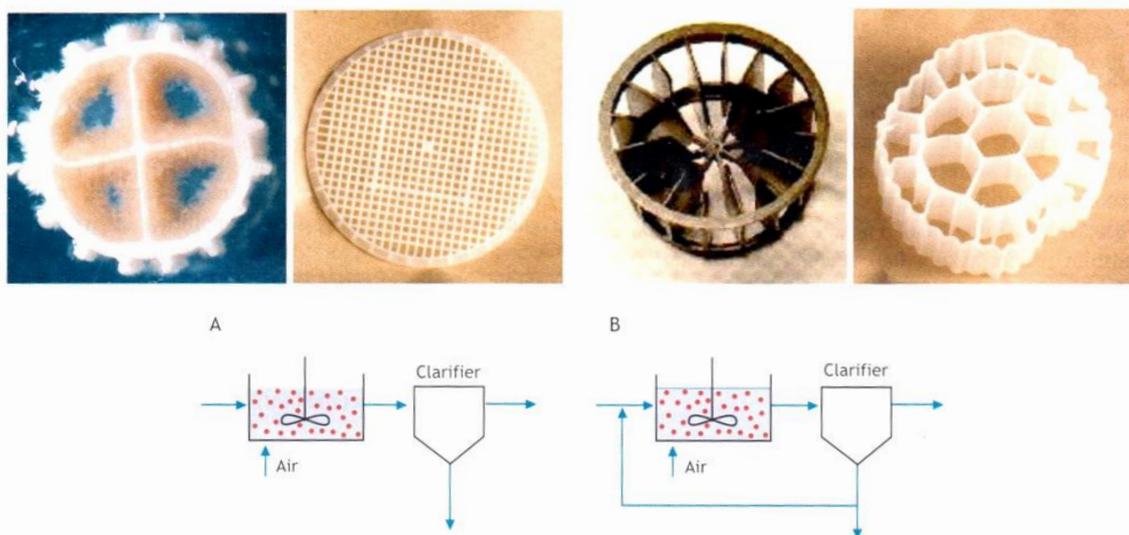


Figura 1.1.3 Mezzi di supporto plastici per i sistemi MBBR e configurazioni con (A) o senza ricircolo (B) della biomassa sospesa (Henze *et al.*, 2008).

Un'ulteriore soluzione, di particolare interesse a carattere industriale è rappresentata dai processi di depurazione biologica con reattori a membrana (MBR, Membrane BioReactor), i quali si focalizzano sulla risoluzione del problema della scarsa sedimentabilità dei fanghi attivi nei chiarificatori secondari dovuta alla presenza di batteri filamentosi o alla denitrificazione incontrollata, svincolando la separazione della biomassa dalle sue caratteristiche di sedimentabilità. Il sistema consiste nella combinazione di un sistema a fanghi attivi tradizionale con un sistema di separazione a membrana. Lo stadio di filtrazione su membrana permette il passaggio dell'effluente depurato (permeato) e trattiene i solidi di

maggiori dimensioni, come fiocchi di fango, colonie batteriche, composti ad elevato peso molecolare, batteri dispersi e sostanze colloidali (concentrato). Le membrane possono essere poste sia all'interno del reattore biologico che in una seconda vasca. Si preferisce generalmente la seconda soluzione, in quanto si va meno incontro al fenomeno del *fouling*, ovvero l'intasamento e diminuzione della permeabilità a causa di fenomeni chimico-fisici (penetrazione e adsorbimento delle particelle all'interno dei pori) e della colonizzazione batterica della superficie della membrana. La struttura della biomassa risulta differente rispetto al sistema tradizionale, sia per i maggiori valori di SRT raggiunti, che per il trattenimento dei batteri non fiocco-formatori, con aumento dell'efficienza di rimozione di COD, azoto e fosforo e il raggiungimento di concentrazioni all'interno dei reattori, nel caso di reflui urbani, dell'ordine di 10-15 gSS/L. L'elevata concentrazione di biomassa ottenibile permette l'utilizzo di volumi inferiori e la netta diminuzione della produzione dei fanghi di supero. I principali aspetti negativi sono legati ai consumi energetici (filtrazione e contro-lavaggio) e alla vita utile delle membrane condizionata da gravi fenomeni di fouling o rottura (Bonomo, 2008).

1.2.5 Processi biologici innovativi basati sulla teoria del biofilm

Negli ultimi anni si stanno sviluppando sistemi sempre più efficienti che permettono di ottenere migliori risultati con minore consumo di energia e superficie occupata. Tra essi si annoverano alcuni processi basati sulla teoria del biofilm, quali i reattori a biofilm a membrana (Membrane Biofilm Reactors, MBfR), biofilm airlift suspension (BAS) reactors e i reattori a fanghi granulari (Metcalf & Eddy, 2014).

1.2.5.1 Reattori MBfR

I sistemi MBfR utilizzano le membrane sia come supporto di crescita per i microrganismi che per fornire ossigeno e idrogeno. Le membrane utilizzate, generalmente di materiale idrofobico, possiedono un'elevata superficie specifica (fino a 5000 m²/m³) e permettono la diffusione del gas all'interno del biofilm adeso alla stessa. In tale modo, come rappresentato in Figura 1.4, la diffusione all'interno del biofilm avviene in parte dal bulk liquido e in parte dalla membrana, con il vantaggio di fornire l'accettore o il donatore gassoso di elettroni direttamente alla biomassa, senza dover saturare il liquame. Per non perdere tale vantaggio è importante il controllo della crescita dello strato di biofilm, che non deve essere troppo sottile.

Il processo è stato studiato in impianti pilota e a scala di laboratorio, ma deve ancora essere testato a scala maggiore (Metcalf & Eddy, 2014).

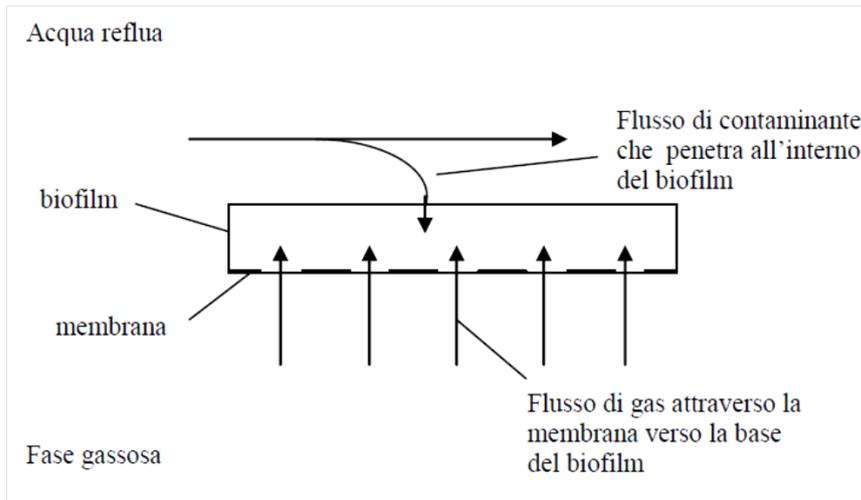


Figura 1.1.4 Schematizzazione del trasporto di massa in un sistema MBfR (Henze *et al.*, 2008)

1.2.5.2 Reattori BAS

Nei reattori BAS, sviluppati in Olanda verso la fine del 1980, la biomassa cresce adesa ad un mezzo di supporto costituito da sabbia molto fina o basalto, assumendo una configurazione sferica, granulare (Figura 1.5a).

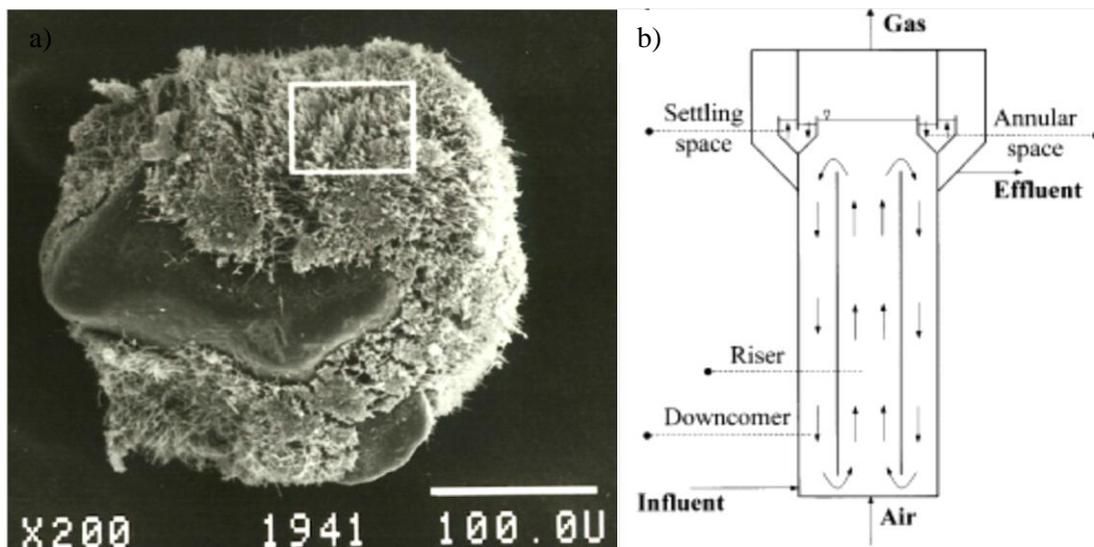


Figura 1.1.5 a) Biofilm adeso al mezzo di supporto (van Loosdrecht, 2007) e b) configurazione di un biofilm airlift suspension reactor (BAS) (Nicolella *et al.*, 2000).

Il reattore è a letto espanso ed è costituito da due sezioni collegate: *riser* (colonna centrale) e *downcomer* (colonna esterna), che permettono il mescolamento del refluo e il mantenimento in sospensione delle particelle presenti (Figura 1.5b) (Nicolella *et al.*, 2010). Dal basso viene insufflato un flusso d'aria che permette di mantenere il mezzo di supporto in sospensione nella colonna centrale, il reattore viene disegnato in modo da consentire la circolazione del flusso di acqua e particelle anche nella zona di *downcomer*. Nella parte alta è presente

un'unità di separazione delle tre fasi: l'aria esce dall'alto e l'effluente è recuperato per sfioramento dalle zone laterali che permettono la chiarificazione e la separazione dalle particelle solide (Henze *et al.*, 2008). I reattori BAS sono stati usati per la rimozione del BOD, nitrificazione e denitrificazione (Metcalf & Eddy, 2014). Affinché il processo sia efficace per la rimozione contemporanea di COD e azoto è necessaria una configurazione più complessa, che prevede il ricircolo delle particelle in una zona anossica, inoltre la rimozione del fosforo non può essere garantita da tali sistemi (de Kreuk, 2006).

1.2.5.3 Reattori a fanghi granulari

La formazione di biofilm granulare può avvenire anche senza alcun materiale di supporto. In questo caso la densità, la morfologia e la dimensione dei fanghi granulari dipendono dalle forze di taglio e, come nei sistemi a biofilm, è presente una vera e propria stratificazione della popolazione microbica. Una differenza rispetto al fango attivo convenzionale risiede nel fatto che la sedimentazione dei fanghi granulari non comporta compressione. La granulazione si è osservata dapprima in sistemi anaerobici e solo successivamente in sistemi aerobici: in entrambi i casi è caratterizzata dalla formazione di aggregati batterici di grandi dimensioni e dotati di elevata velocità di sedimentazione. Il fango granulare può essere di vario tipo in base al substrato: nitrificante, eterotrofo, eterotrofo denitrificante, metanigeno e anammox (Figura 1.6) (Henze *et al.*, 2008).

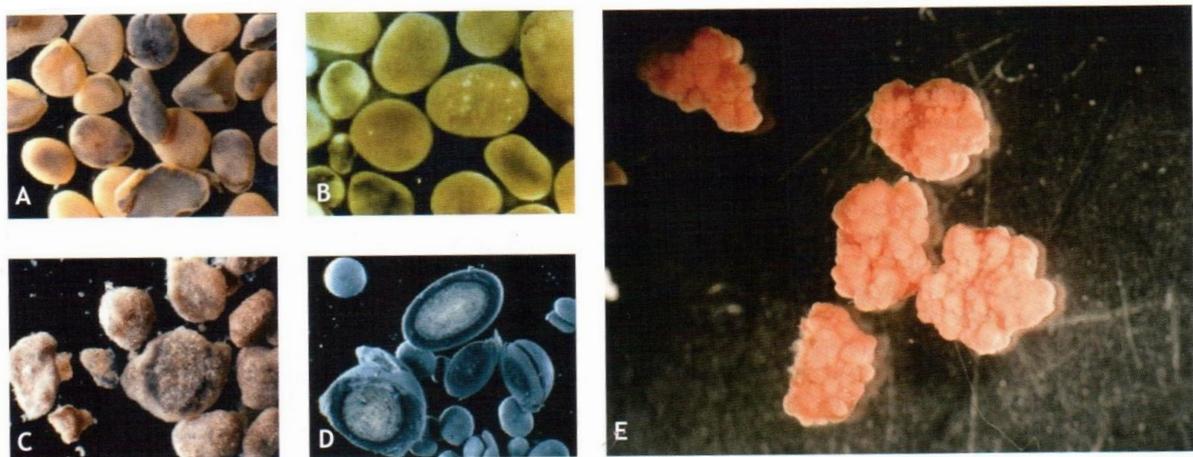


Figura 1.1.6 Fanghi granulari: (A) nitrificanti, (B) eterotrofi, (C) denitrificanti, (D) metanigeni e (E) Anammox (Henze *et al.*, 2008).

La formazione di granuli dotati di elevata velocità di sedimentazione consente il mantenimento di una grande quantità di biomassa all'interno del sistema, con la conseguente espulsione (*washout*) della sola biomassa fioccosa. Un approccio per ottenere con successo la

formazione dei granuli consiste nell'impiegare reattori batch sequenziali (SBR) utilizzando bassi tempi di sedimentazione per la selezione della biomassa. La dimensione dei granuli è variabile in base ai parametri operativi del reattore e va da qualche centinaia di micrometri a qualche millimetro (Henze *et al.*, 2008).

I sistemi sviluppatasi inizialmente erano utilizzati per il trattamento anaerobico di acque reflue, i cosiddetti reattori UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), nei quali il refluo viene alimentato in continuo dal fondo e fuoriesce dalla parte superiore del reattore, senza trascinare con sé il fango granulare (che possiede elevata sedimentabilità). Il sistema si è evoluto tramite l'introduzione di sistemi a letto espanso (EGSB, Expanded Granular Sludge Bed), nei quali viene applicata una maggiore velocità di risalita dell'influente, che permette di mantenere il letto di fango in sospensione e favorisce il trattamento di reflui con elevato carico organico proprio per il maggiore contatto assicurato tra il fango e il refluo.

Il processo di granulazione si è successivamente applicato anche a sistemi aerobici, utilizzando reattori continui, ad esempio sistemi BAS, o reattori operanti in discontinuo. L'utilizzo specifico per la rimozione simultanea di azoto ammoniacale e fosforo ha portato all'impiego di reattori batch sequenziali, che grazie alla possibilità di operare in discontinuo permettono di ottenere la flessibilità necessaria al trattamento simultaneo di più contaminanti. Con questo tipo di sistemi, denominanti reattori GSBR (Granular sludge Sequencing Batch Reactors), in presenza di substrati rapidamente biodegradabili è stato possibile ottenere una granulazione stabile (Beun *et al.*, 1999), come sarà descritto in seguito.

2 Fanghi aerobici granulari e loro applicazioni

Il sistema a fanghi aerobici granulari rappresenta una delle biotecnologie promettenti applicate alla depurazione delle acque reflue: grazie alle eccellenti caratteristiche della biomassa, che si aggrega formando una struttura compatta che sedimenta velocemente (Figura 2.1), permette di ottenere elevate concentrazioni di solidi sospesi volatili all'interno dei reattori e garantisce la rimozione simultanea di sostanza organica e nutrienti. La tecnologia è stata messa a punto e applicata utilizzando prevalentemente reattori batch sequenziali (SBR, Sequencing Batch Reactors), nei quali l'alimentazione avviene in maniera discontinua, secondo un sistema cosiddetto fill-and-draw. Le fasi che si alternano in un sistema SBR sono l'alimentazione, la reazione (aerobica, anossica, anaerobica), la sedimentazione e lo scarico, come rappresentato schematicamente in Figura 2.2. In reattori di questo tipo, alla fine degli anni '90, si appurò che fosse possibile ottenere una stabile granulazione, con la rimozione contemporanea di COD e azoto: infatti, nel caso di substrati rapidamente biodegradabili un sistema continuo risulterebbe inadeguato e necessiterebbe di mezzi di supporto esterni per fornire stabilità alla biomassa (De Kreuk, 2006).



Figura 2.1 Fanghi aerobici granulari (Henze et al., 2008)

Nel 1998 fu richiesto e concesso il brevetto per il sistema (Heijnen e van Loosdrecht, 1998), esteso poi nel 2004 includendo la descrizione dell'alimentazione anaerobica (Van Loosdrecht e De Kreuk, 2004). Da allora il sistema a fanghi aerobici granulari è stato studiato e applicato

a diverse tipologie di reflui sintetici e reali. I reflui sintetici sono stati realizzati utilizzando diversi substrati organici rapidamente biodegradabili, tra cui glucosio, acetato, etanolo, saccarosio e altri composti (Adav *et al.*, 2008). Tra i reflui reali, di cui verrà approfondita la descrizione in seguito, si annoverano sia reflui urbani che industriali di provenienza variabile, ad esempio dall'industria agroalimentare (produzione della birra, olio di palma, allevamento, macellazione), dalla produzione della gomma, da industrie chimiche, percolato da discarica, o da raffinerie.

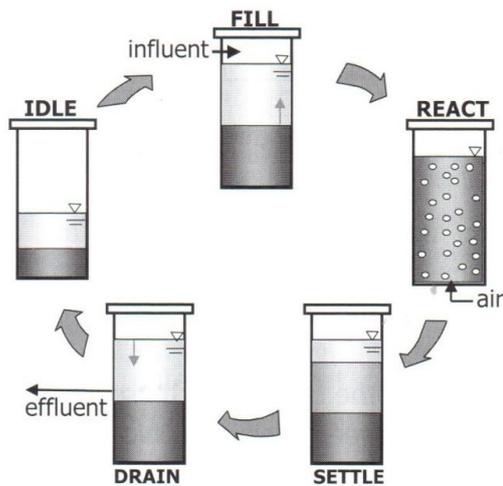


Figura 2.2 Configurazione tipica del ciclo di un reattore batch sequenziale (de Kreuk, 2006).

2.1 Formazione e caratteristiche dei fanghi aerobici granulari

La granulazione è il processo per cui l'auto-immobilizzazione di microrganismi porta alla formazione di agglomerati densi che contengono milioni di organismi per grammo di biomassa, includendo al loro interno diverse specie batteriche (Di Bella e Torregrossa, 2013). Affinché i batteri possano formare granuli aerobici è necessario il contributo sinergico di più condizioni fisiche, chimiche e biologiche. La granulazione avviene seguendo i seguenti passaggi (Liu e Tay, 2002):

1. il movimento dei batteri nel bulk liquido, che favorisce il contatto e l'adesione reciproca. Le forze coinvolte sono di carattere idrodinamico, di diffusione, di gravità, termodinamiche e la stessa mobilità cellulare;
2. si creano forze di attrazione (fisiche, di Van der Waals, elettrostatiche, termodinamiche) che stabilizzano il contatto tra i batteri. I batteri filamentosi costituiscono dei cosiddetti ponti che uniscono le cellule fra loro. L'idrofobicità dei batteri presenti sulla superficie risulta di fondamentale importanza per la formazione dei granuli in quanto, secondo la teoria termodinamica, l'aumento dell'idrofobicità

superficiale fa diminuire l'energia libera di Gibbs, promuovendo l'interazione tra le cellule e la loro aggregazione nella fase liquida. In questa fase i batteri filamentosi aiutano a costruire strutture tridimensionali, che costituiscono uno "scheletro" stabile per la crescita dei microrganismi che aderiscono ad essi;

3. i batteri tendono in queste condizioni a produrre polimeri extracellulari e gli aggregati crescono determinando cambiamenti metabolici e genetici che rafforzano l'interazione cellulare e aumentano la densità delle cellule adese;
4. le forze idrodinamiche di taglio determinano la forma delle strutture tridimensionali formatesi, regolandone la superficie, che viene determinata infine dall'interazione di più parametri, quali forze di taglio, velocità di crescita dei microrganismi selezionati, carico organico in ingresso e così via.

Il ruolo delle forze di taglio risulta estremamente importante nella formazione dei fanghi granulari, così come avviene per lo sviluppo del biofilm, secondo cui un film denso e compatto si forma quando la velocità di distacco è maggiore rispetto alla produzione di nuova biomassa. Il modello del biofilm può essere applicato ai fanghi granulari, fornendo importanti spunti per la formazione di granuli stabili, densi e compatti nel lungo termine. In particolare, considerando i modelli matematici sul biofilm (Picioreanu *et al.*, 1998), la formazione di uno strato compatto prevede una bassa velocità di crescita dei microrganismi e alte velocità di trasferimento di substrato, che penetrando in una estesa frazione del biofilm permette una crescita uniforme dei microrganismi: lo strato interno risulta così molto fine non permettendo il distacco. Nel caso in cui si dovessero selezionare microrganismi con alte velocità di crescita, tenderanno a formarsi strutture filamentose e protuberanze in grado di ostacolare la penetrazione del substrato all'interno del biofilm. Solo nelle parti sommitali dei filamenti si svilupperà la biomassa, mentre le parti più interne, non ricevendo substrato, andranno incontro al decadimento. Le stesse considerazioni possono essere fatte riguardo ai fanghi aerobici granulari, considerando dunque la necessità di selezionare microrganismi con basse velocità di crescita (Figura 2.3).

Ciò viene generalmente attuato tramite l'applicazione del cosiddetto regime di abbondanza-carenza di substrato (*feast-famine*), quando si alimentano substrati rapidamente biodegradabili. In particolare, durante la fase di abbondanza (*feast*) si rendono disponibili nel liquame substrati rapidamente biodegradabili in alte concentrazioni, che vengono immagazzinati dai microrganismi dopo la conversione in polimeri intracellulari. Se la fase *feast* è anaerobica avverrà la selezione di microrganismi fosforo e glicogeno accumulanti

(PAO, Phosphorus Accumulating Organisms, e GAO, Glycogen Accumulating Organisms); nel caso fosse aerobica, essa favorirebbe la crescita di altri batteri eterotrofi. Durante il periodo di carenza (*famine*), nel quale il substrato non è disponibile, viene utilizzato il materiale accumulato nella fase precedente per lo sviluppo e il mantenimento, con una velocità di crescita che risulta inferiore rispetto alla fase di abbondanza. Proprio lo stoccaggio di polimeri intracellulari favorisce la formazione e lo sviluppo di fanghi aerobici granulari stabili, che tendono a stratificarsi come indicato in Figura 2.4 (De Kreuk, 2006).

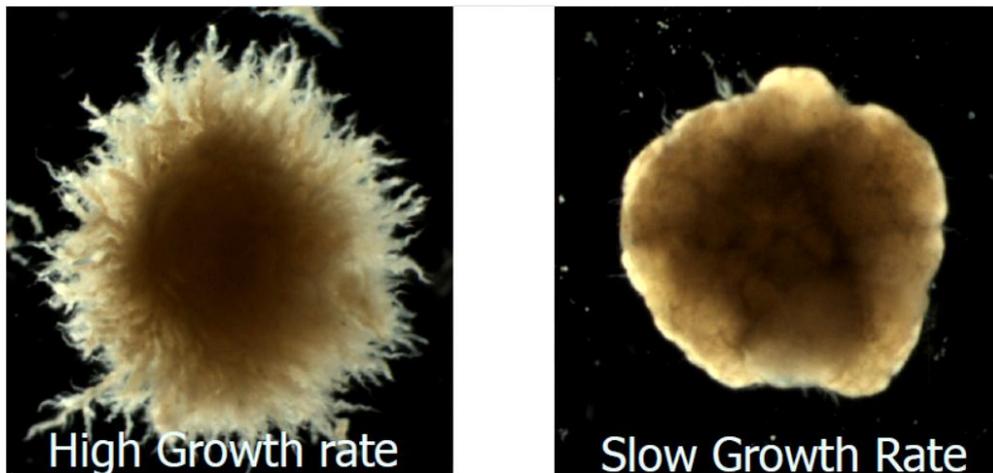


Figura 2.3 Sviluppo di fango aerobico granulare selezionando microrganismi con alta e bassa velocità di crescita (Van Loosdrecht, 2007).

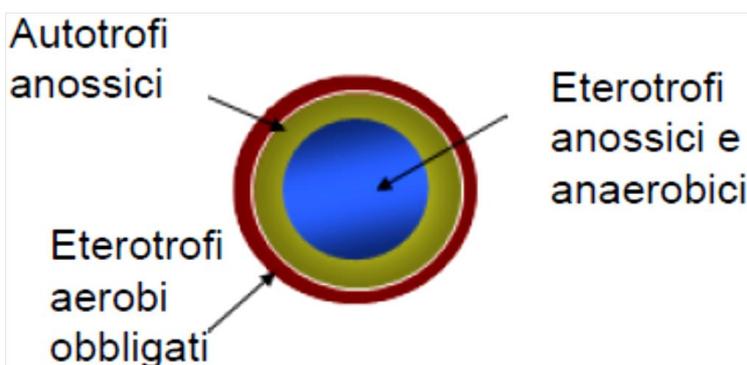


Figura 2.4 Rappresentazione schematica della struttura stratificata dei fanghi aerobici granulari.

La stratificazione avviene in base alla velocità specifica di crescita dei microrganismi: i microrganismi eterotrofi e autotrofi competono per la posizione da occupare nel biofilm, che dipenderà dalla disponibilità di ossigeno e substrato. Generalmente i microrganismi eterotrofi, possedendo una maggiore velocità specifica di crescita, si disporranno negli strati più esterni, mentre i microrganismi con minori velocità di crescita occuperanno gli strati più interni, dove risulta minore la concentrazione di ossigeno e substrato. Inoltre in prossimità del centro dei

granuli, dove la concentrazione di ossigeno è nulla, può svilupparsi biomassa eterotrofa anossica (Carucci e Milia, 2006). Tale configurazione del granulo permette l'instaurarsi di più reazioni di degradazione simultanee, in particolare durante il periodo *feast* la concentrazione di carbonio organico nel liquame risulta elevata ed esso penetra all'interno del biofilm, dove viene immagazzinato anaerobicamente (PAO), aerobicamente o anossicamente (altri eterotrofi). Durante il periodo di carenza, il substrato precedentemente immagazzinato risulta disponibile all'interno dei granuli, dove può avvenire la simultanea rimozione del fosforo (ad opera dei PAO) e la denitrificazione del nitrato (prodotto per nitrificazione dai microrganismi autotrofi presenti negli strati più superficiali, in cui è disponibile l'ossigeno) (De Kreuk, 2006). È importante aggiungere che il fenomeno della diffusione limitata rende i fanghi granulari meno vulnerabili alle sostanze tossiche e ai metalli pesanti presenti nell'acqua reflua.

La morfologia dei fanghi aerobici granulari è completamente diversa rispetto a quella dei fiocchi di fango attivo (Figura 2.5): la forma quasi sferica, i contorni ben definiti e l'elevata densità conferiscono elevata sedimentabilità ai granuli, che generalmente hanno dimensioni nel range 0,2-5 mm. La dimensione, così come la superficie, è il risultato del bilancio fra la crescita batterica e il distacco dal biofilm derivante dalle elevate forze di taglio applicate nei reattori GSBP (Liu *et al.*, 2004). Granuli aerobici di minori dimensioni risultano essere più stabili rispetto a granuli con dimensioni maggiori.

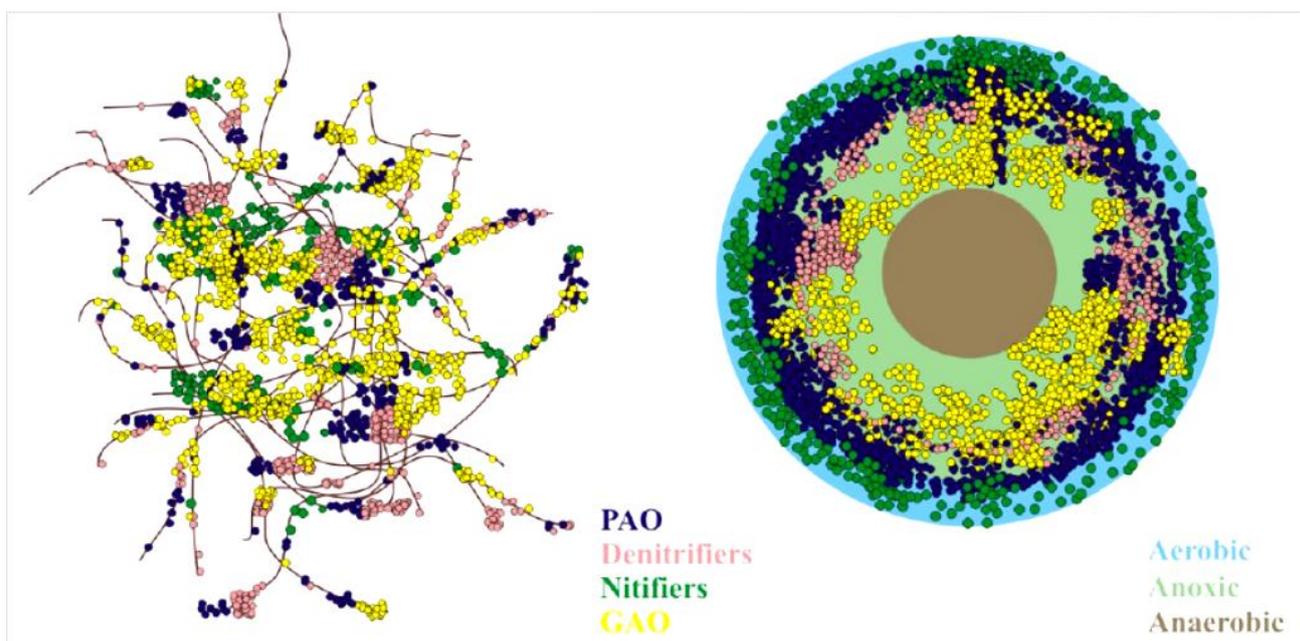


Figura 2.5 Morfologia e distribuzione dei microrganismi in un fiocco di fango e in un granulo aerobico (Van Loosdrecht, 2007)

L'elevata sedimentabilità dei fanghi determina l'efficienza della separazione solido-liquido all'interno del sistema e risulta essenziale per il suo adeguato funzionamento. In particolare l'indice di volume del fango (SVI, Sludge Volume Index) dei fanghi aerobici granulari raggiunge valori inferiori ai 50 mL/g, valore notevolmente inferiore rispetto a quelli ottenuti per un fango attivo che possiede buona sedimentabilità (70-150 mL/g, Vismara e Butelli, 2002). Le velocità di sedimentazione associate ai fanghi aerobici granulari possono raggiungere anche valori circa tre volte superiori rispetto ai fiocchi di fango attivo, che possiedono velocità di sedimentazione tra gli 3 e i 5 m/h (Liu *et al.*, 2005). Questo permette di applicare elevati carichi idraulici al sistema senza avere l'espulsione della biomassa, che rimane all'interno del reattore assicurando elevate età del fango e aumentando l'efficienza e la stabilità complessiva del sistema. Di conseguenza, la concentrazione elevata di biomassa e l'eterogeneità dei microrganismi, unite alla stratificazione della struttura granulare, favorisce una simultanea e più veloce degradazione dei contaminanti e permette l'utilizzo di sistemi caratterizzati da una maggiore compattezza.

Tali caratteristiche comportano un risparmio notevole in termini di gestione e spazi occupati: è infatti da evidenziare la bassa produzione di fanghi di supero, che rende superflue grandi vasche di sedimentazione secondaria e permette un risparmio in termini di trattamento e stabilizzazione dello stesso, inoltre la sostituzione di più sezioni di trattamento con un unico reattore sequenziale permette un notevole risparmio di spazio oltre che energetico. In particolare, è stato recentemente determinato da Pronk *et al.* (2015) che i consumi energetici di un sistema GSBR a scala reale abbiano valori inferiori del 58-63% rispetto ad un sistema a fanghi attivi tradizionale (Tabella 2.1). L'assenza di miscelatori e pompe di ricircolo convenzionali, sedimentatore e pompa per il ricircolo del fango, comporta infatti un minore consumo da parte di sistemi batch sequenziali. Inoltre l'energia utilizzata per l'aerazione dipende dalla profondità della vasca: generalmente i sistemi a fanghi attivi hanno vasche limitate a 6 m, ma la possibilità di utilizzare reattori più alti nel caso di sistemi GSBR, come nel caso dell'attuale più grande sistema a fanghi aerobici granulari (Nereda®) a scala reale per il trattamento di reflui urbani (Garmerwolde, Olanda) in cui l'altezza è pari a 7,5 m, comporta un ulteriore risparmio di energia del 5-10%. Il consumo totale è infatti pari a 13,9 kWh/(AE·y), contro i 33 di un convenzionale sistema a fanghi attivi; inoltre, il volume necessario al trattamento risulta inferiore del 33% (Pronk *et al.*, 2015). In Figura 2.6 è mostrato l'impianto per il trattamento delle acque reflue urbane di Garmerwolde, Olanda, in cui si può chiaramente notare la differenza di superficie occupata tra l'impianto a fanghi attivi tradizionale e l'impianto Nereda® con cui è stato implementato.

Tabella 2.1 Confronto del consumo specifico di energia di diversi sistemi di trattamento delle acque reflue applicati in Olanda (Pronk *et al.*, 2015).

Tipologia	Consumo specifico di energia (kWh / (PE·y))
Impianto di trattamento a fanghi attivi con affinamento (N totale effluente < 10 mgN/L)	37,5
Impianto di trattamento a fanghi attivi senza affinamento (N totale effluente ≥ 10 mgN/L)	33,4
Impianto di trattamento Nereda a fanghi aerobici granulari	13,9

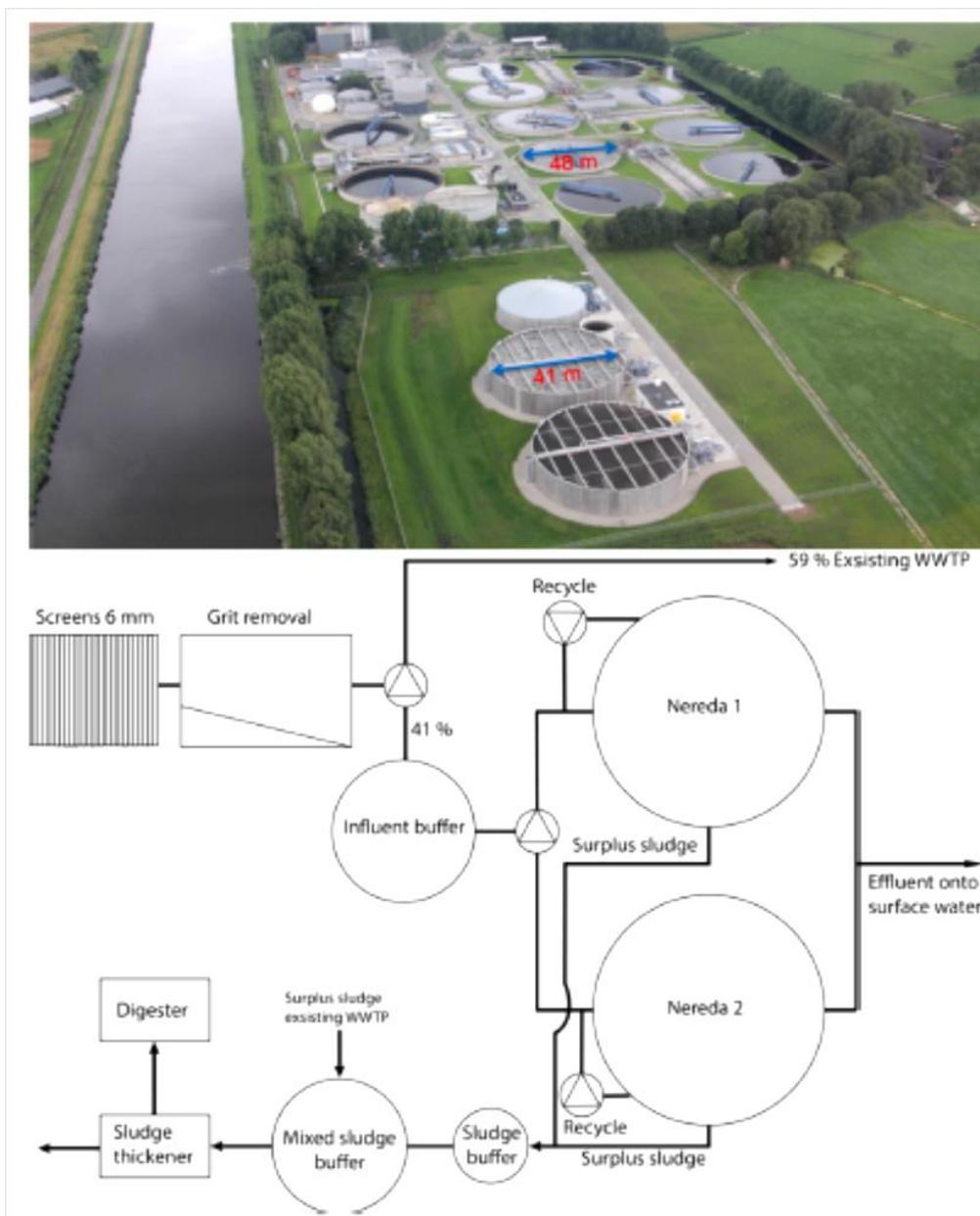


Figura 2.6 Impianto di trattamento delle acque reflue di Garmerwolde, Olanda. Nella foto in alto, sullo sfondo l'impianto a fanghi attivi tradizionale e in primo piano l'estensione tramite l'impianto a fanghi aerobici granulari. La figura sotto mostra lo schema dell'impianto a fanghi aerobici granulari (Pronk *et al.*, 2015).

L'avviamento di sistemi a scala reale e i promettenti risultati ottenuti per i reflui domestici sono il segno che la tecnologia è ormai in grado di competere con le tecnologie comunemente applicate al trattamento delle acque reflue (Pronk *et al.*, 2015). La resistenza alle sostanze tossiche spinge inoltre verso l'applicazione a livello industriale, in cui sistemi compatti, efficienti ed economicamente vantaggiosi risultano di grande interesse.

Due sono le tipologie di reattore applicate al sistema GSBR: lo SBAR (Sequencing Batch Airlift Reactor) e lo SBBC (Sequencing Batch Bubble Column). In entrambi i sistemi viene introdotta aria dal fondo attraverso diffusori a bolle fini. La differenza risiede nella presenza nel sistema SBAR di un tubo interno che, a parità di portata d'aria insufflata, permette di creare una maggiore turbolenza (Figura 2.7) (Carucci e Milia, 2006).

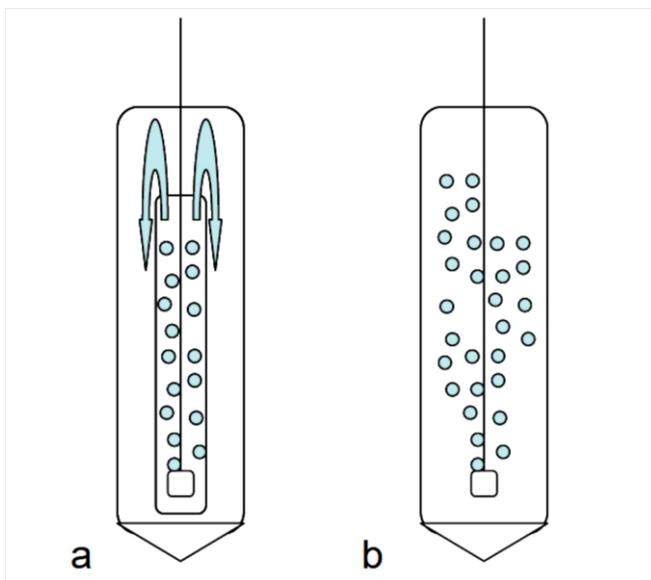


Figura 2.7 Configurazione di un sistema GSBR di tipo SBAR (a) e SBBC (b) (Carucci e Milia, 2006)

2.2 Fattori che influenzano la granulazione

La formazione dei fanghi aerobici granulari dipende da vari parametri, che ne influenzano e determinano le proprietà, tra questi vi sono la composizione del substrato, il carico organico, le forze di taglio, il regime *feast-famine*, le strategie di alimentazione, l'ossigeno disciolto, il pH, la temperatura, la configurazione del reattore, il fango di inoculo (Liu e Tay, 2004; Tay *et al.*, 2006). Infatti è necessaria una forte condizione di stress idrodinamico affinché sul fiocco si determinino tensioni tangenziali che possano modellarlo e determinarne l'accrescimento fino a trasformarlo in granulo. La velocità di formazione e la selezione dei granuli dipende enormemente dalla durata della fase di sedimentazione, generalmente di pochi minuti (Tay *et al.*, 2001). Verranno di seguito descritti i vari parametri singolarmente, in modo da definire il ruolo che possiedono nella granulazione.

2.2.1 Definizione dei principali parametri operativi di un reattore SBR

Saranno definiti in questo paragrafo i principali parametri di un sistema batch sequenziale, per poi descrivere l'influenza che essi hanno nel processo di granulazione.

I sistemi SBR funzionano attraverso cicli ripetuti in modo sequenziale. Ogni ciclo è suddiviso in diverse fasi: riempimento, reazione, sedimentazione, scarico e, se prevista, inattività. Il tempo totale di ciclo è definito come la somma delle durate delle singole fasi (Eq. 2.1):

$$t_C = t_A + t_R + t_S + t_d + t_I \quad (2.1)$$

Dove t_C rappresenta il tempo di ciclo (h), composto da t_A , durata della fase di riempimento o di alimentazione (h); t_R , durata della fase di reazione (h); t_S , durata della fase di sedimentazione (h); t_d , durata della fase di scarico (h) e t_I , durata della fase di stasi o di inattività (h).

Il numero di cicli N_C giornalieri è descritto dalla Eq. 2.2:

$$N_C = \frac{24}{t_C} \quad (2.2)$$

Il rapporto di scambio per ciclo è pari al rapporto tra il volume influente V_I e il volume di lavoro V_L , espressi in litri (Eq. 2.3):

$$R_s = \frac{V_I}{V_L} \quad (2.3)$$

Il tempo di ritenzione idraulica HRT (Hydraulic Retention Time), espresso in giorni, è rappresentato dal rapporto tra il V_L e la portata Q espressa in L/d:

$$HRT = \frac{V_L}{Q} \quad (2.4)$$

La portata può essere rappresentata dalla relazione:

$$Q = V_I \cdot N_C \quad (2.5)$$

Combinando le equazioni 2.4 e 2.5 si ottiene l'espressione del tempo di ritenzione idraulica valida per i sistemi SBR:

$$SRT = \frac{V_L \cdot X}{Q_E \cdot X_E} \quad (2.6)$$

Il Tempo di Residenza Cellulare o Età del Fango (SRT, Solids Retention Time) è dato dal rapporto tra la quantità di biomassa presente nel reattore e la quantità di biomassa espulsa giornalmente dal sistema, definita come il prodotto della concentrazione di SSV nell'effluente per la quantità di effluente scaricato giornalmente (nel caso in cui non si eseguano altri spurghi di fango):

$$SRT = \frac{V_L \cdot X}{Q_E \cdot X_E} \quad (2.7)$$

Dove X è la concentrazione di biomassa nel reattore ($\text{mg}_{\text{SSV}}/\text{L}$); Q_E è la quantità di effluente scaricato giornalmente (L/d) e X_E è la concentrazione di biomassa nell'effluente ($\text{mg}_{\text{SSV}}/\text{L}$).

La portata effluente giornalmente si esprime con la Eq. 2.8:

$$Q_E = N_C \cdot Q_d \quad (2.8)$$

dove Q_d è la quantità di effluente scaricato per ciclo (L/ciclo).

2.2.2 Modalità e durata della fase di alimentazione

Nei sistemi a biofilm, come descritto da Mosquera-Corral *et al.* (2005), la strategia di alimentazione è di fondamentale importanza in quanto condiziona l'aspetto della biomassa, così come la rimozione simultanea di COD e azoto e il tasso di crescita dei microrganismi. In particolare, considerando un'alimentazione continua, il substrato organico presente in concentrazione bassa e costante nel bulk liquido viene idrolizzato dai microrganismi eterotrofi negli strati più esterni del biofilm, mentre i microrganismi autotrofi ossidano l'ammoniaca nella parte centrale in cui è presente l'ossigeno e non il substrato. L'assenza di una zona senza substrato organico e ossigeno non permette la denitrificazione; nel caso invece in cui la concentrazione di substrato sia abbastanza elevata da penetrare in profondità nel biofilm in misura maggiore dell'ossigeno, non si avrà una regione del granulo priva di substrato e in cui sia presente ossigeno, pertanto i batteri eterotrofi a crescita rapida si svilupperanno a scapito degli ammonio-ossidanti e non si osserverà nitrificazione (Mosquera-Corral *et al.*, 2005). Nei sistemi GSBR la conformazione del granulo permette una simultanea rimozione dei contaminanti, ma perché avvenga ciò è importante scegliere una rapida alimentazione, in cui il substrato rapidamente biodegradabile viene dosato in un breve periodo di tempo, il

gradiente tra bulk liquido e i granuli ne permette la penetrazione in profondità (maggiore rispetto a quella dell'ossigeno) e si possono creare regimi di *feast-famine* essenziali al processo. Durante il periodo in cui è disponibile il substrato in alta concentrazione (*feast*), l'ossigeno viene rapidamente consumato negli strati superficiali a seguito dei fenomeni di crescita (aerobica e anossica), nitrificazione e immagazzinamento di substrato sotto forma di poli-idrossialcanoati (PHA), soprattutto poli- β -idrossibutirrato (PHB) e poli-idrossivalerato (PHV), pertanto la penetrazione dello stesso all'interno del granulo risulta limitata. Segue un lungo periodo in cui è bassa la concentrazione di substrato (*famine*) e la crescita avviene a tasso ridotto consumando il PHA immagazzinato internamente (substrato lentamente biodegradabile). La penetrazione di ossigeno è maggiore nel periodo *famine* in quanto viene consumato meno dai batteri eterotrofi presenti in superficie, ma è comunque limitata dal consumo da parte dei batteri nitrificanti. Il nitrato prodotto viene simultaneamente denitrificato nel cuore del granulo utilizzando il PHA come donatore di elettroni (Mosquera-Corral *et al.*, 2005). Ciò permette la formazione e lo sviluppo di granuli più densi e regolari, ma solamente se avviene una buona selezione della biomassa a crescita lenta. In questo senso si è osservato come un'alimentazione ad impulso aerobica permettesse la conversione di una parte del substrato rapidamente biodegradabile (60%) a PHA e l'utilizzo della restante parte per lo sviluppo di microrganismi ad elevata velocità di crescita, conducendo alla formazione di granuli filamentosi e instabili (Beun *et al.*, 2002). Effettuando invece la selezione di tipologie di microrganismi come i PAO e i GAO, in grado di convertire tutta la sostanza organica in PHB e non solo una parte, si può ovviare all'instabilità. Ciò può essere ottenuto applicando una lunga alimentazione anaerobica (di tipo "a pistone", dal fondo del reattore) seguita da una fase di reazione aerobica (De Kreuk e Van Loosdrecht, 2004).

Su scala reale l'alimentazione "a pistone" può essere applicata tramite l'utilizzo di più reattori in parallelo, configurati in modo tale da simulare un'alimentazione continua dell'impianto, senza la necessità di grandi vasche di accumulo. Viene applicata una lunga alimentazione anaerobica, per ridurre inoltre la capacità delle pompe e favorire la formazione di granuli stabili.

2.2.3 Concentrazione di ossigeno disciolto, pH e temperatura

La concentrazione di ossigeno disciolto deve essere controllata in modo tale da ottimizzare la rimozione dell'azoto e minimizzare contemporaneamente il consumo di energia. Selezionando infatti microrganismi con basso tasso di crescita, in modo tale da ottenere granuli stabili e densi, si necessita di una bassa concentrazione di ossigeno disciolto. In

particolare più bassa è la concentrazione di ossigeno disciolto o più grande è la dimensione del granulo, maggiore sarà la zona anossica e si osserverà una maggiore capacità di rimozione dell'azoto. Bisogna ovviamente considerare che l'ossigeno deve essere ad una concentrazione tale da garantire la nitrificazione (Mosquera-Corral *et al.*, 2005). Un modello di simulazione ha stabilito che il 40% di saturazione di ossigeno fosse il valore ottimale per massimizzare la rimozione dell'azoto (Beun *et al.*, 2001); nonostante ciò, fu osservata sperimentalmente l'impossibilità di formare granuli stabili con tale livello di saturazione, ottenendo basse concentrazioni di biomassa (0,9 gSSV/L), granuli filamentosi e dotati di scarsa sedimentabilità (SVI, 200 mL/gSST), di piccole dimensioni e ridotta densità (13 gSST/L). Fu però osservato che, se si attua la granulazione con elevate concentrazioni di ossigeno (75-100% di saturazione) e si abbassa successivamente il livello di saturazione al 40%, dopo circa 20 giorni di adattamento (formazione di biomassa filamentosa, washout e perdita di efficienza nella rimozione di COD e azoto), si ottengono efficienze di rimozione dell'azoto più elevate (45%) rispetto a quelle ottenute nella fase precedente (26%), con un aumento della denitrificazione, ma una riduzione della nitrificazione (Mosquera- Corral *et al.*, 2005).

Per ottenere granuli stabili, garantendo al contempo buone efficienze di rimozione e bassi consumi energetici, De Kreuk e Van Loosdrecht (2004) suggeriscono di procedere all'abbassamento della concentrazione di ossigeno (fino al 20% del valore a saturazione) soltanto dopo che il reattore sia stato avviato e stabilizzato: in questo modo, sono state riportate efficienze di rimozione per COD, fosforo e azoto totale pari al 100%, 99% e 90%, rispettivamente.

Generalmente il cambiamento della temperatura di esercizio influenza l'attività biologica: nel caso dei GSB, la maggior parte delle sperimentazioni è stata effettuata a temperatura ambiente (20-25°C) (Adav *et al.*, 2008), mentre l'avviamento a basse temperature (8°C) ha dimostrato di provocare instabilità, portando alla formazione di granuli di forma irregolare con escrescenze filamentose in superficie che hanno comportato la fuoriuscita di biomassa dal sistema e la conseguente diminuzione delle efficienze di rimozione dei nutrienti (De Kreuk *et al.*, 2005). Variazioni di temperatura (15-8 °C) in sistemi avviati a 20°C, invece, non hanno determinato diminuzione della stabilità dei granuli, ma soltanto un leggero rallentamento del processo di degradazione (De Kreuk *et al.*, 2005).

Il pH non risulta un parametro significativo per lo sviluppo dei granuli (Liu *et al.*, 2004) e non è stata ancora approfondita la ricerca sui suoi effetti sulla granulazione (Adav *et al.*, 2008).

2.2.4 Intensità delle forze di taglio

Per la rapida formazione di fanghi aerobici granulari densi e compatti sono essenziali elevate forze di taglio: in particolare, il valore minimo espresso come velocità ascensionale superficiale di aerazione è pari a 1,2 cm/s in una colonna SBR (Tay *et al.*, 2001). La densità e la resistenza dei granuli risultano proporzionali alle forze di taglio in quanto ciò che conferisce adesione e coesione alle cellule sono i polimeri extracellulari (EPS), la cui secrezione, che permette al granulo di mantenere la propria integrità strutturale, è stimolata dall'aumento delle forze di taglio (Liu *et al.*, 2004). Considerando reattori sottoposti ad aerazione di differente intensità si è visto come, per basse intensità (0,6 cm/s), non avvenisse la formazione di fango granulare, mentre ad alte intensità (1,8 cm/s) si è osservato lo sviluppo di granuli con un nucleo compatto, di dimensioni nel range di 1-1,5 mm. Intensità di aerazione intermedie (1,2 cm/s) hanno invece portato alla formazione di granuli di maggiori dimensioni (3-3,5 mm), con escrescenze filamentose, probabilmente dovute al basso apporto di ossigeno e ad insufficienti forze di taglio che non hanno permesso di controllare la sovracrescita di microrganismi filamentosi (Adav *et al.*, 2008). La turbolenza non è l'unico fattore che determina la formazione dei fanghi aerobici granulari, ma contribuisce sicuramente a conferire stabilità, forza e compattezza alla biomassa, regolando la forma e la dimensione dei granuli aerobici, come si può notare in Figura 2.8 (Tay *et al.*, 2006).

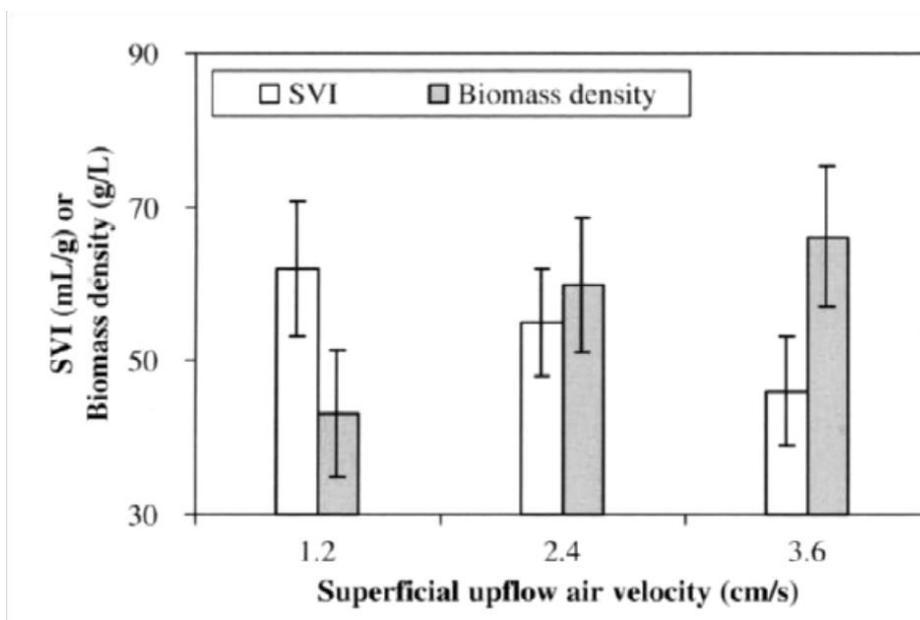


Figura 2.8 Effetto della velocità dell'aria insufflata sulla densità e sulla sedimentabilità (espressa come SVI) della biomassa (Tay *et al.*, 2006).

Infatti è noto che, se ad un aumento di carico organico non corrisponde un aumento delle forze di taglio, si formeranno strutture filamentose di microrganismi ad alta velocità di crescita, che provocheranno una diminuzione della densità e della sedimentabilità del granulo, portando ad un conseguente dilavamento (*wash-out*) della biomassa (Beun *et al.*, 1999). È importante dire che la selezione di microrganismi con bassa velocità di accrescimento permette di ridurre le forze di taglio necessarie, determinando un notevole vantaggio economico (Carucci e Milia, 2006).

2.2.5 Tempo di residenza idraulico

In un sistema GSBR solo la frazione pesante viene trattenuta nel reattore, mentre il fango leggero e disperso viene espulso. In base al tempo di ciclo del reattore SBR, varia la frequenza con la quale i solidi vengono espulsi con l'effluente (frequenza di *wash-out*) e ciò è legato al tempo di residenza idraulico (HRT, Hydraulic Retention Time), dato un determinato rapporto di scambio. Un tempo di ciclo breve riduce la crescita della biomassa sospesa a causa del frequente *wash-out*, ma se fosse eccessivamente breve la crescita batterica non sarebbe in grado di compensare la perdita di biomassa, portando al fallimento della granulazione. Ci deve dunque essere un bilancio tale per cui sia inibita la crescita sospesa, ma sia possibile la crescita microbica e l'accumulo della biomassa più pesante. In particolare l'HRT dovrebbe rispettare la relazione:

$$\text{HRT} \leq \frac{1}{\mu_m} \quad (2.9)$$

dove μ_m rappresenta la massima velocità specifica di crescita cellulare sospesa (L/d) (Carucci e Milia, 2006).

Il funzionamento ciclico del sistema SBR fornisce di per sé la pressione selettiva idraulica necessaria, ma adoperando elevati HRT è necessario incrementare le forze di taglio applicate per poter ottenere una granulazione stabile. Considerando granuli nitrificanti, ad esempio, si è osservato come in SBR operati con cicli di 24 h non si sia verificata la granulazione per la debole pressione selettiva, mentre applicando cicli di 3 h la biomassa nitrificante abbia subito un *wash-out*. Cicli di 6 e 12 h sono stati definiti ottimali (Liu *et al.*, 2004).

In generale, tempi di ciclo brevi stimolano l'attività microbica e la produzione di EPS, aumentando l'idrofobicità delle cellule (Liu *et al.*, 2004).

2.2.6 Velocità di sedimentazione

In un sistema SBR la fase di reazione viene seguita dalla sedimentazione. Caratteristica dei sistemi discontinui è che, modificando opportunamente il tempo di sedimentazione è possibile regolare la velocità di sedimentazione, che risulta un parametro fondamentale per la selezione della biomassa, in quanto solo le particelle che sedimentano in un tempo minore rispetto alla durata della sedimentazione permangono nel reattore, altrimenti vengono allontanate dal sistema.

Lo studio di Liu *et al.* (2005) definisce la velocità minima di sedimentazione considerando un reattore SBR, in cui la profondità del punto di scarico dell'effluente è pari a L (Figura 2.9 a). Al termine della fase di sedimentazione di durata t_s , il volume al di sopra del punto di scarico viene allontanato dal sistema con una portata di scarico Q_d , in un tempo di scarico t_d (Figura 2.9 b). Viene definito anche un tempo di scarico $t_{d,min}$ tale per cui un tempo di scarico superiore riduce la pressione selettiva applicata alla biomassa, in quanto rende possibile la sedimentazione durante lo scarico.

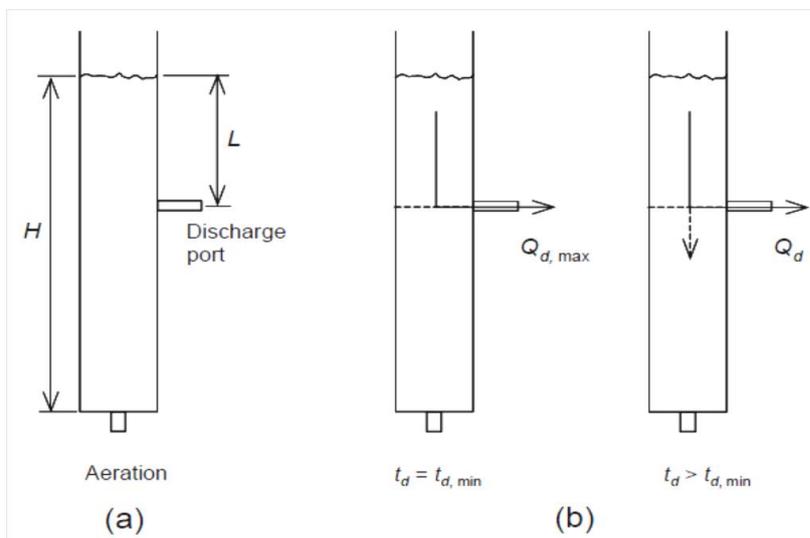


Figura 2.9 Rappresentazione schematica di un reattore SBR (a), portate ipotetiche durante la fase di scarico (b) (Liu *et al.*, 2005).

La distanza che le particelle devono percorrere fino al punto di scarico è L e il tempo impiegato t sarà pari al rapporto tra L e la velocità di sedimentazione v_s , come definito dall'equazione:

$$t = \frac{L}{v_s} \tag{2.10}$$

Si può notare come alte velocità di sedimentazione riducano il tempo t , dunque solo le particelle che possiedono un tempo di percorrenza maggiore del tempo di sedimentazione verranno espulse dal sistema. Viene definita così una velocità minima di sedimentazione $v_{s,min}$ affinché la biomassa possa essere mantenuta nel sistema:

$$v_{s,min} = \frac{L}{\text{tempo effettivo di sedimentazione}} \quad (2.11)$$

$v_{s,min}$ dipende dalla profondità del punto di scarico L , che risulta a sua volta proporzionale al rapporto di scambio (volume influente/volume di lavoro) (Figura 2.10). Più alta è tale profondità, maggiore sarà il rapporto di scambio. Si è visto come la frazione di fanghi granulari sia maggiore nel caso di rapporti di scambio più elevati, 60 e 80%, mentre per rapporti di scambio del 40, 20% la frazione di biomassa sospesa sia maggiore (Wang *et al.*, 2005).

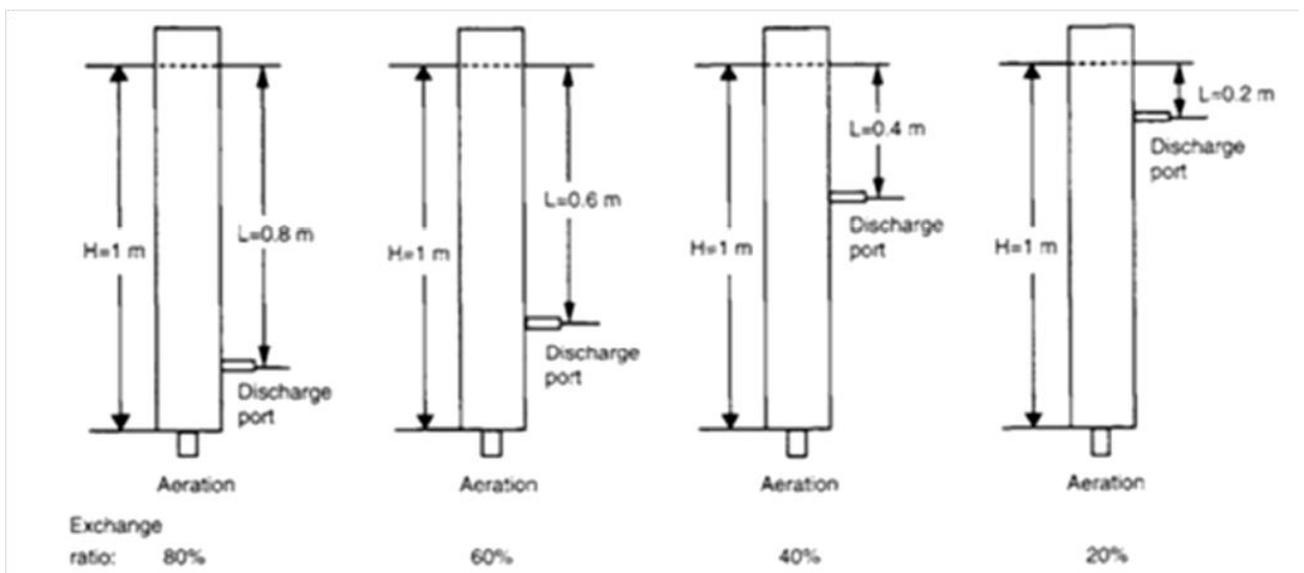


Figura 2.10 Rappresentazione schematica della distanza L tra pelo libero e porta dello scarico e conseguente rapporto di scambio.

Il tempo effettivo di sedimentazione viene descritto dalla relazione:

$$\text{tempo effettivo di sedimentazione} = t_s \frac{(t_d - t_{d,min})^2}{t_d} \quad (2.12)$$

Sostituendo la (2.12) nella (2.11) si ottiene la seguente definizione della velocità minima di sedimentazione:

$$v_{s,min} = \frac{L}{t_s \frac{(t_d - t_{d,min})^2}{t_d}} \quad (2.13)$$

che combina i tre principali parametri di pressione selettiva (L , t_d e $t_{d,min}$) all'interno della definizione di velocità minima di sedimentazione richiesta per ottenere la granulazione.

Le particelle vengono dunque selezionate in base alla propria velocità di sedimentazione. Particelle dense e pesanti, dotate di alte velocità rimarranno nel reattore, mentre le particelle leggere e fiocose saranno allontanate dal sistema. Si può notare in Figura 2.11 come, in base ai diversi parametri di pressione selettiva, la frazione di fanghi aerobici granulari aumenti all'aumentare della velocità minima di sedimentazione, inoltre per valori di $v_{s,min}$ inferiori a 1,0 m/h la biomassa è presente sottoforma di fiocchi di fango e non si sviluppano fanghi aerobici granulari. Per velocità superiori a 4 m/h i granuli aerobici prevalgono, ma poiché la velocità di sedimentazione del fango attivo è tipicamente compresa tra 3 e 5 m/h, solo per valori superiori si potrà allontanare definitivamente la biomassa sospesa ottenendo una rapida granulazione (Liu *et al.*, 2005).

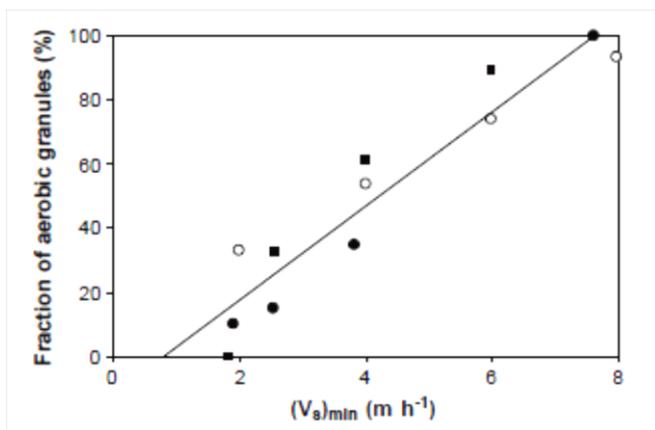


Figura 2.11 Velocità minima di sedimentazione in relazione alla frazione in massa di granuli aerobici, in base a tempi di sedimentazione decrescenti da 20 a 5 min (●), tempi di scarico decrescenti da 20 a 5 min (■), e rapporti di scambio decrescenti da 80 a 20% (○) (Liu *et al.*, 2005).

Generalmente granuli aerobici maturi tendono a sedimentare in 1 min, permettendo di ottenere un surnatante limpido e di raggiungere elevate concentrazioni di biomassa nel reattore, essenziali per una buona rimozione dei contaminanti. Granuli con eccellenti capacità di sedimentazione sono essenziali per il sistema GSBR (Liu *et al.*, 2004). La letteratura dimostra l'ottenimento, con tempi di sedimentazione pari a 5 min, di una granulazione stabile, mentre per tempi superiori, 20, 15 e 10 min, si è osservata la compresenza di granuli aerobici e fiocchi di fango (Liu *et al.*, 2004). La diminuzione graduale del tempo di sedimentazione fino alla prevalenza dei granuli nel sistema è dunque fondamentale. Dato che la velocità di sedimentazione assume un ruolo fondamentale per la selezione, i reattori GSBR possiedono generalmente un elevato rapporto altezza/diametro (10÷25), che insieme all'assenza di

sedimentatori secondari consente di ottenere sistemi estremamente compatti (Carucci e Milia, 2006).

2.2.7 Caratteristiche dell'influente e fattore di carico organico

I fanghi aerobici granulari sono stati coltivati con una grande varietà di substrati sintetici, tra cui glucosio, acetato, fenolo, etanolo (Liu e Tay, 2004; Beun *et al.*, 2002; Adav *et al.*, 2007; Jiang *et al.*, 2003) e utilizzando reflui reali, sia acque reflue urbane che industriali. Si è però notato che la microstruttura dei granuli è strettamente correlata alla tipologia di fonte carboniosa. I granuli formati in seguito ad alimentazione con glucosio hanno mostrato la presenza di strutture filamentose, mentre se alimentati con acetato sono risultati di forma sferica e compatta (Adav *et al.*, 2008). Anche nel caso di reflui reali, come si approfondirà in seguito, è stata possibile la formazione dei fanghi granulari, ma il mantenimento e la stabilità degli stessi sono risultati più difficili nel caso di reflui particolarmente tossici e considerando ad esempio un reflu petrolchimico è stato possibile continuare la sperimentazione tramite cometabolismo (Zhang *et al.*, 2011). Si può dunque dire che mentre la formazione è possibile indipendentemente dalle caratteristiche dell'influente, il mantenimento, la diversità e la struttura microbica del granulo dipendono fortemente da esse (Tay *et al.*, 2006).

Il fattore di carico organico volumetrico, $v\text{OLR}$ (Organic Loading Rate), espresso in $\text{kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$, è definito come la quantità di substrato organico entrante giornalmente nel reattore (prodotto della portata Q , m^3/d , e della concentrazione di substrato S , kg/m^3) riferita all'unità di volume del reattore V (m^3):

$$v\text{OLR} = \frac{Q \cdot S}{V} \quad (2.14)$$

La granulazione avviene per valori nel range di $1.5\text{-}15 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$, ma i granuli aerobici che si formano con valori di carico organico elevato risentono di una struttura più labile e meno resistente, in quanto incrementando la selezione di batteri filamentosi ad elevata velocità di crescita, segue un abbassamento della resistenza della struttura tridimensionale del granulo (Tay *et al.*, 2006). Si è inoltre notato che la dimensione media dei granuli aumenta all'aumentare del valore di $v\text{OLR}$ in ingresso, in particolare l'aumento è stato da $1,3$ a $1,9 \text{ mm}$ per un incremento da 3 a $9 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$ (Liu *et al.*, 2003). La morfologia del granulo, in termini di forma, non viene intaccata da variazioni di carico organico, ma ciò che si è rilevato variare è il tenore di solidi presente, la densità, l'indice di volume del fango e la resistenza del granulo di per sé, che appunto diminuisce all'aumentare del carico (Liu *et al.*, 2004).

2.2.8 Fango di inoculo

Generalmente il fango di inoculo utilizzato per la formazione di fanghi aerobici granulari è costituito da fango attivo convenzionale. Nel caso della granulazione anaerobica, le caratteristiche del fango attivo influenzano enormemente la formazione e le proprietà dei granuli ottenuti; ciò accade anche nel caso di granulazione aerobica, e le proprietà che bisogna tenere in considerazione sono le caratteristiche macroscopiche del fango di origine, come la sedimentabilità, le proprietà di superficie (preferibilmente alta idrofobicità superficiale e bassa densità di cariche superficiali) e l'attività microbica (Tay *et al.*, 2006). In particolare, i batteri idrofilici sono meno propensi all'adesione ai fiocchi di fango rispetto ai batteri idrofobici. Generalmente questi ultimi costituiscono la maggioranza della biomassa sospesa degli impianti a fanghi attivi tradizionali. Maggiore è la quantità di batteri idrofobici, più velocemente avverrà la formazione di granuli ad elevata sedimentabilità (Adav *et al.*, 2008). Nel caso di reflui reali, solitamente vengono utilizzati come inoculo fanghi attivi già adattati alle sostanze tossiche presenti nei reflui stessi.

2.2.9 Presenza di ioni calcio nell'alimentazione

L'aggiunta di ioni calcio Ca^{2+} risulta accelerare il processo di granulazione (Jiang *et al.*, 2003): infatti, in seguito all'aggiunta di 100 mg Ca^{2+} /L si è osservata la formazione dei granuli in 16 giorni, rispetto ai 32 giorni impiegati nel caso di assenza di calcio. Inoltre è stato dimostrato che i granuli formati in presenza di Ca^{2+} presentano una maggiore sedimentabilità e resistenza, possedendo anche un maggiore contenuto di polisaccaridi. Ciò si può spiegare ipotizzando che gli ioni Ca^{2+} si leghino alle cariche negative presenti sulle superfici batteriche e alle molecole di polisaccaridi extracellulari, creando ponti fra le cellule e promuovendo l'aggregazione batterica (Liu *et al.*, 2004). Questo è stato osservato anche nel caso di ioni bivalenti e trivalenti di magnesio, manganese, ferro e alluminio (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+}) (Wang *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2012; Mahoney *et al.*, 1987).

2.3 Stato dell'arte riguardo l'applicazione del sistema GSBR a reflui reali

Come descritto nei paragrafi precedenti, molte ricerche sono state condotte per individuare i fattori che influenzano maggiormente il processo di granulazione in un sistema GSBR e le modalità operative per l'ottenimento e il mantenimento di condizioni ottimali per il funzionamento del sistema stesso, utilizzando reflui sintetici. La ricerca si è concentrata quindi sulle possibilità di applicazione di questa tecnologia per il trattamento di reflui reali di

diversa origine: domestici, da industria tessile, produzione della birra, industria agro-alimentare, produzione della gomma, percolato di discarica, refluo petrolchimico, industria chimica, farmaceutica, ecc. (de Kreuk e van Loosdrecht, 2006b; Wang *et al.*, 2007; Schwarzenbeck *et al.*, 2004; Othman *et al.*, 2013; Val del Río *et al.*, 2012; Rosman *et al.*, 2013; Wei *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2011; Inizan *et al.*, 2005), applicando il sistema non solo a scala di laboratorio, ma anche su scala pilota e reale.

2.3.1 Reflui domestici

I reflui domestici, se paragonati alla maggioranza dei reflui sintetici e industriali, possiedono bassi carichi organici: poiché la granulazione dipende anche dalla quantità di substrato presente nell'influente, un basso fattore di carico organico giornaliero potrebbe sfavorire il processo di formazione dei granuli (Su *et al.*, 2012). In particolare, De Kreuk e Van Loosdrecht (2006b) hanno sviluppato fanghi aerobici granulari in un reattore SBR a scala di laboratorio, alimentato con un refluo domestico ($vOLR$ 1 kgCOD/(m³d)) e inoculato con fango attivo e solidi sospesi provenienti da un reattore GSB. Il reattore operava inizialmente con cicli di 3 ore: alimentazione prolungata, statica e anaerobica (60 min); 115 min di reazione aerobica; sedimentazione, di durata variabile per favorire la selezione della biomassa (6-15 min) e scarico dell'effluente (5 min). Poiché il basso carico organico giornaliero ha costituito un problema per la granulazione, si è proceduto con la diminuzione del tempo di ciclo da 3 a 2 ore, accorciando in proporzione i tempi delle fasi di alimentazione (30 min) e reazione aerobica (70 min) e aggiungendo una reazione anaerobica di 15 min al termine della fase di alimentazione. Tempi di ciclo di 3 ore non permettevano infatti un sufficiente accrescimento della biomassa e particelle con velocità di sedimentazione inferiore a 2 m/h venivano allontanate dal reattore. Dopo 20 giorni di adattamento al nuovo tempo di ciclo (36 giorni dallo start-up) si sono ottenuti granuli di dimensione media di 1,1 mm e valore di SVI di 38 mL/g, paragonabile a valori presenti in letteratura ottenuti con refluo sintetico (36 mL/g, De Bruin *et al.*, 2004). Bisogna però sottolineare la incompleta rimozione del COD, con una concentrazione nell'effluente di 170 mg/L (efficienza di rimozione del 49%), efficienze di rimozione del fosforo piuttosto variabili e nitrificazione limitata. I granuli formati durante la sperimentazione erano caratterizzati da escrescenze filamentose, spiegate con la presenza di COD durante il periodo aerobico e l'inadeguatezza delle forze di taglio. Infatti mentre la sostanza organica rapidamente biodegradabile veniva immagazzinata durante il periodo anaerobico, il substrato complesso era presente durante la fase aerobica e ciò ha favorito la crescita dei microrganismi filamentosi. Un'altra causa può essere riscontrata nelle

insufficienti forze di taglio: per la bassa concentrazione di biomassa (dovuta al basso carico organico), le collisioni tra le particelle sono risultate meno intense e frequenti, con una conseguente riduzione dell'attrito che ha favorito la crescita eccessiva dei batteri filamentosi. Da qui l'importanza di una veloce granulazione, agevolata da una rapida assimilazione del COD presente (De Kreuk e Van Loosdrecht, 2006b). L'elevata concentrazione di biomassa di inoculo nel reattore è stato un punto focale della ricerca di Su *et al.* (2012), che ha confrontato l'operatività di due reattori di cui in uno la concentrazione del fango di inoculo è stata incrementata, velocizzando notevolmente il processo di granulazione. In particolare il fango utilizzato non è stato il fango attivo prelevato dalla vasca di ossidazione biologica, ma un fango già digerito anaerobicamente, con una concentrazione iniziale nel primo reattore di 20 g/L e nel secondo di 4 g/L. Considerando il reattore con concentrazione maggiore, si è notato un immediato cambiamento del colore del fango da nero a giallo, l' SVI_{30} è diminuito da 87 a 39 mL/g e dopo soli 8 giorni di acclimatazione si è notata la formazione di numerosi granuli piccoli e densi, di diametro pari a circa 700 μm . Dopo 45 giorni la biomassa era costituita esclusivamente da granuli compatti, arrotondati e densi. Nel caso invece del reattore inoculato con 4 g/L di biomassa, al giorno 8 la biomassa era sotto forma di fango fioccoso, e anche dopo 60 giorni non si sono osservati granuli. Ciò a conferma di quanto già descritto da De Kreuk e Van Loosdrecht (2006b), secondo cui una maggiore concentrazione di fango favorisce la collisione delle particelle e aumenta l'attrito presente nel reattore. Nel caso invece di basse concentrazioni di biomassa è favorita la crescita dispersa, specialmente quando il carico organico in ingresso è basso.

Anche in questo caso si è proceduto alla diminuzione del tempo di ciclo (da 12 a 4 h) per aumentare il carico organico in ingresso. Al giorno 60 le efficienze di rimozione di COD, azoto totale (TN) e fosforo totale (TP) osservate si sono dimostrate molto buone, con percentuali di rimozione del 92%, 81% e 85% rispettivamente. In particolare durante il ciclo di 4 h (dal giorno 20 in poi) l'alimentazione veniva effettuata anaerobicamente per un tempo pari a 60 min, nei quali la maggioranza della sostanza organica velocemente biodegradabile (circa 65%) veniva degradata, con un rilascio del fosforo corrispondente a circa 13 mg/L, rendendo possibile la degradazione del TN e del TP durante la fase aerobica. Ciò a dimostrare la presenza di PAO e batteri nitrificanti e denitrificanti, la cui la crescita è stata favorita dal lungo tempo di carenza di substrato (Su *et al.*, 2012).

L'applicazione della tecnologia a reflui domestici è avvenuta con successo utilizzando anche reattori a scala pilota, si è però osservato il prolungamento dei tempi di avviamento ad alcuni

mesi. In particolare, l'impianto pilota allestito nell'impianto di trattamento delle acque reflue urbane di Ede, Olanda, ha previsto il funzionamento di due reattori in parallelo (uno SBAR e uno SBBC), alimentati entrambi inizialmente con refluo urbano, previo pretrattamento di sedimentazione e filtro a sabbia in modo da inibire la crescita di protozoi (De Bruin *et al.*, 2006). Durante il periodo di avviamento la nitrificazione è stata soppressa per ottenere condizioni prettamente anaerobiche durante l'alimentazione (statica, 60-70 min), in modo da facilitare la formazione dei PAO. Con la comparsa dei granuli (50% di granuli) dopo circa 90 giorni, si è agito aumentando la pressione selettiva (diminuendo cioè la durata della fase di sedimentazione) facilitando così la formazione e il mantenimento dei fanghi granulari nel sistema (95% di granuli). Non sono state riscontrate differenze tra il reattore SBAR e SBBC, per questo motivo eliminando la colonna dal reattore SBAR si sono ottenuti due SBBC paralleli. Il diametro medio dei granuli ottenuti è stato 0,6 mm, con un SVI_5 pari a 77 mL/g e una concentrazione di SST di 9-10 g/L. Per quanto riguarda le prestazioni del sistema, una volta formati i granuli è stato stimolato il processo di nitrificazione, in precedenza inibito, che dopo 5 settimane è risultato quasi completo; il valore medio della somma di azoto ammoniacale e nitrico nei reattori è stato 9,2 e 8,9 mg/L. La rimozione del fosforo è stata osservata durante tutta la sperimentazione, con valori medi in uscita dai due reattori di 0,9 e 0,8 mgP/L. Dalla ricerca si è constatato che è possibile, a scala pilota, coltivare i fanghi granulari con reflui urbani, ma si è notato l'allungamento della fase di avviamento e la formazione di granuli eterogenei. Nonostante ciò i granuli si sono dimostrati resistenti a cambiamenti di temperatura e configurazioni, cambiamenti di portata e di carichi in ingresso, senza che diminuissero, a causa di tali variazioni, le efficienze del sistema. I risultati dello studio hanno evidenziato come sia necessario un post-trattamento per la rimozione dei SS in uscita, al fine di affinare ulteriormente l'effluente anche in termini di TP e TN (De Bruin *et al.*, 2006).

In dieci anni gli impianti pilota sono aumentati e sono stati utilizzati anche per il trattamento di reflui industriali o misti, ottimizzando il sistema e applicando in particolare reattori SBR, ma lavorando a volume costante tramite l'utilizzo di alimentazione e scarico simultanei. L'alimentazione prolungata e statica attraverso il letto di fango sedimentato permette di rendere il sistema plug-flow: dall'alto viene estratto l'effluente e dal basso viene alimentato il refluo in ingresso ad occupare il volume uscente, generando dunque un gradiente di concentrazione (Pronk *et al.*, 2015).

Per quanto riguarda gli impianti a scala reale, si trattano specialmente reflui misti composti principalmente da reflui domestici e in parte da reflui industriali, in modo da avere un carico organico maggiore. Li *et al.*, (2014) descrivono il processo nel caso di reattore SBR alimentato con un refluo misto, proveniente dall'impianto di Yancang, Cina, composto per il 30% di refluo urbano e il 70% di reflui industriali derivanti da stampa e tintura, industria chimica, tessile e dalla produzione di bevande. In Tabella 2.2 sono mostrate le caratteristiche del refluo. Riadattando un sistema SBR preesistente all'interno dell'impianto di trattamento delle acque reflue, viene svolto un confronto con i sistemi tradizionali presenti (una vasca anaerobica/aerobica plug-flow e una vasca di ossidazione CFSTR), usando come parametri le caratteristiche dei fanghi e le efficienze ottenute. I migliori risultati sono stati ottenuti con il sistema GSB; in particolare in seguito alla granulazione, avvenuta in circa 20 giorni (tempo molto simile a quelli osservati a scala di laboratorio), si è ottenuta una concentrazione nel reattore di circa 4 gSSV/L con un SVI di 48 mL/g. Nell'impianto a scala reale è stato possibile ottenere una rapida formazione di granuli con elevata velocità di sedimentazione (42 m/h) e raggiungere efficienze di rimozione per COD, N-NH₄⁺ e TN di 85%, 96% e 60%, rispettivamente. In Figura 2.12 sono mostrati l'impianto SBR ed i granuli sviluppatisi al suo interno.

Tabella 2.2 Caratterizzazione del refluo proveniente dall'impianto di Yancang, Cina (Li et al., 2014)

Parametro	Valore
COD (mg/L)	200-600
BOD (mg/L)	50-105
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	28-40
Fosforo totale (mg/L)	2-4
Temperatura (°C)	18-30

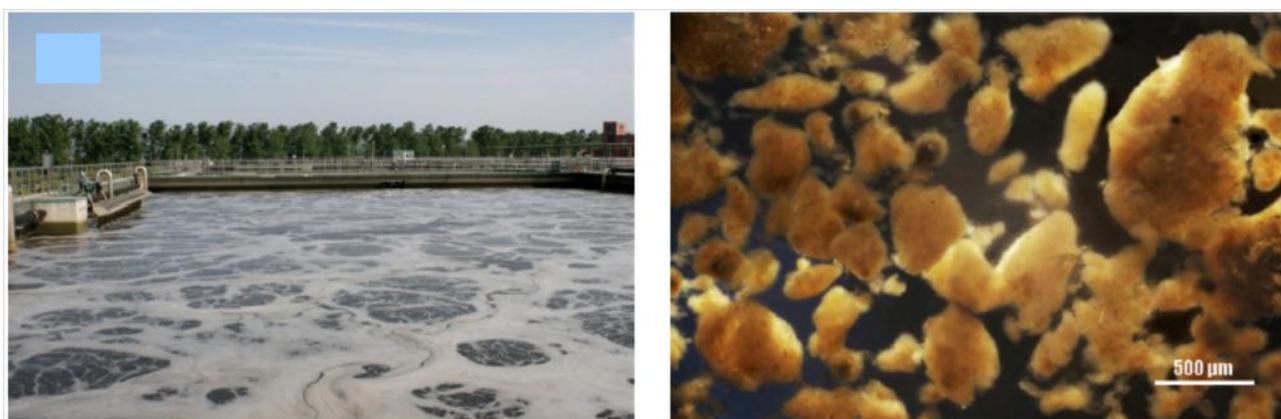


Figura 2.12 Impianto SBR a scala reale Yancang, Cina e fanghi aerobici granulari ottenuti (Li et al., 2014).

2.3.2 Reflui provenienti dal settore agroalimentare

I reflui provenienti dal settore agroalimentare sono quelli su cui si è concentrata maggiormente l'attività di ricerca relativamente all'impiego dei sistemi GSBR. Le elevate concentrazioni di sostanza organica rapidamente biodegradabile rendono infatti questa tipologia di refluo particolarmente adatta a promuovere e sostenere la formazione dei fanghi aerobici granulari, che necessitano di un'elevata concentrazione di substrato organico. È stato studiato con successo l'impiego di sistemi a fanghi aerobici granulari a scala di laboratorio per il trattamento di reflui agroalimentari di diversa origine, quali ad esempio: produzione di olio di palma (Abdullah *et al.*, 2013), birrifici (Wang *et al.*, 2007), zootecnici (Othman *et al.*, 2013), macellazione (Cassidy e Belia, 2005), industria casearia (Arrojo *et al.*, 2004 e Schwartzenbeck *et al.*, 2005), allevamento e inscatolamento pesce (Val del Río *et al.*, 2012).

Ad esempio, Abdullah *et al.* (2013) hanno osservato la formazione e il mantenimento di granuli aerobici in un sistema SBR per il trattamento di refluo proveniente dalla produzione di olio di palma. In particolare, la granulazione è stata osservata utilizzando carichi organici di 2,5 e 3,5 kgCOD/(m³d), mentre nel caso di vOLR pari a 1,5 kgCOD/(m³d) è risultata dominante la biomassa fioccosa. Il refluo proveniente dai frantoi per la produzione di olio di palma, denominato POME (Palm Oil Mill Effluent), è prodotto in ingenti quantità in Malesia (60 milioni di tonnellate, con previsioni di aumento fino a 70-110 milioni di tonnellate nel 2020). Attualmente il trattamento applicato è il lagunaggio, sistema che determina emissioni di metano, necessita di lunghi tempi di ritenzione, grandi aree, e comporta un'elevata produzione di fanghi. Il trattamento con reattore GSBR è stato effettuato previa centrifugazione del refluo per l'eliminazione dei solidi sospesi, correzione del pH a valori neutri (6,5-7), diluizione con acqua di rete e aggiunta dei nutrienti necessari ad ottenere un rapporto C:N:P pari a 100:5:1. Durante l'avviamento si è osservata una buona sedimentazione del fango e dopo 17 giorni, nel caso di vOLR > 1,5 kgCOD/(m³d), si è notata la formazione di piccoli granuli che sono diventati dominanti dopo due mesi di esercizio, raggiungendo concentrazioni superiori a 6 gSST/L. Nel caso di vOLR pari a 3,5 kgCOD/(m³d) si sono osservati granuli di maggiori dimensioni (5 mm), porosi e irregolari, mentre i granuli sviluppatisi con un vOLR pari a 2,5 kgCOD/(m³d) possedevano dimensioni inferiori (2-4 mm), ma si sono rivelati maggiormente compatti, di forma sferica e ben definita. Nella ricerca si omettono i risultati riguardanti le efficienze di rimozione, rilevando solamente la possibilità, con reflui molto carichi e in cui sono presenti sostanze tossiche (Tabella 2.3), di formare biomassa aerobica granulare.

Tabella 2.3 Estratto tabella di caratterizzazione del POME (Abdullah *et al.*, 2013).

Parameters ^a	POME values (this study)
Chemical oxygen demand (COD)	69,500
Biochemical oxygen demand (BOD) ^b	25,000
pH	3.8
Total solid	55,000
Suspended solid	33,600
Volatile suspended solid	24,000
Total nitrogen	800
Ammoniacal nitrogen	45
Total phosphorus	38
PO ₄ ³⁻	6
Oil and grease	Not measured

^a All parameters unit in mgL⁻¹ except pH
^b Sample is incubated for 3 days at 30°C
^c Source: Ujang *et al.*, 2010
^d Adapted from Damayanti *et al.*, 2011

Considerando le efficienze di rimozione, Val del Río *et al.* (2012) hanno ottenuto efficienze di rimozione della sostanza organica (COD) comprese tra il 60 e il 95%, in quattro reattori sperimentali SBR, utilizzando quattro differenti reflui industriali: industria casearia (R1), inscatolamento del pesce (R2), lavorazione di prodotti marini (R3) e allevamento di maiali (R4) (Tabella 2.4).

Tabella 2.4 Caratterizzazione reflui industriali utilizzati nella sperimentazione di Val del Río *et al.*, 2012.

Parameter	R1	R2	R3	R4
COD _T (mg O ₂ L ⁻¹)	400–1750	350–530	500–1500	400–1550
COD ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	200–1000	300–470	400–1300	375–1250
NH ₄ ⁺ (mg NH ₄ ⁺ -N L ⁻¹)	25–185	40–70	50–150	70–220
TSS (mg TSSL ⁻¹)	100–900	30–200	30–150	70–520
VSS (mg VSSL ⁻¹)	50–700	20–70	20–100	60–200
pH	–	6.6–7.5	6.0–7.4	7.2–7.9

L'efficienza di rimozione dell'azoto è stata del 68% e del 76% nel caso di reflui provenienti da R1 e R4 rispettivamente, in quanto caratterizzati da più elevate concentrazioni di azoto in ingresso, e rimozioni del 15% nel caso di reflui provenienti da R3 e R2, nonostante la rimozione dell'azoto ammoniacale in questi due ultimi casi sia stata rispettivamente dell'87% e del 51%. Nel caso di R2, la minore concentrazione di sostanza organica ha ostacolato il processo di denitrificazione, mentre nel caso di R3 la scarsa nitrificazione ha portato all'accumulo di ammoniaca, riducendo di conseguenza anche la denitrificazione.

La strategia iniziale seguita da Val del Río *et al.* (2012) è stata quella di esercitare una forte pressione selettiva nei reattori utilizzando una brevissima sedimentazione (1 min). Al *washout* iniziale, verificatosi in tutti e quattro i reattori, è seguita la formazione di granuli di grandi dimensioni se confrontati con quelli ottenuti in precedenti studi riguardanti reflui da macellazione, (1,7 mm di diametro) (Cassidy e Belia, 2005) o reflui urbani (700 µm-1 mm) (Su *et al.*, 2012).

I tempi necessari per la granulazione sono stati differenti: 3 settimane nel caso di R1, con la formazione di granuli maturi dopo 60 giorni (diametro medio, 3,5 mm); 75 giorni nel caso di R2, ma si sono osservate escrescenze fibrose (basso carico organico); in R3 aggregati filamentosi di grandi dimensioni si sono formati dopo 35 giorni (diametro medio di 5,41 mm il giorno 91), è seguito uno sfaldamento e una successiva formazione di granuli di minori dimensioni (2,9 mm); in R4 i primi aggregati sono apparsi dopo 11 giorni, ma granuli maturi si sono osservati dopo 50 giorni (diametro medio, 3,7 mm). Tali dimensioni sono simili a quelle raggiunte da fanghi aerobici granulari ottenuti in reattori alimentati con reflui provenienti da attività zootecniche (Othman *et al.*, 2013) che, formatisi velocemente, in sette settimane hanno aumentato il proprio diametro da 1,5 a 3,5-4,1 mm. In questo studio, la velocità di formazione dei granuli (soltanto 2 settimane) è maggiore rispetto a quanto osservato da Val del Río *et al.* (2012), e può essere attribuita alla previa acclimatazione del fango di inoculo, costituito da una miscela tra fango attivo e fango proveniente da un impianto di depurazione di reflui caseari. È da sottolineare l'elevato carico organico dosato giornalmente (9 kgCOD/m³d) nel caso di Othman *et al.* (2013), che dovrebbe accelerare la crescita di biomassa ma non dovrebbe di per sé, secondo quanto osservato da Schwartzenbeck *et al.* (2005), agevolare la formazione di granuli densi resistenti nel lungo termine. È stato infatti riscontrato dagli autori che, utilizzando refluo da industria casearia (vOLR 6 kgCOD/m³d), in seguito alla formazione di aggregati densi, dopo 8 settimane si è verificata la crescita di filamenti sulla superficie, che ne hanno peggiorato la sedimentabilità e solo con la diminuzione del vOLR iniziale e l'aumento della pressione selettiva è stato possibile eliminare i filamenti.

Nello studio di Othman *et al.*, (2013) invece, si è osservata appunto una veloce granulazione e la concentrazione di biomassa è aumentata (da 4,7 a 10,6 gSSV/L) in soli 10 giorni, per poi stabilizzarsi a 7,1 gSSV/L dal ventesimo giorno di attività. Il miglioramento della sedimentabilità dei granuli è confermato dal decremento dell'indice di volume del fango da 131 a 42 mL/g, inferiore ai valori ottenuti con reflui urbani (77 mL/g, de Bruin *et al.*, 2006) o

caseari (60 mL/g, Arrojo *et al.*, 2004), e simile al valore di 32 mL/g ottenuto con reflui derivanti dalla produzione della birra (Wang *et al.*, 2007).

Considerando la relazione tra durata del ciclo e prestazioni del processo, si vogliono sottolineare i risultati ottenuti da Othman *et al.* (2013), che dato l'elevato carico organico applicato (vOLR 9 kg COD/m³d), operando in cicli di 3 h, hanno osservato efficienze di rimozione per COD, TP e TN del 70-74%, 60-73% e 59-70%, rispettivamente. Valori simili sono stati ottenuti anche da Arrojo *et al.* (2004) relativamente a COD (70%) e azoto (70%) durante il trattamento di reflui provenienti da caseificio (vOLR 7 kg COD/m³d) in cicli di 4 h. Efficienze di rimozione superiori si sono riscontrate per COD e TN (rispettivamente 90% e 80%) con un carico organico di circa 6 kg COD/(m³d) e cicli di 8 h (Schwartzbeck *et al.*, 2005), contro le 3-4 h delle ricerche sopracitate, a sottolineare la necessità di allungare il tempo di ciclo nel caso di elevati carichi organici.

Dal punto di vista dell'avviamento del processo di granulazione risulta interessante la ricerca di Wang *et al.* (2007) sul trattamento di reflui provenienti dalla produzione della birra (vOLR 2,6-4,6 kg COD/m³d): in cicli di 6h (25 min alimentazione, 15-25 min fase anaerobica non miscelata, 290-308 min reazione aerobica, 4-18 min sedimentazione, 2 min scarico, 0-6 min inattività), la pressione selettiva applicata è stata incrementata cambiando ogni 7 giorni la durata della fase di sedimentazione (18 min, giorni 1-7; 8 min, giorni 8-15; 4 min, dal giorno 15), ottenendo, dopo 9 settimane di funzionamento, granuli maturi, densi e arrotondati, di diametro tra i 2 e i 7 mm, e una concentrazione di biomassa compresa tra 8-11 gSSV/L. Spesso le informazioni relative all'aumento progressivo della pressione selettiva, associata alla durata della fase di sedimentazione, non sono riportate in letteratura, nonostante esso giochi un ruolo cruciale nell'avviamento dei reattori GSBR: la gradualità dell'aumento della pressione selettiva evita infatti che gran parte della biomassa sia espulsa dal sistema già a partire dai primi cicli di funzionamento, rendendo così più lenta la formazione dei granuli.

Recentemente, il processo a fanghi aerobici granulari è stato applicato a scala pilota, per il trattamento di liquami provenienti da allevamento di suini (Morales *et al.*, 2013): i granuli (diametro medio, 1,1-2,3 mm) sono stati ottenuti a partire dal fango attivo in soli 9 giorni, utilizzando un'alimentazione ad impulso, in cicli di 3h, con un carico organico di 1,9 kg COD/(m³d) (refluo diluito) e diminuendo in 15 giorni la durata della fase di sedimentazione (da 10 a 4 min). Dopo 72 giorni il carico organico in ingresso è stato aumentato e reso variabile per testare la resistenza del processo (1,75–6,26 kg COD/m³ d): ciò non ha alterato

in modo significativo le caratteristiche dei granuli, che hanno presentato un lieve aumento del diametro medio (2-2,8 mm) dovuto all'incremento di carico organico. Le prestazioni del reattore in termini di efficienza di rimozione del COD sono leggermente peggiorate (dal $73\pm 12\%$ al $61\pm 18\%$), mentre la concentrazione di biomassa è aumentata fino a 11-12 gSSV/L. Si è dimostrato dunque come la biomassa granulare sia in grado di sopportare variazioni di carico tipiche dei reflui reali (la riduzione dell'efficienza di rimozione è stata associata alla variazione della frazione biodegradabile del COD). Per quanto riguarda la rimozione dell'ammoniaca, la maggior parte (76%) è stata ossidata a nitrati e il processo degradativo non è stato intaccato dalle variazioni del vOLR; al contrario, non è stata osservata alcuna denitrificazione a causa del basso rapporto $\text{COD}_{\text{biodegradabile}}/\text{N}$.

Considerando altri impianti a scala pilota, Isanta *et al.* (2012) hanno osservato la granulazione dopo ben 51 giorni, ma la causa non è attribuibile soltanto alla pressione selettiva generata dalla velocità di sedimentazione applicata, ma anche alla diversa strategia di alimentazione, statica e lenta (60 min). Quest'ultima ha consentito, d'altro canto, di ottenere la contemporanea nitrificazione e denitrificazione (con efficienze del 80% e 60-90%, rispettivamente), che non è stata osservata nello studio di Morales *et al.* (2013) in cui si è applicata un'alimentazione ad impulso.

2.3.3 Reflui industriali tossici e refrattari

La letteratura relativa all'applicazione dei fanghi aerobici granulari a reflui reali, come detto in precedenza, ha riguardato in misura maggiore reflui contenenti sostanze facilmente biodegradabili, provenienti ad esempio da allevamenti di bovini o suini, produzione della birra o acque reflue urbane. Poche sono invece le informazioni sull'applicazione a reflui industriali in cui sono presenti sostanze tossiche e refrattarie: percolato di discarica, caratterizzato da elevata concentrazione di ammoniaca (Wei *et al.*, 2012); reflui provenienti dall'industria chimica, ad esempio dalla produzione di pesticidi o dal processo cloro-soda (Liu *et al.*, 2011) o refluo generato dalla produzione e recupero di solventi (Long *et al.*, 2016); reflui petrolchimici, in cui sono presenti idrocarburi, sali metallici, fenoli, solfuri e altri contaminanti (Zhang *et al.*, 2011). Gli studi sono molto recenti e ci si aspetta una sempre maggiore applicazione in tale settore.

Le caratteristiche peculiari dei fanghi aerobici granulari, in particolare la resistenza alle sostanze tossiche, hanno spinto Liu *et al.* (2011) ad applicare questa tecnologia ad un refluo misto proveniente dall'industria chimica, ricco di sostanze organiche tossiche e caratterizzato

da una bassa biodegradabilità, nonché da notevoli fluttuazioni qualitative (COD nell'intervallo 3.000-10.000 mg/L) (Tabella 2.5). Per favorire la formazione dei granuli, il refluo industriale è stato miscelato all'effluente di un impianto UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed) per la produzione di H₂, ricco di acidi grassi volatili, azoto e fosforo.

Il primo stadio di funzionamento (Fase 1) è stato quello dell'acclimatazione e formazione dei granuli, della durata di circa 30 giorni, seguito da 130 giorni di maturazione (Fase 2) e 140 giorni di trattamento del refluo industriale (Fase 3). Nelle prime due Fasi il refluo è stato diluito (frazione di refluo reale pari al 10%), mentre nell'ultima Fase la frazione di refluo è stata aumentata ad 1/3 del totale.

Tabella 2.5 Composizione del refluo industriale e dell'influente al reattore SBR nella ricerca di Liu *et al.* (2011).

Parameter	Raw water (mg/L, except pH)	Influent to SBR (mg/L, except pH)
COD	3000–10,000	1000 (Stages 1 and 2) 500 (Stage 3)
NH ₄	500–5000	50
TN	1000–10,000	100
TSS	100–1000	<10
TP	<10	10
pH	7.3	7.0

In Stages 1 and 2, the fraction of the raw chemical industrial wastewater in the influent of the SBR was 10%. In stage 3, the fraction was increased to 1/3 and the fraction of the UASB effluent was correspondingly reduced, resulting in an influent COD of 500 mg/L for the SBR.

La coltivazione dei granuli è avvenuta in un reattore SBR, operante in cicli di 6 h e dotato di alimentazione ad impulso. Il fango di inoculo proveniva dalla vasca di ossidazione biologica di un impianto di depurazione di acque reflue urbane. Dopo circa 30 giorni nel reattore erano presenti granuli completamente formati, la dimensione dei quali è aumentata gradualmente fino a raggiungere un diametro medio di 1-3 mm.

La superficie dei granuli è apparsa rugosa, con un nucleo scuro all'interno (Figura 2.13) che, essendo più denso della zona circostante, si è supposto ne costituisse lo scheletro (conferendo probabilmente al granulo maggiore resistenza alla tossicità del refluo). Il nucleo compatto crea infatti una barriera diffusiva, permettendo ai microrganismi più interni di entrare in contatto con concentrazioni di componenti tossiche inferiori rispetto a quelle del bulk liquido; tale nucleo costituisce inoltre un deposito di proteine e polisaccaridi, noti per la loro capacità di rafforzare la struttura del granulo (Liu *et al.*, 2011).

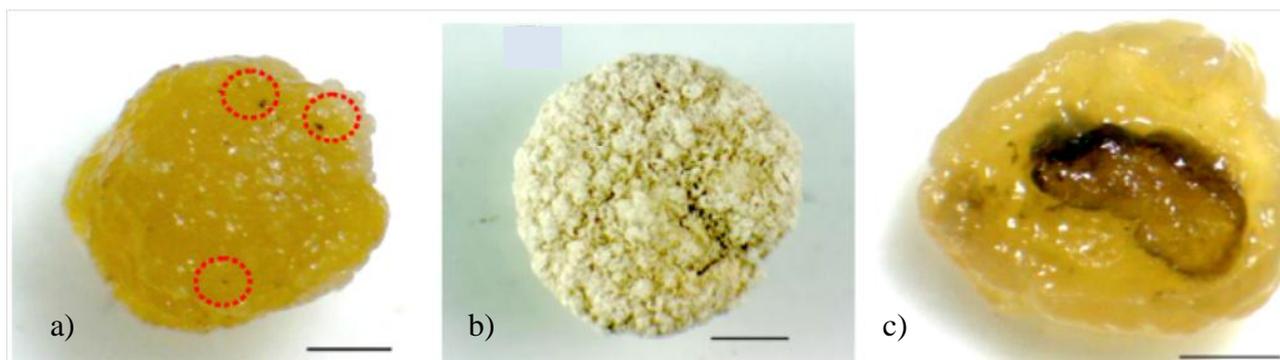


Figura 2.13 Singolo granulo (a), granulo secco-ghiacciato (b) e sezione di un granulo fresco (c) (barra 1 mm) (Liu *et al.*, 2011).

Il tempo di sedimentazione, parametro che, come si è già visto, risulta fondamentale per il processo di granulazione, è stato portato gradualmente da 20 a 4 min (20 min per 3 giorni, 8 minuti per 10 giorni, 4 min per i giorni successivi). In seguito alla maturazione e al raggiungimento della stabilità dei granuli si è proceduto alla somministrazione di una maggiore quantità di refluo reale. Ciò ha portato ad un'evidente inibizione del processo e alla perdita di biomassa a causa della crescita di microrganismi filamentosi sulla superficie dei granuli. Il recupero delle prestazioni (efficienza di rimozione del COD del 50% e dell'ammoniaca del 90%) è avvenuto dopo circa 40 giorni, senza applicare alcuna modifica alle condizioni operative.

L'inibizione della biomassa e il successivo recupero delle prestazioni è stato notato anche da Inizan *et al.* (2005), durante il trattamento di un refluo industriale farmaceutico. L'avviamento è avvenuto applicando un vOLR di 3 kgCOD/(m³ d) (non è indicata la diluizione applicata al refluo). In seguito all'ottenimento di una rapida granulazione (1-2 settimane) e buone prestazioni in termini di rimozione del COD, è stato aumentato il vOLR da 3 a 5 kgCOD/(m³ d). Inizialmente si è osservato un aumento della concentrazione di biomassa nel reattore, ma l'applicazione di un nuovo stock di refluo, estremamente diverso dallo stock precedente, ha portato allo sviluppo di biomassa filamentosa e al completo sfaldamento dei granuli. Il miglioramento delle prestazioni è stato possibile solo dopo la riduzione del carico organico a 2-3 kgCOD/(m³ d) e il dosaggio di una concentrazione di fosforo pari a 1 mgP/100mgCOD (maggiore della concentrazione dello stock di refluo precedente di 1 mgP/500mgCOD), che ha portato ad una rapida formazione dei granuli e ad un incremento della rimozione del COD fino all'80%.

Nel caso di elevate concentrazioni di ammonio, la formazione di granuli aerobici è risultata più difficile in presenza di sostanze tossiche e sono presenti pochi riferimenti a riguardo. In

particolare Wei *et al.* (2010), nel trattamento di percolato da discarica ($400 \text{ mgN-NH}_4^+ /\text{L}$, 2100 mgCOD/L), ha assistito alla formazione di granuli poco compatti e fioccosi dopo circa 30 giorni, sfaldatisi dopo soli 10 giorni. Solo con l'ausilio di carbone attivo in polvere (PAC), che ha costituito un nucleo di aggregazione per i microrganismi, si è potuta osservare la formazione di granuli. Nonostante ciò, il trattamento del refluo con i granuli formati con l'ausilio di PAC si è dimostrato estremamente dipendente dalla concentrazione influente di ammonio: in particolare, sono state ottenute buone efficienze di rimozione del COD (circa 80%), ma la contemporanea nitrificazione e denitrificazione si è verificata soltanto con concentrazioni di ammonio nell'intervallo $137\text{-}366 \text{ mg/L}$, diminuendo peraltro all'aumentare della concentrazione di ammonio con il conseguente accumulo di nitriti e nitrati (Wei *et al.*, 2012).

Nello studio di Zhang *et al.* (2011), l'applicazione a reflui di natura petrolchimica (si veda la composizione di tali reflui in Tabella 2.6) è stata possibile operando una sostituzione graduale del refluo sintetico con quello reale (per favorire l'acclimatazione) e sfruttando il co-metabolismo (utilizzando glucosio e sodio propionato come substrato di crescita). Inoltre, si è potuta osservare una certa difficoltà nel mantenimento della stabilità della biomassa granulare e delle efficienze di rimozione di COD e ammoniaca nel momento in cui il refluo reale è stato completamente sostituito a quello sintetico e si è interrotto il dosaggio del substrato di crescita (glucosio); solo in seguito all'aggiunta di sodio propionato come co-substrato, l'efficienza di rimozione di COD e ammoniaca è ritornata su valori rispettivamente pari a 89 e 94%, ed i granuli si sono riformati mostrando una struttura compatta. Il problema potrebbe essere la formazione iniziale e la maturazione dei granuli con refluo sintetico (97 giorni), che non ha permesso un adattamento successivo dei granuli già formati al refluo reale se non con l'ausilio di un substrato di crescita, che è risultato necessario per poter ripristinare il sistema. Non si esclude che tempi più lunghi di adattamento al refluo (> 20 giorni) avrebbero permesso di ottenere gli stessi risultati senza l'ausilio di un contributo esterno di substrato.

Tabella 2.6 Caratterizzazione refluo petrolchimico utilizzato da Zhang *et al.* (2011).

Petrochemical wastewater composition	Concentration (mg/L)	Petrochemical wastewater composition	Concentration (mg/L)
COD	282 ± 20	BOD ₅	15-21
NH ₄ ⁺ -N	42.9	PO ₄ -P	36
Cl ⁻	462	phenol	13
Sulfide	2.4	oils	5.6

È importante dunque notare come i granuli, anche se ben formati, risentano dell'utilizzo di acque reflue in cui sono presenti sostanze estremamente tossiche, ma siano in grado di riprendersi se il "danno" è reversibile e se si rileva il fattore che abbia determinato lo sfaldamento nel caso specifico (mancanza di fosforo, carico organico elevato o troppo basso, forze di taglio inadeguate, bassa pressione selettiva, necessità di co-metabolita). Sicuramente la selezione di batteri a bassa velocità specifica di crescita rende più stabili i granuli, conferendo maggiore resistenza (Van Loosdrecht, 2007; De Kreuk, 2006). Inoltre l'acclimatazione graduale della biomassa al refluo e alle sostanze tossiche presenti (anche se in basse percentuali) si è dimostrata essenziale per l'ottenimento di granuli più stabili rispetto a quelli coltivati con refluo sintetico, poi sostituito da quello reale.

3 Gestione delle acque nell'impianto Sarlux Srl

Nel corso del Dottorato di Ricerca è stata valutata l'applicabilità della tecnologia a fanghi aerobici granulari al trattamento di due tipologie di refluo petrolchimico provenienti dalla raffineria Sarlux Srl (società controllata da SARAS SpA) sita in Sarroch (Cagliari). Prima di descrivere la parte sperimentale della ricerca è opportuno inquadrare i reflui di interesse all'interno del contesto in cui sono stati prodotti, con particolare riferimento ai principali contaminanti in essi presenti e alle criticità del sistema attuale, per comprendere l'importanza e la necessità di studiare tecnologie avanzate di trattamento dei reflui che siano in grado di sostituire o integrare i sistemi attualmente impiegati.

3.1 Il sito produttivo Sarlux Srl

La Sarlux Srl, appartenente al gruppo Saras S.p.A, è una società operativa nel settore della raffinazione del petrolio e della produzione di energia. Il sito produttivo della Sarlux ha una capacità di raffinazione di 300.000 barili al giorno (circa il 15% della capacità italiana) e la sua produzione si concentra per l'80% in gasolio per autotrazione e benzina. Il processo petrolchimico è stato integrato con la produzione di energia elettrica tramite l'impianto di gassificazione a ciclo combinato IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle), che converte i residui pesanti della raffinazione in gas. Quest'ultimo, una volta depurato, viene utilizzato per la produzione di energia elettrica (575 MW di potenza elettrica installata, circa 4TWh all'anno), contribuendo per il 30% al fabbisogno energetico della Sardegna ([Web link 01](#)).

Le attività svolte nel sito possono essere riassunte dai seguenti punti:

- ricezione di materie prime e spedizione di prodotti via terra e tramite il terminale marittimo;
- attività di raffinazione del petrolio (produzione, distribuzione e vendita di prodotti petroliferi);
- stoccaggio materie prime, prodotti liquidi e gas liquefatti;
- produzione di energia elettrica;
- servizi ausiliari: produzione di energia nella centrale termoelettrica e trattamento delle acque in ingresso e di scarico generate dalle attività del sito e delle acque di zavorra provenienti dalle navi che attraccano al pontile (Impianto TAS-TAZ).

3.1.1 Produzione di prodotti petroliferi

Il processo di raffinazione e produzione di prodotti petroliferi è illustrato graficamente nello schema semplificato riportato nella Figura 3.1 e si sviluppa attraverso le seguenti unità (Sarlux Srl - Dichiarazione ambientale, 2014):

- impianti di distillazione atmosferica (Topping) e sotto vuoto (Vacuum), delle materie prime per la produzione delle frazioni primarie;
- impianti di conversione (Visbreaking, Mild Hydrocracking 1 e 2, Fluid Catalytic Cracking-F.C.C.), in cui avvengono le trasformazioni di idrocarburi e distillati pesanti in frazioni medio-leggere; dall'impianto Visbreaking si inviano gli idrocarburi pesanti all'impianto IGCC;
- impianto di reforming catalitico (CCR), in cui avviene la trasformazione dei distillati leggeri (nafte) in componenti ad alto ottano, con contemporanea produzione di idrogeno, utilizzato nei trattamenti di desolforazione;
- impianti di miglioramento delle caratteristiche qualitative (Alchilazione) e prestazioni (TAME, impianto Ter-Amil-Metil-Eteri) delle benzine;
- impianti di desolforazione, in cui i distillati medi (cherosene e gasoli) e leggeri (benzine) sono sottoposti a processi di idrogenazione catalitica per la rimozione dello zolfo e il miglioramento della qualità dei prodotti, in particolare l'Unità 800 dell'impianto cracking catalitico;
- impianti di recupero e trasformazione dello zolfo in forma solida per la vendita;
- impianto di trattamento di gas combustibile incondensabile (fuel gas) per la rimozione dei composti solforati e successivo riutilizzo del gas per uso interno. In particolare, l'unità di trattamento dei gas di coda (Tail Gas Treatment Unit, TGTU) permette l'incremento del rendimento di recupero dello zolfo e conseguentemente riduce le emissioni di SO₂.

Le fasi appena descritte vengono indicate, specificando la capacità e la complessità di processo, in Tabella 3.1.

3.1.2 Produzione di energia

L'impianto IGCC produce energia elettrica, idrogeno e vapore a partire dagli idrocarburi pesanti derivanti dal processo di raffinazione. L'impianto è suddiviso in due sezioni principali: gassificazione e ciclo combinato (Figura 3.2).

delle materie prime in prodotti pregiati e di minimizzare la generazione di rifiuti (Sarlux Srl - Dichiarazione ambientale, 2014).

Tabella 3.1 Unità di processo dello stabilimento Sarlux (Web link 01).

Unità di processo	Nr. di unità	Capacità (barili/giorno)	Fattore di complessità Nelson*
Distillazione atmosferica	3	300.000	1
Distillazione sotto vuoto	2	105.000	2,0
Visbreaking	1	41.000	2,75
Cracking catalitico (FCC)	1	90.000	6
Reforming catalitico (CCR)	1	29.000	5
Hydrocracking di distillati	2	120.000	6
Desolforazione Nafta e Benzina	2	53.000	2,5
Desolforazione Distillati e Diesel	4	78.000	2,5
Alchilazione	1	9.000	10
Ossigenati (TAME)	1	6.000	10
Idrogeno/PSA (milioni di piedi cubi/giorno)	4	75.000	1
TOTALE Complessità Raffinazione			8,4
Gassificazione (IGCC GW)	3	500	-
Gassificazione (IGCC kb)	3	21.000	12
TOTALE Raffinazione con Gassificazione			9,2
Impianto BTX	1	5.000	15
Desolforazione Nafta	1	20.000	2,5
Reforming catalitico semi-rigenerativo	1	20.000	5
Complessità con gassificazione e Petrochimica			10

*Il Fattore di complessità di Nelson viene calcolato in base alla complessità e ai costi per ogni unità di processo. Si determina successivamente un indice totale (NCI, Nelson Complex Index) che permetta il confronto tra raffinerie. Annualmente viene riportata dalla rivista *Oil and Gas Journal* una lista di raffinerie con il rispettivo NCI (Web link 02).

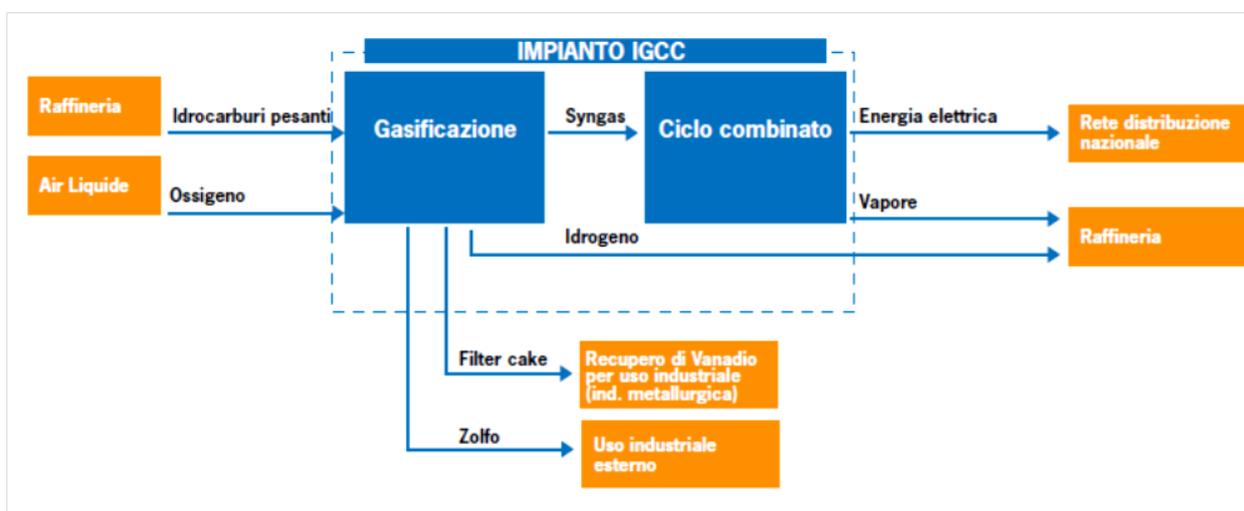


Figura 3.2 Schema dell'impianto IGCC presso il sito produttivo Sarlux Srl (Sarlux Srl - Dichiarazione ambientale, 2014).

3.1.3 Servizi ausiliari

Lo stabilimento è dotato delle seguenti unità per i servizi necessari al ciclo produttivo:

- centrale termoelettrica del ciclo di raffinazione, che produce una quota dell'energia elettrica e del vapore necessari ai processi;
- sistema di compressione dell'aria, costituito da 5 compressori e 2 reti di distribuzione, una per gli strumenti e una per i servizi;
- unità di trattamento dell'acqua in ingresso al sito, proveniente dall'acquedotto industriale;
- impianti di dissalazione;
- impianto di trattamento delle acque reflue generate dalle attività del sito (impianto TAS, Trattamento Acque di Scarico).

Infrastrutture interne permettono la distribuzione di acqua, vapore, energia elettrica, combustibili, azoto, e la raccolta delle acque reflue da convogliare all'impianto di trattamento prima dello scarico a mare (Sarlux Srl - Dichiarazione ambientale, 2014).

3.2 Gestione delle acque reflue

Sia per l'attività di raffinazione che per la produzione di energia, l'ingente consumo di acqua per usi tecnologici ha portato alla necessità di ridurre il consumo idrico da fonti primarie, specialmente in un territorio come quello sardo, in cui si è consapevoli della scarsità della risorsa idrica.

L'acqua, nel sito produttivo, viene principalmente utilizzata per la produzione di vapore (strippaggio con vapore, scambiatori di calore e produzione di energia elettrica), per alimentare la rete antincendio, per reintegrare le perdite del ciclo di raffreddamento e per usi civili.

L'installazione di dissalatori, con una capacità totale di circa 600 m³/h, accompagnati dalla massimizzazione dei processi di depurazione delle acque di rifiuto (affinamento del processo tramite impianto di filtrazione, ultrafiltrazione e osmosi inversa) ha consentito di limitare l'utilizzo della risorsa a circa il 50% del fabbisogno idrico.

Il sistema IGCC possiede dei dissalatori dedicati, mentre per il raffreddamento è stato installato un sistema a circuito chiuso ad acqua di mare, dotato di una torre di raffreddamento.

Nel 2013 il recupero interno ha costituito circa il 26% della risorsa idrica utilizzata e la dissalazione ha rappresentato un contributo del 22,1%, risultati che hanno indicato la scelta dell'azienda di intraprendere la strada verso la razionalizzazione dei consumi e il riciclo delle risorse interne (Sarlux Srl - Dichiarazione ambientale, 2014).

La localizzazione del sito in prossimità del mare e di località turistiche, nonché di centri abitati, porta la gestione della raffineria non solo all'aumento della produzione, ma anche alla salvaguardia dell'ambiente circostante tramite il controllo delle emissioni nell'aria e nelle acque, la gestione dei rifiuti, il controllo del rumore, la gestione delle situazioni di emergenza e il monitoraggio ambientale.

In questa sede verrà trattato il sistema di trattamento delle acque, al quale affluiscono le acque di processo e le acque di zavorra (provenienti dalle navi che attraccano al pontile).

Le acque reflue petrolchimiche, trattate nell'impianto TAS, sono caratterizzate dalla presenza di idrocarburi, metalli pesanti, tensioattivi, fenoli e nutrienti (azoto e fosforo). La composizione media, previ trattamenti, viene indicata in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 Composizione delle acque reflue prima del trattamento di disoleatura nelle vasche API (Nappi, 2012).

Parametro	Valore
pH	9,5
BOD (mg/L)	200
COD (mg/L)	400
Cromo (mg/L)	0,25
Piombo (mg/L)	0,5
Cloruri (mg/L)	500
Fosforo totale (mg/L)	1,2
Fenoli (mg/L)	6
Azoto ammoniacale (mg/L)	15÷20
Azoto nitroso (mg/L)	0,01
Azoto nitrico (mg/L)	0÷1,6
Idrocarburi totali (mg/L)	100
Solfuri (mg/L)	15

Le acque di zavorra, la cui composizione è mostrata in Tabella 3.3, ricevono un trattamento specifico nell'impianto TAZ (Trattamento Acque di Zavorra).

Tabella 3.3 Composizione acque di zavorra (Nappi, 2012)

Parametro	Valore
Idrocarburi (ppm)	100 ÷ 200
Cloruri (mg /L)	21.000
Salinità (mg/L)	38.000
pH	6-8
Temperatura (°C)	25-30

Le acque, una volta depurate, saranno idonee per lo scarico a mare, il riutilizzo nella rete antincendio, il lavaggio e la bonifica degli impianti e per i circuiti di raffreddamento, mentre i fanghi sviluppati nei due processi verranno smaltiti presso il centro ECOTEC (Nappi, 2012).

3.2.1 Trattamento acque di zavorra – Impianto TAZ

Le acque di zavorra vengono trattate presso l'impianto TAZ prima di essere sversate in mare. Il trattamento comprende una prima fase di decantazione all'interno di un serbatoio d'accumulo a cui segue la rimozione degli oli tramite le vasche di disoleatura (vasche API).

La fase oleosa separata viene inviata per gravità a un pozzetto di raccolta e drenata verso i serbatoi di raccolta degli oli recuperati (slop), mentre la fase acquosa stramazza in un pozzetto e viene inviata al sistema di flottazione (costituito da due flottatori in parallelo) che completa la separazione dell'olio e delle sostanze in sospensione. Viene utilizzato a tal fine un flocculante organico, la cui miscelazione è assicurata da un dispositivo apposito (Nappi, 2012).

3.2.2 Trattamento acque di scarico - Impianto TAS

All'impianto TAS confluiscono le acque provenienti dalle linee di processo, dal parco serbatoi e dal sistema di fognature oleose, precisamente da:

- unità di strippaggio acque acide;
- desalter dei topping;
- spurgo del sistema torri di raffreddamento;
- fognatura interna della raffineria;
- fognature oleose dell'IGCC.

Il percorso compiuto dall'acqua di scarico prevede un trattamento preliminare di disoleatura (vasche API), flocculazione e flottazione; il flusso viene quindi convogliato ad un bacino di

equalizzazione da cui il refluo viene inviato ai due impianti biologici (Nuovo e Vecchio Biologico) in cui avviene l'abbattimento della sostanza organica, dell'azoto e degli idrocarburi.

Ciascuna vasca biologica è seguita da una sezione di sedimentazione da cui si generano due flussi:

- acqua depurata, che viene inviata a un sistema di filtrazione per renderla idonea al riutilizzo nella rete antincendio e nelle torri di raffreddamento;
- fanghi, che vengono in parte riciclati al biologico e in parte inviati a ispessimento per ridurne il contenuto d'acqua e migliorarne le caratteristiche di lavorazione.

3.2.2.1 Disoleatura

La disoleatura permette di rimuovere oli e grassi presenti nelle acque reflue (vedi Capitolo 1). In particolare, nell'impianto TAS sono presenti quattro vasche (Figura 3.3), ognuna delle quali ha una capacità di 250 m³/h.

L'acqua attraversa una griglia a barre piane parallele per la rimozione dei solidi grossolani, per poi fluire all'interno della vasca. L'ingresso alla vasca è caratterizzato da un brusco allargamento, che comporta un rallentamento del flusso e permette agli idrocarburi, meno densi dell'acqua, di salire in superficie. Sfioratori superficiali cilindrici (scolmatori) estraggono gli oli e li convogliano allo stoccaggio (slop).



Figura 3.3 Vasche API (Nappi, 2012).

Il liquame entra nelle vasche API a temperatura elevata, ma durante i periodi più freddi viene insufflato del vapore in superficie per evitare che nella zona di ingresso il liquame possa solidificare.

Per recuperare un'ulteriore quota di olio, ogni vasca è dotata di Discoil, separatori a disco che permettono l'adesione delle sostanze oleose alle lame rotanti che li compongono. Le sostanze oleose vengono poi allontanate da pattini raschiatori in gomma. La velocità di rotazione dei dischi è regolabile in funzione della portata in ingresso e della quantità di oli presenti.

I solidi depositati sul fondo vengono allontanati mediante una lama raschiatrice ed estratti mediante apposite pompe, mentre l'acqua in uscita passa in una sezione dotata di setto rovesciato che permette lo stramazzo dell'acqua nella sezione di pompaggio dotata di due pompe di rilancio, che inviano l'acqua alla vasca di flocculazione o, in caso di piogge torrenziali, alla vasca meteo (Nappi, 2012).

3.2.2.2 *Flocculazione*

La flocculazione permette l'agglomerazione delle sostanze sospese in fiocchi di maggiori dimensioni che rendono più facile la separazione sia per sedimentazione che per flottazione (vedi Capitolo 1). Nella vasca di flocculazione vengono additivati polielettroliti o solfato ferroso per garantire la flocculazione, e soda o acido solforico per la regolazione del pH. La miscelazione all'interno della vasca è garantita da agitatori capaci di determinare una rapida miscelazione, in modo tale da assicurare un breve tempo di residenza (30 min).

Dalla vasca di flocculazione l'acqua viene inviata per gravità alla vasca di ripartizione e da qui il flusso viene ripartito tra i due flottatori (Nappi, 2012).

3.2.2.3 *Flottazione*

La flottazione viene realizzata per separare particelle liquide o solide da una fase liquida. Alla Sarlux Srl vengono utilizzati due flottatori gemelli ad aria disciolta che lavorano in parallelo. Il refluo viene immesso alla base del flottatore, all'interno del quale viene miscelato con un flusso d'acqua saturato d'aria in pressione, per poi muoversi all'interno della vasca secondo un flusso radiale. L'aria di saturazione, una volta inserita all'interno della vasca, si libera in piccole bollicine che risalendo entrano in contatto con i solidi e gli idrocarburi sospesi trascinandoli in superficie sottoforma di schiume. Appositi *scumbox* convogliano le schiume in pozzetti di raccolta, all'interno dei quali viene raccolto anche il fango depositatosi sul fondo. Il fango viene successivamente inviato all'ispessitore MS-11.

L'acqua parzialmente depurata stramazza in appositi pozzetti: una parte viene prelevata e inviata ai pressurizzatori per essere ricircolata ai flottatori, mentre la parte rimanente viene inviata alla vasca di equalizzazione.

3.2.2.4 Equalizzazione

Le vasche di equalizzazione precedono generalmente la sezione biologica degli impianti di depurazione e hanno la finalità di smorzare e regolare le variazioni di flusso e concentrazione dei contaminanti presenti nel refluo, in modo da garantire l'assenza di picchi di carico o portata e avere un'alimentazione costante alle vasche biologiche. I sistemi biologici risentono infatti di tali variazioni, che potrebbero generare inevitabili problemi di esercizio a discapito dell'efficienza del sistema.

Il bacino di equalizzazione MS-18 (Figura 4.4) riceve l'acqua dei pozzetti di raccolta della sezione di flottazione e costituisce un volume di accumulo nei transitori e una riserva di carica per il sistema biologico. La sua piena capacità di 25.000 m³ non viene pienamente sfruttata, ma si mantiene un livello corrispondente a una capacità di 15.000 m³.

La vasca è dotata di 10 aeratori galleggianti a turbina, che garantiscono la miscelazione dell'acqua favorendo un'ossidazione superficiale e una prima riduzione del carico organico. Viene inoltre regolato il pH con soda o acido solforico.

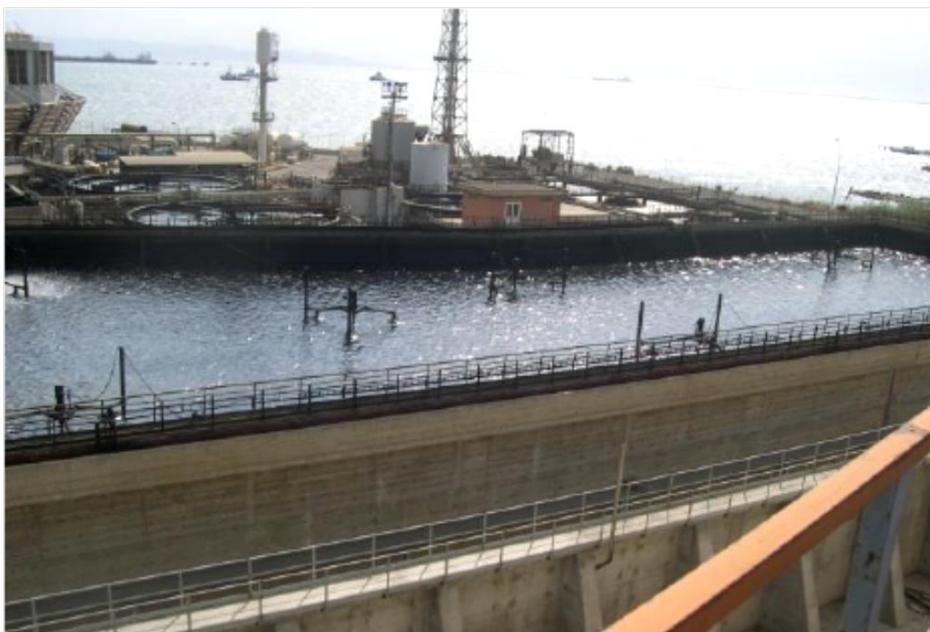


Figura 3.4 Bacino di equalizzazione MS-18 (Nappi, 2012)

L'acqua in uscita dall'MS-18 viene inviata alle due linee di trattamento biologico (vecchia e nuova) mediante tre pompe. La parte inviata al vecchio biologico raggiunge una vasca di miscelazione (per l'aggiunta di nutrienti e agenti flocculanti) e da lì, per stramazzo, la vasca a fanghi attivi; la restante parte viene inviata al Nuovo Biologico (Nappi, 2012).

3.2.2.5 Sezione biologica e sedimentazione

Il sistema biologico utilizzato è il sistema a fanghi attivi, nel quale avviene la rimozione della sostanza organica e dei nutrienti. L'acqua in uscita dal processo biologico viene inviata a sedimentazione, tramite la quale le particelle sospese aventi una massa volumica maggiore dell'acqua, si depositano per gravità sul fondo della vasca, ottenendo un liquame chiarificato.

La sezione biologica del TAS si articola su tre linee:

- Vecchio Biologico che comprende un'unica linea con carico medio di 200 m³/h;
- Nuovo Biologico che comprende due linee con carico medio complessivo di 700 m³/h.

Vecchio biologico. L'acqua del bacino MS-18 arriva ad una vasca di miscelazione, da cui stramazza nel reattore biologico (Tabella 3.4). La vasca è suddivisa in due zone: la prima zona è mantenuta in condizioni anossiche per far avvenire il processo di denitrificazione, mentre nella seconda zona, mantenuta in condizioni aerobiche, avviene la nitrificazione e l'ossidazione della sostanza organica.

Tabella 3.4 Caratteristiche costruttive del reattore biologico (Nappi, 2012).

Lunghezza	48 m
Larghezza	16 m
Profondità	4 m
Altezza pelo libero in vasca	3,5 m
Volume (V)	2700 m ³
Portata massima di progetto (Q)	240 m ³ /h
Portata di ricircolo fanghi (Qr)	310 m ³ /h
Tempo di residenza idraulico ($t = V / (Q+Qr)$)	5 h
Solidi sospesi (MLSS) di progetto	2500 mg/l
Rimozione del COD	76,5 %
Rimozione dell'Ammoniaca (NH ₃)	96,4 %
Rimozione degli idrocarburi	80%
Rimozione dei Nitrati (NO ₃)	62 %

La vasca è dotata di tre aeratori superficiali posti longitudinalmente, di cui uno o due rimangono spenti nella prima zona per garantire le condizioni anossiche, mentre la seconda zona è aerata dalla terza turbina superficiale e da una serie di aeratori sommersi disposti sul fondo della vasca.

Parte della miscela aerata viene ricircolata nella zona anossica in modo da assicurare il giusto apporto di nitrati, ma regolando il ricircolo in modo da convogliare la più bassa quantità di O₂ possibile.

L'acqua, una volta percorsa l'intera vasca, passa sotto una paratoia che trattiene le schiume e stramazza su un canale, dove può avvenire l'aggiunta di polielettrolita, nel caso in cui sia necessario favorire l'aggregazione delle particelle per facilitarne la successiva sedimentazione nella vasca di chiarificazione (caratteristiche costruttive in Tabella 3.5). Il flusso in alimentazione al sedimentatore arriva mediante tre canalette dotate di paratoia paraschiuma che favorisce un ulteriore trattenimento delle schiume e una migliore distribuzione.

Tabella 3.5 Caratteristiche costruttive del chiarificatore (Nappi, 2012).

Lunghezza (L)	48 m
Larghezza (l)	10 m
Profondità (h)	4 m
Portata lorda in ingresso (Ql)	640 m ³ /h
Portata in uscita (Qu)	320 m ³ /h
Volume (V)	1296 m ³
Tempo di residenza idraulico ($t = V / Q_p$)	1,7 h

Il sedimentatore è rettangolare ed è dotato di un carro ponte che percorre la vasca in senso longitudinale, permettendo di aspirare, mediante pompa, i fanghi accumulati sul fondo che vengono raccolti in un bacino dal quale sono in parte riciclati e in parte inviati agli ispessitori (MS-11 e MS-14). Il carro ponte permette anche il raschiamento delle schiume superficiali, indirizzate agli ispessitori.

L'acqua chiarificata viene convogliata ad un pozzetto di raccolta e da qui può essere scaricata a mare o inviata a filtrazione, oppure quando si rilevano parametri elevati allo scarico può essere inviata all'equalizzazione (vasca MS-18).

Nuovo Biologico. Il Nuovo Biologico comprende due linee identiche che lavorano in parallelo, entrambe alimentate dal flusso proveniente dalla vasca di equalizzazione. Il flusso si ripartisce tra le due linee A e B per poi fare il suo ingresso nelle vasche di denitrificazione e successivamente alimentare le vasche di nitrificazione e ossidazione biologica. Le caratteristiche costruttive e idrauliche delle vasche di denitrificazione e nitrificazione sono riportate rispettivamente nelle Tabelle 3.6 e 3.7.

La vasca di denitrificazione è costituita da sei celle in serie comunicanti tra loro, e il flusso segue un percorso tale da garantire i giusti tempi di permanenza idraulica a tutto il refluo. La miscelazione, svolta lentamente in modo da evitare il più possibile l'ossigenazione, è garantita in ciascuna cella da un agitatore sommerso.

Attraversata la sezione anossica, il refluo fluisce su una paratoia e alimenta la sezione aerobica. Sul fondo delle vasche aerobiche sono presenti diffusori cilindrici in polipropilene che assicurano una corretta distribuzione dell'aria.

Tabella 3.6 Caratteristiche costruttive di ognuna delle sei celle che costituiscono la vasca di denitrificazione (Nappi, 2012).

Lunghezza	8 m
Larghezza	8 m
Profondità utile	8,3 m
Altezza pelo libero all'interno del bacino	6,5 m
Volume	4992 m ³
Portata massima di progetto	800 m ³ /h
Portata di progetto miscela areata	1200 m ³ /h (per canale di alimentazione)
Portata di progetto ricircolo fanghi	800 m ³ /h
Tempo medio di residenza idraulica	1 h

Tabella 3.7 Caratteristiche costruttive vasche di nitrificazione (Nappi, 2012).

Lunghezza (L)	30 m
Larghezza (l)	18 m
Profondità (h)	8,3 m
Altezza pelo libero all'interno del bacino	6,5 m
Volume (V)	7020 m ³
Portata in ingresso (Q)	4000 m ³ /h
Tempo medio di residenza idraulica (t)	2 h
Solidi sospesi (MLSS) di progetto	2500 mg/l

Parte della miscela aerata viene ricircolata in testa alla vasca di denitrificazione, mentre la restante viene inviata ai due chiarificatori gemelli, di forma circolare e alimentati dal centro mediante una tubazione in pressione che si inserisce all'interno di un deflettore cilindrico in cui il flusso scorre verso il basso. Il fondo dei chiarificatori è conico per facilitare la raccolta del fango sedimentato. Quest'ultimo viene convogliato, ad opera di un carro ponte dotato di palette raschia fanghi con pattini in gomma rotanti, nella zona di accumulo dove sono presenti sei tubazioni di aspirazione che lo inviano ad una vasca di accumulo. Una parte del fango viene ricircolato verso la sezione di denitrificazione.

Il carro ponte è dotato anche di lama schiumatrice, che convoglia le schiume formatesi in superficie verso uno *scumbox* di raccolta e successivamente all'ispessitore, verso cui sono convogliati anche i fanghi precedentemente accumulati nella vasca di accumulo.

L'acqua chiarificata fuoriesce da uno stramazzo a dente di sega, la cui altezza è regolabile, e viene inviata ad una vasca di accumulo da cui viene scaricata direttamente a mare o inviata a filtrazione (Nappi, 2012).

3.2.2.6 Ispessimento

L'ispessimento permette la riduzione di umidità e volume del fango, in modo tale da moderare gli oneri di trasporto e di smaltimento finale.

La sezione di ispessimento comprende tre ispessitori circolari a gravità, le cui caratteristiche costruttive sono riportate in Tabella 3.8, 3.9 e 3.10:

- MS-14, riceve i fanghi prodotti dal sedimentatore del vecchio biologico;
- MS-11, riceve i fanghi dalle vasche API a dai flottatori;
- BA-106, riceve i fanghi dai sedimentatori del Nuovo Biologico.

Il fango viene alimentato al centro della vasca all'interno di un cilindro deflettore e coassiale all'albero del sistema raschia fanghi, in modo tale da distribuire uniformemente la portata su tutta la superficie del bacino.

Tabella 3.8 Caratteristiche costruttive ispessitore MS-14 (Nappi, 2012).

Diametro	6,5 m
Superficie	33 m ²
Altezza	3,8 m
Volume utile	115 m ³
Carico specifico dei fanghi	77 kgSS / (m ³ *d)
Portata in ingresso	8–10 m ³ /h
Tempo di residenza idraulica	16 h

Tabella 3.9 Caratteristiche costruttive ispessitore MS-11 (Nappi, 2012).

Diametro	14 m
Superficie	153 m ²
Altezza	3 m
Volume utile	420 m ³
Portata in ingresso	38 m ³ /h
Tempo di residenza idraulica	11 h

Tabella 3.10 Caratteristiche costruttive ispessitore BA-106 (Nappi, 2012).

Diametro	11 m
Superficie	95 m ²
Altezza	4 m
Volume utile	332,5 m ³
Portata in ingresso	15 – 50 m ³ /h
SS influente	8 – 15000 mg/l
SS effluente	500 – 1000 mg/l
Portata effluente	11 – 50 m ³ /h
Portata di fango	4 – 10 m ³ /h
Tempo di residenza idraulica	6,65 h

I fanghi si aggregano e precipitano per sedimentazione di massa e vengono raccolti dal fondo per essere inviati alle vasche a terra e a stabilizzazione/smaltimento presso il centro ECOTEC, mentre le acque surnatanti sono estratte da una canaletta di sfioro posta perimetralmente alla parete della vasca e inviate in testa alla linea acque (Nappi, 2012).

3.2.2.7 Filtrazione

Tramite la filtrazione vengono separate le particelle solide disperse nel refluo per effetto della ritenzione ad opera di un mezzo filtrante poroso attraverso cui il liquido viene fatto passare.

L'unità di filtrazione della Sarlux Srl costituisce l'ultima fase di trattamento delle acque prima del loro riutilizzo nel circuito interno della raffineria (torri raffreddamento, rete antincendio) o del loro scarico a mare.

La sezione lavora su una batteria di tre filtri a sabbia, contenenti due granulometrie di sabbia miscelate e una batteria di sei filtri antracite-sabbia, le cui caratteristiche costruttive sono riportate rispettivamente nella Tabella 3.11 e nella Tabella 3.12 (Nappi, 2012).

Tabella 3.11 Caratteristiche costruttive filtri a sabbia (Nappi, 2012).

Portata di progetto	100 – 125 m ³ /h
pH di esercizio	7 – 7,5
Temperatura di esercizio	30°C
Temperatura massima di progetto	40°C
Pressione di progetto	2,5 kg/cm ²
Diametro	2,6 m
Carico inquinante massimo	20 – 40 kg/m ²
Velocità normale di filtrazione	18,8 – 23,5 m ³ /m ² *h

Tabella 3.12 Caratteristiche costruttive filtri antracite-sabbia (Nappi, 2012).

Portata di progetto	70 m ³ /h
pH di esercizio	6 – 8
Temperatura di esercizio	20 – 35 °C
Temperatura massima di progetto	80 °C
Pressione di progetto	7 bar
Diametro	3 m
Altezza fasciame	2,5 m
Altezza totale	4,7 m
Area filtrante	7 m ²
Velocità di filtrazione	10 m/h
Capacità media di trattenimento	3,5 kg/m ²
Durata della filtrazione	24 h

3.2.3 *Trattamento acque IGCC*

Le Unità 960 e 320 trattano gli scarichi provenienti dalle unità di processo facenti parte del complesso IGCC, impianto di gassificazione a ciclo combinato, nato per il trattamento degli oli pesanti in seguito ai vincoli stabiliti dal Decreto Ronchi.

Il processo di gassificazione produce energia elettrica, vapore e idrogeno a partire dagli idrocarburi pesanti in uscita dalla sezione di Visbreaking. Il syngas prodotto è composto principalmente (45% in volume) da CO e H₂, per l'8% da CO₂ e da diversi prodotti presenti in misura minore, tra cui H₂S, N₂, CH₄, NH₃, H₂O, NO_x, acido formico e acetico, formiato d'ammonio, cianuri e solfo cianuri, zolfo, particolato solido, ceneri e composti metallici tra cui nickel e vanadio. La cenere è costituita da ossidi di silicio, alluminio, ferro, titanio; l'azoto è presente soprattutto come azoto elementare (65%) e si trasforma in NH₃ (25%) e in acido cianidrico HCN (10%); i metalli presenti nelle cariche idrocarburiche generano scorie solide, tra cui nichel che viene trasformato in solfuro (NiS), mentre il vanadio si ottiene in forma ossidata (V₂O₃).

Per essere depurato dal particolato e dai contaminanti presenti, il syngas viene sottoposto a lavaggio con acqua in più stadi. Successivamente viene riscaldato con vapore ed inviato a moduli di separazione a membrana per recuperare l'idrogeno dal gas permeato. Tramite la combustione di H₂ e CO viene sviluppato calore, e per ridurre la produzione di NO_x il gas viene saturato con vapore d'acqua per andare poi ad alimentare il gruppo TurboGas a ciclo combinato che permette la produzione di energia elettrica (Nappi, 2012).

Le acque provenienti dal processo di gassificazione, che andranno ad alimentare le Unità 320 e 960, sono caratterizzate dalla presenza delle sostanze sopra citate, in particolare da un'elevata concentrazione di formiati, cianuri e azoto ammoniacale.

Riepilogando, dal processo si producono due tipologie di residui:

- Filter Cake, prodotto tossico, costituito da forti concentrazioni di metalli pesanti, in particolare vanadio e nichel, da cui vengono recuperati i metalli stessi e lo zolfo;
- Acque di processo, ricche soprattutto di formiati, azoto ammoniacale e cianuri, inviate a pre-trattamento chimico-fisico (Unità 320, U320) e successivamente a trattamento biologico (Unità 960, U960).

3.2.3.1 *L'Unità 320*

Il pre-trattamento eseguito presso l'U320 include le seguenti sezioni di processo:

- trattamento chimico;
- sedimentazione;
- colonna di stripping dell' NH_3 .

L'acqua da trattare viene riscaldata a temperature comprese tra gli 82°C e i 95°C e additivata con solfato ferroso, soda e polimero per facilitare la precipitazione di solfati e cianati tramite la formazione di fiocchi contenenti anche metalli e sostanze pesanti. Il refluo viene poi inviato al sedimentatore, attraverso cui è possibile monitorare le caratteristiche del fango e valutare di conseguenza la quantità di polimeri o solfato da dosare nella fase precedente.

Il surnatante viene convogliato verso un reattore di alcalinizzazione, mantenuto a pH 11, a monte del quale vengono iniettate soluzioni caustiche e polimero per completare la neutralizzazione degli acidi e per favorire la precipitazione dei composti ferrosi residui.

Il refluo uscente dal reattore, che contiene un'elevata quantità di ammoniaca, viene dunque inviato, previo trattamento nei filtri a sabbia, alla colonna di stripping, che rimuove gran parte dell'azoto presente; successivamente è inviato all'unità di trattamento biologico U960, al fine di rimuovere buona parte dei formiati e cianuri prima di completare la depurazione inviando il refluo all'impianto TAS (Nappi, 2012).

Il sistema di stripping necessita elevati valori di temperatura, pH e portata d'aria per garantire un efficiente trasferimento dell'ammoniaca dalla fase liquida alla fase gassosa, con lo svantaggio di prevedere elevati costi di esercizio.

3.2.3.2 L'Unità 960

Le caratteristiche del refluo trattato nell'U960 sono indicate in Tabella 3.13.

L'U960 comprende le seguenti sezioni:

- vasca di pretrattamento chimico, in cui vengono rimossi i cianuri mediante ossidazione chimica;
- due filtri percolatori aerobici (che lavorano in serie), in cui la biomassa cresce adesa al materiale plastico di riempimento (materiale tipo FLOCOR) e provvede all'ossidazione biologica del carbonio organico (comprendente i formiati) e dell'azoto residuo (3-30 mg/L).
- sedimentatori lamellari, alimentati con il refluo raccolto dal fondo dei filtri percolatori;
- torri di lavaggio ad umido (*scrubbers*) per l'abbattimento dei gas nocivi.

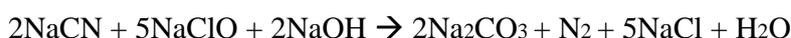
Tabella 3.13 Caratteristiche del refluo in ingresso alla U960 (Nappi, 2012).

Parametri analitici	Unità di misura	Ingresso reattore	Ingresso biologico	Uscita biologico
pH		8-9	8-9	8-9
COD	mg/kg	n. d.	500-600	60-80
Formiati	mg/l	1000-1200	1000-1200	10-30
Ammoniaca	mg/kg	400-550	3-30	n. d.
Cianuri	ppm	10-15	6-10	3-6
Solfuri	mg/kg	3-5	< 3	< 3
Fosfati	mg/l	n. d.	0-5	3-5
SST	mg/l	300-500	n. d.	7-10

Trattamento chimico. L'ossidazione chimica dei cianuri si esegue tramite il dosaggio, all'interno di tre vasche comunicanti tra loro, di ipoclorito di sodio (NaClO), acqua ossigenata (H₂O₂) e acidi. Ciascuna vasca è provvista di un agitatore e viene mantenuta in leggera depressione per evitare fuoriuscite di gas nocivi e maleodoranti.

Nella prima vasca (100 m³), mantenuta in ambiente alcalino tramite l'aggiunta di soda al 30%, viene dosata una soluzione di NaClO di 120 g/L. In particolare il pH della vasca viene mantenuto su un valore pari a 11; viene inoltre controllata la temperatura di processo, in modo tale che non vengano superati i 40°C per non rischiare di danneggiare i pacchi di riempimento in PVC presenti nella fase successiva.

In tali condizioni si verificano le seguenti reazioni di ossidazione:



L'ipoclorito dosato deve essere uguale o poco al di sotto del valore stechiometrico in modo che non si possa formare Cl libero, in grado di ostacolare il processo biologico seguente. Allo stesso modo, un deficit di ipoclorito potrebbe comportare un'ossidazione parziale dei cianuri, per questo motivo nella seconda vasca viene dosata una soluzione di acqua ossigenata al 35%, che agisce secondo la reazione:



L'ultima fase del trattamento chimico prevede il dosaggio, nella terza vasca, di una soluzione di acido solforico (H₂SO₄) al 56% in modo da abbassare il pH a 7-8, e l'aggiunta di una

soluzione di acido fosforico (H_3PO_4) al 36% per assicurare un rapporto BOD/N/P pari a 100/5/1, valore ideale per il successivo processo biologico.

Il refluo viene poi alimentato a delle vasche comunicanti tra loro e posizionate al di sotto dei filtri percolatori.

Filtri percolatori. Il refluo, prelevato dalle vasche sottostanti i reattori, viene alimentato ai filtri percolatori dall'alto mediante due bracci rotanti contrapposti e movibili, per la spinta idraulica generata dall'uscita del liquido in senso opposto alla rotazione. I bracci sono provvisti di tazze di distribuzione che assicurano l'uniformità dell'alimentazione sull'intera superficie dei filtri. Sono anche presenti degli iniettori fissi, situati in prossimità delle zone meno interessate alla distribuzione da parte dei bracci.

I filtri sono mantenuti in condizioni aerobiche grazie all'ingresso di aria da una serranda posizionata nella parte superiore dei filtri, sulla quale si agirà manualmente per assicurare la regolazione della portata d'aria in funzione del contenuto di O_2 disciolto nell'acqua di circolazione. Inoltre è prevista un'aerazione forzata del filtro dall'alto verso il basso mediante ventilatori (aerazione equicorrente al refluo in ingresso).

I due filtri sono mantenuti in leggera depressione per evitare fuoriuscite di odori.

L'effluente dei filtri, contenente circa 100-500 ppm di solidi sospesi viene inviato per troppo pieno ai sedimentatori lamellari, in cui viene dosato polielettrolita in soluzione allo 0,2% per favorire la formazione di fiocchi di fango e la conseguente sedimentazione.

Sedimentatori lamellari. I sedimentatori lamellari (Figura 3.5) sono suddivisi in unità elementari, ciascuna delle quali è da considerare come un sedimentatore autonomo di limitata profondità. L'inclinazione dei canali rispetto all'orizzontale solitamente si aggira tra i 50° - 60° e ogni unità viene alimentata dal basso con direzione del flusso parallela all'inclinazione dei canali.

I sedimentatori sono dotati di due tramogge di raccolta, in cui si concentrano i fanghi ispessiti: la concentrazione è mantenuta intorno al 1,5-2% mediante la regolazione della portata di estrazione dei fanghi. L'acqua trattata andrà ad alimentare l'impianto TAS.

Scrubber. L'ultima sezione di trattamento prevede la deodorizzazione e il trattamento dei gas tossici e maleodoranti che si sviluppano nelle vasche di trattamento chimico e nella sezione

biologica (HCN, mercaptani e altri composti organici). I gas vengono aspirati da ventilatori e inviati a due colonne di abbattimento (*scrubber*) operanti in serie.



Figura 3.5 Sedimentatori a pacchi lamellari (Nappi, 2012).

Nella prima colonna, in ambiente acido (pH 3), vengono rimossi i composti organici alcalini tramite il dosaggio di una soluzione di H_2SO_4 . Nella vasca di raccolta e di circolazione della soluzione sono installati degli interruttori di livello e un conducimetro che agendo su un'elettrovalvola permette lo scarico della soluzione esausta al raggiungimento di una conducibilità di $5000 \mu S/cm^2$.

Nella seconda colonna, in ambiente alcalino (pH 11), vengono rimossi i composti organici acidi e i cianuri tramite il dosaggio di una soluzione di $NaClO$. Il pH viene regolato con l'aggiunta di $NaOH$, mentre l'ipoclorito di sodio viene dosato in base al controllo redox. Anche nella seconda colonna sono installati interruttori di livello e un conducimetro che agendo su un'elettrovalvola permette lo scarico della soluzione esausta al raggiungimento di una conducibilità di $5000 \mu S/cm^2$.

Anche in questo caso, così come per il pretrattamento chimico, avvengono le reazioni di ossidazione dell'acido cianidrico e i gas vengono in parte assorbiti e in parte trasformati in modo tale da poter essere scaricati in atmosfera dal camino senza generare impatti sull'ambiente.

Nel caso in cui una delle colonne fosse fuori servizio, la restante dovrà operare per abbattere eventuali cianuri presenti nei gas; è quindi previsto il dosaggio di ipoclorito di sodio e soda in entrambe le colonne (Nappi, 2012).

3.2.4 Criticità del sistema di trattamento delle acque reflue

La gestione delle acque reflue nell'impianto Sarlux Srl presenta varie criticità, che spingono verso l'utilizzo di soluzioni alternative rispetto ai trattamenti attualmente applicati.

I reflui influenti all'impianto TAS provengono sia dalle Vasche Api sia dal trattamento delle acque IGCC, per questo motivo in seguito a malfunzionamenti dei processi a monte si osservano alte concentrazioni di COD, cloruri, formiati, ammoniaca, fluoruri, metalli, ammine, oli, nonché variazioni notevoli di pH. Il monitoraggio dunque della qualità e quantità delle acque influenti risulta fondamentale per il mantenimento di buone efficienze e il non superamento dei limiti allo scarico; ma la sensibilità intrinseca del sistema a fanghi attivi non permette di soddisfare sempre tali requisiti.

Ulteriore criticità è rappresentata dagli elevati consumi energetici derivanti da: sistemi di aerazione, pompe di ricircolo e di movimentazione dei fanghi, ispessimento e trattamento di ingenti quantità di fanghi di supero, costi di esercizio del sistema di strippaggio dell'ammoniaca. Inoltre la necessità di garantire una buona qualità dell'effluente finale prevede l'utilizzo di un gran numero di trattamenti in serie che determina una estesa superficie occupata.

Il sistema GSBR, potrebbe essere applicato in sostituzione ai sistemi attualmente applicati, in quanto risulta particolarmente resistente alle variazioni di carico idraulico e inquinante, permette il trattamento di elevati carichi organici e garantisce elevate qualità dell'effluente in termini di concentrazione di COD, N e solidi sospesi riducendone significativamente la tossicità. Inoltre la configurazione discontinua permette lo svolgimento di più fasi in un unico reattore, limitando gli spazi occupati.

L'applicazione al refluo dell'impianto TAS porterebbe ad una produzione di fanghi di supero notevolmente inferiore e ad una conseguente riduzione dei costi di trattamento e smaltimento presso il centro esterno ECOTEC. Le grandi vasche di sedimentazione potrebbero essere sostituite da sedimentatori lamellari, di minore ingombro e facile gestione. Si potrebbe inoltre pensare all'applicazione del GSBR al trattamento del refluo proveniente dall'IGCC in

sostituzione della sezione di strippaggio (di notevole aggravio economico) e del filtro percolatore, in modo da rendere il refluo adatto allo sversamento diretto in mare.

4 Materiali e Metodi

4.1 Reflui di interesse

Nel corso dell'attività sperimentale sono stati presi in considerazione due reflui prodotti dagli impianti Sarlux: quello proveniente dalla vasca di equalizzazione (MS-18), a monte delle vasche di ossidazione biologica dell'impianto TAS, e quello proveniente dal lavaggio del syngas prodotto dal processo IGCC.

4.1.1 Refluo MS18

Uno dei due reflui di interesse proviene dall'impianto TAS, in particolare dalla vasca di equalizzazione (MS-18) che, come descritto in dettaglio nel Capitolo 3 (Par. 3.2.2), ha già subito un pre-trattamento di disoleatura, flocculazione e flottazione. Il refluo MS18, così denominato per sottolinearne la provenienza, è qualitativamente caratterizzato da un odore pungente dovuto alla presenza di solfuri e idrocarburi (HC) e da un colore scuro (Figura 4.1); la caratterizzazione del refluo è riportata in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 Caratterizzazione refluo MS18.

Parametro	Concentrazione	Parametro	Concentrazione
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	7,3 – 17,0	Fenoli (mg/L)	0,3 – 6,0
COD (mg/L)	54,0 – 356,0	Solfuri (mg/L)	3,0 – 8,0
TOC (mg/L)	39,5 – 105,0	Cloruri (mg/L)	185,0 – 917,0
HC (mg/L)	10,0 – 56,0	Fluoruri (mg/L)	0,5 – 2,0
pH (-)	7,0 – 9,0	Fosfati (mg/L)	2,6 – 8,5

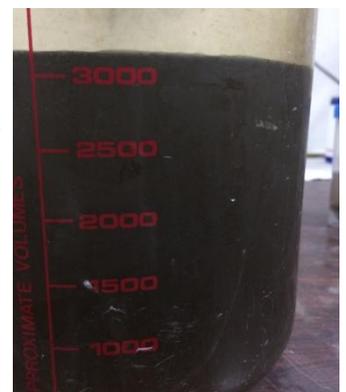


Figura 4.1 Refluo MS18

La composizione risulta piuttosto variabile e influenzata dalle caratteristiche dei numerosi reflui in ingresso alla vasca di equalizzazione. Il refluo MS18, prelevato periodicamente dalla vasca di equalizzazione, è stato conservato in cella frigo alla temperatura di 4 °C presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Architettura (DICAAR), in attesa del suo utilizzo.

4.1.2 Refluo IGCC

Il refluo IGCC è il residuo liquido derivante dal processo di depurazione (lavaggio) del syngas prodotto nel processo di gassificazione dei residui pesanti (Capitolo 3, Par. 3.2.3). Viene prelevato nella sezione del pretrattamento chimico, a valle della fase di separazione di

solfati, cianati e metalli tramite trattamento chimico/sedimentazione e della neutralizzazione degli acidi in bacino di alcalinizzazione (pH 11). Le caratteristiche principali del refluo sono riportate in Tabella 4.2: da notare, in particolare, l'elevato contenuto di $N-NH_4^+$ che richiede, previo trattamento nei filtri a sabbia e prima di essere inviato all'unità di trattamento biologico, un processo di strippaggio con vapore (Capitolo 3, Par. 3.2.3.1). Il liquame in uscita dall'unità di trattamento biologico è quindi inviato alla vasca di equalizzazione (MS-18) ed è sottoposto a ulteriore trattamento insieme agli altri reflui nella sezione biologica dell'impianto TAS.

Tabella 4.2 Caratterizzazione refluo IGCC.

Parametro	Concentrazione	Parametro	Concentrazione
$N-NH_4^+$ (mg/L)	184,0 – 674,0	Fenoli (mg/L)	0,4 – 2,5
COD (mg/L)	308,0 – 613,0	Cianuri (mg/L)	6,0 – 20,0
TOC (mg/L)	215,0 – 490,0	SST (mg/L)	7,0 – 227,0
Formiati (mg/L)	566,0 – 1912,0	Calcio (mg/L)	7,0 – 90,0
pH (-)	10,0 – 14,0	Ferro(mg/L)	0,1 – 16,0

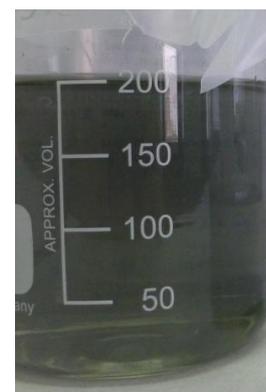


Figura 4.2 Refluo IGCC

Nel refluo (Figura 4.2) si sono potute osservare particelle scure in sospensione (da cui l'elevato valore dei SST). Nel caso del refluo IGCC, la grande variabilità delle caratteristiche chimico-fisiche dipende dalla materia prima gassificata, dai contaminanti in essa presenti e dall'efficienza del processo di gassificazione. Anche in questo caso, il refluo è stato conservato in cella frigo alla temperatura di 4 °C presso i laboratori del DICAAR, in attesa del suo utilizzo.

4.2 Reattore GSB-R-A

4.2.1 Apparato sperimentale

Per la sperimentazione sui reflui MS18 e IGCC è stato utilizzato un reattore GSB-R (GSBR-A, Figura 4.3) del tipo SBBC composto da una colonna di vetro a doppia parete, avente un volume di lavoro pari a 4,2 L e le cui caratteristiche geometriche e di funzionamento sono indicate in Tabella 4.3. E' stata prevista un'alimentazione dal basso attraverso uno o più ingressi situati sul fondo del reattore, garantita da tre pompe peristaltiche (VELP, mod. SP311). La presa per lo scarico (effettuato tramite pompa peristaltica WATSON MARLOW, mod. 505S), situata a 25 cm dal fondo del reattore (corrispondenti a metà dell'altezza di lavoro) ha consentito di avere un rapporto volumetrico di scambio (Volume

influyente/Volume totale) del 50%. Lo schema in Figura 4.3 mostra gli ingressi e le uscite del reattore, di seguito elencate:

- 1 ingresso per l'aerazione;
- 2 ingresso per l'alimentazione con modalità ad impulso (non utilizzata durante la sperimentazione);
- 3 ingresso per la sonda del pH o per la sonda dell'ossigeno disciolto (O.D.);
- 4 uscita per lo scarico dell'effluente;
- 5 ingresso per il dosaggio della soluzione acida/basica (controllo del pH);
- 6 ingresso per l'acqua per il controllo della temperatura (non utilizzata durante la sperimentazione);
- 7 primo ingresso per l'alimentazione;
- 8 secondo ingresso per l'alimentazione;
- 9 ingresso per la sonda multiparametrica (pH, temperatura, ORP);
- 10 uscita per il prelievo dei campioni;
- 11 uscita dell'acqua per il controllo della temperatura (non utilizzata durante la sperimentazione);
- 12 uscita del gas in eccesso.

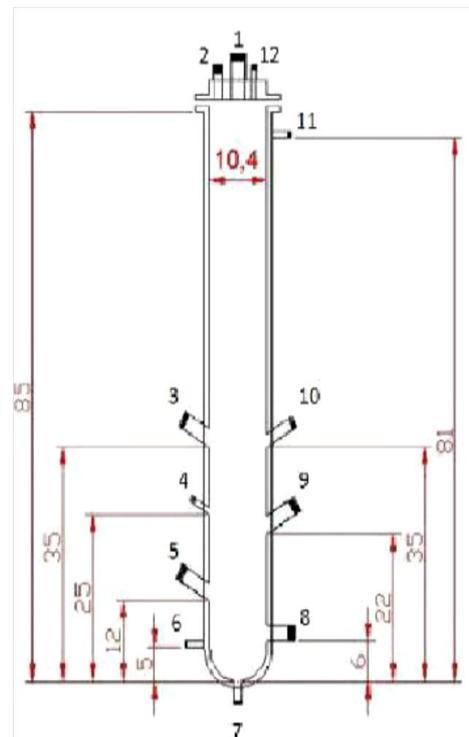


Figura 4.3 Reattore GSBRA-A (a sinistra) e schematizzazione (a destra).

Le sperimentazioni sono state svolte in una stanza termostata. L'aerazione è stata garantita utilizzando un compressore e pompa per vuoto a membrana (KNF, mod. N820AN18) e l'aria

è stata insufflata attraverso un diffusore a bolle fini posto sul fondo del reattore con una portata pari a 9-12 NL/min (corrispondenti ad una velocità superficiale di risalita dell'aria pari a 1,8-2,4 cm/s), mantenuta costante utilizzando un flussimetro (KIRTOLA, mod. EK4BR) dotato di valvola di regolazione del flusso.

Tabella 4.3 Caratteristiche reattore GSBR-A.

CARATTERISTICHE GSBR-A	
Volume influente V_{inf}	2,1 L/ciclo
Volume di lavoro V_T	4,2 L
Rapporto volumetrico di scambio (V_{inf}/V_T)	0,5
Altezza di lavoro H	50 cm
Diametro interno D	10,4 cm
Rapporto H/D	5
pH di esercizio	$7,0 \pm 0,2$
Temperatura di esercizio	20 - 25 °C
Durata ciclo	3 - 4 h

Per l'eventuale regolazione della concentrazione di ossigeno disciolto nel reattore, il sistema di aerazione è stato integrato con una bombola di azoto, al cui erogatore è stata collegata un'elettrovalvola gestita tramite sistema di controllo automatico, che ne permette l'attivazione al superamento del valore di set-point massimo di ossigeno disciolto (2 mgO₂/L).

Il pH, la temperatura e il potenziale di ossido-riduzione (ORP) sono stati misurati tramite una sonda digitale multiparametrica (METTLER TOLEDO, mod. INPRO3253I), collegata ad un trasmettitore (METTLER TOLEDO, mod. M300) con calibrazione a due punti. Il mantenimento del pH all'interno del range ottimale ($7,0 \pm 0,2$) è stato garantito attraverso il dosaggio di una soluzione di acido cloridrico 1,5 M (pompa peristaltica VELP, mod. SP311). Non è stata dosata nel sistema alcuna soluzione basica, data la tendenza del pH ad aumentare durante il processo.

Tutti i componenti del sistema (pompe peristaltiche, pH-metro, compressore) sono stati gestiti tramite un controllore (Siemens, mod. LOGO! 0BA7).

4.2.2 Ciclo di funzionamento

Il reattore GSBR-A ha operato in cicli della durata di 4 h, composti da una lunga fase di alimentazione (statica o miscelata) dal fondo del reattore (60 min), una fase di reazione aerata con e senza controllo della concentrazione di ossigeno disciolto (150-173,5 min), una fase di sedimentazione (1,5-15 min) e una fase di scarico (5 min).

4.2.3 Fango di inoculo, composizione dell'alimentazione e strategie di avviamento

Il reattore GSB-R-A ha trattato sia il refluo IGCC che MS18 in due diverse sperimentazioni, indicate con A1 e A2, rispettivamente. Durante la sperimentazione A1, l'avviamento è stato effettuato utilizzando fango attivo proveniente dalla vasca di ossidazione dell'impianto TAS della Sarlux Srl, Sarroch, Cagliari ($2,7 \pm 0,2$ gSSV/L). Durante la sperimentazione A2 si è utilizzato come inoculo il fango proveniente dalla vasca di ossidazione dell'impianto di trattamento delle acque reflue urbane di Is Arenas, Cagliari ($2,3 \pm 0,4$ gSSV/L), non acclimatato al refluo di interesse.

4.2.3.1 Trattamento del refluo MS18

Nella sperimentazione A1 si è proceduto al trattamento del refluo MS18. Il reattore è stato avviato con una miscela di refluo sintetico (le cui caratteristiche sono indicate in Tabella 4.4) e refluo reale.

Tabella 4.4 Composizione del refluo sintetico durante la sperimentazione A1.

SOSTANZA (g/L)	
Mezzo-A	
NaAc-3H ₂ O	0-11,02
KCl	0,19
CaCl ₂ -2H ₂ O	0,72
Mezzo-B	
K ₂ HPO ₄	0,29-0,39
KH ₂ PO ₄	0,11-0,15
NH ₄ Cl	0-0,59
MgSO ₄ -7H ₂ O	0,46

Si è proceduto all'inserimento graduale del refluo reale in alimentazione, con frazioni crescenti dal 5 al 100%, mantenendo il vOLR in ingresso pari a 3 kgCOD/(m³d). Al mezzo sintetico venivano aggiunti 5,3 mL/L di soluzione di elementi in tracce (Tabella 4.5). L'alimentazione era composta da tre parti distinte: Mezzo-A, Mezzo-B e miscela di MS18 e acqua di rete. Una volta raggiunta la frazione del 100% di refluo reale trattato, si è proceduto all'eliminazione graduale del substrato e dei reagenti sintetici ad eccezione del fosforo, non presente nel refluo ma essenziale nutriente per i microrganismi (in questa fase i composti venivano aggiunti direttamente al refluo reale). La concentrazione di ossigeno disciolto non è

stata mantenuta su valori prestabiliti. Le condizioni operative adottate sono riportate in Tabella 4.6.

Tabella 4.5 Composizione degli elementi in tracce.

SOSTANZA	(g/L)
<i>Elementi in tracce</i>	
EDTA-Sale Sodico	63,70
ZnSO ₄ -7H ₂ O	22,00
CaCl ₂	5,54
MnCl ₂ -4H ₂ O	5,06
FeSO ₄ -7H ₂ O	4,99
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ -4H ₂ O	1,10
CuSO ₄ -5H ₂ O	1,57
CoCl ₂ -6H ₂ O	1,51

Tabella 4.6 Principali parametri operativi della sperimentazione A1.

Durata fase (d)	MS18 (%)	<i>v</i> OLR (kgCOD/(m ³ d))	COD (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Sedimentazione (min)	Durata ciclo (h)
0-18	5	3	1000	30	8-6	4
19-73	15	3	1000	30	6-3	4
74-158	30	3	1000	20-40	3-2	4
159-179	50	3	1000	40-90	2	4
180-192	75	3	1000	40-90	2	4
193-228		3	1000	70-15	2	4
229-242		2,5	835	6-15	2	4
243-263		2	670	2-15	2	4
264-293	100	1,5	375-500	5-15	2	4-3
293-315		1	250	6-15	2	3
316-350		0,71	177	15-20	2	3

4.2.3.2 *Trattamento del refluo IGCC*

Nella sperimentazione A2 sono state adottate tre configurazioni distinte (A2-a, A2-b e A2-c), al fine di individuare le migliori condizioni operative per la formazione e il mantenimento di granuli densi e compatti all'interno del reattore. Per ciascuna configurazione è possibile individuare diverse fasi temporali. In Tabella 4.7 sono indicate le tre configurazioni con le rispettive durate e parametri operativi di interesse.

Tabella 4.7 Principali parametri operativi delle configurazioni di funzionamento A2-a, A2-b e A2-c.

Parametri	A2-a				A2-b		A2-c	
<i>Durata totale(d)</i>	150				110		160	
<i>Fasi temporali (d)</i>	1-50	51-92	93-115	116-150		1-20	21-160	
<i>Frazione di IGCC influente (%)</i>	1	2,5	5	10	5	5	10	
<i>Sedimentazione (min)</i>	15-1,5	1,5	1,5	1,5	3-8	8-5	5-1,5	
<i>N-NH₄⁺ (mg/L)</i>	60-70				70-80		50-100	
<i>COD: P</i>	100:1				100:1		100:1	
<i>vOLR (kgCOD/(m³d))</i>	2,6-4				3		3	
<i>Ca²⁺ (mg/L)</i>	50-100				50		50	
<i>Insufflazione N₂</i>	Durante la fase di reazione (D.O. 2 mg O ₂ /L)				Ultimi 8 min reazione per garantire alimentaz. anossica (< 0,13 mgO ₂ /L)		2min ogni 20min durante l'alimentaz. (regolazione pH)	

L'alimentazione adottata era composta da frazioni del 1-10% di refluo IGCC e integrata con refluo sintetico (Tabella 4.8) in modo da garantire un carico organico giornaliero vOLR costante di 3 kgCOD/(m³d) attraverso il dosaggio di acetato di sodio (NaAc) rapidamente biodegradabile, controllare la concentrazione di ammoniaca in ingresso e fornire l'apporto degli elementi necessari alla formazione dei granuli. Al mezzo sintetico venivano aggiunti 5,3 mL/L di soluzione di elementi in tracce (Tabella 4.5). Il dosaggio di acetato è stato variato in funzione delle caratteristiche del refluo reale (in particolare, della concentrazione di COD); la concentrazione di ammoniaca in ingresso è stata modificata tra una sperimentazione e l'altra per valutarne l'importanza durante l'avviamento. Per motivi pratici, l'alimentazione constava di tre parti distinte: due soluzioni sintetiche (Mezzo-A e Mezzo-B) e il refluo reale diluito con acqua di rete; in particolare, ad ogni ciclo venivano introdotti 400 mL di Mezzo-A, 400 mL di Mezzo-B e 1300 mL della miscela di IGCC e acqua di rete. Infatti il pH elevato del refluo IGCC (valori compresi tra 10-13) e la formazione di precipitati a causa dell'interazione fra le sostanze presenti ha reso necessaria la divisione dei mezzi influenti. Il CaCl₂-2H₂O è stato inoltre dosato in maggior misura (100 mgCa²⁺/L) durante la prima parte della configurazione A2-a per favorire la granulazione; dopo 35 giorni la concentrazione è stata gradualmente diminuita fino a 50 mgCa²⁺/L.

Tabella 4.8 Composizione del mezzo sintetico durante la sperimentazione A2.

SOSTANZA (g/L)	
Mezzo-A	
NaAc-3H ₂ O	10,5-10,9
KCl	0,19
CaCl ₂ -2H ₂ O	0,72-0,92
Mezzo-B	
K ₂ HPO ₄	0,21
KH ₂ PO ₄	0,082
NH ₄ Cl	0-1,26
MgSO ₄ -7H ₂ O	0,46

4.3 Reattore GSB-R-B

4.3.1 Apparato sperimentale

In parallelo al reattore GSB-R-A è stato reso operativo un secondo reattore per il trattamento del refluo IGCC. Il reattore GSB-R-B, rappresentato in Figura 4.4, del tipo SBBC possiede un volume di lavoro di 3L e un rapporto H/D pari a 3; le caratteristiche geometriche e di funzionamento sono indicate in Tabella 4.9. Il reattore è stato alimentato dall'alto mediante tre pompe peristaltiche (VELP, mod. SP311) (V_{inf} di 1,5 L/ciclo).

L'uscita dello scarico (effettuato tramite pompa peristaltica WATSON MARLOW, mod. 505S), situata a 15 cm dal fondo del reattore (corrispondenti a metà dell'altezza di lavoro) ha consentito di avere un rapporto volumetrico di scambio del 50%. Lo schema in Figura 4.4 mostra gli ingressi e le uscite del reattore, di seguito elencate:

- 1 ingresso per l'alimentazione;
- 2 ingresso per l'aerazione;
- 3 punto di prelievo dei campioni;
- 4 uscita per lo scarico dell'effluente;
- 5 ingresso per la sonda del pH;
- 6 uscita per lo scarico veloce del reattore;
- 7 ingresso della soluzione acida.

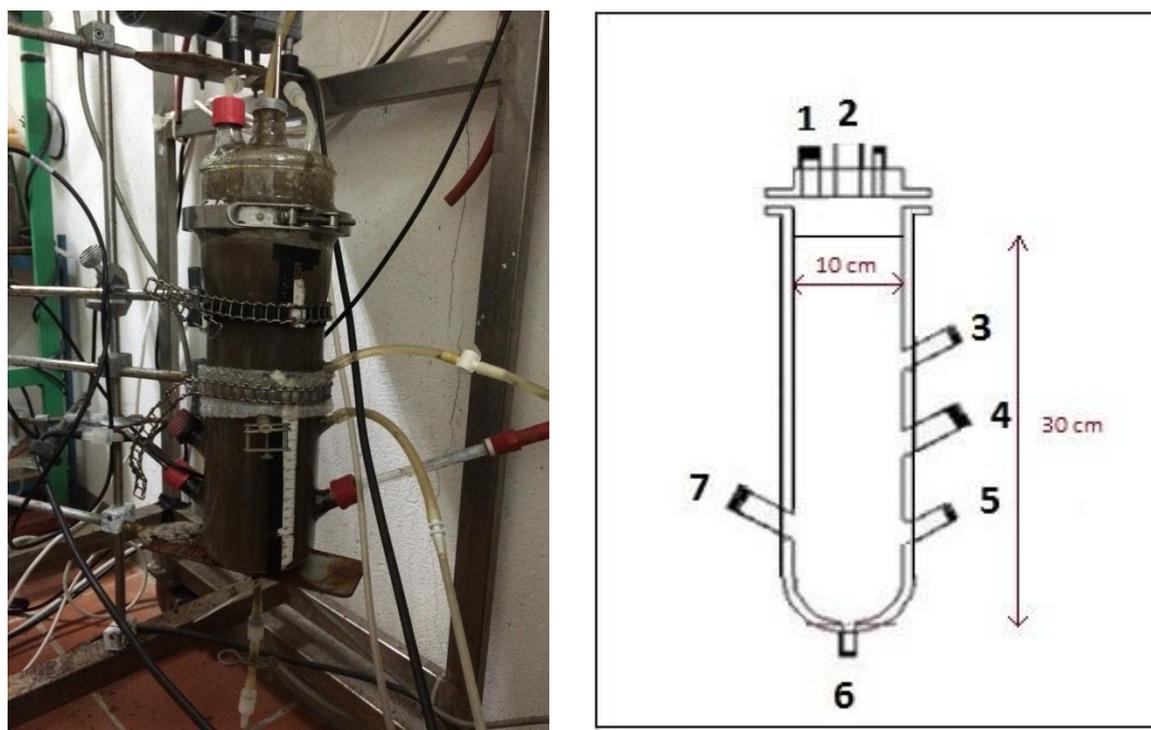


Figura 4.4 Reattore GSB-R-B (a sinistra) e schematizzazione (a destra).

L'aerazione è stata garantita utilizzando un compressore e pompa per vuoto a membrana (KNF, mod. N026ANE) e l'aria è stata insufflata attraverso un diffusore a bolle fini posto sul fondo del reattore con una portata pari a 7-13 NL/min (corrispondenti ad una velocità superficiale di risalita dell'aria pari a 1,4-2,8 cm/s).

Tabella 4.9 Caratteristiche reattore GSB-R-B.

CARATTERISTICHE GSB-R-B		
Volume influente V_{inf}	1,5 L/ciclo	
Volume di lavoro V_T	3 L	
Rapporto volumetrico di scambio (V_{inf}/V_T)	0,5	
Altezza di lavoro H	30 cm	
Diametro interno D	10 cm	
Rapporto H/D	3	
pH di esercizio	1B	$7,0 \pm 0,2$
	2B	$7,8 \pm 0,2$
Temperatura di esercizio	20 - 25 °C	
Durata ciclo	4 h	

Il pH, la temperatura e il potenziale di ossido-riduzione (ORP) sono stati monitorati mediante una sonda digitale multiparametrica (METTLER TOLEDO, mod. INPRO3253I) collegata ad un trasmettitore (METTLER TOLEDO, mod. M300). Il mantenimento del pH all'interno del range ottimale è stato ottenuto tramite il dosaggio di una soluzione di acido cloridrico 1,5 M (pompa

peristaltica VELP, mod. SP311). Non è stata dosata nel sistema alcuna soluzione basica, data la tendenza del pH ad aumentare durante il processo.

Tutti i componenti del sistema (pompe peristaltiche, pH-metro, compressore) sono stati gestiti tramite timer.

4.3.2 Ciclo di funzionamento

Il reattore GSB-R ha operato in cicli della durata di 4 h, composti da un'alimentazione ad impulso dall'alto (5 min), una fase di reazione aerata senza controllo della concentrazione di ossigeno disciolto (221-229 min), una fase di sedimentazione (1,5-8 min) e una fase di scarico (5-10 min).

4.3.3 Fango di inoculo, composizione dell'alimentazione e strategie di avviamento

Il reattore GSB-R ha trattato il refluo IGCC in due diverse sperimentazioni, indicate con B1 e B2, rispettivamente. Durante la sperimentazione B1 si è utilizzato come inoculo il fango proveniente dalla vasca di ossidazione dell'impianto di trattamento delle acque reflue urbane di Is Arenas, Cagliari ($2,3 \pm 0,4$ gSSV/L), non acclimatato al refluo di interesse. Durante la sperimentazione B2, l'avviamento è stato effettuato utilizzando fango attivo proveniente dalla vasca di ossidazione dell'impianto TAS della Sarlux Srl, Sarroch, Cagliari ($2,7 \pm 0,2$ gSSV/L).

Durante la sperimentazione B1 (Tabella 4.10), della durata di 220 giorni, l'alimentazione adottata era composta dal 10-30% di refluo IGCC, integrata con refluo sintetico (Tabella 4.11) in modo da garantire un carico organico giornaliero vOLR costante di $3 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$ e fornire l'apporto di elementi necessari alla formazione dei granuli. È stato garantito un rapporto COD:P pari a 100:1.

Tabella 4.10 Principali parametri operativi della sperimentazione B1.

Durata fase (d)	IGCC (%)	vOLR ($\text{kgCOD}/\text{m}^3\text{d}$)	COD (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Sedimentazione (min)
0-66	10	3	1000	30	8-4
67-154	20	3	1000	50-70	4-1,5
155-220	30	3	1000	70-100	1,5

Al mezzo sintetico venivano aggiunti 4,5 mL/L di soluzione di elementi in tracce (Tabella 4.5). La concentrazione di ammoniaca in ingresso è stata regolata tramite aggiunta di NH_4Cl per 193 giorni, con l'intento di far adattare immediatamente la biomassa ad elevate concentrazioni di N-NH_4^+ ; si è in seguito interrotta l'aggiunta. La concentrazione di calcio è stata mantenuta costante a $50 \text{ mgCa}^{2+}/\text{L}$. L'alimentazione constava di tre parti distinte: due soluzioni sintetiche (Mezzo-A e Mezzo-B) e il refluo reale diluito con acqua di rete; in particolare ad ogni ciclo venivano introdotti 375 mL di Mezzo-A, 375 mL di Mezzo-B e 750 mL di una miscela di acqua di rete e refluo IGCC.

Durante la sperimentazione è stata variata l'intensità di aerazione (da 7 a 11 NL/min) per incrementare le forze di taglio applicate.

Tabella 4.11 Composizione refluo sintetico durante la sperimentazione B1.

SOSTANZA (g/L)	
<i>Mezzo-A</i>	
NaAc-3H ₂ O	7,48-8,1
KCl	0,14
CaCl ₂ -2H ₂ O	0,72
<i>Mezzo-B</i>	
K ₂ HPO ₄	0,17
KH ₂ PO ₄	0,06
NH ₄ Cl	0-0,87
MgSO ₄ -7H ₂ O	0,35

Nel caso della sperimentazione B2, della durata di 340 giorni l'alimentazione era composta da refluo sintetico e una frazione di refluo reale che dal 10% è stato gradualmente incrementato fino al 100%. Gli elementi sintetici dosati sono stati esclusivamente acetato (per garantire un vOLR costante di $3 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$ fino al raggiungimento del 100% di refluo IGCC, e fosforo, nutriente necessario alla biomassa e essenziale per la formazione di granuli densi e compatti (vedi Capitolo 2), in modo da garantire un rapporto COD:P di 100:2 (Tabella 4.12). In questo caso l'alimentazione è stata suddivisa in Mezzo-A (soluzione sintetica, V_{inf} 500 mL/ciclo) e refluo IGCC diluito con acqua di rete (V_{inf} 1000 mL/ciclo).

Tabella 4.12 Composizione del refluo sintetico e durante la sperimentazione B2.

SOSTANZA (g/L)	
<i>Mezzo-A</i>	
NaAc-3H ₂ O	0-6,1
K ₂ HPO ₄	0,09-0,22
KH ₂ PO ₄	0,03-0,09

Il set-point del pH è stato aumentato fino ad un valore tale da non compromettere la nitrificazione (da $7,0 \pm 0,2$ a $7,8 \pm 0,2$). L'intensità di aerazione è stata ulteriormente aumentata a 13 NL/min per garantire maggiore turbolenza. In seguito al trattamento all'interno del reattore del 100% di refluo reale si è proseguita la sperimentazione con l'eliminazione graduale del substrato, diminuendo il carico organico giornaliero applicato. Si è proceduto inoltre più volte, nel caso si osservasse inibizione dei microrganismi nitrificanti, all'inoculo di biomassa, in modo da migliorare l'efficienza di rimozione dell'ammonio, ripristinando la biomassa ammonio ossidante nel sistema. In Tabella 4.13 sono indicate le condizioni operative adottate.

Tabella 4.13 Principali parametri operativi della sperimentazione B2.

Durata fase (d)	IGCC (%)	<i>v</i> OLR (kgCOD/m ³ d)	COD (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Sedimentazione (min)
0-10	10	3	1000	35-50	8
11-62	20	3	1000	50-100	8-2
63-97	30	3	1000	70-130	2
98-181	50	3	1000	130-190	2
182-203	75	3	1000	180-240	2
204-300		3	1000	220-350	2
301-315	100	2	670	220-230	2
316-330		1,15	380	210-240	2

4.4 Metodi analitici

Il monitoraggio dei parametri e le valutazioni sull'andamento del processo sono stati eseguiti tramite l'analisi di parametri chimico-fisici quali pH e ORP e attraverso le analisi eseguite settimanalmente, o con maggiore frequenza, su campioni influenti ed effluenti ai GSBR e su quelli prelevati dai reattori immediatamente all'inizio e durante la fase di reazione. In particolare, i campioni prelevati durante la fase di reazione sono stati indicati in base al tempo di prelievo, inserito come pedice nel nome del campione. A causa delle differenti tipologie di alimentazione impiegate nei due reattori (a pistone per il GSBR-A e ad impulso per il GSBR-B), il campione prelevato al termine della fase di alimentazione dal GSBR-A è stato indicato con T_{60} , mentre il primo campione prelevato dal GSBR-B è stato indicato con T_0 . Durante il tempo di ciclo sono stati prelevati diversi campioni ad intervalli di tempo variabili, utilizzati per determinare cinetiche di degradazione specifiche per la sostanza organica e l'azoto ammoniacale. Tutti i campioni sono stati filtrati con filtri in acetato di cellulosa (ALBET \varnothing 25 mm e \varnothing pori 0,45 μm) e opportunamente diluiti con acqua deionizzata o distillata prima delle analisi.

In particolare, le analisi effettuate hanno consentito di determinare la concentrazione di azoto ammoniacale (N-NH_4^+), azoto nitroso (N-NO_2^-), azoto nitrico (N-NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}), acetato, formiato, cloruro, solfato, carbonio organico totale (TOC), domanda chimica di ossigeno (COD), solidi sospesi totali (SST) e solidi sospesi volatili (SSV), indice di volume del fango (SVI), tempo di residenza cellulare (SRT). Le analisi specifiche sulla biomassa hanno riguardato la determinazione della densità, dell'idrofobicità dei granuli, la produzione di EPS (sostanze polimeriche extracellulari; proteine, carboidrati e acidi umici) e l'analisi di immagine sui granuli.

La concentrazione di azoto ammoniacale è stata determinata per via spettrofotometrica mediante reattivo di Nessler, secondo gli Standard Methods (APHA, 2005), utilizzando uno spettrofotometro ad assorbimento nel visibile (HITACHI, modello U-2000), alla lunghezza d'onda di 420 nm.

La concentrazione di acetato, formiati, cloruri, solfati, nitriti, nitrati e fosfati è stata determinata tramite cromatografia ionica, utilizzando un cromatografo DIONEX ICS-90, dotato di una colonna IonPac® AS14A.

Il fosforo è stato determinato anche tramite spettrofotometria (HITACHI, modello U-2000) alla lunghezza d'onda di 880 nm, valutando, in soluzione acida, l'intensità della colorazione blu che si sviluppa dalla reazione degli ortofosfati con l'ammonio molibdato e il potassio antimonio tartrato (APHA, 2005).

La concentrazione del TOC è stata misurata con un analizzatore per campioni liquidi (SHIMADZU, TOC-V CSN).

Il COD è stato determinato per via spettrofotometrica (Hach Lange, mod. DR-1800) tramite l'utilizzo di appositi kit (LCK 314 e LCK 514).

La determinazione dei SST, dei SSV e dell'SVI è stata effettuata secondo gli Standard Methods (APHA, 2005). Nel caso dell'SVI, esso è definito come il volume in mL occupato da 1g di SS dopo sedimentazione per 30 min. Vista l'elevata sedimentabilità dei fanghi granulari, l'SVI è stato determinato anche a 8 minuti. In particolare, durante la fase di aerazione sono stati prelevati 100-200 mL di campione, il volume di fango sedimentato per litro è stato determinato a 8 e a 30 minuti e successivamente rapportato alla concentrazione di solidi sospesi totali nel reattore (g_{SST}/L). Come indice della compattazione del letto di fango, è stato inoltre calcolato il rapporto SVI_8/SVI_{30} .

Il tempo di residenza cellulare (o età del fango), è stato determinato come rapporto tra la quantità di SSV presenti nel reattore e la quantità di biomassa espulsa giornalmente dal sistema (vedi Capitolo 2).

La densità della biomassa è stata determinata con il metodo del dextran blue, descritto da Beun *et al.* (2002).

L'analisi dell'idrofobicità relativa ha previsto l'utilizzo dello xilene per il sequestro della parte idrofobica dei granuli, precedentemente centrifugati, pestati e sospesi in una soluzione buffer come indicato da Chang *et al.* (1999) e Rosenberg *et al.* (1980); l'idrofobicità viene espressa secondo la relazione:

$$\text{Idrofobicità (\%)} = 100 * 1 - (\text{Abs}_f / \text{Abs}_i)$$

dove Abs_f rappresenta l'assorbanza del campione nella fase acquosa dopo la reazione e Abs_i quella precedente alla reazione. Ad un sequestro maggiore da parte dello xilene corrisponde maggiore idrofobicità della biomassa e dunque valori percentuali superiori.

I polimeri extracellulari presenti nel fango sono stati analizzati in seguito ad estrazione in ambiente alcalino (pH 10,5) secondo la metodica descritta da Park *et al.* (2007). L'analisi delle proteine, degli acidi umici e dei carboidrati è stata effettuata in doppio sul filtrato e relazionata alla concentrazione di SSV presenti nel reattore. In particolare per proteine e acidi umici si è seguita la metodica di Lowry *et al.* (1951) e Frølund *et al.* (1995) e l'intensità di colorazione azzurra è stata valutata per via spettrofotometrica alla lunghezza d'onda di 750 nm. Per quanto riguarda la determinazione dei polisaccaridi, la concentrazione è stata valutata attraverso spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 480 nm e la misura è stata effettuata dopo reazione del campione con una soluzione al 5% di fenolo e acido solforico concentrato (95%), secondo la metodica proposta da Dubois *et al.* (1956). È stato inoltre determinato il rapporto tra proteine e polisaccaridi.

L'analisi d'immagine è stata effettuata su campioni rappresentativi prelevati durante la fase di reazione dai reattori: i granuli, posti in un disco Petri, sono stati fotografati in bianco e nero con una fotocamera ad alta risoluzione su uno sfondo scuro. Il programma ImagePro Plus (v.6) è stato utilizzato per determinare il diametro dei granuli.

Sono inoltre state effettuate analisi per la caratterizzazione dei reflui petrolchimici (IGCC o MS18), ad ogni stock, in termini di: formiati, ammonio, solfati, cloruri, nitriti, nitrati, fosfati, pH, COD, TOC secondo quanto descritto in precedenza. L'alcalinità è stata determinata secondo gli Standard Methods (APHA, 2005).

4.5 Test di tossicità acuta

4.5.1 Principio di funzionamento

I test di tossicità, eseguiti secondo la metodica di Ficara e Rozzi (2001), sono stati effettuati su fango attivo non acclimatato per valutare gli effetti di inibizione acuta provocati dai reflui petrolchimici utilizzati durante l'attività sperimentale. Il metodo si basa sulla valutazione della diminuzione dell'attività della biomassa nitrificante in seguito all'aggiunta di dosi crescenti di una sostanza di prova, in questo caso i reflui. Tramite l'utilizzo di un biosensore a titolazione (ANITA, Ammonium NITrification Analyser) si misura, in un test in batch, l'iniziale attività nitrificante di un campione di fango attivo utilizzando come substrato una soluzione di NH_4Cl (concentrazione iniziale, 25 mgN/L), sottoponendo successivamente il fango a dosi crescenti di refluo reale ad intervalli regolari e sufficientemente ravvicinati (20 min), in modo da non consentire un adattamento della biomassa. L'inibizione è calcolata,

dopo ciascun dosaggio di refluo, come diminuzione dell'attività nitrificante rispetto all'attività inizialmente misurata. L'attività è misurata in base alla relazione stechiometrica esistente tra ossidazione dell'ammonio e produzione di acidità: registrando la portata titolante alcalina necessaria a mantenere il pH costante all'interno del reattore utilizzato per la prova, viene determinata la velocità di ossidazione dell'azoto. Al termine della prova, la nitrificazione viene completamente inibita dal dosaggio di alliltiourea (ATU), che permette la valutazione di eventuali interferenze.

4.5.2 Set-up del sistema

Il biosensore ANITA è costituito da un sistema di titolazione collegato ad un software in grado di monitorare l'andamento della prova.

Il pH nel reattore è stato costantemente misurato tramite una sonda (Hamilton Polilyte Lab) collegata al sistema di titolazione, in grado di fornire con precisione (dell'ordine delle decine di microlitri) dosaggi di soluzione alcalina (NaOH, 0,05 M) o acida (HCl, 0,05 M), per mantenere il pH intorno al suo valore di equilibrio ($\pm 0,03$ unità pH), precedentemente determinato (è il pH del fango attivo in condizioni endogene).

La miscelazione continua è stata garantita da un agitatore magnetico Velp (mod. AGE) ed è stato adottato un sistema di aerazione in grado di fornire un flusso d'aria di almeno 100 L/h attraverso un diffusore in pietra porosa a bolle fini.

La temperatura di esercizio è stata mantenuta costante a 25°C attraverso un bagno termostatico digitale ASAL (modello 720/D) dotato di motorino agitatore ad elica e spirale riscaldante da 800 W con termoregolatore elettronico e possibilità di regolazione della temperatura fino a 80°C.

Durante la prova il software registra la quantità di base usata per neutralizzare l'acidità prodotta durante il processo di nitrificazione.

Il test, impiegato sia per la caratterizzazione dei reflui, sia per valutare la tossicità acuta residua a valle del trattamento, è stato svolto in triplo su fango attivo non acclimatato proveniente dall'impianto di trattamento delle acque reflue urbane di Is Arenas, Cagliari, utilizzando sia il refluo IGCC che MS18 (il refluo MS18 non ha mostrato tossicità significativa) e gli effluenti del reattore GSB-R durante il trattamento del 50 e del 100% di refluo reale.

Come prescritto dalla metodica, prima della prova il fango attivo è stato stimolato attraverso il dosaggio di 10 mL/L di una soluzione di NH_4Cl (1gN/L) e portato in condizioni endogene (tenuto per una notte in agitazione e con aerazione a temperatura costante pari a 25 °C).

In Figura 4.5 è mostrata la fotografia dell'intero sistema utilizzato per le prove di tossicità acuta.



4.5 Sistema per lo svolgimento dei test di tossicità acuta.

4.5.3 Elaborazione dei dati

Per calcolare l'inibizione sono stati costruiti dei grafici in cui in ascissa è riportato il tempo (min) e in ordinata il dosaggio cumulato di soluzione titolante (mL), relativamente a ciascuna somministrazione di sostanza di prova. Viene dunque determinata tramite foglio di calcolo la portata titolante (ml NaOH/min) come regressione lineare (coefficiente angolare della retta) per ogni addizione, trascurando i primi 5 minuti in cui possono avvenire variazioni di pH della sospensione di prova dovute a interferenze di natura chimico-fisica (idrolisi di sali, reazioni ossido riduttive, ecc..).

Il valore dell'inibizione ($I_i\%$) si ottiene rapportando la portata di titolante $m(C_i)$, in presenza di una certa quantità di sostanza di prova, con la portata di titolante durante il primo intervallo della prova (attività del bianco) $m(C_0)$, tenendo in considerazione la portata di titolante alcalino durante la prova di interferenza $m(ATU)$, secondo l'equazione:

$$I_i\% = \frac{m(C_0) - m(C_i)}{m(C_0) - m(ATU)} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Il grafico dose-risposta può essere dunque costruito inserendo in ascissa il volume della sostanza di prova e in ordinata la percentuale di inibizione calcolata con l'equazione 4.1. Per l'interpolazione dei dati è stato utilizzato il software TableCurve 2D© (Systat Software Inc.), utilizzando una curva con andamento ad "esse" (sigmoide) del tipo:

$$I_i\% = 1 - \frac{1}{1 + \frac{C_i^m}{K}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Dove m e K sono parametri della curva, calcolati dal software, che meglio approssimano i dati sperimentali.

Tramite le curve di inibizione è stato possibile calcolare le concentrazioni inibenti (IC), definite come quantità di refluo petrolchimico per gSSV, per le quali si misura un'inibizione acuta del 10 (IC10), 50 (IC50) e 90% (IC90) dell'attività nitrificante del fango.

4.6 Esperimenti batch

Sono stati effettuati dei test in batch in reattori in PVC (Figura 4.6), aventi un volume utile di 500 mL, un diametro interno di 5 cm e un'altezza di lavoro di 12,5 cm (H/D pari a 2,5). Le sperimentazioni batch hanno riguardato:

- la valutazione dell'effetto di dosi crescenti di refluo IGCC sulla biomassa (Batch 1);
- la valutazione dell'influenza del pH e della lunghezza del ciclo sulla rimozione dell'ammoniaca (Batch 2).

Nei reattori batch sono state ricreate, con le dovute proporzioni, le condizioni presenti nei reattori GSB (A o B) in termini di concentrazione di biomassa e carico organico applicato.

4.6.1 Batch 1 – influenza di dosi crescenti di refluo IGCC sulla biomassa

La prima serie di esperimenti batch è stata effettuata con l'obiettivo di determinare la tossicità acuta di dosi crescenti di IGCC sulla biomassa coltivata nel GSB-A.

Per ogni prova sono stati usati 50 mL di fango prelevati dal GSBR-A, lavati precedentemente con acqua distillata. La concentrazione di SSV in ciascun reattore batch era di 0,16 g/L, vOLR costante a 0,3 kgCOD/(m³d), con un corrispondente vOLR specifico di 1,9 gCOD/(gSSV·d), pari al valore misurato nel GSBR-A. La concentrazione iniziale di ammoniaca è variata in base alla percentuale di refluo applicata.

Il volume di lavoro utilizzato è stato di 500 mL e si è proceduto, utilizzando più reattori in parallelo, al trattamento di frazioni di 20, 50, 75, 100% di refluo reale in due cicli successivi di 3h ciascuno. Sono stati determinati i profili di concentrazione di TOC e ammoniaca durante ogni ciclo valutando la velocità specifica di rimozione dei parametri considerati. Il pH è stato monitorato e corretto durante ogni ciclo. Alla fine del primo ciclo, per ogni % di IGCC, la biomassa è stata fatta sedimentare per 2 min e si è proceduto allo scarico dell'effluente; il reattore batch è stato quindi nuovamente alimentato e si è ripetuta la fase di reazione, determinando nuovamente i profili di concentrazione di TOC e ammoniaca.



Figura 4.6 Reattori utilizzati per gli esperimenti Batch.

4.6.2 Batch 2 - influenza del pH e della lunghezza del ciclo sulla rimozione dell'ammoniaca

La seconda serie di esperimenti batch ha riguardato la biomassa del reattore GSBR-B durante il trattamento del refluo IGCC. In particolare lo scopo è stato quello di valutare che influenza

potessero avere la modifica del pH da $7,0 \pm 0,2$ a $7,8 \pm 0,2$ (valore più vicino al pH del refluo) e l'allungamento del ciclo da 4 a 6 h sulla rimozione dell'ammoniaca.

Il volume di lavoro utilizzato è stato di 250 mL e gli esperimenti sono stati effettuati con frazioni di IGCC influenti del 30, 50, 75, 100% per la durata complessiva di 6 h, nei quali si è valutata l'efficienza del processo (rimozione di TOC e ammoniaca) considerando sia il pH (prove con 30 e 100 % IGCC) che il tempo di ciclo (prove con 50, 75 e 100 % IGCC). Per ogni prova sono stati usati 125 mL di fango prelevati dal GSBR-B, lavati precedentemente con acqua distillata. La concentrazione di SSV in ciascun reattore batch era di $0,54 \pm 0,05$ g/L, vOLR costante a $0,12$ kgCOD/(m³d), con un corrispondente vOLR specifico di $0,22$ gCOD/(gSSV·d), pari al valore misurato nel GSBR. La concentrazione iniziale di ammoniaca è variata in base alla percentuale di refluo applicata.

5 Reattore GSBR-A: Risultati e Discussione

Il presente lavoro di dottorato ha riguardato l'applicazione del sistema GSBR al trattamento di due tipologie di reflui petrolchimici provenienti dalla raffineria Sarlux Srl. I reflui di interesse, attualmente trattati tramite più operazioni in serie, potrebbero essere depurati integrando o sostituendo i processi attuali con il processo a fanghi aerobici granulari, riducendo i costi operativi e gli spazi occupati, con la possibilità di omettere più fasi di trattamento.

Nel presente capitolo, riguardante il GSBR-A, saranno discussi i risultati ottenuti nel trattamento del refluo MS18 (acque di processo della raffineria) -sperimentazione A1- e le strategie di avviamento per il trattamento del refluo IGCC (acque di lavaggio del syngas) -sperimentazione A2-. La sperimentazione A2 ha permesso in seguito, nel GSBR-B (sperimentazione B2), di trattare il 100% di refluo IGCC.

5.1 Trattamento refluo MS18

Il trattamento del refluo MS18 nel GSBR-A (sperimentazione A1) ha previsto l'avviamento del reattore con un'aliquota di refluo nell'influente pari al 5%, usando come inoculo il fango proveniente dalla vasca di ossidazione dell'impianto TAS della raffineria, già acclimatato alle sostanze tossiche presenti.

La durata della fase di sedimentazione è stata gradualmente ridotta per aumentare la pressione selettiva applicata, e si è proceduto all'aumento progressivo della frazione di MS18 fino ad arrivare al 100% (giorno 193), mantenendo il vOLR in ingresso costante ($3 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$). Il passo successivo è stato quello di diminuire il vOLR riducendo progressivamente la quantità di substrato di crescita (NaAc) dosata, fino alla sua completa rimozione (giorno 322): in queste condizioni, il reattore GSBR-A ha lavorato con un vOLR pari a $0,71 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$.

5.1.1 *Formazione e caratteristiche dei granuli aerobici*

La formazione dei primi granuli, poco compatti e caratterizzati da crescita eccessiva di biomassa filamentosa, è avvenuta dopo 25 giorni (15% MS18, Figura 5.1a); il diametro medio osservato era di $1,24 \pm 0,03 \text{ mm}$ (Figura 5.2). La ridotta compattezza ha portato alla disgregazione della biomassa e alla formazione, dal giorno 50, di piccolissimi granuli di diametro medio pari a $432 \pm 44 \text{ }\mu\text{m}$ (Figura 5.1b e 5.2). Con l'incremento di MS18 al 30%

(giorno 74) non sono state osservate significative variazioni nell'aspetto e nella concentrazione della biomassa (mantenutasi pari a $0,77 \pm 0,38$ g/L fino al giorno 147).

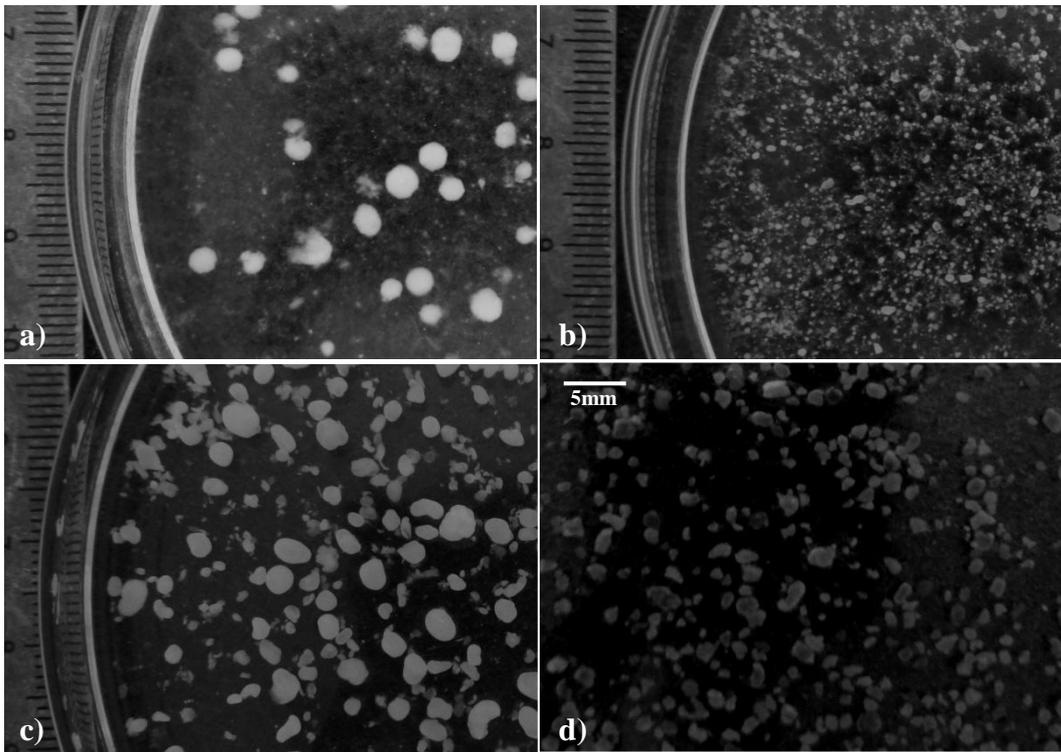


Figura 5.1 Granuli osservati nel GSBRA durante la sperimentazione 2A il giorno 25 (a), 57 (b), 158 (c) e 307 (d).

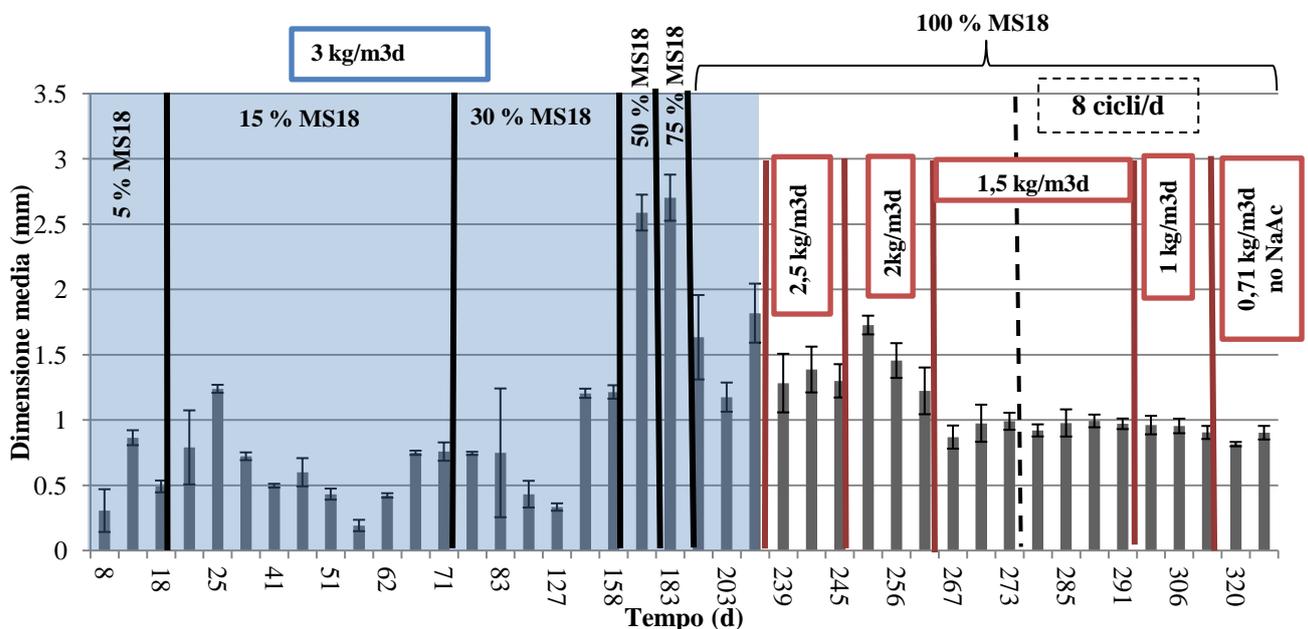


Figura 5.2 Dimensione media dei granuli aerobici durante la sperimentazione A1.

Dal giorno 145 in poi nel GSBRA si sono sviluppati granuli densi (46 gSST/Lgran), di maggiori dimensioni ($1,21 \pm 0,07$ mm, giorni 141-158, Figura 5.2 e 5.1c), che sono diventati

predominanti dopo una decina di giorni; ciò ha determinato un rapido aumento della concentrazione di SSV da 0,8 a 9 g/L dal giorno 154 al giorno 166 (Figura 5.3). Nonostante gli aumenti della frazione di refluo MS18 nell'influente (aumentata al 50, 75 e 100% nei giorni 159, 179 e 193, rispettivamente), la dimensione dei granuli cresce ($2,64 \pm 0,25$ mm, giorni 172-183) e la concentrazione di biomassa tende a stabilizzarsi su valori medi di $7,5 \pm 0,6$ g/L (giorni 168-287); inoltre la densità dei granuli si attesta su valori di 58 gSST/Lgran, simili a quelli osservati in letteratura per sistemi a scala di laboratorio ($55-100$ gSST/Lgran, De Kreuk *et al.* 2005b, 53 gSST/Lgran, Mosquera-Corral *et al.* 2005). Si osserva contemporaneamente un progressivo aumento della sedimentabilità, come testimoniato dalla riduzione del SVI₈ da 772 fino a 71 mL/gSST (giorno 168, poco dopo l'incremento dell'aliquota di MS18 al 50%) e 39 mL/gSST (giorno 222, 100% MS18); quest'ultimo valore è paragonabile a quelli riportati in letteratura per il trattamento di acque reflue urbane con sistemi a fanghi aerobici granulari (38 mL/gSST, De Kreuk e Van Loosdrecht, 2006b; 39 mL/gSST, Su *et al.*, 2012).

Analogo discorso può essere fatto considerando la permanenza della biomassa nel reattore, che dal giorno 161 (50% MS18) in poi aumenta (il valore medio del SRT fino al giorno 228 è di 32 ± 13 d) anche se con rilevanti variazioni, probabilmente a causa della riduzione delle efficienze di rimozione e del conseguente accumulo di $N-NH_4^+$ nel GSBR (la concentrazione di $N-NH_4^+$ nell'effluente è aumentata fino a 64 mg/L) nel periodo compreso tra il giorno 166 e 206 (come sarà descritto in seguito).

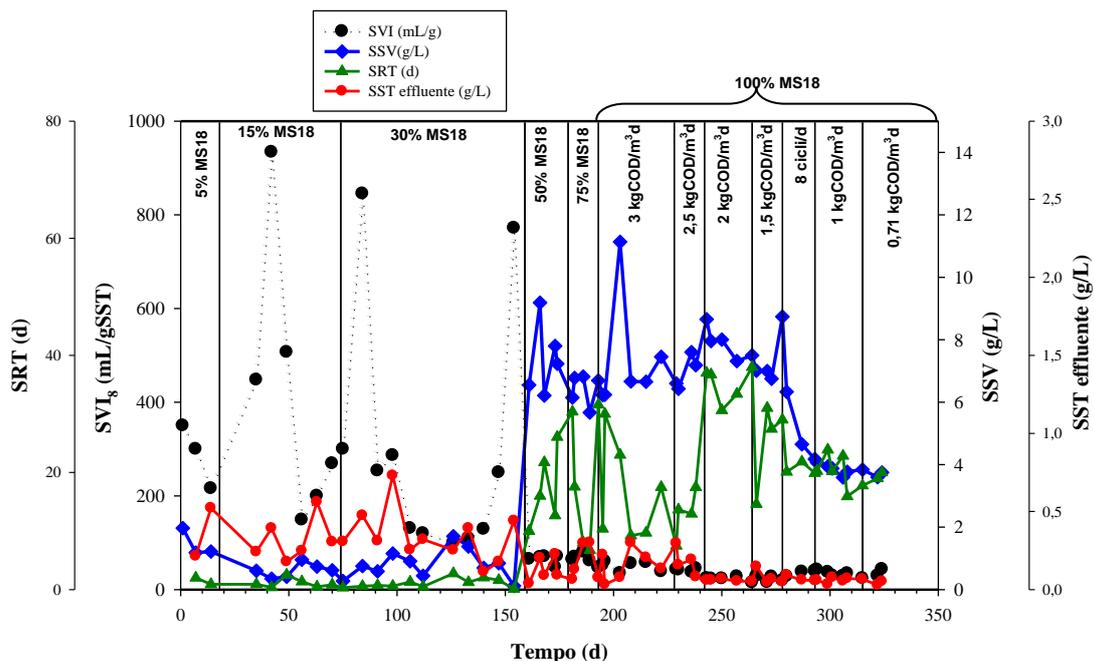


Figura 5.3 Andamento di SVI e SRT, dei SSV nel reattore e dei SST nell'effluente durante la sperimentazione A1.

Con l'aumento della frazione di refluo MS18 al 100% (giorno 193) è stata osservata una riduzione del diametro medio a $1,54 \pm 0,07$ mm (giorni 193-217), accompagnata dall'espulsione di parte della biomassa (SST in uscita dal giorno 193 al 228 mediamente pari a 150 ± 9 mg/L) e da una diminuzione della densità a 19 gSST/Lgran (18 gSSV/Lgran). Tali valori di densità risultano poco superiori a quelli osservati da Arrojo *et al.* (2004) nel trattamento di un refluo industriale (10-15 gSSV/Lgran). Villaseñor *et al.* (2000) hanno ipotizzato che il calo della densità dei granuli potesse essere dovuto anche alla riduzione della biodegradabilità del substrato organico, che determina una riduzione della velocità di degradazione (si vedrà in seguito che ciò si verifica, Par. 5.1.3).

Dal giorno 228 è stato ridotto gradualmente il vOLR (da $3 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ a $0,71 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$) e fino alla fine della sperimentazione non ci sono significative variazioni nei valori di SVI_8 e dei SST in uscita, che si attestano rispettivamente su valori medi di 31 ± 9 mL/gSST e 57 ± 19 mg/L (< 80 mg/L, limite di emissione in acque superficiali per reflui industriali imposto dall'Allegato 5 alla parte terza, Tabella 3, del D.Lgs. 152/2006). Per quanto riguarda l'aspetto dei granuli dal giorno 195 (100% MS18, vOLR $3 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$) si ha una riduzione del diametro medio a $1,39 \pm 0,04$ mm (giorni 195-263), che si riduce ulteriormente attestandosi su valori di 939 ± 36 μm (Figura 5.1d) (giorni 264-325) quando il vOLR raggiunge il valore di $1,5 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$ (giorno 264). È noto che l'aumento del vOLR favorisce la formazione di granuli di maggiori dimensioni (Li *et al.*, 2008), perciò è lecito aspettarsi, per il principio inverso, che in seguito all'abbassamento del vOLR avvenga una riduzione del diametro medio. Trattando reflui petrolchimici è stata osservata in precedenza (Zhang *et al.*, 2011) la riduzione della dimensione media dei granuli in seguito all'incremento dell'aliquota di refluo e contemporanea diminuzione del COD influente. Nello studio, in seguito alla granulazione con refluo sintetico (97 giorni), si è proceduto all'aumento graduale del refluo petrolchimico e alla contemporanea riduzione del substrato di crescita (glucosio) fino alla sua completa eliminazione (e conseguente riduzione del vOLR applicato) al raggiungimento di un'aliquota pari al 100% (fino al giorno 172). Gli autori hanno osservato che già a partire dall'aumento al 80% dell'aliquota di refluo petrolchimico in alimentazione è avvenuta una prima disgregazione e riduzione del diametro medio dei granuli, fenomeno accentuatosi in seguito all'ulteriore incremento al 100% e contemporanea eliminazione del co-metabolita.

Tornando al presente lavoro, la concentrazione dei SSV, rimasta costante fino al giorno 287, si riduce sensibilmente (da $8,78$ a $4,65$ g/L) in seguito all'abbassamento del vOLR a $1,5 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$ (giorno 264). Anche la densità dei granuli si riduce, raggiungendo i 7

gSST/Lgran. La concentrazione di SSV e il valore del SRT si stabilizzano nuovamente a partire dal giorno 287 fino al termine della sperimentazione (giorno 350), attestandosi su valori di $3,9 \pm 0,2$ g/L e 21 ± 3 d, rispettivamente. La causa della diminuzione della concentrazione di SSV (giorno 287) non è ben chiara; inoltre ha coinciso con una notevole riduzione dell'efficienza di rimozione di N-NH_4^+ (fin quasi ad annullarsi), che però non ha determinato concentrazioni di N-NH_4^+ nel reattore particolarmente elevate (15 mg/L, giorno 264) e inibenti. Si pensa che l'utilizzo in alimentazione di una nuova fornitura di refluo (dal giorno 260), potrebbe aver generato inibizione, seppur reversibile, della biomassa. Inizan *et al.* (2005) hanno considerato la variabilità dei reflui industriali un potenziale rischio per la stabilità del processo, in grado di intaccare la stabilità dei granuli. Contrariamente a quanto osservato da Inizan *et al.* (2005) e da Liu *et al.* (2011), ovvero la formazione di filamenti con conseguente disgregazione dei granuli, nel presente studio la biomassa granulare, una volta formatasi, ha mantenuto una superficie liscia e un aspetto compatto senza alcuno sviluppo di filamenti (Figura 5.4), nonostante gli incrementi di refluo MS18 e la variabilità dei SST in uscita (dal giorno 150 in poi). Si è però notata una variazione dimensionale e di colore (da rosa a marrone), nonché una maggiore irregolarità ed eterogeneità dei granuli (Figura 5.4c).

La necessità di mantenere un vOLR costante ($1,5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$) ha determinato, il giorno 278, l'aumento del numero di cicli/giorno da 6 a 8: infatti il basso COD caratterizzante le ultime forniture di refluo in alimentazione avrebbe portato nuovamente alla necessità di aumentare NaAc, vanificando le riduzioni di substrato di crescita esterno già attuate. Nonostante il contributo di refluo reale al vOLR sia stato incrementato, l'aspetto della biomassa non sembra essere stato influenzato negativamente.



Figura 5.4 Superficie di un granulo aerobico al microscopio a contrasto di fase (a) e granuli aerobici osservati nel GSBRA il giorno 173 (b) e 265 (c).

5.1.2 Contenuto di EPS nei granuli aerobici

I polimeri extracellulari secreti dai microrganismi sono di grande importanza nel processo di granulazione in quanto, essendo coinvolti nei fenomeni di adesione tra le cellule, rafforzano la struttura dei fanghi aerobici granulari, conferendogli stabilità nel lungo termine (Qin *et al.*, 2004).

Gli EPS contengono proporzioni variabili di proteine, polisaccaridi (carboidrati), acidi umici, acidi nucleici, lipidi e etero polimeri come le glicoproteine (Frølund *et al.*, 1995). Nella presente sperimentazione, lo studio degli EPS ha previsto l'estrazione e l'analisi di proteine, carboidrati e acidi umici.

In Figura 5.5 è rappresentato l'andamento degli EPS e dei SSV durante la sperimentazione A1.

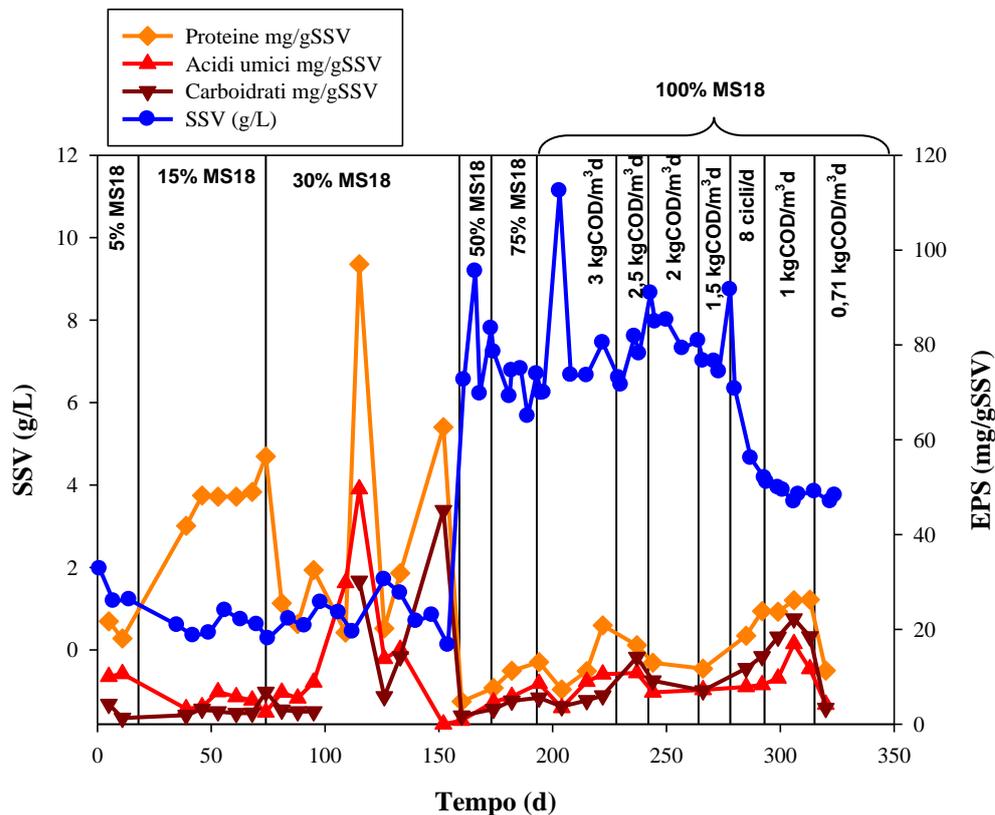


Figura 5.5 Andamento della concentrazione degli EPS durante la sperimentazione A1.

Le proteine, frazione rilevante degli EPS, sono state prodotte in maggiore quantità (tra i 40 e i 100 mg/gSSV) durante il periodo in cui la biomassa era caratterizzata da un aspetto fioccoso (primi 150 giorni, dal 5 al 30% MS18). Liu *et al.* (2004b) hanno osservato come condizioni operative stressanti (ad es. elevate forze di taglio, diminuzione del tempo di sedimentazione e

in generale elevate pressioni selettive) portino ad una maggiore produzione di EPS. Dal giorno 159 (50% MS18), in seguito alla formazione di granuli densi, si è notato un abbassamento notevole della concentrazione degli EPS, in particolare considerando le proteine come parametro rappresentativo (da 63 il giorno 152 a 5 mg/gSSV il giorno 160). In seguito la concentrazione degli EPS è leggermente aumentata; in particolare i valori medi di proteine, carboidrati e acidi umici sono passati da 4,78, 0,78 e 1,78 mg/gSSV (30% MS18, giorno 152) a 11 ± 3 , 5 ± 1 e 6 ± 2 mg/gSSV (50-75% MS18, giorni 159-192), rispettivamente. Con l'aumento della frazione di MS18 al 100% (giorno 193) si è notato un temporaneo decremento degli EPS (ad esempio, la concentrazione delle proteine si riduce da 13 a 7 mg/gSSV), che hanno ripreso nuovamente ad aumentare dal giorno 204 al 213 (da 7 a 26 mg/gSSV), nonostante la graduale diminuzione del vOLR in alimentazione. Zhang *et al.* (2011) hanno riscontrato allo stesso modo un andamento estremamente instabile degli EPS (anche se in maggior misura di carboidrati e non di proteine) durante l'incremento della percentuale di refluo petrolchimico nell'influente, ma contrariamente a quanto osservato durante tale sperimentazione si è potuta notare maggiore stabilità e un andamento crescente solo in seguito all'aggiunta di co-metabolita, che ha determinato un miglioramento delle prestazioni del processo.

Ancora dalla Figura 5.5 si può notare che le oscillazioni dei valori di EPS sono risultate di segno opposto a quelle riscontrate nella curva di concentrazione dei SSV, a conferma del fatto che condizioni di stress per la biomassa (espulsione e diminuzione del diametro) né determinino una maggiore produzione (Qin *et al.*, 2004).

5.1.3 Efficienze e cinetiche di rimozione del TOC

Per praticità la quantità di sostanza organica è stata determinata tramite la misurazione del TOC; in Figura 5.6 è rappresentato l'andamento dell'efficienza di rimozione e della concentrazione in ingresso e uscita del TOC durante la sperimentazione A1. L'efficienza di rimozione si è mantenuta stabile fino al giorno 228 ($90\pm 3\%$). L'alimentazione durante questa prima parte della sperimentazione è stata composta in modo tale da avere un vOLR costante ($3 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$). Si può notare come la diminuzione del substrato sintetico (NaAc), contemporanea all'aumento della frazione di refluo reale, abbia determinato una riduzione del TOC in alimentazione: i rapporti TOC/COD nel refluo MS18 sono risultati estremamente variabili. Considerando gli ultimi stock di refluo forniti dalla raffineria, durante il periodo che ha coinciso con la diminuzione del vOLR nel reattore (dal giorno 270), la frazione rapidamente biodegradabile del COD è stata mediamente pari al 62% e la concentrazione di

TOC è variata tra 49 e 70 mg/L. La riduzione del vOLR (da 2,5 a 1,5 kgCOD/m³d, giorni 228-287) non ha determinato una rilevante diminuzione dell'efficienza di rimozione, che fino al giorno 287 è risultata mediamente pari a 88±2 %.

Come detto in precedenza il giorno 287 (vOLR 1,5 kgCOD/m³d) si è modificata la durata del ciclo da 4 a 3h, riducendo di 60 min la fase di reazione. La concentrazione di TOC in uscita non si è discostata dai valori osservati in precedenza, risultando mediamente pari a 14±2 mg/L dal giorno 290 in poi (COD, 40±2 mg/L, conforme al limite di emissione in acque superficiali per reflui industriali imposto dall'Allegato 5 alla parte terza, Tabella 3, D.Lgs. 152/2006), ma la diminuzione del TOC in ingresso ha portato ad una graduale riduzione dell'efficienza di rimozione, che con l'abbassamento del vOLR a 1 kgCOD/(m³d) (giorni 293-315), è passata a valori medi del 76±5 %. Con la rimozione del NaAc dall'influente (vOLR 0,71 kgCOD/(m³d), giorni 322-329), l'efficienza di rimozione del TOC è ulteriormente diminuita (65±7%).

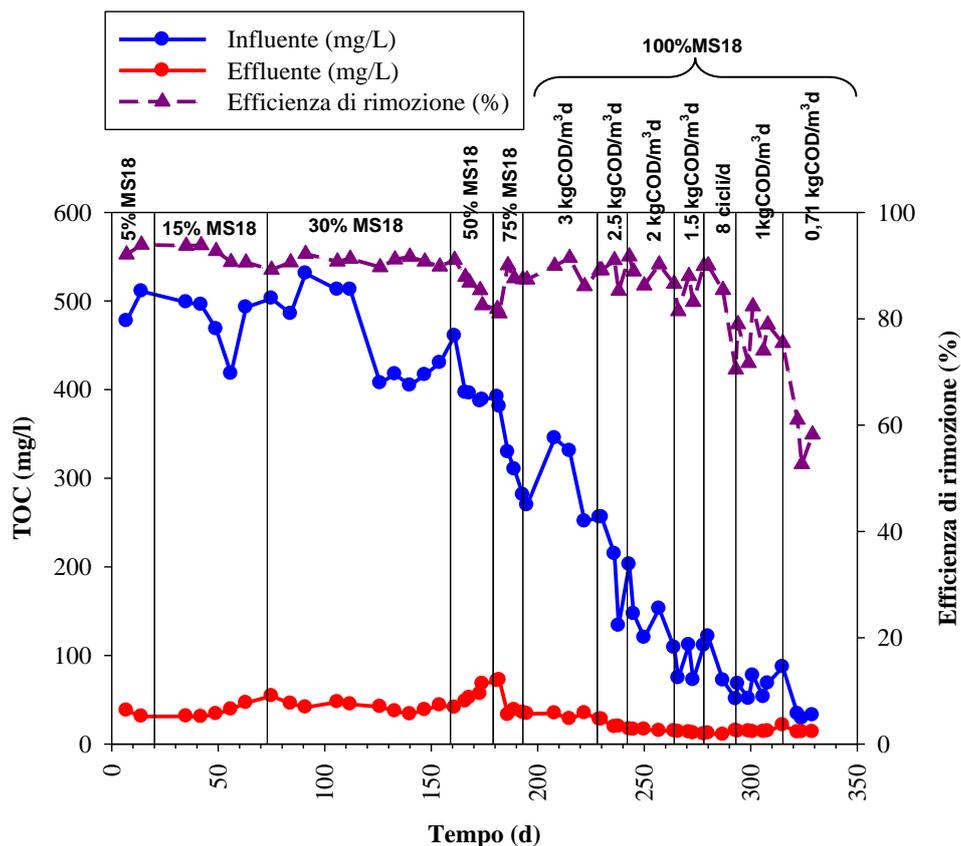


Figura 5.6 Andamento dell'efficienza di rimozione e della concentrazione del TOC influente ed effluente durante la sperimentazione A1.

In Figura 5.7 si possono osservare le cinetiche di degradazione della sostanza organica per aliquote di MS18 in alimentazione dal 15 al 100%. La velocità di rimozione del TOC viene

determinata considerando il tratto a maggior pendenza della curva prima del raggiungimento del plateau. Considerando le frazioni in ingresso dal 15 al 75%, il raggiungimento del plateau avviene al T_{120} , dopo 60 min dall'inizio della fase di reazione. Con la riduzione del $vOLR$ (da 3 a $0,71 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$) si verifica un appiattimento delle curve a causa della minore concentrazione di TOC influente e la degradazione viene completata dopo 15 minuti dall'inizio della fase di reazione (T_{75}). Le velocità di degradazione hanno un andamento tendenzialmente decrescente all'aumentare della frazione di MS18 in ingresso (Tabella 5.1), così come le velocità specifiche. Una volta raggiunto il 50% di MS18 i valori delle velocità specifiche rimangono inferiori a $1 \text{ mgTOC}/(\text{mgSSVd})$ e non sono presenti variazioni rilevanti al diminuire del $vOLR$ applicato. Il rallentamento delle cinetiche e le minori efficienze di rimozione osservate possono derivare dal basso gradiente di concentrazione tra bulk liquido e granuli: infatti il substrato, se presente in basse concentrazioni ($<100\text{-}200 \text{ mgCOD/L}$) può diventare un fattore limitante per la diffusione e il suo utilizzo da parte dei microrganismi (Li e Liu, 2005).

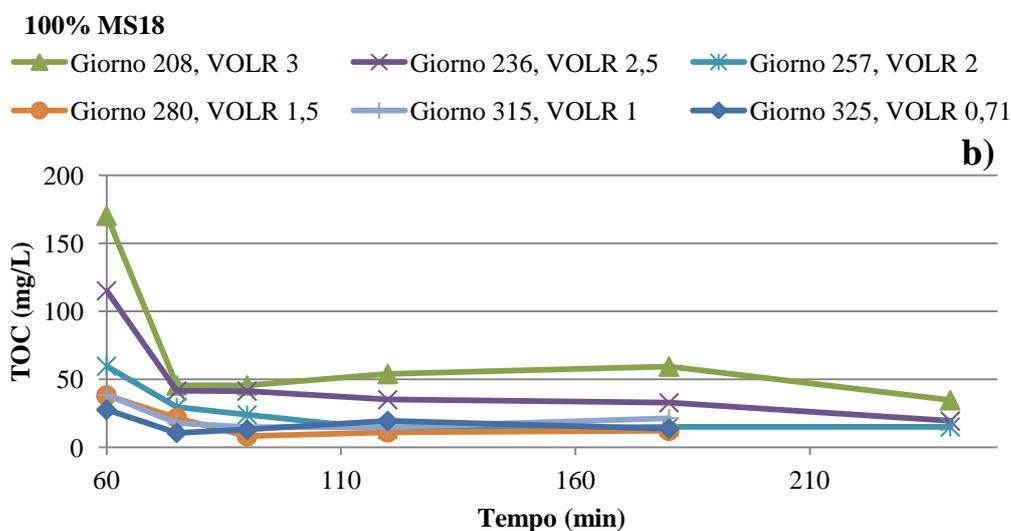
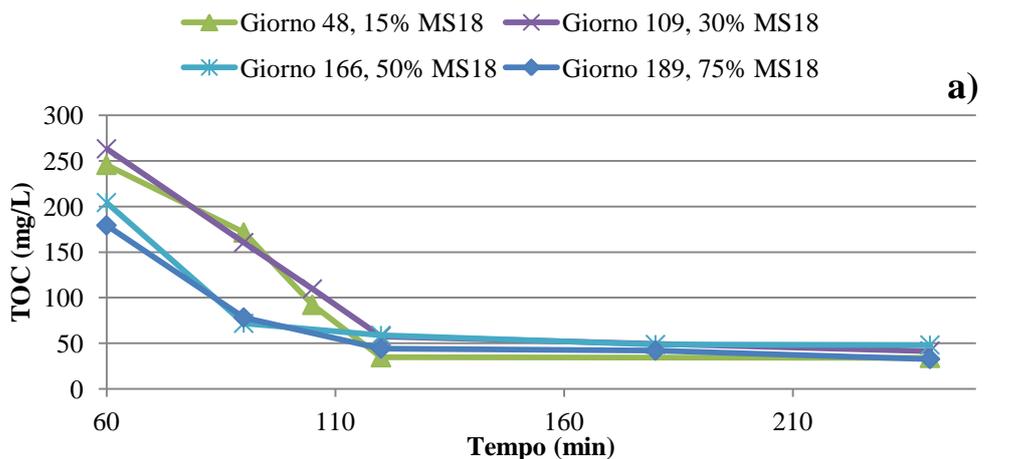


Figura 5.7 Cinetiche di rimozione del TOC durante la sperimentazione A1 nei giorni 48 (15%MS18), 109 (30%MS18), 166 (50%MS18), 189 (75%MS18) (a); 208, 236, 257, 280, 315 e 325 (b) (100% MS18).

Tabella 5.1 Velocità e velocità specifiche di rimozione del TOC durante la sperimentazione A1.

Giorno	%MS18	vOLR (kgCOD/(m ³ d))	Velocità di rimozione del TOC (mgTOC/(Lmin))	Velocità specifica rimozione del TOC (mgTOC/(mgSSVd))
48	15	3	3,5	12,5
109	30	3	1,4	4,6
166	50	3	2,4	0,56
189	75	3	2,3	0,57
208	100	3	1,9	0,42
236	100	2,5	4,9	0,93
257	100	2	2	0,39
280	100	1,5	1	0,23
315	100	1	1,4	0,52
325	100	0,71	1,1	0,91

5.1.4 Efficienze e cinetiche di rimozione dell'ammoniaca

Osservando il grafico in Figura 5.8 si può notare che si sono avute buone efficienze di rimozione di N-NH₄⁺ fin dall'inizio della sperimentazione. Poiché il refluo trattato era caratterizzato da un tenore di azoto molto basso (7÷17 mg/L), si è proceduto, almeno inizialmente, all'aggiunta di ammonio (NH₄Cl) in alimentazione per mantenere costante il rapporto COD:N:P sul valore di 100:5:2, evitando l'instaurarsi di condizioni limitanti per la crescita e lo sviluppo della biomassa. Con l'aumento dell'aliquota di MS18 nell'influente al 50%, in particolare dal giorno 166 al giorno 203, si è verificata un'anomalia nel dosaggio di ammonio sintetico (incremento del N-NH₄⁺ influente da 50 a 111 mg/L), che ha portato ad una riduzione notevole delle efficienze di rimozione (dal 100 al 19%). In seguito alla risoluzione dell'anomalia (dal giorno 203) le efficienze di rimozione si sono ripristinate velocemente a valori del 100% ed è stato immediatamente eliminato l'ammonio sintetico fornito in alimentazione. Il decremento graduale del vOLR (da 3 a 2 kgCOD/m³d, giorno 228) non ha comportato riduzioni dell'efficienza di rimozione fino al giorno 257, che ha coinciso con il dosaggio di un nuovo stock di MS18, probabilmente inibente per la biomassa nitrificante. Successivamente al dosaggio di tale refluo nell'alimentazione, le efficienze di rimozione sono risultate instabili fino al giorno 308, dal quale si è osservato un progressivo incremento fino a raggiungere un valore pari all'83% il giorno 329.

Nel complesso, la capacità del sistema di garantire nuovamente efficienze di rimozione soddisfacenti è stata sempre recuperata in tempi analoghi (40 giorni) a quelli precedentemente

osservati in letteratura (Liu *et al.*, 2011), a testimonianza della resistenza della biomassa sia a variazioni di carico (vOLR), sia a variazioni della composizione del refluo di interesse (ad es., la variazione significativa della concentrazione di $N-NH_4^+$ nell'influente avutasi dal giorno 168 a 203). Ciò dimostra inoltre la capacità di trattare, raggiungendo efficienze di rimozione elevate, reflui scarsamente biodegradabili e che presentano una potenziale tossicità. Inoltre, a differenza di quanto osservato da Zhang *et al.* (2011) per il trattamento di un refluo petrolchimico, nel presente studio non si è verificato il calo delle efficienze di rimozione di COD e $N-NH_4^+$ a seguito della rimozione del substrato di crescita dall'influente.

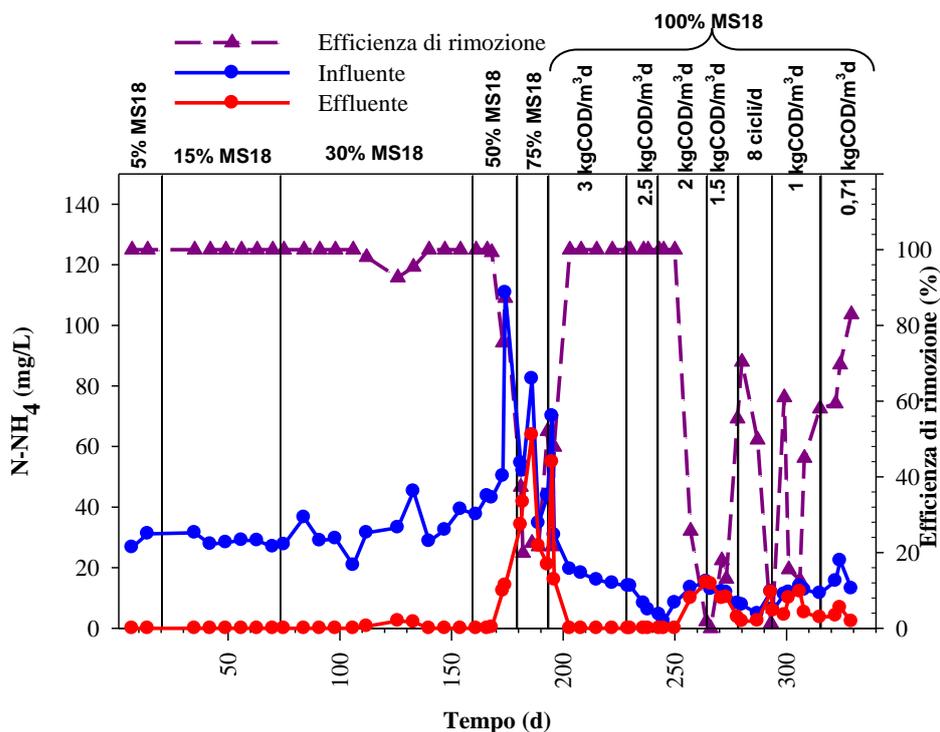


Figura 5.8 Andamento dell'efficienza di rimozione e della concentrazione influente ed effluente di $N-NH_4^+$ durante sperimentazione A1.

In Figura 5.9 si riportano le cinetiche di rimozione dell'ammonio per aliquote del 5, 15, 30, 50 e 100% di MS18 nell'influente. Non si considerano le cinetiche determinate durante la fase al 75% e dal giorno 250 in poi in quanto la rimozione è risultata particolarmente bassa nel primo caso e instabile nel secondo. Dal grafico si nota come la velocità di rimozione diminuisca all'aumentare della percentuale di MS18 in ingresso; ciò risulta anche dal calcolo delle velocità specifiche che sono pari a 910, 420, 220, 50 e 10 $mgN-NH_4^+/(gSSTd)$ per aliquote del 5, 15, 30, 50 e 100%, rispettivamente. Tale diminuzione può essere dovuta proprio all'aumento dell'aliquota di refluo, che nonostante non abbia intaccato l'efficienza di rimozione complessiva, si pensa possa aver rallentato la velocità di rimozione. Considerando invece il periodo nel quale è stato eliminato l'ammonio sintetico dosato in alimentazione (dal

giorno 203, 100% MS18), il rapporto COD:N aumenta da 100:5 a 100:2 e ciò può aver determinato un rallentamento della rimozione di N-NH_4^+ : generalmente minore è il rapporto COD:N (carico di azoto maggiore) più veloce risulta la nitrificazione (Metcalf & Eddy, 2014).

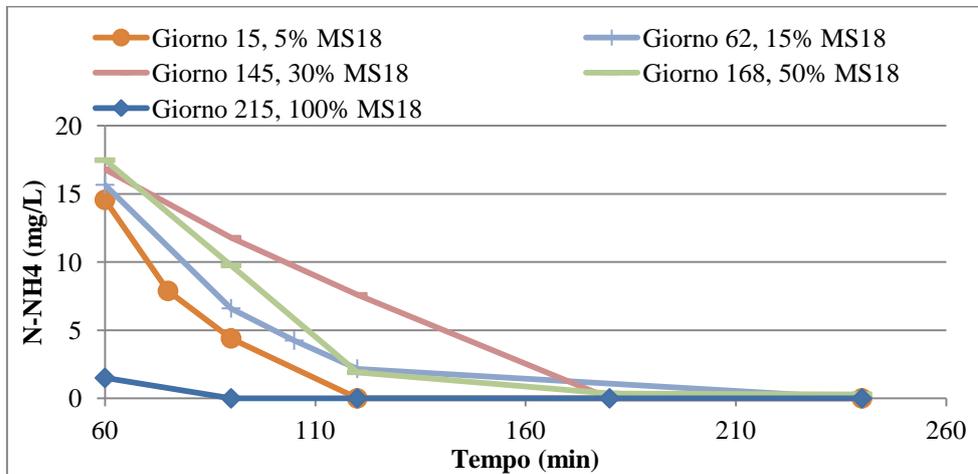


Figura 5.9 Profili di concentrazione di N-NH_4^+ determinati durante il ciclo di funzionamento del GSBR il giorno 15 (5%MS18), 62 (15%MS18), 145 (30%MS18), 168 (50%MS18) e 215 (100% MS18).

5.1.5 Idrofobicità

L'idrofobicità si ritiene possa favorire e rafforzare l'interazione tra le cellule, risultando un fattore rilevante nei processi di adesione e aggregazione che si verificano durante la granulazione (Liu *et al.*, 2003b). In seguito alla formazione dei granuli è stato inoltre riscontrato che l'idrofobicità può assumere valori nettamente superiori rispetto al fango attivo tradizionale (che si attesta intorno al 50%), in quanto le elevate forze di taglio e la conseguente pressione selettiva applicata ne determinano un incremento (Liu *et al.*, 2003b). Analizzando i granuli aerobici si è inoltre osservato che la parte superficiale possiede maggiore idrofobicità rispetto al nucleo (Wang *et al.*, 2008).

L'andamento dell'idrofobicità durante la sperimentazione A1 è riportato in Figura 5.10.

Dopo la formazione di piccoli granuli (giorno 35), l'idrofobicità ha mostrato un andamento crescente (fino a 73% il giorno 73). L'aumento della frazione di refluo al 30% (giorno 74) ha rallentato l'accrescimento dei granuli, che hanno ridotto la loro idrofobicità (dal 73%, giorno 73, al 49%, giorno 133). In seguito, la formazione di granuli densi e compatti (dal giorno 145) e l'aumento della concentrazione di SSV (fino a 9 g/L) sono accompagnati dall'incremento dell'idrofobicità, che raggiunge un valore pari all'83% il giorno 181. Ciò risulta coerente con quanto riportato in letteratura relativamente alla granulazione con refluo sintetico (Liu *et al.*, 2003b), durante la quale si è osservato un incremento dell'idrofobicità dei granuli dal 52

all'81%. Il calo delle efficienze di rimozione dell'ammoniaca, avvenuto nel periodo compreso tra i giorni 166-203, non ha dunque influenzato in alcuna misura l'idrofobicità granulare.

L'aumento dell'aliquota di MS18 influente al 100% (giorno 193) ha determinato una riduzione del diametro dei granuli (da 2,7 a 1,6 mm) a cui corrisponde una diminuzione dell'idrofobicità (64%, giorno 223), che decresce ulteriormente (26%) il giorno 237 in seguito alla riduzione del vOLR a 2,5 kgCOD/(m³d) (giorno 228). Dal giorno 237 in poi si osserva una successiva stabilizzazione e l'idrofobicità si attesta su valori medi del 34±7%, più bassi rispetto a quelli riportati in letteratura (70-80%, Liu *et al.*, 2003b).

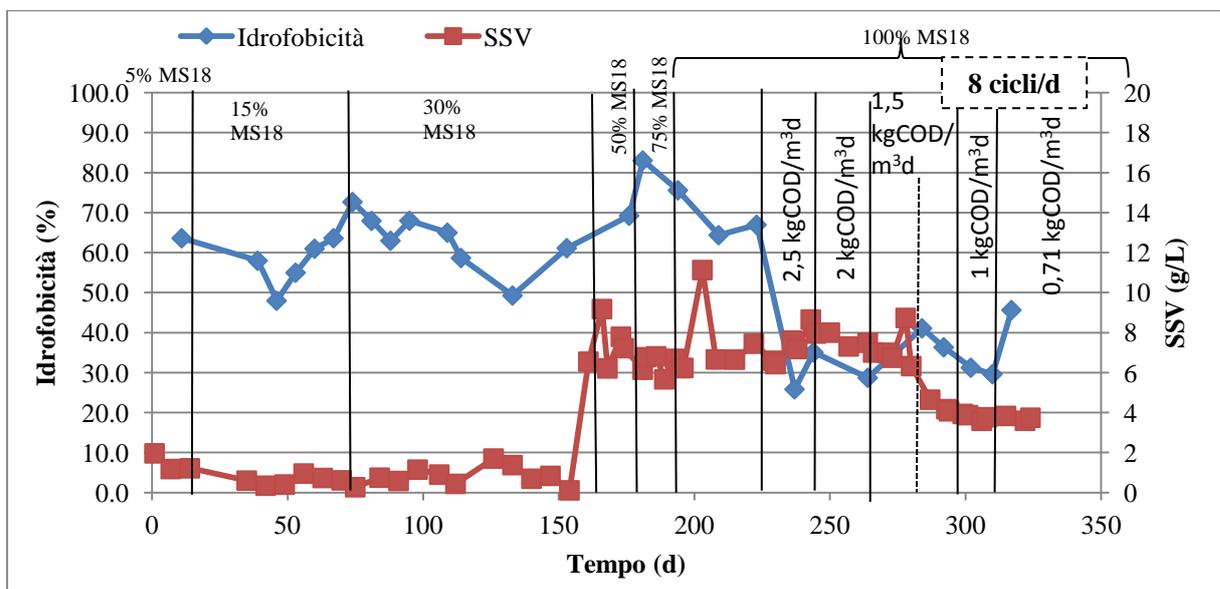


Figura 5.10 Andamento dell'idrofobicità e dei SSV nel GSBRA durante la sperimentazione A1.

5.1.6 Ipotesi alternativa di trattamento del refluo MS18 implementando il sistema GSBRA in raffineria

Sulla base dei risultati ottenuti, il processo a fanghi aerobici granulari può essere considerato una valida alternativa al sistema attualmente utilizzato presso la raffineria.

In raffineria, come descritto nel cap. 3, il refluo MS18, prima del suo riutilizzo o emissione in mare, viene inviato ad un sistema biologico a fanghi attivi, seguito da chiarificazione secondaria e filtrazione. La superficie impiegata per il trattamento risulta circa pari a 4000 m² (non considerando il sistema di filtrazione) e viene prodotta una ingente quantità di fanghi di supero inviati a ispessimento e successivo trattamento presso il centro esterno ECOTEC.

Utilizzando la tecnologia GSBRA, lo svolgimento della separazione solido-liquido all'interno di un unico rettore sequenziale, peraltro in tempi brevissimi, permetterebbe l'eliminazione

delle vasche di chiarificazione secondaria (circa 1500 m²). Inoltre la ridotta produzione di fango di supero associata ai sistemi a fanghi aerobici granulari consentirebbe di ridurre significativamente i costi di gestione. Si potrebbero utilizzare vasche già presenti in impianto, opportunamente adattate tramite la suddivisione in compartimenti di superficie inferiore da gestire in parallelo per simulare una portata influente continua e l'aggiornamento del sistema di aerazione per garantire la necessaria turbolenza. Si consideri inoltre l'impiego di un volume inferiore (del 33% secondo Pronk *et al.*, 2015) per il trattamento, considerando le elevate concentrazioni di biomassa raggiungibili nel GSBR rispetto a quelle generalmente presenti in un sistema a fanghi attivi. Al fine di ottimizzare le prestazioni del GSBR, che predilige elevati carichi organici, si potrebbe inoltre ipotizzare di aumentare il COD del refluo MS18, convogliando nella vasca di equalizzazione reflui che non abbiano subito un pre-trattamento completo a valle delle rispettive linee di processo: ad esempio, il refluo IGCC potrebbe essere sottoposto al solo strippaggio con vapore (per l'eliminazione dell'azoto ammoniacale) ed essere avviato alla vasca di equalizzazione del TAS senza passare per il filtro percolatore (risultando dunque carico di formiati, rapidamente biodegradabili).

5.2 Strategie di avviamento del GSBR-A con refluo IGCC

In letteratura non si trovano altri esempi di applicazione del sistema GSBR al trattamento di un refluo avente caratteristiche simili al refluo IGCC. Si è dunque avviato il reattore utilizzando un'alimentazione prevalentemente sintetica in cui la percentuale di refluo IGCC fosse molto bassa, e si sono variati alcuni parametri operativi per individuare le condizioni ottimali per la granulazione. Questa parte dello studio si è concentrata principalmente sulla formazione dei granuli, piuttosto che sulle prestazioni del processo in termini di efficienze e cinetiche di rimozione.

Per quanto riguarda l'alimentazione, la miscelazione del refluo reale con mezzi A e B (sintetici) non è stata possibile se non all'interno del reattore stesso: infatti, l'elevato pH del refluo (10-14) e l'interazione fra le diverse sostanze presenti provocava la formazione di precipitati con conseguente sporco dei bidoni di alimentazione e otturazione dei tubi. Il condizionamento preliminare del refluo IGCC al fine di ridurre il pH non è stato effettuato per evitare la formazione di sostanze colloidali difficilmente separabili.

Le sperimentazioni A2-a, A2-b e A2-c si sono susseguite nel reattore GSBR-A e ci si è focalizzati su:

- il controllo dell'ossigeno durante la reazione;
- la concentrazione ottimale di Ca^{2+} ;
- il rapporto COD:N;
- il vOLR;
- la velocità superficiale di risalita dell'aria.

Nello specifico, durante la prova A2-a si è regolata la concentrazione di ossigeno nel reattore, in modo da mantenerla stabilmente sui 2 mg O_2/L durante la fase di reazione. Inoltre si è mantenuta stabile la concentrazione di N-NH_4^+ nell'influenza intorno ai 60-70 mg/L (COD:N = 100:6). La concentrazione di Ca^{2+} è stata mantenuta pari a 100 mg Ca^{2+}/L , valore considerato ottimale per favorire la granulazione secondo Jiang *et al.*, 2003.

La formazione dei primi aggregati è avvenuta in soli 13 giorni, analogamente a quanto osservato da Jiang *et al.* (2003), che con la stessa concentrazione di Ca^{2+} ha ottenuto dei granuli aventi un diametro di 0,5-1,6 mm in soli 16 giorni. Contrariamente a quanto riportato in letteratura, nel presente studio i granuli sono apparsi filamentosi e poco compatti (Figura 5.11a). La superficie dei granuli non era liscia, bensì ricoperta da microrganismi filamentosi, come si può notare in Figura 5.12.

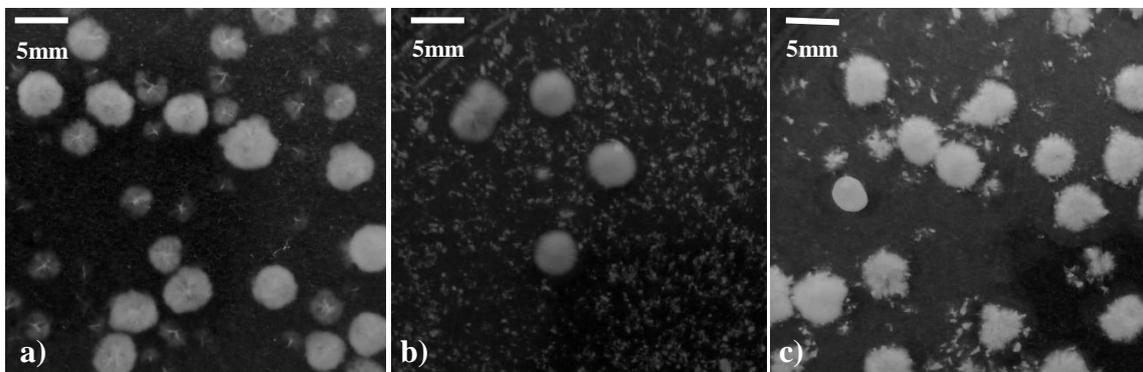


Figura 5.11 Granuli osservati nel GSBRA durante la sperimentazione A2-a il giorno 16 (a), 91 (b), 148 (c).

La concentrazione di SSV nel reattore (Figura 5.13) è variata notevolmente nel periodo iniziale (primi 50 giorni), a causa della graduale diminuzione della durata della fase di sedimentazione da 15 a 1,5 minuti. Dopo 30 giorni (1% IGCC), i granuli osservati nel reattore erano caratterizzati da scarsa compattezza (il diametro medio è aumentato da $2\pm 0,4$ a $4\pm 1,7$ mm), pertanto si è deciso di aumentare la portata d'aria da 9 a 10 NL/min (la corrispondente velocità superficiale è aumentata da 1,8 a 2 cm/s) per rendere più intense le forze di taglio applicate. Questa variazione delle condizioni operative non ha influito significativamente sulle caratteristiche dei granuli, pertanto si è deciso di diminuire il vOLR in ingresso da 4 a 3

kgCOD/(m³d) (giorno 37), in quanto ritenuto troppo elevato rispetto alle forze di taglio applicate. Il disequilibrio tra forze di taglio e vOLR determina infatti una eccessiva crescita di microrganismi filamentosi e la conseguente espulsione di biomassa dal reattore (Beun *et al.*, 1999). Inoltre lo scopo della riduzione del vOLR era quello di avvicinarsi lentamente al rapporto COD:N del refluo IGCC, prossimo a 1:1.

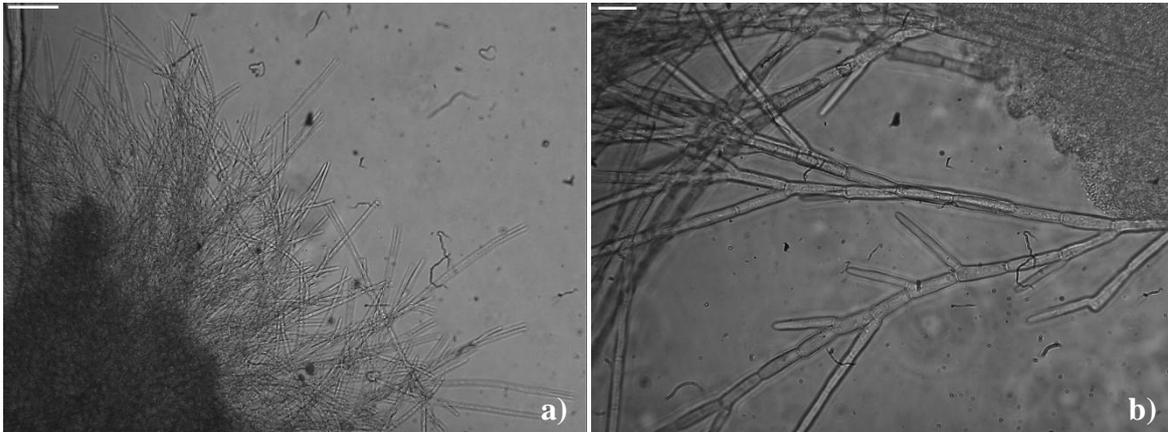


Figura 5.12 Superficie di un granulo aerobico osservata al microscopio a contrasto di fase (giorno 22). La barra corrisponde a 100µm (a) e a 50µm (b).

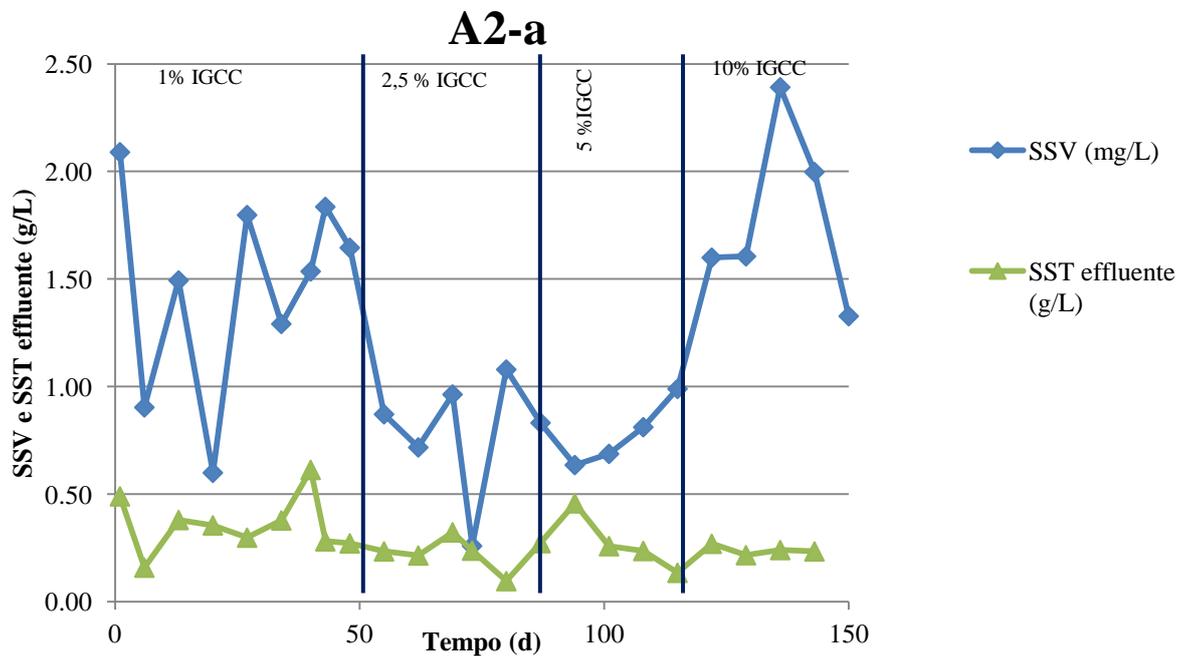


Figura 5.13 Andamento dei SST effluenti e dei SSV nel GSBRA durante la prova A2-a.

L'ulteriore accrescimento della biomassa granulare e la mancata compattazione hanno spinto, a partire dal giorno 46, verso un ulteriore aumento della portata d'aria insufflata (12 L/min) e della corrispondente velocità ascensionale (2,4 cm/s) adoperando vOLR e forze di taglio idonee allo sviluppo di granuli compatti (Li *et al.*, 2008b): ciò ha causato una iniziale

disgregazione dei granuli, che a partire dal giorno 82 (2,5% IGCC) sono ricomparsi nel sistema sottoforma di piccolissimi aggregati densi accompagnati da pochi granuli filamentosi di dimensione maggiore (Figura 5.11b). Dal giorno 94 (5% IGCC) la concentrazione di SSV nel reattore è aumentata, raggiungendo 1 g/L il giorno 115; tuttavia, la totale assenza di granuli densi ha portato alla riduzione della quantità di Ca^{2+} a 50 mg/L, in quanto si è pensato potesse essere responsabile del sequestro del fosforo (non più disponibile per i microrganismi) per precipitazione all'interno degli stessi tubi per l'alimentazione. L'ulteriore abbassamento del carico organico il giorno 141 (vOLR da 3,0 a 2,5 kgCOD/(m³d), 10% IGCC) ha portato alla formazione dei primi granuli compatti (Figura 5.11c).

Dalla Figura 5.13 si può inoltre notare come in seguito ad ogni aumento, seppur piccolo, della frazione di IGCC nell'influenta, si osservasse una corrispondente diminuzione della concentrazione di SSV nel GSBRA.

L'efficienza di rimozione del TOC nel corso dell'intera prova A2-a è risultata pari al 92±4%, mentre l'efficienza di rimozione dell'ammoniaca, seppur molto variabile è risultata pari al 62±22%.

La prova A2-a è stata interrotta il giorno 150, in seguito ad un malfunzionamento del sistema di alimentazione. La prova A2-a ha permesso di capire quale configurazione operativa adottare per l'alimentazione del GSBRA (in modo da ridurre la formazione di precipitati), le forze di taglio necessarie all'ottenimento di granuli compatti e il dosaggio di Ca^{2+} rispetto al PO_4 . Si è supposto che la lentezza nella granulazione potesse inoltre essere dipesa dalla variazione di troppi parametri in contemporanea, per questo motivo la prova A2-b si è focalizzata sull'ottenimento della granulazione in condizioni stabili per poi procedere all'incremento dell'aliquota di IGCC in alimentazione. Per garantire condizioni anaerobiche in alimentazione, favorendo la selezione dei PAO, si è proceduto all'insufflazione di N_2 negli ultimi 8 min di reazione.

I seguenti parametri sono rimasti invariati durante la prova: velocità ascensionale (2,4 cm/s), vOLR (3 kgCOD/m³d), frazione di IGCC (5%), concentrazione di N-NH_4^+ (70-80 mg/L) e Ca^{2+} (50 mg/L).

In questo caso, la formazione dei primi aggregati compatti e di piccolissime dimensioni (~1,2 mm) è avvenuta in 20 giorni (Figura 5.14a); nei successivi 30 giorni sono seguiti un ulteriore accrescimento dei granuli (Figura 5.14b) e la loro disgregazione. Il meccanismo di

granulazione (riassunto in Figura 5.15) proposto dallo studio di Beun *et al.* (1999) è risultato calzante alla prova: i frammenti, formatisi in seguito alla lisi cellulare degli aggregati di grandi dimensioni, hanno costituito i nuovi nuclei di aggregazione sui quali si sono sviluppati i nuovi granuli che, a partire dal giorno 50, hanno progressivamente colonizzato il reattore fino a diventare dominanti rispetto alla biomassa fioccosa (Figura 5.14c).

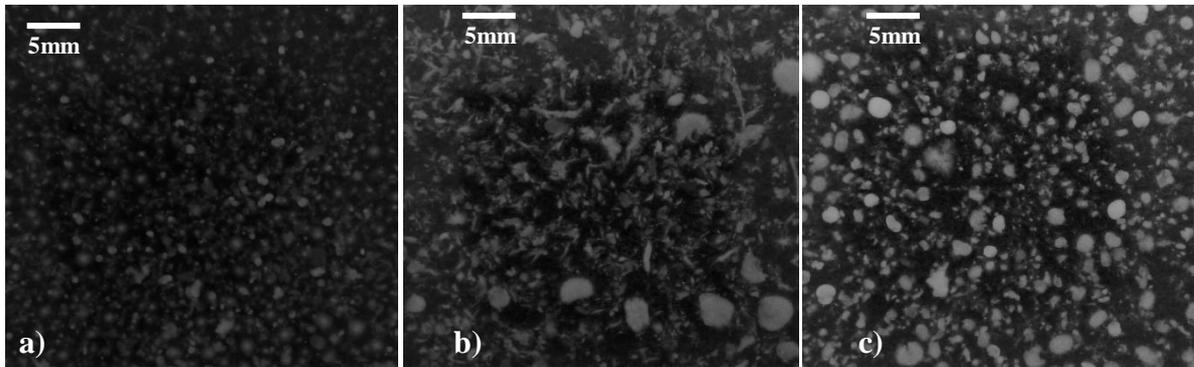


Figura 5.14 Granuli osservati nel GSBRA durante la sperimentazione A2-b il giorno 18 (a), 33(b) e 65 (c).

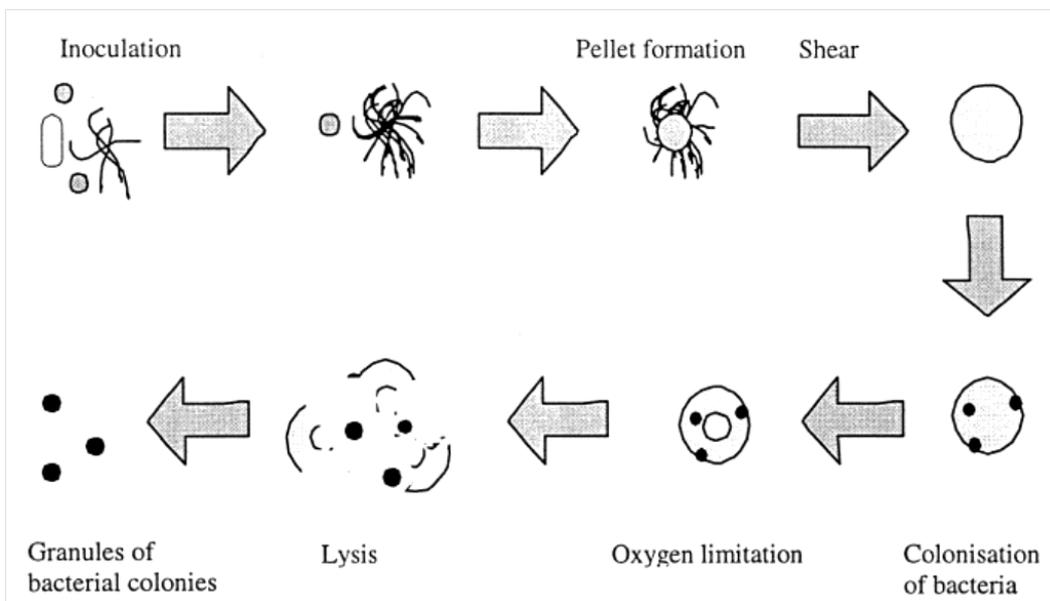


Figura 5.15 Meccanismo di granulazione proposto da Beun *et al.* (1999).

La crescita dei SSV dal giorno 60 in poi (Figura 5.16) conferma l'aumento della ritenzione di biomassa nel GSBRA. Dal giorno 65 è stato dosato un refluo IGCC con elevata concentrazione di solfati, che ha portato alla temporanea disgregazione dei granuli con conseguente aumento dei SST in uscita a 540 mg/L (giorno 68). Il ripristino dei granuli è stato però molto rapido, come si può vedere dalla concentrazione dei SSV fin da subito (giorno 76) in aumento e si sono riformati dopo pochi giorni granuli densi e di maggiori dimensioni (Figura 5.17).

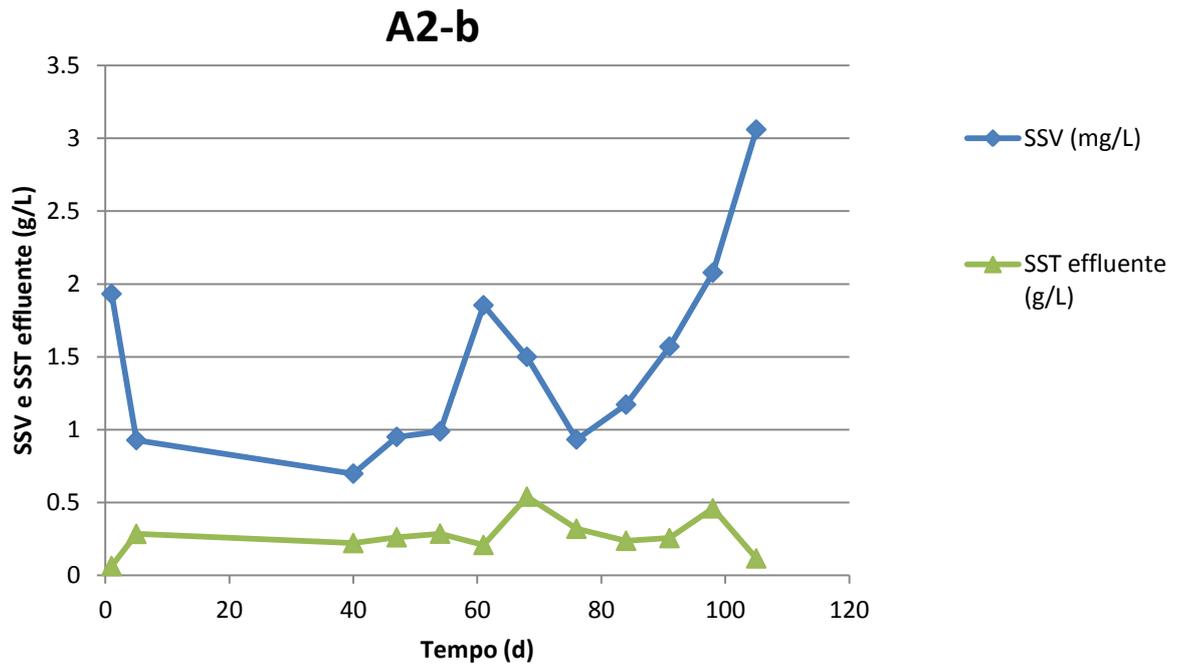


Figura 5.16 Andamento dei SST effluenti e dei SSV nel GSBR-A durante la prova A2-b.

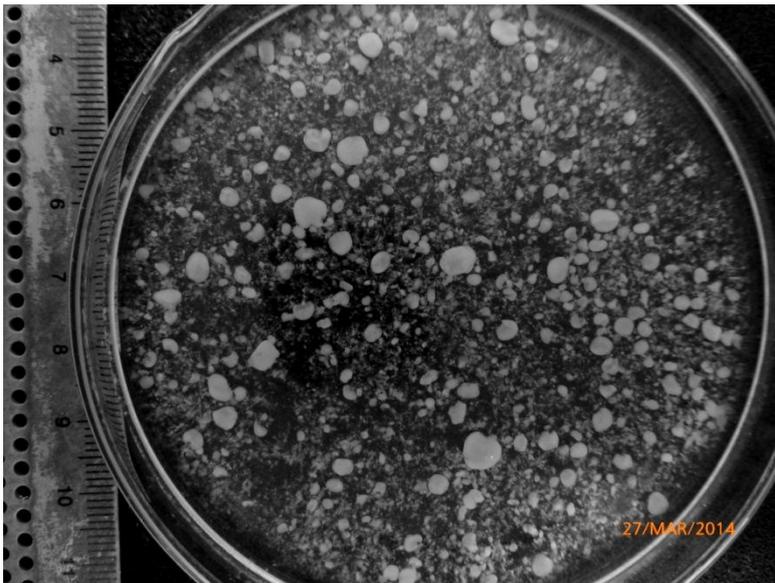


Figura 5.17 Granuli osservati nel GSBR-A durante la prova 1A-b il giorno 100.

L'efficienza di rimozione di TOC e $N-NH_4^+$ è risultata stabile e pari rispettivamente al $92\pm 2\%$ e al $37\pm 5\%$. La prova A2-b ha permesso di testare la vulnerabilità dei microrganismi rispetto alle possibili variazioni di fornitura di refluo reale, specialmente in fase di granulazione. Si è notata una tendenza alla facile ma reversibile disgregazione dei granuli durante la fase iniziale del processo.

A seguito di un malfunzionamento del sistema di controllo del pH, che ha causato uno shock acido nel reattore e l'espulsione di gran parte della biomassa dal sistema, si è deciso di riavviare il GSB-R-A mantenendo le stesse condizioni operative e simili valori di concentrazione di N-NH_4^+ (80 mg/L) e del rapporto COD:N (100:7) nell'influente. Vista la stabile efficienza di rimozione dell'ammoniaca osservata durante la prova A2-b, a differenza di quest'ultima si è deciso, per la prova A2-c, di aumentare rapidamente la concentrazione di N-NH_4^+ in ingresso al GSB-R-A. Ciò al fine di verificare la possibilità di avviare il reattore con concentrazioni maggiori di N-NH_4^+ e selezionare fin da subito la biomassa nitrificante. Per lo stesso motivo, come si vedrà nel prossimo capitolo, è stata avviata contemporaneamente una simile sperimentazione nel GSB-R-B, alimentato ad impulso (con una concentrazione iniziale di N-NH_4^+ in ingresso pari a 110 mg/L).

Dal giorno 20, non appena si è notato un aumento dei SSV nel reattore (2,6 g/L, giorno 16), accompagnato dalla stabile rimozione di N-NH_4^+ (38 ± 2 %), si è incrementata la frazione di IGCC nell'influente al 10% e si è contemporaneamente aumentata la concentrazione di N-NH_4^+ in ingresso a 120 mg/L (COD:N=100:10). I primi aggregati di piccole dimensioni si sono osservati dopo circa 30 giorni (Figura 5.18a), ma si può parlare di veri e propri granuli, anche se filamentosi, a partire dal giorno 50. L'aumento dell'aliquota di refluo IGCC influente e probabilmente l'elevata concentrazione di N-NH_4^+ possono aver determinato lo sviluppo di granuli dotati di una forma irregolare e caratterizzati da scarsa compattezza (Figura 5.18b): ciò risulta in contrasto con quanto osservato da Yang *et al.* (2004), che con un rapporto COD:N pari a 100:10 hanno ottenuto granuli densi e di forma regolare. Il rallentamento della granulazione ha suggerito di ridurre il rapporto COD:N a 100:5, riducendo di conseguenza la concentrazione di N-NH_4^+ nell'influente a 50-60 mg/L (giorno 74).

Dopo soli 10 giorni (giorno 84) hanno iniziato a formarsi granuli dalla superficie liscia (Figura 5.18c), che sono diventati predominanti a partire dal giorno 128 (Figura 5.18d).

Per quanto concerne la concentrazione di SSV nel reattore (Figura 5.19), nelle fasi iniziali essa è stata fortemente influenzata dalla riduzione della durata della fase di sedimentazione (per la selezione della biomassa, fino al giorno 50), dall'incremento della percentuale di refluo IGCC e della concentrazione di ammonio nell'influente (giorno 20); infatti, a partire dal giorno 41, la variabilità della concentrazione di SSV risulta trascurabile (valore medio di $1,95 \pm 0,14$ g/L).

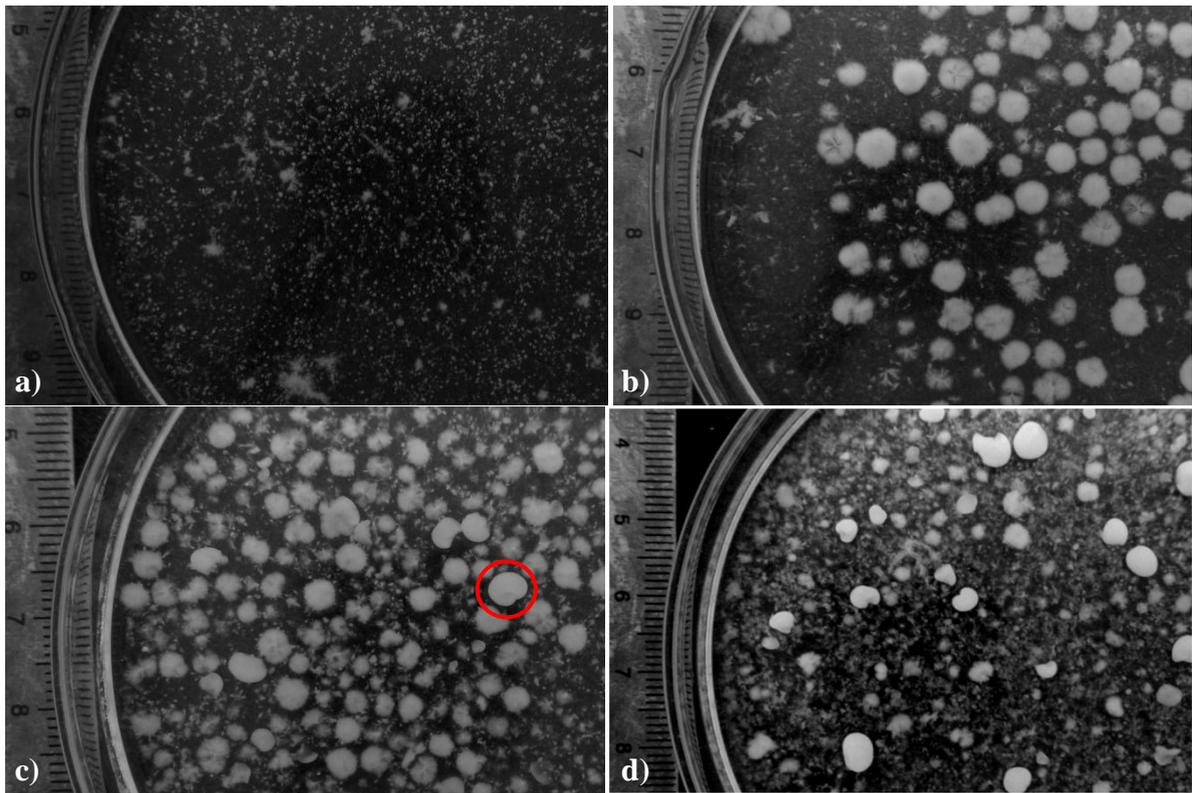


Figura 5.18 Granuli osservati nel GSBRA durante la prova A2-c il giorno 43 (a), 64 (b), 120(c) e 141 (d). In evidenza è indicato un granulo compatto e non filamentoso.

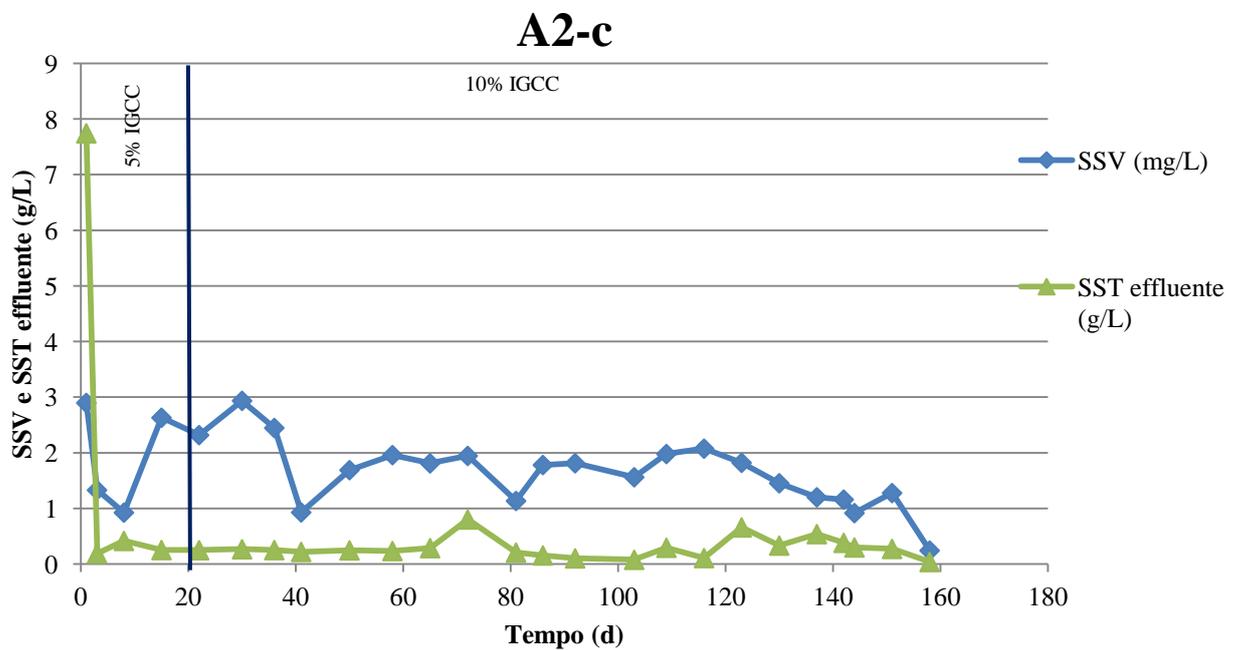


Figura 5.19 Andamento dei SST effluenti e dei SSV nel GSBRA durante la prova A2-c.

L'efficienza di rimozione media del TOC è stata pari a 93 ± 2 % durante tutta la prova, mentre per quanto riguarda l'ammoniaca è opportuno considerare l'andamento dell'efficienza di rimozione in base alla concentrazione di $N-NH_4^+$ in ingresso (Figura 5.20). In particolare, si

nota come nei primi 20 giorni l'efficienza di rimozione si sia mantenuta stabile e mediamente pari al 38 ± 2 %. Successivamente, il giorno 21, è stata aumentata la concentrazione di azoto ammoniacale a 120 mg/L, passando da un rapporto COD:N = 100:7 ad un rapporto COD:N = 100:10. Ciò potrebbe aver creato un effetto inibente sui microrganismi, confermato da un rapido calo dell'efficienza di rimozione, che al giorno 30 si è portata al 16%. Il valore medio di rimozione fino al giorno 74 è stato del 21 ± 7 %. La riduzione dell'azoto ammoniacale in ingresso a circa 50 mg/l (rapporto COD:N = 100:5, giorno 74) ne ha favorito la rimozione (l'efficienza è aumentata notevolmente, raggiungendo il 67% il giorno 109 e il 79% il giorno 151); inoltre, i granuli hanno mostrato una maggiore compattezza ed una superficie più liscia e regolare. I cali dell'efficienza di rimozione osservati i giorni 116 e 142 corrispondono al dosaggio nell'influente di nuove forniture di refluo IGCC, avente una maggiore tossicità rispetto a quello usualmente utilizzato: fortunatamente l'effetto inibente è stato temporaneo, e i fanghi granulari hanno recuperato in fretta la loro capacità di rimuovere efficacemente l'ammonio.

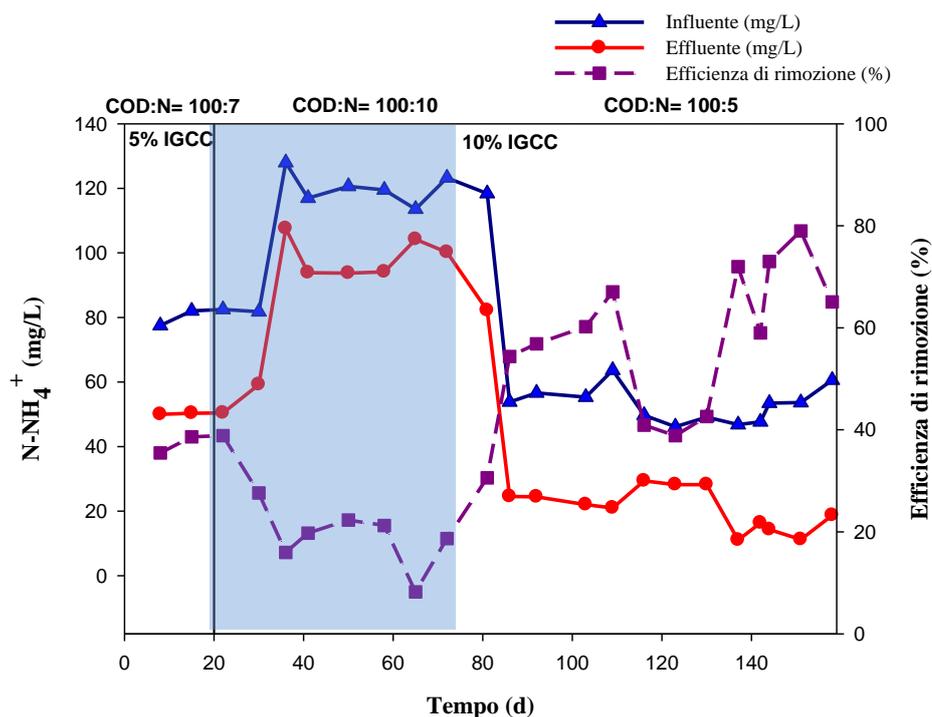


Figura 5.20 Andamento dell'efficienza di rimozione e della concentrazione influente ed effluente di $N-NH_4^+$ durante la sperimentazione A2-c.

La scarsa nitrificazione ottenuta nel corso della prima parte della sperimentazione è stata causata principalmente dai bassi valori del SRT (2,5 d), inferiori a quello necessario alla biomassa autotrofa nitrificante (5-6 giorni) per poter crescere e svilupparsi rimuovendo l'azoto ammoniacale presente nel refluo (Metcalf & Eddy, 2014).

Il passo successivo sarebbe stato quello di incrementare ulteriormente la frazione di IGCC in ingresso (a tal proposito, test in batch sono stati effettuati sulla biomassa, vedasi paragrafo successivo); purtroppo la sperimentazione è terminata il giorno 161 a causa della somministrazione di un refluo particolarmente tossico il giorno 159, che ha portato ad una completa disgregazione della biomassa compromettendo irreversibilmente il processo di granulazione.

5.2.1 Esperimenti batch: influenza di dosi crescenti di refluo IGCC sulla biomassa

Una volta ottenute elevate efficienze di rimozione dell'ammonio (75%) nel corso della prova A2-c, prima di procedere all'incremento dell'aliquota di refluo IGCC nell'influente al GSBRA, si è voluto simulare che effetto avrebbero avuto dosi crescenti di IGCC sulle prestazioni dei granuli.

Sono stati condotti test in batch con dosi del 20, 50, 75, 100% di IGCC in due cicli successivi di 3h ciascuno. I risultati ottenuti per ciascuna aliquota in termini di rimozione di TOC e N-NH_4^+ sono riportati in Tabella 5.2.

Per quanto riguarda il TOC, confrontando l'efficienza di rimozione ottenuta nei test rispetto a quella osservata nel GSBRA (94%) si è notata una riduzione del 20-30%, con valori compresi tra il 60 e il 70%; le efficienze non sono sembrate però particolarmente influenzate dall'incremento dell'aliquota di refluo IGCC, né dallo svolgimento del secondo ciclo. Considerando l'aliquota del 20% di IGCC in alimentazione è stata osservata una velocità specifica di degradazione di 5 g/gSSVd, valore prossimo a quello osservato nel GSBRA (5,2 g/gSSVd); che passando al 50 e al 75% è diminuita lievemente (intorno a 4 g/gSSVd). Una riduzione più marcata si è osservata trattando il 100% di refluo IGCC (1,3 g/gSSVd). Si sottolinea come la biomassa di partenza risultasse acclimatata solamente ad aliquote di IGCC in ingresso del 10%, perciò il mantenimento di buone efficienze di rimozione, nonostante il decremento della velocità di degradazione, ha indicato una buona resistenza dei granuli (almeno nel breve termine).

Considerando l'ammoniaca si può notare un aumento dell'efficienza di rimozione e della velocità specifica con l'incremento della frazione di IGCC nella Serie 1 (misurata cioè al termine del primo ciclo); tuttavia, l'efficienza e la velocità diminuiscono in modo rilevante nella Serie 2 (misurata cioè al termine del secondo ciclo). Ciò è probabilmente dovuto

all'accumulo di N-NH_4^+ nei reattori batch, che ha portato ad una riduzione dell'efficienza complessiva. Facendo un confronto con l'efficienza di rimozione osservata nel GSBR-A (75%), si è notata nella Serie 1 dei test in batch una riduzione dell'efficienza trattando aliquote di IGCC del 20 e del 50% (35 e 36% rispettivamente), mentre con l'aumento dell'aliquota di IGCC influente al 75 e al 100% i valori sono aumentati e sono risultati rispettivamente pari al 45 e al 50%. Inizialmente si ha dunque una reazione positiva dei microrganismi ad un aumento importante della concentrazione di N-NH_4^+ (riduzione inferiore rispetto al GSBR dell'efficienza di rimozione con il 75 e il 100% di IGCC influente), ma la notevole diminuzione dell'efficienza nella Serie 2 spinge verso un aumento graduale, in modo da consentire l'adattamento della biomassa al refluo e non generare un eccessivo accumulo di N-NH_4^+ .

Tabella 5.2 Efficienza di rimozione di TOC e N-NH_4^+ e velocità specifica di rimozione del TOC in test in batch effettuati su frazioni di IGCC del 20, 50, 75, 100%.

Percentuale di refluo IGCC		Efficienza di rimozione del TOC (%)	Efficienza di rimozione di N-NH_4^+ (%)	Velocità specifica di rimozione del TOC (g/gSSVd)	Velocità specifica di rimozione del N-NH_4^+ (g/gSSVd)
20 %	Serie 1	65,9	34,6	5,1	0,045
	Serie 2	70,6	28,4	5,0	0,05
50 %	Serie 1	71,4	35,6	3,8	0,12
	Serie 2	67,5	6,28	3,3	0,008
75 %	Serie 1	65,0	45,3	3,7	0,2
	Serie 2	61,7	35,4	3,8	0,06
100 %	Serie 1	69,9	49,0	1,3	0,4
	Serie 2	60,1	25,2	1,3	0,1

6 Reattore GSB-R-B: Risultati e Discussione¹

Il reattore GSB-R-B è stato applicato per il trattamento del refluo IGCC, in modo da testare ulteriori configurazioni e parametri operativi rispetto al GSB-R-A e potersi focalizzare maggiormente sulle prestazioni del sistema. Come descritto in precedenza, il refluo è caratterizzato da un'alta concentrazione di sostanza organica (principalmente formiati) e ammoniacca, e contiene sostanze tossiche come cianuri e fenoli, potenzialmente inibenti per la biomassa. Per ottenere un trattamento efficace del refluo è stato necessario ottimizzare le condizioni operative, in modo che garantissero il funzionamento ottimale del sistema nel lungo termine, in vista di una sua possibile implementazione a scala maggiore (in combinazione con i processi attualmente applicati in impianto, o in loro sostituzione). L'obiettivo è stato dunque la coltivazione, con il refluo IGCC, di fanghi aerobici granulari densi e compatti, capaci di trattare il refluo e resistenti alle sostanze tossiche presenti e alle variazioni quali-quantitative tipiche di un refluo reale. I risultati ottenuti dall'applicazione del GSB-R-A al trattamento del refluo IGCC (sperimentazione A2) accompagnati da quelli ottenuti nella sperimentazione B1 con il GSB-R-B, i cui risultati saranno discussi di seguito, hanno rappresentato la base di partenza per il trattamento completo del refluo IGCC.

La sperimentazione B1 ha permesso infatti di verificare la possibilità di avviare il reattore con concentrazioni elevate di N-NH_4^+ (110 mg/L) e selezionare fin da subito la biomassa nitrificante.

6.1 Formazione e caratteristiche dei granuli aerobici

Nel GSB-R-B si sono susseguite due sperimentazioni (B1 e B2), diverse fondamentalmente per il fango di inoculo utilizzato e per l'intensità di aerazione (turbolenza) applicata. Per quanto riguarda il fango di inoculo, nella sperimentazione B1 esso proveniva dall'impianto di depurazione di acque reflue domestiche di Is Arenas (CA), mentre nella B2 si è utilizzato il fango prelevato dall'impianto di depurazione della raffineria (contenente una biomassa almeno parzialmente adattata alle sostanze tossiche presenti nel refluo). Per quanto concerne l'intensità di aerazione applicata, nella B1 le forze di taglio (associate a una portata d'aria di 7 NL/min, corrispondenti ad una velocità di 1,4 cm/s) non sono risultate sufficienti: con

¹ Parte di questo capitolo è in corso di pubblicazione nella rivista *Desalination and Water Treatment* come Milia S., Mallocci E., Carucci A., *Aerobic granulation with petrochemical wastewater in a sequencing batch reactor under different operating conditions*.

l'incremento di refluo reale nell'influente e l'inibizione derivante, la biomassa filamentosa e dispersa ha prevalso, determinando il peggioramento delle prestazioni complessive del processo. La formazione di filamenti sulla superficie dei granuli in seguito all'incremento dell'aliquota di refluo reale (dall'industria chimica) in alimentazione è stata precedentemente osservata (Liu *et al.*, 2011), ma la turbolenza applicata (1,8 cm/s) ha permesso un rapido ripristino dei granuli. Durante la sperimentazione B1 l'incremento delle forze di taglio applicate (2,3 cm/s), ha permesso solo temporaneamente di ostacolare il fenomeno della crescita di biomassa filamentosa e con un nuovo incremento dell'aliquota di refluo reale nell'influente (30%) si è osservato un ulteriore peggioramento delle caratteristiche morfologiche dei granuli e delle prestazioni generali del processo. Una spiegazione è probabilmente la bassa concentrazione di biomassa ormai rimasta nel reattore (<1 g/L) che ha prodotto una minore probabilità di collisione tra le particelle presenti, e quindi un attrito limitato (De Kreuk e Van Loosdrecht, 2006b). Variare infatti le condizioni operative non è sufficiente se non avviene una rapida crescita della biomassa durante l'avviamento, in quanto una cospicua espulsione di biomassa iniziale non consente di ottenere successivamente elevate concentrazioni di SSV nel reattore e dunque forze di taglio adatte a rendere gli aggregati formati granuli densi e di forma regolare (De Kreuk e Van Loosdrecht, 2006b).

Da qui la necessità di applicare pressioni selettive maggiori già nelle prime fasi dell'avviamento, in modo da velocizzare il processo di granulazione e favorire la formazione di granuli più densi e compatti. Ciò è stato effettuato nella B2: elevate le forze di taglio (2,8 cm/s) accompagnate da un elevato carico organico applicato (3 kgCOD/m³d) hanno permesso la rapida aggregazione di granuli che non hanno risentito dell'incremento della percentuale di refluo reale.

Quanto appena descritto, può essere osservato nel dettaglio soffermandosi sulla formazione e l'accrescimento della biomassa nelle due sperimentazioni.

Durante la sperimentazione B1, la formazione completa dei granuli, anche se dai contorni poco regolari, è avvenuta dopo 30 giorni (Figura 6.1a); a seguito dell'aumento della frazione di refluo in ingresso dal 10 al 20% (giorno 68), si è notato un aumento delle loro dimensioni (Figura 6.2), accompagnato però da uno sviluppo eccessivo di batteri filamentosi (Figura 6.1b) e da un conseguente peggioramento delle caratteristiche di sedimentabilità.

L'andamento della sedimentabilità, indicata con l'indice di volume del fango SVI a 8 minuti, si può osservare in Figura 6.3, in cui è rappresentato l'andamento di SVI₈, SRT, SST in uscita

e SSV all'interno del reattore. È possibile notare l'aumento del SVI_8 a 300 mL/gSST il giorno 67 ed una corrispondente diminuzione dei SSV all'interno del reattore (0,8 g/L).

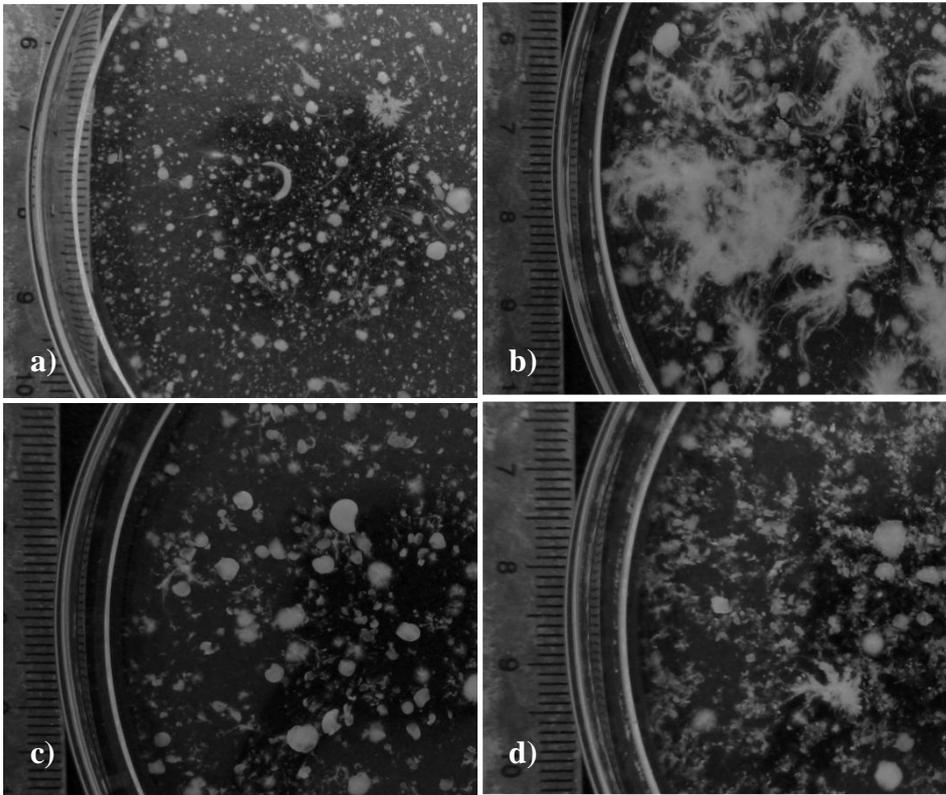


Figura 6.1 Granuli osservati nel GSB-R-B nei giorni 47 (a), 74 (b), 123 (c) e 210 (d).

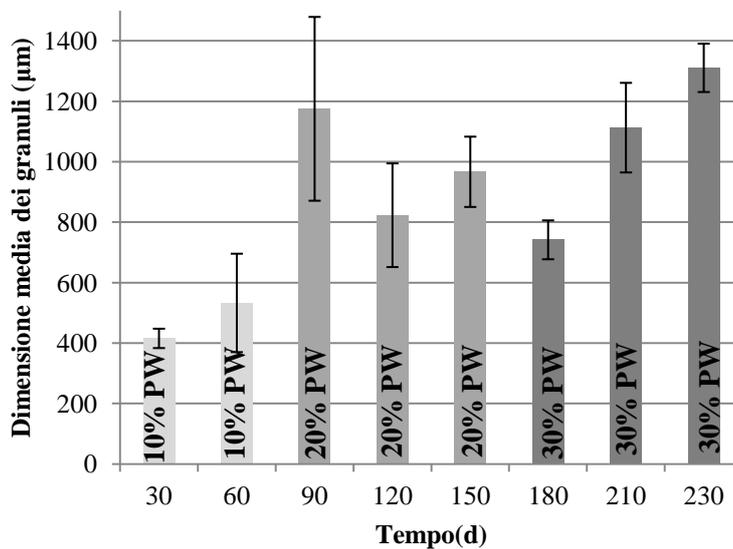


Figura 6.2 Dimensione media dei granuli aerobici durante la sperimentazione B1.

Si è dunque deciso di incrementare la portata d'aria insufflata da 7 a 11 NL/min (corrispondente ad un aumento della velocità ascensionale superficiale da 1,4 a 2,3 cm/s) dal giorno 70 in poi, in modo da aumentare le forze di taglio applicate e ostacolare la crescita dei

batteri filamentosi, come suggerito dai risultati descritti da Tay *et al.* (2001b) e da Beun *et al.* (1999). Infatti, nonostante siano stati definiti in precedenza valori minimi della velocità ascensionale superficiale (1,2 cm/s) per la formazione di granuli densi (Tay *et al.*, 2001), il mantenimento della stabilità degli stessi al variare delle caratteristiche dell'alimentazione applicata può rendere necessario un parallelo incremento della turbolenza. Inizan *et al.* (2005), in seguito all'applicazione di una nuova fornitura di refluo reale in alimentazione, hanno osservato la destabilizzazione della biomassa e hanno ritenuto, non potendo determinare con certezza il fattore determinante, che le basse forze di taglio applicate (0,74 cm/s) fossero inadeguate a fornire la turbolenza necessaria. Beun *et al.* (1999) osservarono che utilizzando alte velocità ascensionali (4 cm/s) era possibile ottenere una stabile granulazione e mantenere la stabilità dei granuli anche in seguito alla modifica del vOLR (da 5 a 7,5 kgCOD/m³d).

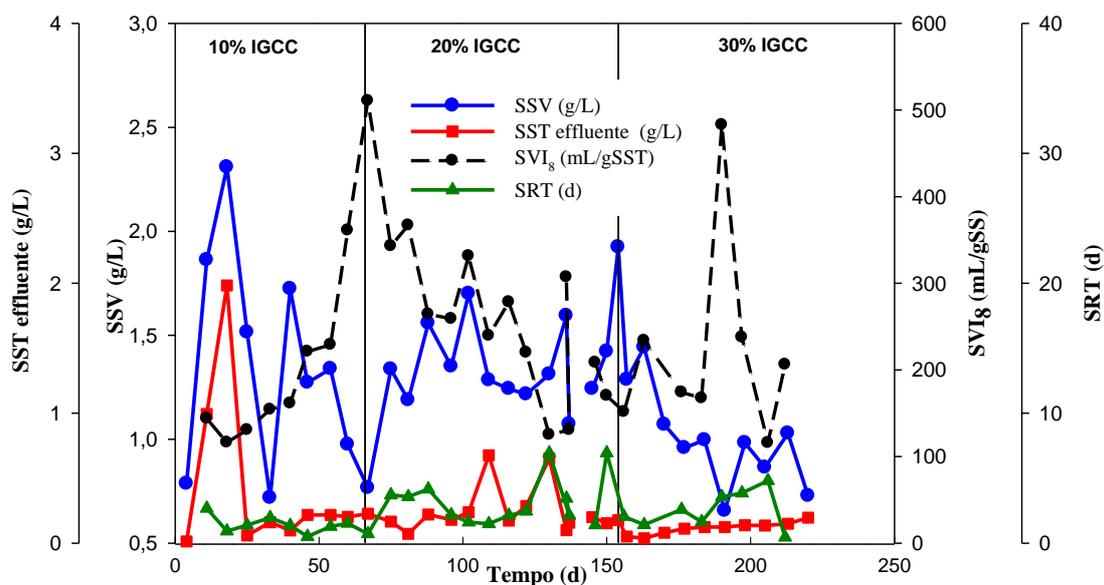


Figura 6.3 Andamento di SVI e SRT, dei SSV nel reattore e dei SST nell'effluente durante la sperimentazione B1.

Operata la variazione della portata d'aria insufflata, a seguito di uno sfaldamento, si è osservata una rapida formazione di granuli densi dal giorno 108 in poi (Figura 6.1c) e il diametro medio si è portato su valori di $0,8 \pm 0,1$ mm (Figura 6.2) intorno al giorno 120, con un andamento crescente della concentrazione di SSV nel GSBR accompagnato da un miglioramento della sedimentabilità dei fanghi, indicato dalla generale riduzione del SVI₈. La densità dei granuli si è attestata su valori di 32 gSST/Lgran (27 gSSV/Lgran), valore inferiore rispetto a quelli osservati in letteratura nel caso di reflui provenienti dall'industria chimica (45 gSSV/Lgran, Inizan *et al.*, 2005), ma prossimo alla densità di granuli aerobici coltivati con formiato (20-30 gSSV/Lgran, Villaseñor *et al.*, 2000).

L'aumento della frazione di refluo reale al 30% il giorno 153 ha coinciso con l'applicazione di un nuovo stock di IGCC, diverso dai precedenti sia qualitativamente (colore da trasparente a nero), che per concentrazione di COD (370 mg/L) e N-NH_4^+ (310 mg/L). Si è osservato un aumento delle dimensioni dei granuli (diametro medio, $1,1 \pm 0,2$ mm), che però si sono mostrati filamentosi e poco compatti (fluffy), con un nuovo peggioramento delle caratteristiche della biomassa in quanto a sedimentabilità (SVI_8 pari a 482 mL/gSST il giorno 190): ciò ha causato l'irreversibile perdita di biomassa dal reattore, come evidenziato dalla bassissima concentrazione di SSV nel reattore ($0,78 \pm 0,1$ g/L). A conferma di ciò, il tempo di residenza cellulare non ha mai superato i 10 giorni ed è stato estremamente variabile, con valori medi di $3 \pm 4,4$ d. Essendo la granulazione ormai compromessa (Figura 6.1d) la sperimentazione B1 è stata interrotta il giorno 220.

Simili effetti negativi sono stati riscontrati da Liu *et al.* (2011), i quali, nonostante la formazione di granuli densi e compatti, con l'incremento della frazione di refluo reale hanno osservato lo sviluppo di strutture filamentose sulla superficie dei granuli, con conseguente perdita di biomassa ($\text{SSV} < 1 \text{ g/L}$, $\text{SVI} > 250 \text{ mL/gSST}$) e peggioramento delle prestazioni complessive del processo.

Si è quindi effettuato un nuovo avviamento con la sperimentazione B2. Rispetto alla B1 si è potuta notare una più veloce granulazione (i primi aggregati sono apparsi intorno al giorno 8), probabilmente a causa delle elevate forze di taglio da subito applicate (portata d'aria di 13 NL/min, corrispondente a 2,8 cm/s) e del fango attivo utilizzato come inoculo, già in parte acclimatato alle sostanze tossiche presenti nel refluo ed estremamente idrofobico, come sarà discusso in seguito. La presenza di granuli densi e l'elevata concentrazione di biomassa (fino a 19,6 gSST/L) nel reattore (Figura 6.4a) hanno consentito di aumentare la frazione di refluo IGCC dopo solo 10 giorni (erano stati necessari 30 giorni nella sperimentazione B1).

Nonostante un iniziale sfaldamento e la conseguente perdita di biomassa, dopo pochi giorni di adattamento (giorno 25), si è osservata una rapida formazione di piccoli granuli (diametro medio di 400 μm , Figura 6.6 e 6.4 b), ben sedimentabili (SVI_8 , 10 mL/gSST) (Figura 6.5), che hanno raggiunto elevate densità, 65 gSST/Lgran (57 gSSV/Lgran). Beun *et al.* (2002) ottennero granuli di simile densità (60 gSSV/Lgran), che si dimostrarono estremamente resistenti e in grado di ripristinare buone prestazioni del processo rapidamente in seguito a fenomeni di disturbo (ad esempio variazioni di pH) e fluttuazioni (abbassamento DO).

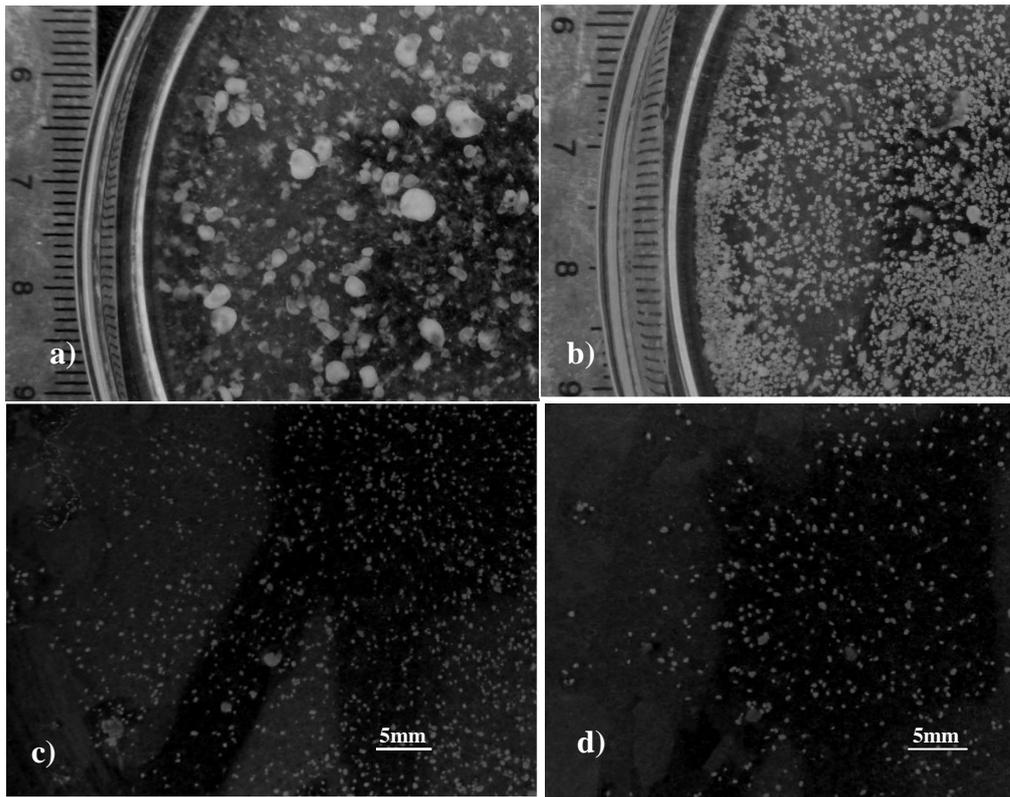


Figura 6.4 Granuli osservati nel GSB-R-B durante la sperimentazione B2 il giorno 8 (a), 35 (b), 236 (c) e 336 (d).

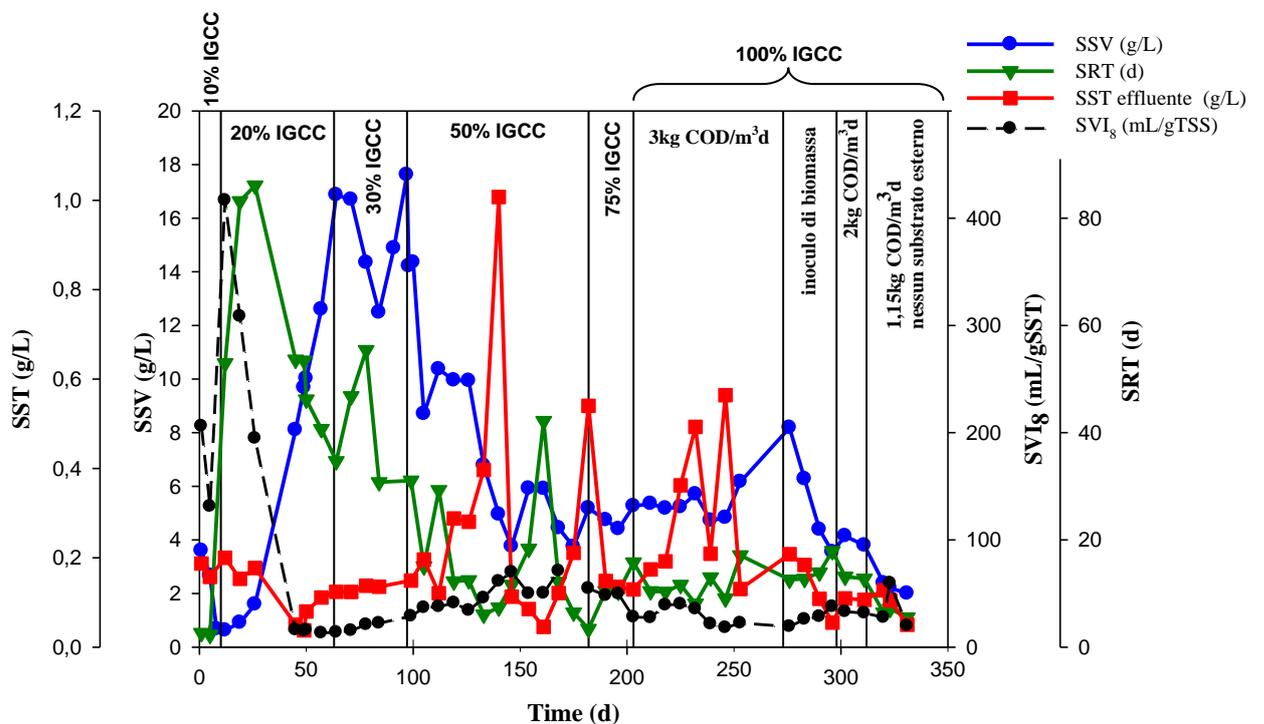


Figura 6.5 Andamento di SVI e SRT, dei SSV nel reattore e dei SST nell'effluente durante la sperimentazione B2.

L'elevata sedimentabilità dei fanghi ha portato al mantenimento di una notevole quantità di biomassa nel reattore (SRT pari a 86 d il giorno 26) e la concentrazione di SSV è aumentata nuovamente, raggiungendo i 16 g/L (giorno 64). Coerentemente, la concentrazione di SST in

uscita è diminuita, portandosi a valori inferiori a 80 mg/L (limite di legge previsto per lo scarico di reflui industriali in corpo idrico superficiale secondo il D.Lgs. 152/2006).

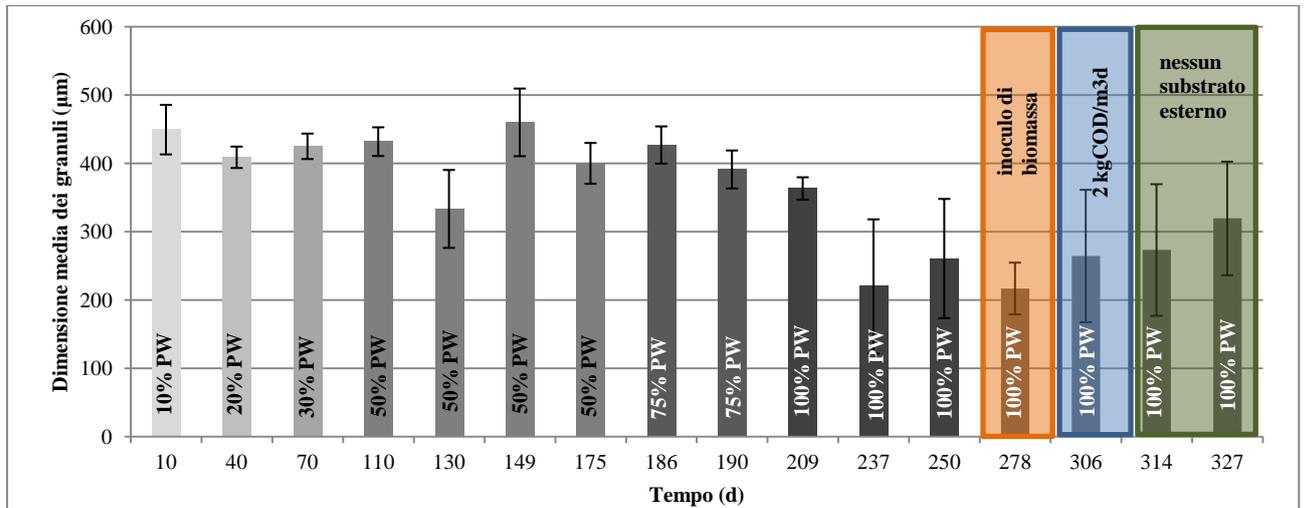


Figura 6.6 Dimensione media dei granuli aerobici durante la sperimentazione B2.

Sulla base di tali risultati, la frazione di refluo IGCC nell'influente è stata aumentata al 30% (giorno 68). Si è notata una diminuzione, seppur temporanea, dei SSV nel reattore (da 16,7 a 12,5 g/L); con l'aumento della percentuale di refluo IGCC al 50% (giorno 98) il decremento è stato maggiormente significativo (da 17 a 3,8 g/L il giorno 146). La diminuzione dei SSV nel reattore ha coinciso con l'espulsione di biomassa con l'effluente (i SST in uscita il giorno 140 hanno raggiunto 1 g/L) e la diminuzione del SRT fino a 11 d (giorno 146, refluo IGCC 50%).

I valori del SVI sono rimasti inferiori a 70 mL/gSST, valore compreso nel range (25-75 mL/gSST) osservato in precedenza durante il trattamento di un refluo misto proveniente dall'industria chimica e ricco di sostanze organiche tossiche (Liu *et al.*, 2011). Anche la densità dei granuli ha risentito dell'incremento dell'aliquota di refluo reale, attestandosi su valori medi di 23 ± 9 gSST/Lgran. Si è osservata in seguito una stabilizzazione delle caratteristiche della biomassa e l'ulteriore incremento dell'aliquota di IGCC al 75 (dal giorno 182) e al 100% (dal giorno 204) non ha determinato una variazione significativa di SSV, densità, SRT e SVI₈ (valori medi di $4,9 \pm 0,6$ g/L, $20 \pm 0,4$ gSST/Lgran, 10 ± 3 d e 30 ± 8 mL/gSST, rispettivamente). Tuttavia si è osservato un andamento altalenante dei SST in uscita, e il valore medio è risultato pari a 260 ± 170 mg/L (dal giorno 182 al 260). Questo andamento può essere spiegato considerando le variazioni dimensionali subite dai granuli in seguito all'incremento graduale della frazione di IGCC fino al 100%. Come si può notare dalla Figura 6.6, fino al giorno 204 il diametro medio non è cambiato in modo significativo (valore medio di 400 ± 50 µm); soltanto dopo la sostituzione completa del refluo sintetico con

il refluo IGCC si è osservata una netta riduzione del diametro medio ($220 \pm 98 \mu\text{m}$) (Figura 6.4c), accompagnata da un aumento dei SST in uscita, che hanno raggiunto la concentrazione di 490 mg/L il giorno 230. Ciò è probabilmente dovuto al progressivo accumulo di ammonio nel GSBR (nei giorni 230-260 la concentrazione di N-NH_4^+ effluente era mediamente pari a $204 \pm 76 \text{ mg/L}$), che ha limitato la crescita dei granuli: come riportato da Yang *et al.* (2004), granuli aerobici alimentati con un refluo sintetico avente simili concentrazioni di N-NH_4^+ e COD (150 e 1000 mg/L , rispettivamente) sono risultati di dimensioni inferiori rispetto a quelli sviluppati con minori concentrazioni di N-NH_4^+ e maggiore rapporto COD/N (a parità di carico organico). Gli autori affermano che alte concentrazioni di ammonio inibiscono la formazione di fango aerobico granulare, permettendo di ottenere solamente biomassa fioccosa. Contrariamente a ciò, nel presente studio sono stati ottenuti piccoli granuli aerobici con una concentrazione di N-NH_4^+ iniziale superiore a 200 mg/L . I batteri nitrificanti risultano molto sensibili alle sostanze tossiche e l'ammonio stesso, quando si accumula, può essere inibente. Dopo l'incremento di IGCC al 75%, la riduzione delle efficienze di rimozione dell'ammonio ha suggerito l'inoculo di biomassa nitrificante, come effettuato da Beun *et al.* (2002) per il trattamento di un refluo sintetico, al fine di stimolare la nitrificazione (in quel caso, inibita volontariamente durante l'avviamento per creare condizioni anaerobiche durante l'alimentazione e favorire lo sviluppo dei batteri fosforo accumulanti).

Con la stabilizzazione della concentrazione di SSV nel GSBR-B ($4 \div 6 \text{ g/L}$), si è proceduto con la riduzione del vOLR a $2 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$ (giorno 298) diminuendo la concentrazione del substrato di crescita (NaAc). Il diametro medio è rimasto stabile, con valori pari a $259 \pm 50 \mu\text{m}$ (Figura 6.6); inoltre si è osservato l'abbassamento della concentrazione di SSV da $5,3 \pm 0,4$ a $4,0 \pm 0,3 \text{ g/L}$, mentre SVI_8 , SST in uscita e SRT hanno mantenuto valori mediamente pari a $32,4 \pm 0,9 \text{ mL/gSST}$, $108 \pm 2 \text{ mg/L}$ e $13 \pm 0,3 \text{ d}$, rispettivamente. Dopo l'eliminazione totale dell'acetato dall'alimentazione e la conseguente riduzione del vOLR da 2 a $1,15 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$ (giorno 312), è ulteriormente diminuita la concentrazione di SSV nel reattore ($2,6 \text{ mg/L}$), così come il tempo di residenza cellulare ($6,4 \pm 0,8 \text{ d}$), mentre il valore del SVI_8 non è variato in modo significativo ($24 \pm 4 \text{ mL/gSST}$) e i SST in uscita si sono attestati su valori di $97 \pm 30 \text{ mg/L}$.

Liu *et al.* (2011) hanno osservato, in seguito all'abbassamento del vOLR applicato e al contemporaneo incremento di refluo reale (1/3 del totale), il deterioramento dei granuli e l'espulsione della biomassa. Contrariamente a ciò, nel presente studio, l'aspetto della biomassa è rimasto pressoché inalterato e non si è osservato lo sviluppo di filamenti sulla

superficie dei granuli, che sono rimasti ben definiti e compatti (Figura 6.4d e 6.7). La densità osservata il giorno 325 era di 28 gSST/Lgran, valore simile a quello ottenuto nella sperimentazione B1 in seguito alla formazione di granuli densi.

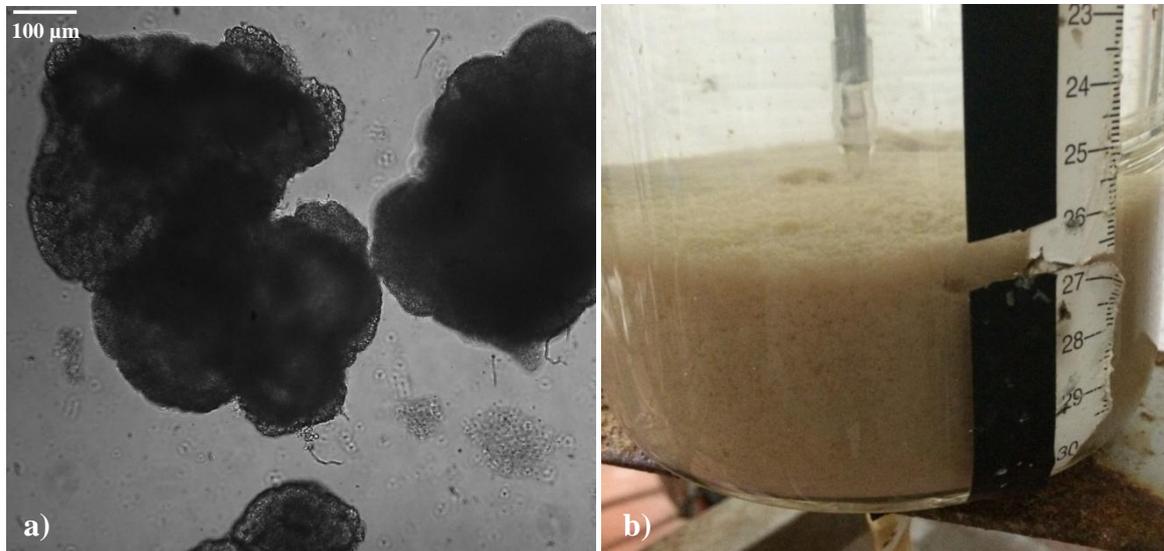


Figura 6.7 Granuli aerobici osservati al microscopio a contrasto di fase (a) e granuli aerobici sedimentati nel GSBR-B (b).

6.2 Contenuto di EPS nei granuli aerobici

In Figura 6.8 è rappresentato l'andamento degli EPS e dei SSV durante la sperimentazione B1. Acidi umici e carboidrati si sono mantenuti su valori estremamente bassi (13 ± 7 mg/gSSV e 11 ± 6 mg/gSSV rispettivamente) se paragonati alle proteine, ma le variazioni dell'andamento delle curve si sono rivelate simili.

In particolare, quando nel reattore erano presenti solamente fiocchi di fango (giorni 1-40) si sono osservati bassi valori di EPS; in seguito alla formazione dei primi granuli (dal giorno 40) si è assistito ad un aumento della produzione di EPS, specialmente di proteine e polisaccaridi.

Coerentemente alla presenza di biomassa filamentosa, a causa dell'incremento della frazione di refluo reale e della inadeguata turbolenza, gli EPS sono diminuiti, per poi aumentare nuovamente quando nel reattore hanno iniziato ad apparire granuli densi (dal giorno 108 in poi), la cui maturazione e sviluppo ha portato i microrganismi alla produzione di maggiori quantità di EPS, specialmente proteine, che hanno raggiunto un valore di 113 mg/gSSV il giorno 121. Carboidrati e acidi umici hanno raggiunto i valori massimi di 24 e 11 mg/gSSV, rispettivamente. In seguito alla stabilizzazione della biomassa granulare, la produzione di EPS è nuovamente diminuita e l'ultimo picco che si osserva (giorno 185), specialmente nella curva

delle proteine, rappresenta la reazione dei granuli, diventati poco sedimentabili, fioccosi e di grandi dimensioni, alla tossicità dell'ultimo refluo in ingresso.

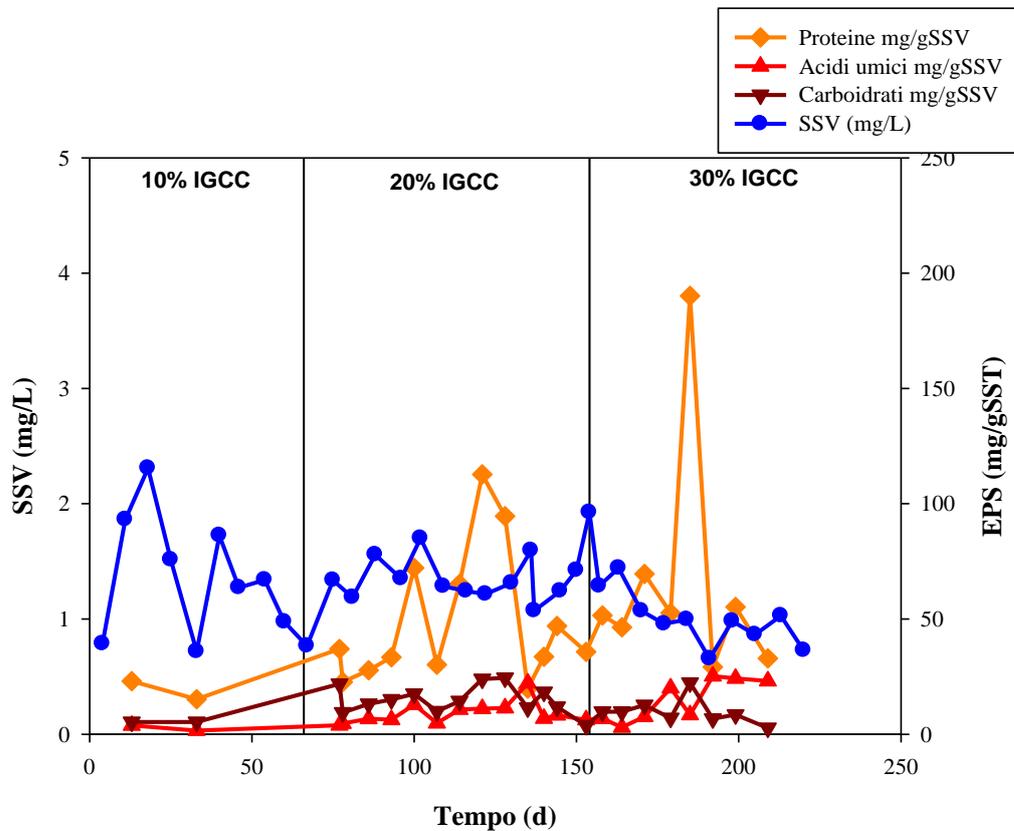


Figura 6.8 Andamento della concentrazione degli EPS durante la sperimentazione B1.

In Figura 6.9 è rappresentato l'andamento di proteine, acidi umici e carboidrati durante la sperimentazione B2.

È possibile notare come anche in questo caso gli EPS siano composti maggiormente da proteine, contrariamente a quanto osservato da Zhang *et al.* (2011) durante il trattamento di un refluo petrolchimico (contenuto superiore di polisaccaridi). Analogamente a quanto riscontrato durante la sperimentazione B1, si può osservare un incremento degli EPS durante la formazione dei granuli (giorno 10); in questo caso, però, tale aumento ha riguardato specialmente il contenuto di proteine e acidi umici (38 mg/gSSV e 37,8 mg/gSSV rispettivamente), mentre i carboidrati hanno mantenuto un andamento costante ($4,7 \pm 0,6$ mg/gSSV), per poi aumentare non appena i granuli densi sono diventati predominanti nel reattore (giorno 63). Dal giorno 50 in poi si è osservata una stabilizzazione del contenuto di EPS, nonostante l'incremento dell'aliquota di refluo IGCC nell'influente. Ciò può essere confermato dalla stabilità della biomassa presente nel reattore: basse oscillazioni nella concentrazione di SSV e nella dimensione media dei granuli.

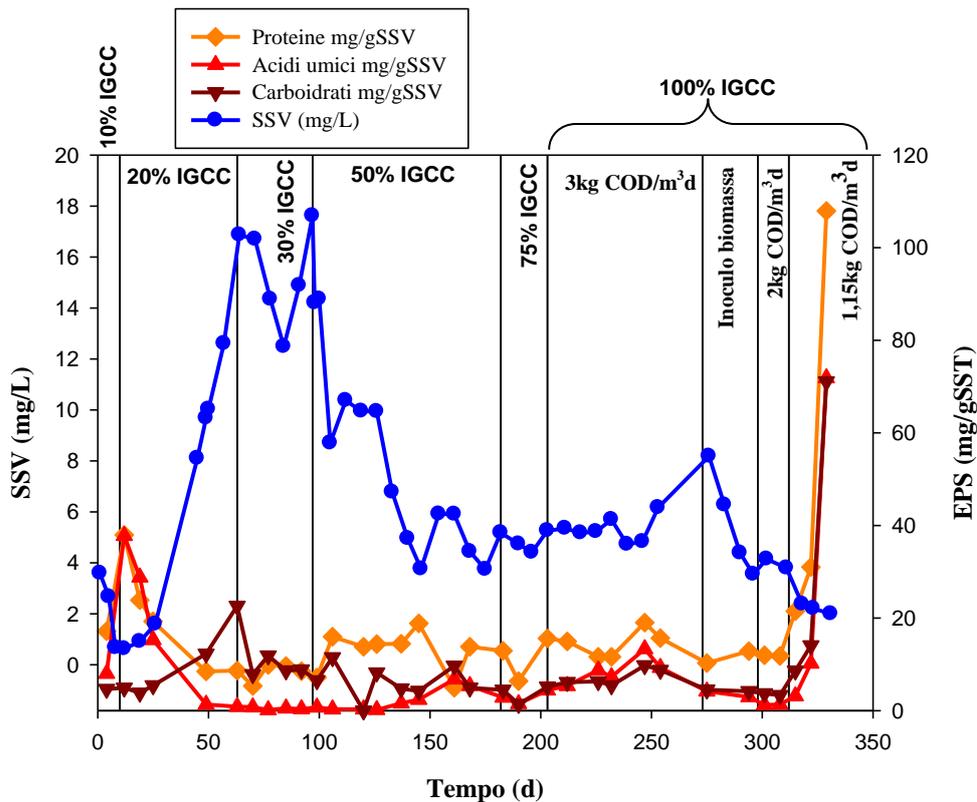


Figura 6.9 Andamento della concentrazione degli EPS durante la sperimentazione B2.

Solo in seguito al decremento del $vOLR$ a $1,15 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$ (giorno 312), probabilmente a causa della tossicità riscontrata nell'ultimo refluo dosato, si è osservato un picco molto alto nella produzione di EPS (giorno 325). Zhang *et al.* (2011) osservarono che l'incremento di refluo petrolchimico, senza la presenza di substrato di crescita, potesse influire negativamente sulla produzione di EPS, a discapito della stabilità dei granuli.

In generale si può affermare che l'incremento di produzione di EPS, come mezzo di difesa e protezione, è determinato da condizioni di stress per la biomassa (Qin *et al.*, 2004): la necessità di aggregarsi per rimanere nel reattore, la presenza di elevate forze di taglio o il doversi difendere da sostanze tossiche presenti nel bulk liquido. Ciò viene anche confermato dallo studio di Liu *et al.* (2004b) in cui si afferma che, dal punto di vista microbiologico, gli EPS sono prodotti durante la formazione dei granuli aerobici in quanto necessari alla sopravvivenza dei microrganismi: aiutano a stabilizzare la struttura della membrana cellulare e vengono utilizzati come barriera protettiva.

6.3 Efficienze e cinetiche di rimozione del TOC

L'analisi della sostanza organica è stata effettuata tramite la misurazione del TOC.

Durante entrambe le sperimentazioni l'efficienza di rimozione del TOC, nonostante le variazioni della frazione di refluo IGCC nell'influente, si è dimostrata stabile. In Figura 6.10 e 6.11 è rappresentato l'andamento dell'efficienza di rimozione e della concentrazione in ingresso e uscita del TOC nelle sperimentazioni B1 e B2, rispettivamente.

In particolare, nella sperimentazione B1, si può notare l'andamento irregolare del TOC influente, dipendente esclusivamente dalla estrema variabilità del refluo reale in ingresso (l'alimentazione sintetica è stata regolata in base al COD e il rapporto TOC/COD era instabile). L'efficienza di rimozione si è mantenuta comunque elevata e molto stabile, con valori medi del $92\pm 6\%$.

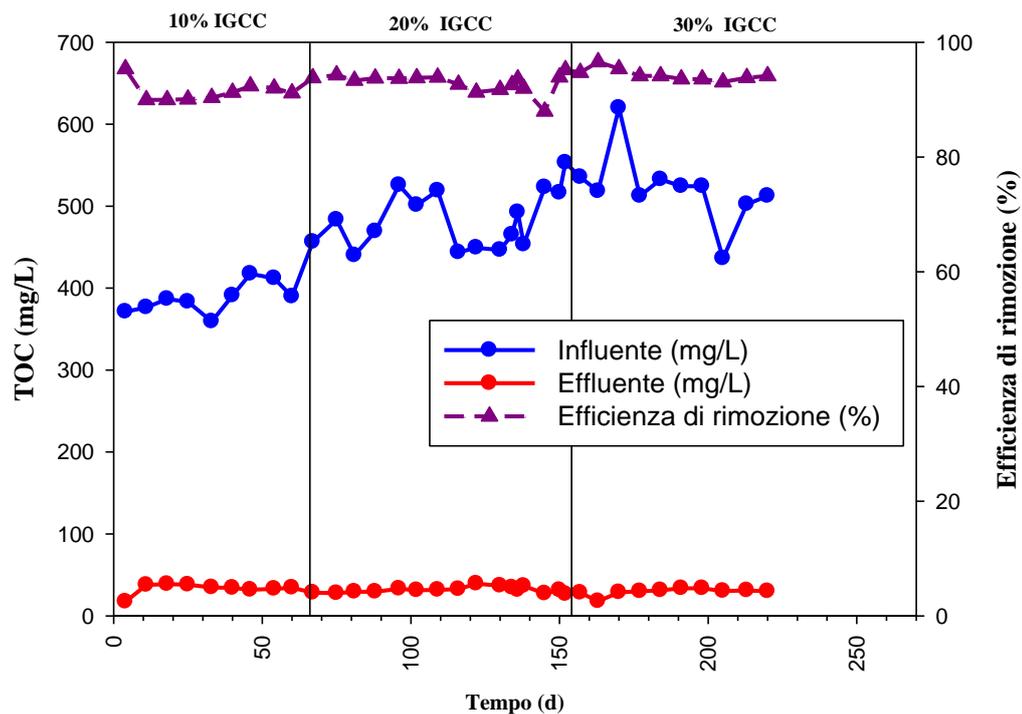


Figura 6.10 Andamento della concentrazione del TOC influente ed effluente e dell'efficienza di rimozione durante la sperimentazione B1.

Anche considerando la sperimentazione B2 è possibile osservare una stabile efficienza di rimozione ($94\pm 2\%$) nonostante la variabilità del TOC in ingresso e la diminuzione dell'apporto di carbonio organico esterno (dal giorno 298 in poi).

E' stato inoltre determinato l'andamento della concentrazione di TOC nel reattore durante la fase di reazione, in modo da poter calcolare le cinetiche di degradazione della sostanza organica.

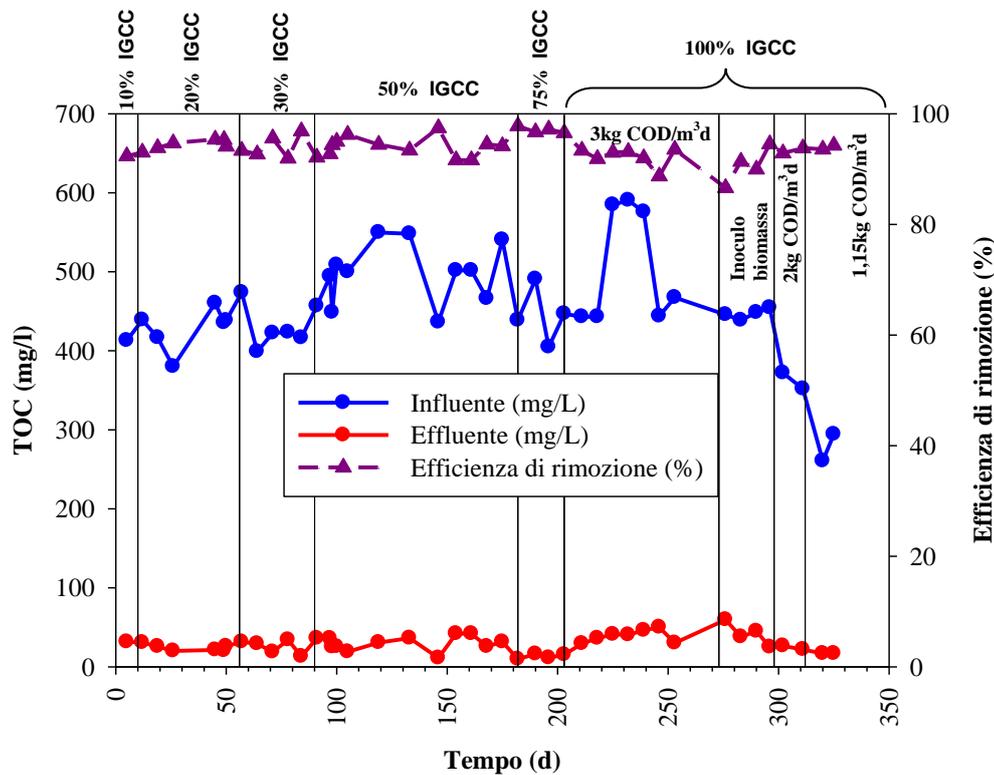


Figura 6.11 Andamento della concentrazione del TOC influente ed effluente e dell'efficienza di rimozione durante la sperimentazione B2.

In Figura 6.12 si possono osservare le cinetiche di degradazione della sostanza organica relative alla fase B1, calcolate dopo ogni variazione della frazione di refluo IGCC nell'influente (10, 20, 30%). Si può notare come la quasi totalità del TOC sia sempre stata rimossa dopo soli 60 minuti di reazione in tutte le cinetiche considerate, che hanno un andamento molto simile. La velocità di rimozione del TOC viene determinata considerando il tratto a maggior pendenza della curva prima del raggiungimento del plateau. Confrontando le velocità specifiche di rimozione del TOC (determinate tenendo conto della concentrazione di SSV presenti nel reattore), pari a $4,36 \text{ mgTOC}/(\text{mgSSVd})$, $5,33 \text{ mgTOC}/(\text{mgSSVd})$ e $5,8 \text{ mgTOC}/(\text{mgSSVd})$ per aliquote di refluo IGCC nell'influente del 10, 20 e 30% rispettivamente, si può osservare un leggero aumento all'aumentare della frazione di IGCC. La rimozione della sostanza organica si mantiene inalterata durante tutta la sperimentazione

B1 nonostante si verificano problemi di eccessiva crescita di batteri filamentosi e deterioramento dei granuli.

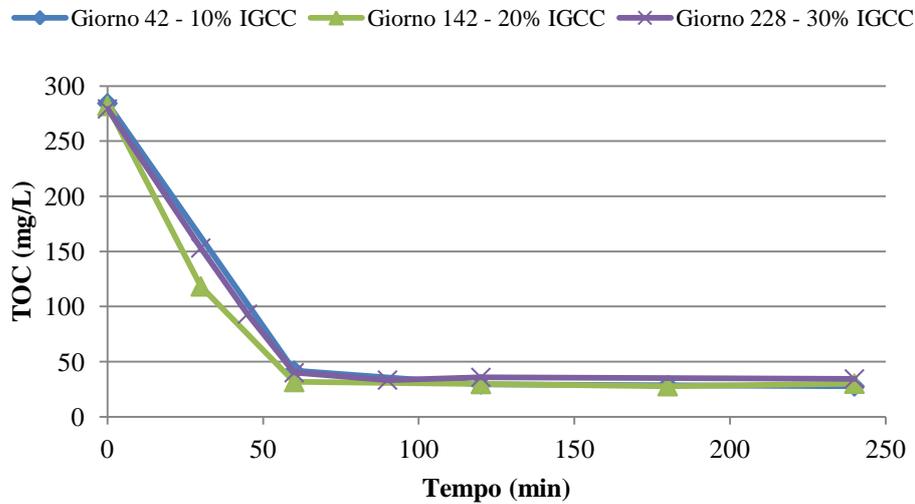


Figura 6.12 Cinetiche di rimozione del TOC durante la sperimentazione 1B nei giorni 42 (10% IGCC), 142 (20% IGCC) e 228 (30% IGCC).

Considerando la sperimentazione B2, può essere fatto un discorso analogo osservando i grafici in Figura 6.13, che riportano, per ogni frazione di refluo IGCC in alimentazione, la cinetica di degradazione del TOC. Dal confronto con la B1 si nota che le velocità di degradazione, a parità di percentuali di refluo IGCC nell'influente, sono maggiori e il plateau viene raggiunto in minor tempo (Figura 6.13a). In particolare al 10 e 20% di IGCC nell'influente, la rimozione totale si è osservata in soli 30 minuti, mentre raggiunto il 30% di refluo IGCC il tempo si riduce a soli 15 min. Tempi così brevi, specialmente in quest'ultima fase (giorni 56÷96), sono stati attribuiti alla quantità di biomassa presente nel reattore, che aveva raggiunto valori intorno ai 16 g/L. Considerando le velocità specifiche, riportate in Tabella 6.1, con l'aumento della concentrazione di biomassa nel reattore (dal giorno 50 in poi) si osserva infatti una netta diminuzione, con valori che risultano inferiori a quelli riscontrati nella sperimentazione B1, probabilmente a causa degli elevati valori di SRT raggiunti in tale periodo (52 ± 15 d, periodo compreso tra i giorni 50-97).

Con l'aumento della frazione in ingresso di IGCC al 50% (giorno 97) si è osservato un decremento della concentrazione di SSV nel reattore, che ha causato una leggera diminuzione della velocità di utilizzazione del TOC (Figura 6.13b). Considerando la velocità specifica, si è riscontrato un aumento, dovuto al fatto che la riduzione di biomassa nel reattore sia stata superiore (in proporzione) alla riduzione della velocità di rimozione del

TOC. Una volta raggiunto il 100% di reflu IGCC nell'influente ($vOLR\ 3\text{kg}/\text{m}^3\text{d}$), si è osservato un rallentamento nella degradazione del TOC, con il raggiungimento del plateau dopo 30 minuti e una corrispondente diminuzione della velocità specifica di rimozione da 3,31 (75% IGCC) a 1,61 $\text{mgTOC}/(\text{mgSSVd})$ (100% IGCC). Ciò può essere stato determinato (come descritto in precedenza) dall'effetto inibitorio generato dall'accumulo di ammonio e la conseguente fuoriuscita di biomassa che ha caratterizzato tale periodo (SST effluenti 564 mg/L).

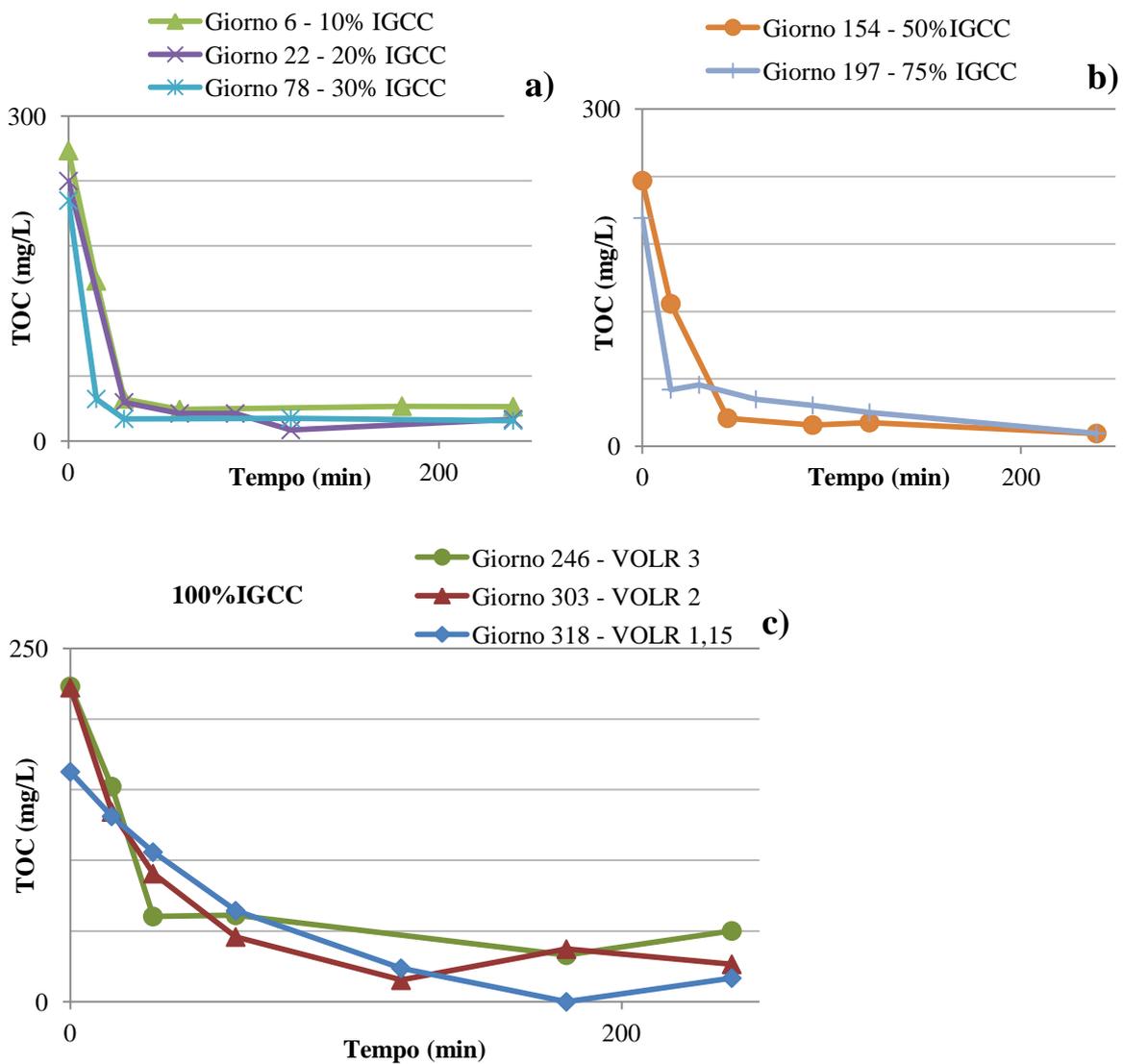


Figura 6.13 Cinetiche di rimozione del TOC durante la sperimentazione B2 nei giorni 6 (10%IGCC), 22 (20%IGCC), 78 (30%IGCC) (a), 154 (50%IGCC), 197 (75%IGCC) (b) e 246, 303, 318 (100%IGCC) (c).

La progressiva riduzione del $vOLR$ ha portato ad un abbassamento della velocità di degradazione e al rispettivo appiattimento delle curve; in particolare, quando il $vOLR$ era pari a 2 $\text{kgCOD}/(\text{m}^3\text{d})$ (giorni 298-312), si sono potute identificare due diverse pendenze prima del raggiungimento del plateau. Tale andamento può rappresentare la differente

velocità impiegata dai microrganismi per degradare acetato e formiati (da T_0 a T_{30}) e la restante sostanza organica (da T_{30} a T_{60}), come confermato dalle analisi all'IC (il picco sovrapposto di acetato e formiato si annulla dopo il T_{30}). Quando è stato eliminato il substrato di crescita sintetico dall'alimentazione (giorno 312, $vOLR$ 1.15 $kgCOD/m^3d$) la velocità è diminuita ulteriormente e il plateau si è raggiunto dopo 120 min di reazione. Tale riduzione, riscontrata anche considerando la velocità specifica di rimozione del TOC, è stata determinata dal decremento della concentrazione di SSV nel reattore (dal giorno 280) e probabilmente dal fatto che buona parte della sostanza rapidamente biodegradabile fosse stata eliminata dall'alimentazione. Ciò ha inoltre evidenziato, a causa del rallentamento della degradazione, la riduzione della fase di carenza di substrato (*famine*) la cui durata influisce sullo sviluppo dei batteri filamentosi e dunque sulle caratteristiche fisiche e morfologiche dei granuli (vedasi il Capitolo 2, Par. 2.2). Appare dunque chiara l'influenza dell'acetato sulle cinetiche e i tassi di degradazione della sostanza organica, ma è opportuno sottolineare come la sua eliminazione dall'influente non abbia di fatto influito sulle prestazioni del processo in termini di efficienza di rimozione del TOC, che si è mantenuta stabile durante tutta la sperimentazione. Zhang *et al.* (2011), in seguito al graduale incremento di refluo petrolchimico e la successiva eliminazione del substrato di crescita (glucosio) osservarono invece la riduzione delle efficienze di rimozione dal 93 al 64%.

Tabella 6.1 Velocità e velocità specifiche di rimozione del TOC durante la sperimentazione B2.

Giorno	%IGCC	vOLR (kgCOD/(m³d))	Velocità di rimozione del TOC (mgTOC/(Lmin))	Velocità specifica rimozione del TOC (mgTOC/(mgSSVd))
10	10	3	7,6	4,11
22	20	3	6,8	7,07
78	30	3	6,7	0,67
154	50	3	4,5	1,09
197	75	3	10,2	3,31
246	100	3	5,4	1,61
303	100	2	4,4	1,58
			1,5	0,58
318	100	1,15	1,12	0,98

6.4 Efficienze e cinetiche di rimozione dell'ammoniaca

La rimozione dell'ammoniaca, durante la sperimentazione B1, si è mantenuta bassa, ma stabile nonostante le variazioni della concentrazione in ingresso, con valori di $29\pm 4\%$, $26\pm 7\%$ e $31\pm 9\%$ per frazioni di IGCC del 10, 20 e 30%, rispettivamente (Figura 6.14).

Per quanto riguarda la sperimentazione B2, si è invece notata una stretta correlazione tra l'efficienza di rimozione e la variazione di N-NH_4^+ in ingresso (dipendente esclusivamente dal refluo): in generale l'aumento della frazione di IGCC, così come il cambiamento di stock di refluo reale, ha provocato una temporanea riduzione della concentrazione di SSV nel reattore e dell'efficienza di rimozione di N-NH_4^+ (Figura 6.15).

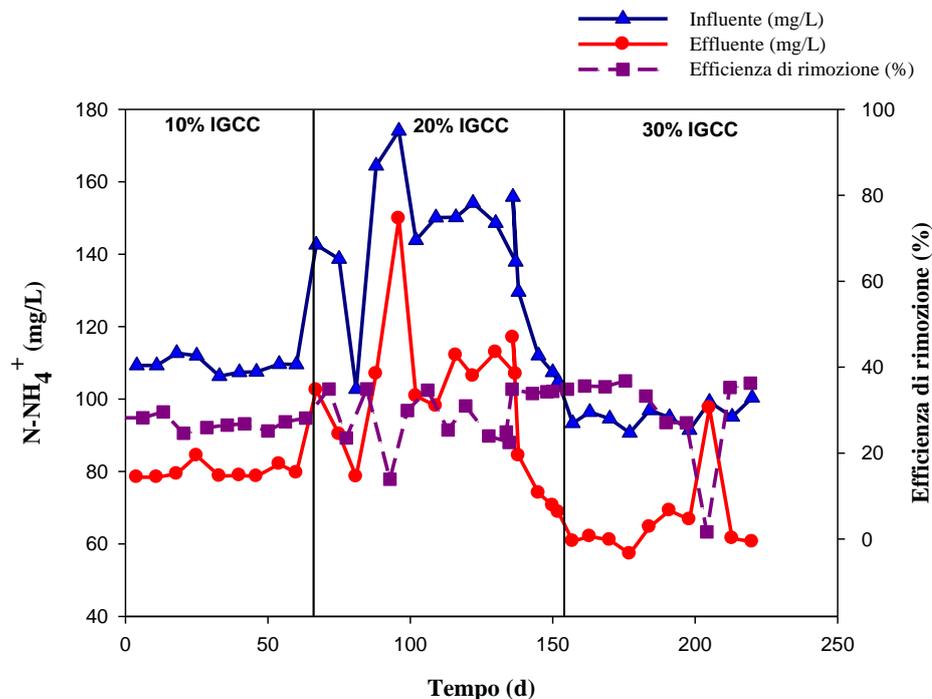


Figura 6.14 Andamento della concentrazione influente ed effluente di N-NH_4^+ e dell'efficienza di rimozione durante la sperimentazione B1.

Durante i primi 10 giorni di sperimentazione B2 (10% IGCC) tutta l'ammoniaca veniva rimossa, ma con l'incremento al 20% del refluo reale l'efficienza di rimozione si è ridotta passando dal 68% (giorno 12) al 19% (giorno 55, immediatamente prima di passare al 30% di refluo IGCC nell'influente). Dal giorno 57 in poi, in seguito all'adattamento della biomassa alle nuove condizioni, l'efficienza di rimozione è aumentata fino al 38%, probabilmente a causa della concentrazione inferiore di N-NH_4^+ nel refluo IGCC rispetto alla precedente

fornitura (N-NH_4^+ influente pari a 70 mg/L dal giorno 71 al giorno 84 rispetto alla precedente concentrazione influente pari a 106 mg/).

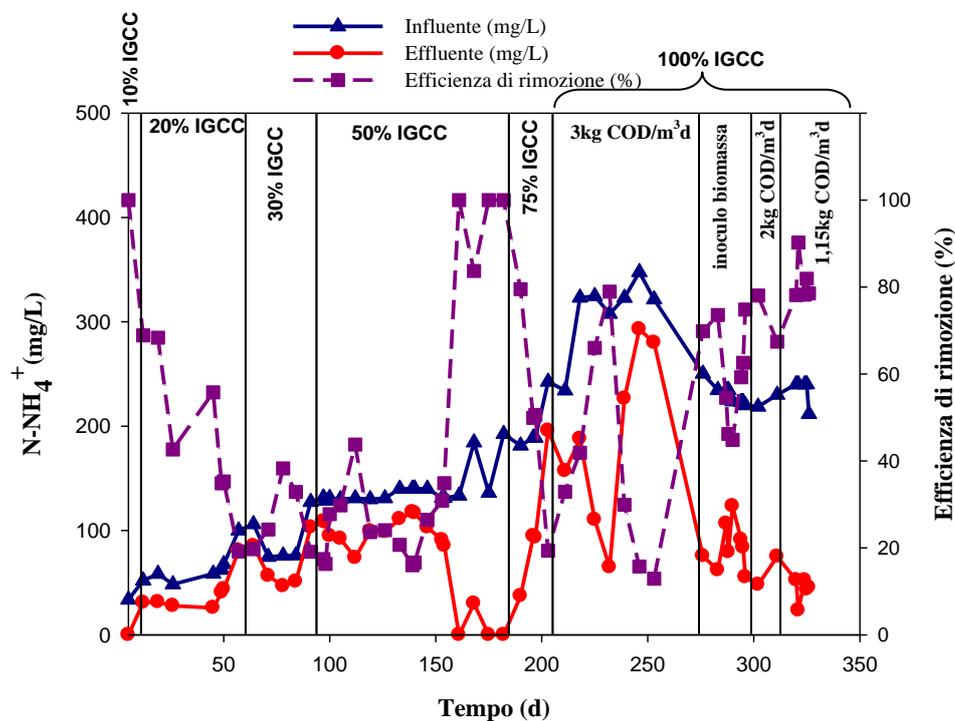


Figura 6.15 Andamento della concentrazione influente ed effluente di N-NH_4^+ e dell'efficienza di rimozione durante la sperimentazione B2.

Dopo l'aumento della frazione di IGCC al 50% (giorno 98), l'efficienza di rimozione si è mantenuta intorno al $21 \pm 5\%$ fino al giorno 154, un valore basso se confrontato con le efficienze di rimozione osservate da Zhang *et al.* (2011) in un sistema GSBP alimentato con reflui petrolchimici caratterizzati da concentrazioni inferiori di N-NH_4^+ e COD (circa 40 mg/L e 280 mg/L, rispettivamente) rispetto a quelle misurate nell'influente al GSBP-B nel periodo considerato (240-630 mg/L e 340-610 mg/L, rispettivamente). Le efficienze di rimozione osservate nel GSBP-B sono invece confrontabili con quelle osservate da Liu *et al.* (2011) in un sistema GSBP alimentato con una miscela di reflui provenienti dall'industria chimica (produzione di pesticidi e dal processo cloro-soda) contenenti sostanze organiche tossiche e caratterizzati da bassa biodegradabilità, comprese tra il 15 e il 50% durante la fase di incremento dell'aliquota di refluo in ingresso.

Dal giorno 155, secondo quanto effettuato anche da Beun *et al.* (2002) al fine stimolare la nitrificazione, è stata inoculata per 7 giorni biomassa nitrificante (selezionata in uno specifico reattore R funzionante in parallelo e alimentato con solo azoto ammoniacale e elementi in tracce): ciò ha portato ad un aumento delle efficienze di rimozione fino al 85%. L'aumento

della frazione di IGCC al 75% (giorno 182) ha causato un abbassamento dell'efficienza di rimozione, che ha mostrato un andamento instabile ($37\pm 24\%$); ciò ha reso necessario un nuovo inoculo di biomassa nitrificante (dal giorno 273 per 2 settimane, che ha determinato un aumento delle efficienze di rimozione al di sopra del 70% ($71\pm 12\%$ dal giorno 273 al giorno 311 e $72\pm 26\%$ dal giorno 312 in poi).

Rispetto ai periodi precedenti, si è notata la formazione di nitriti (i nitrati vengono prodotti in quantità trascurabili) oltre alla rimozione dell'ammoniaca, a confermare la presenza del processo di nitrificazione nel reattore in seguito all'inoculo della biomassa nitrificante. In Figura 6.16 si riportano, per ogni aliquota di IGCC nell'influente, le cinetiche di rimozione dell'ammonio e di produzione di nitriti e nitrati.

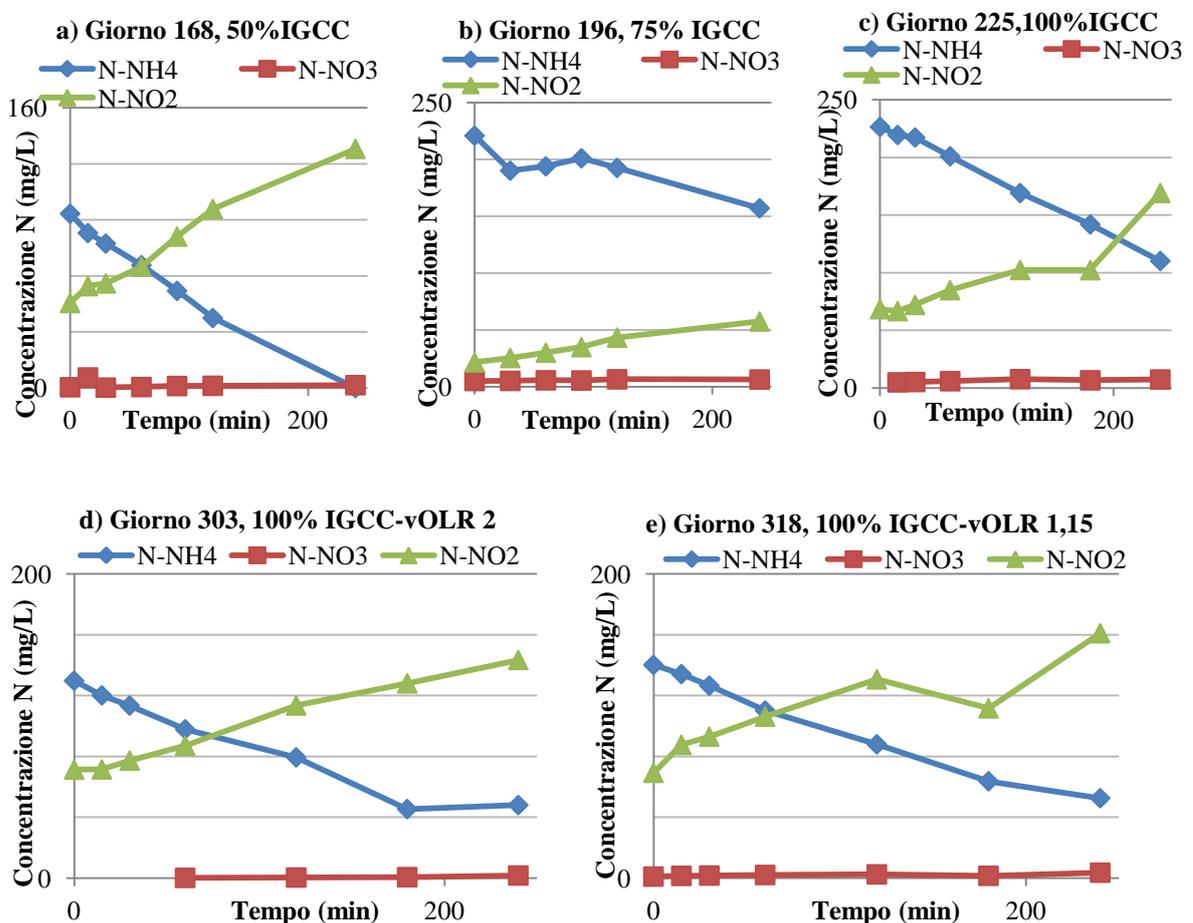


Figura 6.16 Concentrazione di $N-NH_4^+$, $N-NO_3$ e $N-NO_2$ durante il ciclo di funzionamento il giorno 168 (a), 196 (b), 225 (c), 303 (d) e 318 (d) nella sperimentazione B2.

Dai grafici si nota come il consumo di $N-NH_4^+$ sia stato accompagnato da una produzione di $N-NO_3$ trascurabile. Al contrario, si è osservato l'accumulo nel GSB-R-B di $N-NO_2$, in quantità stechiometrica rispetto al consumo di $N-NH_4$ al netto della sintesi (circa il 10%) il

giorno 168, 225, 303 e 318 ad eccezione del giorno 196 (75%IGCC), in cui si osserva una maggiore rimozione di N-NH_4^+ rispetto alla produzione di N-NO_2 (periodo in cui si è osservata una diminuzione dell'efficienza di rimozione di N-NH_4^+). Il verificarsi in particolare della sola nitrosazione può dipendere dalla selezione in maggior misura di biomassa ammonio-ossidante nel reattore R. La velocità specifica di rimozione di N-NH_4^+ è risultata pari a $109 \text{ mgN-NH}_4^+ / (\text{gSSTd})$ al 50% di IGCC (giorno 168, Figura 6.16a), mentre si è ridotta a $73 \text{ mgN-NH}_4^+ / (\text{gSSTd})$ al 75% IGCC (giorno 225, Figura 6.16b). Al 100% di IGCC si è osservato un tasso di rimozione maggiore ($126 \text{ mgN-NH}_4^+ / (\text{gSSTd})$), nonostante risultasse più elevata la concentrazione di azoto ammoniacale in ingresso. Il tasso di rimozione è aumentato ulteriormente con la riduzione del vOLR applicato: $129 \text{ mgN-NH}_4^+ / (\text{gSSTd})$ con vOLR pari a $2 \text{ kgCOD} / (\text{m}^3\text{d})$ e $215 \text{ mgN-NH}_4^+ / (\text{gSSTd})$ in totale assenza di acetato; ciò potrebbe dipendere dal tipico aumento dell'attività nitrificante in seguito alla riduzione della sostanza organica in ingresso (COD:N inferiore).

Il refluo utilizzato, in alcuni stock forniti (ad esempio il giorno 182, contemporaneo all'incremento dell'aliquota di IGCC al 75%), è risultato particolarmente tossico per i batteri nitrificanti, determinando un abbassamento delle prestazioni del processo in termini di rimozione dell'ammonio e causando perdita di biomassa dal GSBP.

6.5 Tossicità iniziale e finale del refluo IGCC

Nel corso della sperimentazione B2, test di tossicità acuta sono stati condotti su fango attivo non acclimatato per valutare gli effetti tossici sulla biomassa nitrosante del refluo IGCC alimentato al GSBP-B (diluito al 50% e tal quale), prima e dopo il trattamento. In Figura 6.17 sono rappresentate le curve di inibizione relative ad un'influenza costituito per il 50% (in verde) e per il 100% (in blu) da refluo IGCC: attraverso l'interpolazione dei dati sperimentali è stato possibile determinare i valori di IC10, IC50 e IC90 per i due tipi di influente, pari a 8,8, 17,2 e 33,5 mL/gSSV (50% IGCC) ed a 5,2, 9,5 e 17,7 mL/gSSV (100% IGCC).

Durante la B2, nel periodo in cui la percentuale di refluo IGCC nell'influenza è stata aumentata al 50% (dal giorno 98 al giorno 133) si è avuto un dosaggio equivalente di refluo IGCC pari a 88 mL/gSSV. Un tale valore avrebbe dovuto causare (secondo la curva di tossicità acuta di cui alla Figura 6.17) una inibizione del 100% se la biomassa non fosse stata acclimatata. In realtà, come descritto in precedenza, l'incremento di refluo IGCC in ingresso al reattore al 50% è stato accompagnato da una diminuzione della concentrazione di SSV nel GSBP-B, ma non da un calo dell'attività degradativa di TOC e N-NH_4^+ , a conferma della

resistenza della biomassa granulare, nonostante la non completa acclimatazione, agli effetti tossici delle sostanze contenute nel refluo di interesse.

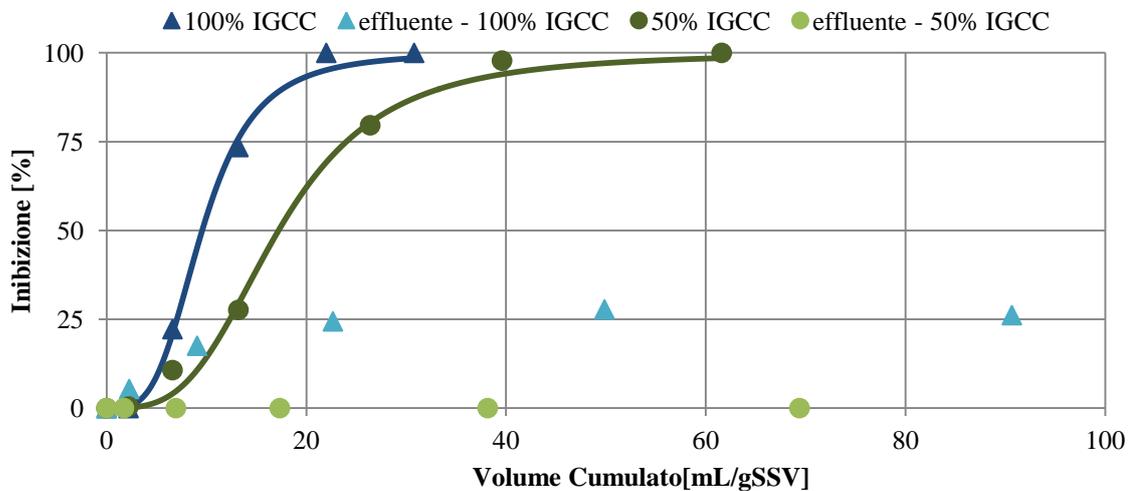


Figura 6.17 Curve di inibizione relative ad un influente costituito per il 50 e 100% da refluo IGCC, prima e dopo il trattamento con fanghi aerobici granulari nel GSB-R-B (sperimentazione B2).

Per quanto concerne la tossicità acuta residua a valle del trattamento nel GSB-R-B, dalla Figura 6.17 si evince che i granuli siano stati in grado di eliminare totalmente la tossicità acuta iniziale quando l'influente era costituito per il 50% da refluo IGCC, e di abbatterla notevolmente nel caso di un influente costituito per il 100% dal refluo IGCC (massima inibizione osservata pari al 27%).

6.6 Influenza di pH e lunghezza del ciclo sulla rimozione di $N-NH_4^+$

Poiché il refluo IGCC è caratterizzato da un pH estremamente alcalino, tramite test in batch si è valutata la possibilità di aumentarne il valore di set-point all'interno del GSB-R-B da $7,0 \pm 0,2$ (sperimentazione B1) a $7,8 \pm 0,2$ (sperimentazione B2), senza compromettere la rimozione dell'ammoniaca. Conducendo i test in batch con frazioni di IGCC del 30 e 100% a differenti pH (7,2 e 7,8) non si è notata alcuna differenza nella velocità di rimozione di $N-NH_4^+$ (Figura 6.18a); si è dunque deciso di adottare il pH $7,8 \pm 0,2$ come valore di set-point durante la sperimentazione B2.

È stata inoltre valutata, considerando frazioni di IGCC del 50, 75 e 100%, la possibilità di estendere la durata del ciclo da 4 a 6 h, confrontando le efficienze di rimozione di $N-NH_4^+$ ottenute alla fine dei due tempi di ciclo. L'aumento della rimozione dopo 6 h di ciclo, rispetto a quella ottenuta nei cicli di 4 h, è stato del 7,7, 3,8 e 1,8% per le frazioni del 50, 75, 100% di

IGCC, a dimostrare che un ciclo di maggior durata non comporterebbe un miglioramento significativo nella rimozione dell'ammoniaca.

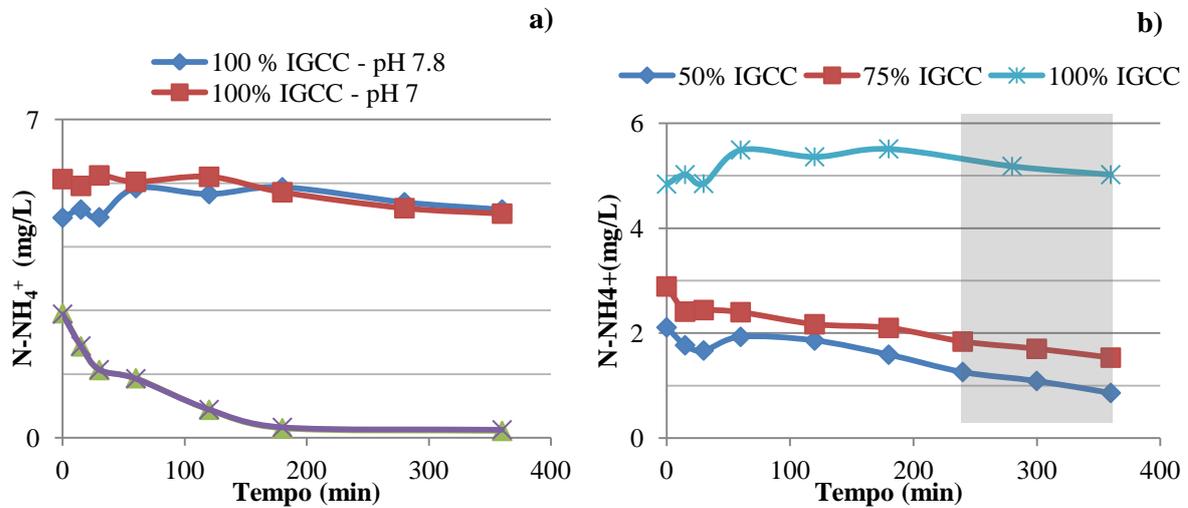


Figura 6.18 Andamento della concentrazione di $N-NH_4^+$ in reattori batch in cicli di 6 h sotto condizioni variabili di pH con frazioni del 30 e 100% di IGCC (a) e a pH 7,2 con frazioni del 50, 75 e 100% di IGCC (b).

6.7 Idrofobicità

Si è deciso di monitorare l'andamento dell'idrofobicità durante la sperimentazione B2, nella quale i parametri selettivi applicati hanno portato a pressioni selettive maggiori per i fanghi granulari (Figura 6.19).

L'idrofobicità del fango di partenza (proveniente dalla raffineria) è risultata elevata (72%) e ciò può aver determinato la veloce formazione dei primi aggregati, apparsi in soli 8 giorni. L'idrofobicità del fango di inoculo è stata infatti definita in precedenti studi un fattore importante per la rapida formazione di granuli aerobici densi e ben sedimentabili (Adav *et al.*, 2008).

L'abbassamento iniziale della concentrazione di SSV nel reattore, in seguito all'incremento del 20% di IGCC (giorno 10), è stato accompagnato da una riduzione dell'idrofobicità (dal 72 al 20%) ed ha inoltre coinciso con l'abbassamento dell'efficienza di rimozione dell'ammoniaca (dal 100 al 20%). La concentrazione di SSV è poi aumentata notevolmente (dal giorno 26 in poi), così come l'idrofobicità dal giorno 46, che ha in seguito raggiunto valori medi del $40 \pm 10\%$ fino al giorno 154, in cui si è potuto osservare un incremento fino al 76%, probabilmente a causa dell'inoculo di nuova biomassa nitrificante, che può aver provveduto ad incrementare la quantità di biomassa idrofobica nel GSB. Da tale momento in

poi si è notata una stabilizzazione dei SSV nel reattore (~ 5 g/L) e dell'idrofobicità (70±9%), per la quale si è osservato solo un temporaneo abbassamento al 54% (coincidente con l'incremento della aliquota di IGCC nell'influente al 75%). Dal giorno 244 si è osservato un abbassamento dell'idrofobicità (fino al 50%), probabilmente a causa dell'accumulo di N-NH₄⁺ nel GSB-R-B descritto al Par. 6.4 (Figura 6.15). L'inoculo di biomassa nitrificante (giorno 273) è stato accompagnato da un temporaneo aumento dell'idrofobicità, che in seguito all'abbassamento del vOLR in ingresso (2 kgCOD/m³d) si è portato su valori medi di 40±4%.

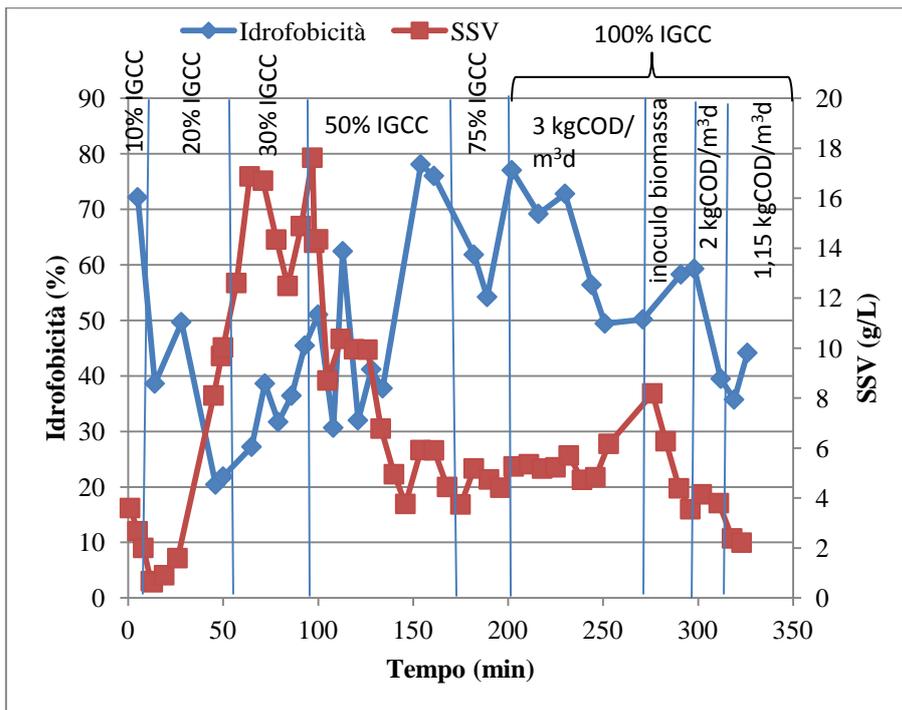


Figura 6.19 Andamento dell'idrofobicità e dei SSV nel GSB-R-B durante la sperimentazione B2.

Riepilogando, si è osservata una forte correlazione fra idrofobicità, concentrazione di biomassa e stabilità dei granuli: infatti, i valori più alti di idrofobicità sono stati ottenuti quando i granuli erano dominanti nel sistema e caratterizzati da buona densità e compattezza, con bassa variabilità della concentrazione di SSV nel reattore e del diametro medio dei granuli (giorni 150-250); al contrario, contemporaneamente a fenomeni di inibizione (confermati dalle basse efficienze di rimozione di N-NH₄⁺ e dall'espulsione di biomassa dal sistema) si è osservato un abbassamento dell'idrofobicità.

6.8 Ipotesi alternativa di trattamento del refluo IGCC implementando il sistema GSBP in raffineria

Sulla base dei risultati ottenuti, il processo a fanghi aerobici granulari potrebbe essere considerato un'alternativa o potrebbe essere integrato al sistema attualmente utilizzato presso la raffineria.

Il refluo IGCC risulta particolarmente ricco di azoto ammoniacale (fino a 680 mg/L), per questo motivo viene attualmente inviato, nel sito Sarlux, ad una colonna di stripping, un filtro percolatore e in seguito all'unità di trattamento biologico dell'impianto TAS.

Raggiunta l'ottimizzazione della rimozione dell'azoto tramite ulteriori prove, si potrebbe ipotizzare la sostituzione dello stripper e del filtro percolatore con il sistema GSBP, in modo da ottenere un effluente da inviare direttamente all'affinamento; senza aggiungere ulteriori volumi all'impianto TAS e con un notevole risparmio soprattutto in termini di reagenti chimici e di energia. Una variante alla completa sostituzione potrebbe essere il trattamento del refluo a valle della colonna di stripping, aumentando la soglia di concentrazione dell'ammonio nel refluo in uscita (attualmente pari a 25 mg/L) fino a valori intorno a 100-200 mg/L, che consentirebbe comunque di conseguire risparmi nei costi gestionali.

Conclusioni

L'attività svolta durante il Dottorato di Ricerca ha riguardato la valutazione dell'applicabilità dei sistemi a fanghi aerobici granulari al trattamento di due tipologie di refluo petrolchimico provenienti dagli impianti della raffineria Sarlux Srl (Sarroch, CA). In particolare, si è studiata in via preliminare la possibilità di sostituire (o integrare) i processi di trattamento attualmente operanti presso la raffineria con i reattori batch sequenziali a fanghi granulari (GSBR).

I reflui oggetto di studio sono stati quello proveniente dal processo di gassificazione a ciclo combinato (IGCC), caratterizzato da un elevato contenuto di sostanza organica e azoto ammoniacale, nonché dalla presenza di composti altamente tossici quali cianuri e fenoli (refluo IGCC), e quello proveniente dalla vasca di equalizzazione della sezione trattamento acque di scarico della raffineria (refluo MS18), caratterizzato dalla presenza di idrocarburi e solfuri in concentrazioni molto variabili (nonostante la presenza della vasca di equalizzazione), a causa delle fisiologiche variazioni quali-quantitative dei diversi reflui di processo.

Nel corso dell'attività sperimentale sono stati utilizzati due reattori GSBR. In particolare, il GSBR-A (caratterizzato dalla presenza di una lunga fase di alimentazione statica anaerobica) è stato dedicato al trattamento sia del refluo MS18, che del refluo IGCC; il reattore GSBR-B (caratterizzato dalla presenza di una fase di alimentazione ad impulso), è stato dedicato al trattamento del solo refluo IGCC. Per entrambi i reattori, al fine di favorire l'acclimatazione della biomassa e velocizzare il processo di granulazione, si è proceduto con la graduale sostituzione di un refluo sintetico con il refluo di interesse, mantenendo un carico organico volumetrico sufficientemente elevato ($3 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$) attraverso il dosaggio di una fonte esterna di carbonio rapidamente biodegradabile (acetato di sodio, NaAc). Una volta ottenuta la completa sostituzione del refluo sintetico con quello reale, il dosaggio di NaAc è stato progressivamente ridotto fino alla sua completa rimozione, con l'obiettivo di minimizzare i costi del trattamento.

Per quanto riguarda il GSBR-A, è stato possibile trattare il 100% di refluo MS18 garantendo la pressoché completa rimozione del TOC e concentrazioni di COD, NH_3 e SST nell'effluente pari rispettivamente a 40, 7 e 50 mg/L, inferiori ai limiti di legge previsti dalla normativa per

lo scarico di reflui industriali in acque superficiali (160, 15 e 80 mg/L, rispettivamente). Sulla base dei risultati ottenuti, il processo a fanghi aerobici granulari può essere considerato una possibile alternativa al sistema biologico a fanghi attivi attualmente utilizzato presso la raffineria: l'implementazione di questo sistema sarebbe possibile utilizzando vasche già presenti in impianto, opportunamente adattate (ad esempio, suddividendole in diversi compartimenti di superficie inferiore da gestire in parallelo per simulare una portata influente continua, e aggiornando il sistema di aerazione per garantire la necessaria turbolenza). Poiché una caratteristica saliente dei sistemi a fanghi granulari è quella di poter trattare reflui con elevato tenore di sostanza organica, si potrebbe addirittura pensare di aumentare la concentrazione di COD nel refluo MS18 convogliando nella vasca di equalizzazione reflui che non abbiano subito un pre-trattamento completo a valle delle rispettive linee di processo: ad esempio, il refluo IGCC potrebbe essere sottoposto al solo strippaggio con vapore (per l'eliminazione dell'azoto ammoniacale) ed essere avviato alla vasca di equalizzazione del TAS senza passare per il filtro percolatore (risultando dunque carico di formiati, rapidamente biodegradabili).

Contrariamente a quanto osservato per il refluo MS18, il GSB-R-A non è stato in grado di trattare il refluo IGCC, e la sperimentazione si è fermata in seguito alla somministrazione di un refluo particolarmente tossico che ha compromesso la granulazione (l'aliquota di refluo IGCC nell'influente era del 10%).

Il 100% di refluo IGCC è stato trattato con successo nel GSB-R-B, in seguito all'ottimizzazione dei parametri tramite prove specifiche effettuate in precedenza, garantendo la pressoché completa rimozione del TOC e una parziale rimozione del NH_3 (concentrazione effluente pari a 60 mg/L > 15 mg/L limite di legge previsto dalla normativa per lo scarico di reflui industriali in acque superficiali). L'andamento crescente delle efficienze di rimozione nell'ultima parte della sperimentazione suggerisce la necessità di approfondire lo studio in merito per arrivare all'ottimizzazione del sistema. Le concentrazioni di COD e SST nell'effluente sono risultate pari rispettivamente a 25 e 74 mg/L, inferiori ai limiti di legge previsti dalla normativa per lo scarico di reflui industriali in acque superficiali (160, 80 mg/L, rispettivamente).

I risultati ottenuti finora con il GSB-R-B suggeriscono di considerare il processo a fanghi granulari come una possibile integrazione del sistema chimico-fisico-biologico attualmente utilizzato in impianto. In particolare, risulta interessante la possibilità di aumentare la soglia di

concentrazione dell'ammonio nel refluo in uscita dalla colonna di strippaggio (attualmente pari a 25 mg/L) fino a valori intorno a 100-200 mg/L (conseguendo così risparmi nei costi di esercizio per reagenti ed energia), per poi trattare l'effluente in un reattore GSBR in modo da rendere il refluo adatto allo sversamento in mare.

In generale, i risultati ottenuti con i due reattori GSBR hanno dimostrato che il processo a fanghi aerobici granulari è in grado di tollerare la presenza di sostanze tossiche nei reflui di interesse, riducendone significativamente la tossicità e garantendo un effluente di qualità in termini di concentrazione di COD, N e solidi sospesi. E' opportuno inoltre richiamare il fatto che gli impianti GSBR già realizzati a scala reale (sebbene per il trattamento di reflui diversi da quelli oggetto di questo studio) abbiano mostrato un consumo energetico inferiore a quello dei sistemi convenzionali a fanghi attivi: escludendo dal computo l'affinamento del refluo, che potrebbe essere necessario anche nel caso dei GSBR, i consumi energetici sono stati pari a 13,9 kWh/(PE·y) e 33,4 kWh/(PE·y), rispettivamente. Inoltre, il volume impiegato per il GSBR è risultato inferiore del 33% rispetto al corrispondente impianto a fanghi attivi. Infine, la ridotta produzione di fanghi di supero associata ai sistemi a fanghi aerobici granulari consente di ridurre significativamente i costi di gestione (soprattutto in realtà industriali come quella considerata in questo studio, nelle quali il trattamento e lo smaltimento dei fanghi di supero sono affidate a società esterne, con un ulteriore aggravio dei costi).

I risultati ottenuti nel corso dell'attività sperimentale hanno dimostrato in via preliminare l'applicabilità dei sistemi a fanghi granulari al trattamento di reflui di origine petrolchimica. Sarebbe quindi opportuno proseguire la sperimentazione utilizzando impianti GSBR a scala pilota da installare presso la raffineria Sarlux srl, in modo da poterne valutare le prestazioni nel lungo periodo seguendo le variazioni quali/quantitative giornaliere dei reflui di interesse e confrontarle direttamente con quelle degli impianti di trattamento attualmente utilizzati.

Bibliografia

- Adav S.S., Lee D.J., Show K.Y., Tay J.H., *Aerobic granular sludge: recent advances*. Biotechnol Adv (2008) 26:411–23
- Adav S.S., Lee D.J., Lai J.Y., *Effects of aeration intensity on formation of phenol-fed aerobic granules and extracellular polymeric substances*. Appl Microbiol Biotechnol (2007) 77:175–82
- Abdullah N., Yuzir A., Curtis T.P., Yahya A., Ujang Z., *Characterization of aerobic granular sludge treating high strength agro-based wastewater at different volumetric loadings*. Bioresource Technol (2013) 127:181–187
- APHA-AWA-WEF, *Standard methods for the Examination of Waters and Wastewaters*, 21st ed., Washington, DC (2005).
- Arrojo B., Mosquera-Corral A., Garrido J.M., Méndez R., *Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors*. Water Res (2004) 38:3389–99.
- Beun J.J., Hendriks A., Van Loosdrecht M.C.M., Morgenroth E., Wilderer P.A., Heijnen J.J., *Aerobic granulation in a sequencing batch reactor*, Water Res (1999) 33(10): 2283-2290
- Beun J.J., Van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J., *N-removal in a granular sludge sequencing batch airlift reactor*. Biotechnol Bioeng (2001) 75 (1):82–92
- Beun J.J., Van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. *Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor*. Water Res (2002) 36:702–12
- Bonomo L., *Trattamenti delle acque reflue*, McGraw-Hill (2008)
- Cassidy D.P., Belia E., *Nitrogen and phosphorus removal from an abattoir wastewater in a SBR with aerobic granular sludge*. Water Res (2005) 39:4817–4823
- Carucci A., Milia S., *Fanghi aerobici granulari per il trattamento biologico delle acque reflue*. In Processi e Tecnologie Innovative per la Depurazione delle Acque Reflue, Ed. CSISA, Catania (2006)

Chang I.-S., Lee C.-H., *Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system - the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling*. Desalination (1998) 120:221-233

DECRETO LEGISLATIVO 27 gennaio 1992, n. 99 Attuazione della direttiva n. 86/278/CEE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. (GU n.38 del 15-2-1992 - Suppl. Ordinario n. 28)

De Bruin B., De Kreuk M.K., Van der Roest H.F.R., Uijterlinde C., Van Loosdrecht M.C.M., *Aerobic granular sludge technology: an alternative to activated sludge?* Water Sci Technol (2004) 49(11-12):1-7

De Bruin B., De Kreuk M.K., Uijterlinde C., Marcelis C., *Aëroob korrelslib klaar voor de praktijk*. H2O (2006) 39(3):31-34

De Kreuk M.K., Van Loosdrecht M.C.M., *Selection of slow growing organisms as a means for improving aerobic granular sludge stability*. Water Sci Technol (2004) 49(11-12):9-17

De Kreuk M.K., Pronk M., Van Loosdrecht M.C.M., *Formation of aerobic granules and conversion processes in an aerobic granular sludge reactor at moderate and low temperatures*. Water Res (2005) 39 (18), (2005) 476-4484

De Kreuk M.K., Heijnen J.J., Van Loosdrecht M.C.M., *Simultaneous COD, nitrogen, and phosphate removal by aerobic granular sludge*. Biotechnol. Bioeng. 90 (2005b) 761-769.

De Kreuk M.K., *Aerobic Granular Sludge, Scaling-Up a New Technology*, Tesi di dottorato, Delft University of Technology, Delft, Olanda, 2006

De Kreuk, M.K., Van Loosdrecht, M.C.M., *Formation of aerobic granules with domestic sewage*. Journal of Environmental Engineering 132 (2006b), 694-697.

Di Bella G., Torregrossa M., *Simultaneous nitrogen and organic carbon removal in aerobic granular sludge reactors operated with high dissolved oxygen concentration*. Bioresource Technology 142 (2013) 706-713

Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F., *Colorimetric methods for determination of sugars and related substances*. Anal. Chem. 28 (1956), pp. 350-357.

Ficara E., Rozzi A. , *pH-stat titration to assess nitrification inhibition*. J Environ Eng (2001) 127:698-704

- Frølund B., Griebe T., Nielsen P.H., *Enzymatic activity in the activated sludge floc matrix*. Appl Microbiol Biotechnol (1995) 43:755–761
- Heijnen J.J., Van Loosdrecht M.C.M., *Method for acquiring grain-shaped growth of a microorganism in a reactor*. US, European patent WO 98/37027, 1998
- Henze M., Van Loosdrecht M.C.M., Ekama G.A., Brdjanovic D., *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing (2008)
- Huang L., Yang T., Wang W., Zhang B., Sun Y., *Effect of Mn²⁺ augmentation on reinforcing aerobic sludge granulation in a sequencing batch reactor*. Appl Microbiol Biotechnol (2012) 93:2615–2623
- Inizan M., Freval A., Cigana J., Meinhold J., *Aerobic granulation in a sequencing batch reactor (SBR) for industrial wastewater treatment*. Water Sci Technol (2005) 52(10-11): 335–343
- Isanta E., Suárez-Ojeda M.E., Val del Río Á., Morales N., Pérez J., Carrera J., *Long term operation of a granular sequencing batch reactor at pilot scale treating a low-strength wastewater*. Chem Eng J (2012) 198–199:163–170
- Jiang H.L., Tay J.H., Liu Y., Tay S.T.L., *Ca²⁺ augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors*. Biotechnol Lett (2003) 25:95–99.
- Jungles M.K., Figueroa M., Morales N., Val del Río A., Ribeiro da Costa R.H., Campos J.L., Mosquera-Corral A., Méndez R., *Start up of a pilot scale aerobic granular reactor for organic matter and nitrogen removal*. Chem Technol Biotechnol (2011) 86: 763–768
- Li Y., Liu Y., *Diffusion of substrate and oxygen in aerobic granule*. Biochem Eng J (2005) 27:45–52
- Li A.J., Yang S.F., Li X.Y., Gu J.D., *Microbial population dynamics during aerobic sludge granulation at different organic loading rates*. Water Res (2008) 42:3552–3560
- Liu Y., Tay J.H., *The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge*. Water Res (2002) 36(7):1653–65
- Liu Q.S., Tay J.H., Liu Y., *Substrate concentration-independent aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor*. Environ Technol (2003) 24:1235–43

- Liu Y., Yang S.F., Liu Q.S., Tay J.H., *The role of cell hydrophobicity in the formation of aerobic granules*. *Curr Microbiol* (2003b) 46:270–4
- Liu Y., Tay J.H., *State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment*. *Biotechnol Adv* (2004) 22:533-563
- Liu Y.Q., Liu Y., Tay J.H., *The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules*. *Appl Microbiol Biotechnol* (2004b) 65:143–148
- Liu Y., Wang, Z.W., Tay, J.H., *A unified theory for upscaling aerobic granular sludge sequencing batch reactors*. *Biotechnol Adv* (2005) 23(5):335-344
- Liu L., Sheng G.P., Li W.W., Tong Z.H., Zeng R.J., Liu J.X., Xie J., Peng S.C., Yu H.Q., *Cultivation of aerobic granular sludge with a mixed wastewater rich in toxic organics*. *Biochem Eng J* (2011) 57:7– 12
- Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr, A.L., Randall R.J., *Protein measurements with the folin phenol reagent*. *J Biol Chem* (1951) 193:265–275
- Lotito A.M., Fratino U., Mancini A., Bergna G., Di Iaconi C., *Effective aerobic granular sludge treatment of a real dyeing textile wastewater*. *Int Biodeter & Biodegr* (2012) 69:62-68
- Mahoney E.M., Varangu L.K., Cairns W.L., Kosaric N., Murray R.G.E., *The effect of calcium on microbial aggregation during UASB reactor start-up*. *Water Sci Technol* (1987) 19:249–60
- Metcalf & Eddy/Aecom, *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*, fifth edition, McGraw-Hill international edition (2014)
- Mosquera-Corral A., De Kreuk M.K., Heijnen J.J., Van Loosdrecht M.C.M., *Effects of oxygen concentration on N-removal in an aerobic granular sludge reactor*. *Water Res* (2005) :2676–2686
- Morales N., Figueroa M., Fra-Vázquez A., Val del Río A., Campos J.L., Mosquera-Corral A., Méndez R., *Operation of an aerobic granular pilot scale SBR plant to treat swine slurry*. *Process Biochem* (2013) 48:1216–1221

Nappi Y., *Studio di fattibilità sul trattamento biologico combinato di reflui prodotti dall'industria petrolchimica Saras*. Tesi di Laurea Specialistica in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio, Università degli Studi di Cagliari (2012)

Nicolella C., Van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J., *Review article Wastewater treatment with particulate biofilm reactors*. J Biotechnol (2000) 80:1–33

Othman I., Anuar A.N., Ujang Z., Rosman N.H., Harun H., Chelliapan S., *Livestock wastewater treatment using aerobic granular sludge*. Bioresource Technol (2013) 133:630–634

Park C., Novak J.T., *Characterization of activated sludge exocellular polymers using several cation-associated extraction methods*. Water Res (2007) 41:1679-1688

Park C., Novak J.T., Helm R.F., Ahn Y., Esen, A., *Evaluation of the extracellular proteins in full-scale activated sludges*. Water Res (2008) 42:3879-3889

Pronk M., De Kreuk M.K., De Bruin B., Kamminga P., Kleerebezem R., Van Loosdrecht M.C.M., *Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment*. Water Res (2015) 84:207-217

Qin L., Liu Q.S., Yang S.F., Tay J.H., Liu Y., *Stressful conditions-induced production of extracellular polysaccharides in aerobic granulation process*. Civil Eng Res (2004) 17:49–51

Rosenberg M., Gutnick D., Rosenberg E., *Adherence of bacteria to hydrocarbons: A simple method for measuring cell-surface hydrophobicity*. FEMS Microbiology Lett, 9 (1980) 29

Rosman N.H., Anuar A.N., Othman I., Harun H., Sulong M.Z., Elias S.H., Hassan M.A.H.M., Chelliapan S., Ujang Z., *Cultivation of aerobic granular sludge for rubber wastewater treatment*. Bioresource Technol (2013) 129:620–623

Sarlux srl, [Dichiarazione ambientale 2014](#)

Schwarzenbeck N., Borges J.M., Wilderer P.A., *Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor*. Appl Microbiol Biotechnol (2005) 66:711–718

Su B., Cui X., Zhu J., *Optimal cultivation and characteristics of aerobic granules with typical domestic sewage in an alternating anaerobic/aerobic sequencing batch reactor*. Bioresource Technol (2012) 110:125–129

- Tay J.H., Liu Q.S., Liu Y., *The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules. Appl Microbiol Biotechnol* (2001) 57:227-233
- Tay J.H., Liu Q.S., Liu Y., *Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor. J Appl Microbiol* (2001b) 91:168– 75
- Tay J.H., Ivanov V., Liu Y., Show K.Y., Tay S.T.L., *Biogranulation technologies for wastewater treatment. Waste Management Series, Pergamon Elsevier Ed.* (2006)
- Val del Río A., Figueroa M., Arrojo B., Mosquera-Corral A., Campos J.L., García-Torriello G., Méndez R., *Aerobic granular SBR system applied to the treatment of industrial effluents. J Environ Manage* (2012) 95:S88-S92
- Van Loosdrecht M.C.M., De Kreuk M.K., *Method for the treatment of wastewater with sludge granules. The Netherlands, International patent NL1021466C; WO2004024638 (A1), 2004*
- Van Loosdrecht M.C.M., [*Aerobic Granular Sludge: from idea to pilot plant*](#) (2007)
- Villaseñor J.C., Van Loosdrecht M.C.M., Picioreanu C., Heijnen J.J., *Influence of different substrates on the formation of biofilms in a biofilm airlift suspension reactor. Water Sci Technol* (2000) 41(4–5):323–330
- Vismara R., *Depurazione biologica: Teoria e Processi*, Terza edizione, Ed. Hoepli (1998)
- Wang Z.W., Liu Y., Tay J.H., *The role of SBR mixed liquor volume exchange ratio in aerobic granulation. Chemosphere* (2005) 62:767-771
- Wang S.G., Liu X.W., Gong W.X., Gao B.Y., Zhang D.H., Yu H.Q., *Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor. Bioresource Technol* (2007) 98:2142–2147
- Wang S., Shi W., Yu S., Yi X., Yang X., *Formation of aerobic granules by Mg^{2+} and Al^{3+} augmentation in sequencing batch airlift reactor at low temperature. Bioprocess Biosyst Eng* (2012) 35:1049–1055
- Wei Y.J., Ji M., Li G.Y., Qin F.F., *Powdered activated carbon (PAC) addition for enhancement of aerobically grown microbial granules treating landfill leachate. 2nd*

Conference on Environmental Science and Information Application Technology. (2010) IEEE Computer Society, New Jersey.

Wei Y., Ji M., Li R., Qin F., *Organic and nitrogen removal from landfill leachate in aerobic granular sludge sequencing batch reactors*. Waste Manage (2012) 32:448–455

Yang S., Tay J., Liu Y., *Inhibition of free ammonia to the formation of aerobic granules*. Biochem Eng J (2004) 17:41–48

Zhang H., He Y., Jiang T., Yang F. *Research on characteristics of aerobic granules treating petrochemical wastewater by acclimation and co-metabolism methods*. Desalination (2011) 279(1-3):69–74

Riferimenti Web

<http://www.saras.it/saras/uploads/footer/dichiarazione-ambientale-2014.pdf>

<http://www.saras.it/saras/pages/aboutus/corporateprofile>

https://en.wikipedia.org/wiki/Nelson_complexity_index

<http://www.stowa.nl/Upload/PPT%20presentaties%20bijeekomsten/Presentatie%2007%20Mark%20van%20Loosdrecht.pdf>

Ringraziamenti

Uno speciale ringraziamento va alla mia famiglia, a Federico e agli amici, sempre presenti e fondamentale supporto durante questo lavoro.

Grazie alla Prof. Alessandra Carucci e all'Ing. Stefano Milia per avermi guidato e incoraggiato in questi tre anni.