

Università degli Studi di Bologna

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA
PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

Tesi di laurea in : Ingegneria Sanitaria Ambientale LS

PROVE DI OZONOLISI SUI FANGHI BIOLOGICI PRODOTTI DA IMPIANTI DI DEPURAZIONE DELLE ACQUE REFLUE URBANE

Tesi di Laurea di:

INNOCENTI CATERINA

Relatore:

Prof. Ing. **MAURIZIO MANCINI**

ANNO ACCADEMICO 2006-2007

INDICE

CAP. 1	GENERALITÀ DELL'IMPIANTO
1.1	Configurazione attuale
1.2	Caratterizzazione dei reflui da sottoporre a depurazione
1.3	Dati alla base della progettazione
CAP. 2	INTRODUZIONE ALLA TECNICA DI OZONOLISI NEL TRATTAMENTO DEI FANGHI
2.1	L'ozonolisi nel trattamento dei fanghi di depurazione
2.2	Analisi dei risultati ottenuti nelle prime applicazioni
2.3	Primi confronti con le altre tecniche di riduzione della massa fangosa
CAP. 3	PROVE DI OZONOLISI SUL FANGO DERIVANTE DAL TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE URBANE
3.1	Campionamento sul fango di Marina di Ravenna
3.2	Metodo di analisi utilizzato dai Laboratori di Hera S.p.A Ravenna
CAP. 4	ANALISI DEI RISULTATI OTTENUTI E CONSIDERAZIONI SULL'IMPIANTO
4.1	Analisi dei risultati delle prove sperimentali sul fango prodotto dall'impianto di Marina di Ravenna
4.2	Interventi sull'impianto per l'applicazione del progetto
CAP. 5	CONCLUSIONI SULL'APPLICABILITÀ DELLA TECNICA DI OZONOLISI
5.1	Osservazioni derivanti dall'analisi dei risultati della prova
5.2	Analisi dei costi dell'intervento
5.3	Compatibilità ambientale dell'intervento di ozonolisi

CAPITOLO 1

GENERALITÀ DELL'IMPIANTO

1.1 La configurazione attuale dell'impianto

Il depuratore di Marina di Ravenna, appartenente al Gruppo Hera Srl con sede in Ravenna, è al servizio prevalentemente del centro abitato omonimo e di Punta Marina, e rimane ubicato in posizione baricentrica tra i due, lungo la via Trieste e scarica i propri reflui depurati in un canale che confluisce nella Pialassa Piomboni che costituisce un ecosistema umido molto delicato.

La rete fognaria servita, di tipo nera ma con presenza di infiltrazione di acque estranee, è caratterizzata da carichi inquinanti che risentono fortemente della stagionalità, essendo i centri abitati serviti a forte vocazione turistica.

L'impianto sito in Marina di Ravenna è stato costruito negli anni settanta ed entrò in servizio nel 1976 con una potenzialità di 20.000 A.E, realizzando uno schema di processo a fanghi attivi a medio carico, su di una sola linea impiantistica, con sezione di stabilizzazione aerobica del fango di supero e letti di essiccamento. La sedimentazione era ed è costituita da una vasca rettangolare con ponte va e vieni.

Successivamente venne modificato nel 1984 e fu costruito un secondo stralcio funzionale costituito da una seconda linea che realizza una processistica di tipo A/O, con denitrificazione in testa e sedimentazione analoga a quella esistente per portare la potenzialità a 40.000 A.E.

In questa occasione vennero ricostruiti i pretrattamenti (grigliatura e dissabbiatura). Una serie di interventi successivi hanno dotato l'impianto di trattamento terziario di defosfatizzazione chimica e di sezione di disidratazione del fango di supero. La defosfatizzazione chimica è realizzata mediante precipitazione in apposita sezione di chiariflocculazione in un comparto a sezione circolare che è attualmente in funzione e si mostra molto efficiente.

Una serie di successivi interventi di manutenzione straordinaria hanno modificato il sistema di pompaggio e la sezione di grigliatura iniziale.

Una serie di interventi ulteriori si sono resi necessari nel tempo per adeguare la potenzialità dello stesso ai maggiori carichi inquinanti che l'impianto è stato chiamato a trattare. Si tratta di interventi che in parte hanno modificato la processistica e che si sono resi indispensabili per trattare i maggiori carichi estivi. In particolare è stato installato un sistema di ossigenazione ad ossigeno puro per far fronte alla maggiore richiesta in tempo estivo. Esso è tuttora in funzione.

Attualmente l'impianto asservi, come sopra citato, alle località di Marina di Ravenna e di Punta Marina, ed è essenzialmente costituito dalle sezioni appresso descritte:

A – Linea acque

1. Grigliatura grossolana

- n.1 griglia verticale inclinata, installata nel canale di arrivo delle fognature, prima del sollevamento all'impianto. Essa è completa di nastro trasportatore e compattatore a coclea inclinata che scarica la mondiglia in un apposito scarrabile.

2. Sollevamento iniziale

- n.4 pompe centrifughe da 120 mc/h cadauna ed una quarta pompa da 400 mc/h, con annesso piping di mandata aereo verso la successiva grigliatura fine. Una quinta pompa da 400 mc/h entra in azione con funzioni di scarico del troppo pieno in caso di intrusione di acque estranee in fognatura.



3. Grigliatura fine

- n. 1 griglia a tamburo, installata dopo il sollevamento, ormai usurata, con luce di passaggio di 1,5 mm, tamburo da circa 900 mm di diametro e sviluppo lungo la generatrice di 3.000 mm, in grado di trattare una portata nominale di circa 1.300 mc/h.



4. Dissabbiatura disoleatura

- n. 1 linea, costituita da una vasca a pianta rettangolare di 15,00 x 4,10 m ed altezza utile di 3,5 metri, con sezione trasversale sagomata a tramoggia, che realizza un volume di processo di circa 110 mc. La vasca presenta un franco idraulico di oltre 1,10 m. La vasca è dotata di carroponete va/vieni.. L'estrazione delle sabbie avviene con air-lift azionato da un soffiatore volumetrico; un secondo soffiatore provvede ad insufflare aria ed agitare i liquami.



5. Denitrificazione Biologica

- n. 1 linea (Linea 2), costituita da una vasca a pianta quadrata da 14,25 x 14,25 m, altezza utile di 3,2 metri, e franco di circa 1, 0 metri, che realizza un volume utile di circa 650 metri cubi. Essa dispone di turbina superficiale da 30 kW in grado di erogare 35 – 45 KgO₂/h in campo operativo. Essa in tempo estivo viene convertita in vasca di nitrificazione con l'aggiunta di un sistema di aerazione ad ossigeno puro.

6. Ossidazione biologica a fanghi attivi

n. 2 linee, costituita da due vasche parallele, meglio descritte:

- linea 2, n. 1 vasca a pianta quadrata da 14,25 x 14,25 m, altezza utile di 3,2 metri, e franco di circa 1, 0 metri, che realizza un volume utile di circa 650 metri cubi. Essa dispone di turbina superficiale da 30 kW in grado di erogare 35 – 45 KgO₂/h in campo operativo. Il sistema di aerazione è stato inoltre potenziato con un aeratore sommerso del tipo a tubo venturi auto-aspirato da 6 kw, in grado di trasferire circa 5 kg O₂/h in condizioni operative. Una pompa sommersa da 6 Kw provvede, alla bisogna, a ricircolare la miscela aerata, e quindi i nitrati, nella vasca di denitrificazione.

- linea 1, n. 1 vasca a pianta quadrata da 17,50 x 17,50 m, altezza utile di 4,0 metri, e franco di circa 1,10 metri, che realizza un volume utile di circa 1.250 metri cubi, con sistema di aerazione a turbina superficiale da 37 kw in grado di erogare 44 – 63 KgO₂/h in campo operativo. In estate il sistema di aerazione è potenziato mediante insufflazione di ossigeno puro.



7. Sedimentazione finale

- n. 2 linee, costituite da due vasche a pianta rettangolare da circa 7,50 x 33,00 m, altezza utile a bordo vasca di 2,6 m e franco di circa 1,10 – 1,15 m., completa di carro-ponte va/vieni.

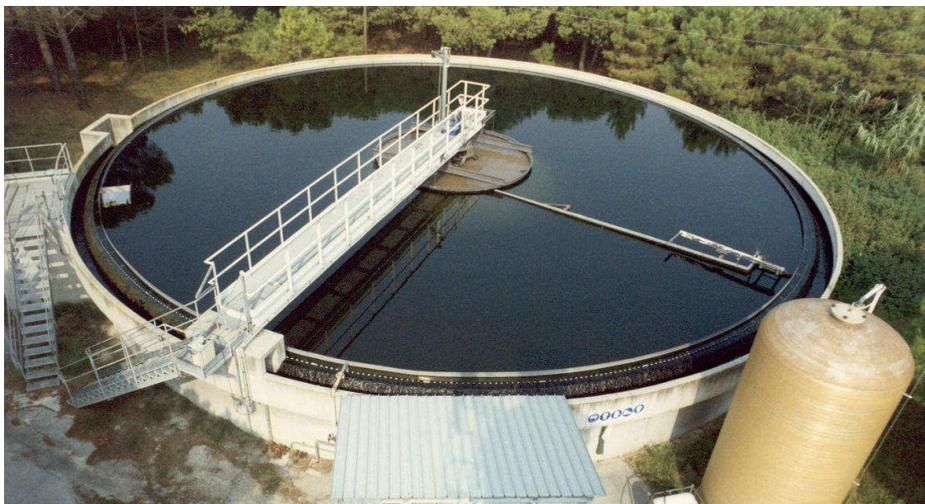


8. Sollevamento finale ai trattamenti terziari

- Costituito da n. 3 elettropompe ad asse orizzontale, in esecuzione a secco, da 45 kW ciascuna e portata di 360 mc/h cadauna. Il punto dell'impianto in cui avviene questo sollevamento è la vecchia uscita del depuratore.

9. Defosfatazione chimica finale

- n. 1 linea, costituita da una vasca circolare da 24 metri di diametro ed altezza utile a bordo vasca di 4,0 m che realizza un volume complessivo di 1.800 mc.



B. Linea fanghi

10. Ricircolo fanghi di ricircolo e di supero dal sedimentatore secondario

- Linea 1 – n. 2 elettropompe del tipo sommergibili da 2,0 kw/cadauna, installate sul ponte raschiafango va/vieni, in grado di ricircolare 100 m³/h di fanghi ciascuna.
- Linea 2 – n. 2 elettropompe in esecuzione a secco da 2,0 kw/cadauna, installate a bordo vasca del pozzetto di raccolta ed ispessimento dei fanghi sedimentati, in grado di ricircolare 100 mc/h di fanghi ciascuna. Una ulteriore pompa da 4 Kw provvede a prelevare il supero direttamente dalla vasca di denitrificazione.
- Defosfatazione finale – n. 2 elettropompe del tipo sommergibili da 4,0 kw/cadauna, installate in un pozzetto adiacente alla vasca di chiari-flocculazione provvedono a ricircolare i fanghi sedimentati in testa alle linee biologiche o a due silos di ispessimento in vetroresina.

11. Stabilizzazione aerobica dei fanghi di supero

- n.1 linea, costituita da una vasca a pianta quadrata di 15,0 x 15,0 m, altezza utile di 4,0 metri e franco idraulico di 1,1 m che realizza un volume utile di 900 mc; il sistema di aerazione dei fanghi è affidato ad una turbina superficiale galleggiante da 37 kw, in grado di trasferire in condizioni operative circa 45 – 55 kg/O₂/h.

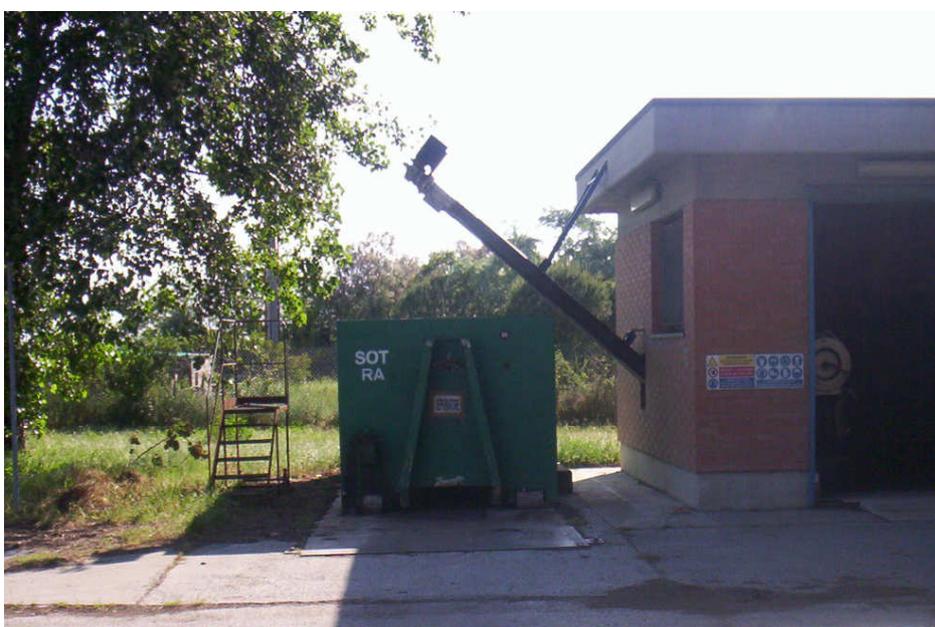


12. Ispessimento fanghi stabilizzati

- (per ora inutilizzato) n.2 linee costituite da vasche a pianta rettangolare da 6,0 x 7,0 m, altezza utile di 5,0 che realizzano un volume di 210 + 210 mc, per un totale di 420 mc. Un pozzetto intermedio alle due è dotato di pompa sommersa da 1,5 mc per sollevare i fanghi ai due silos in vetroresina, da cui il fango passa a gravità alla successiva stazione di disidratazione. Delle paratoie di fondo comunicanti con la vasca di stabilizzazione del fango permettono di estrarre il fango stabilizzato da questo comparto.

13. Stazione di disidratazione dei fanghi con centrifuga

- n.1 stazione di disidratazione con estrattore centrifugo tipo decanter da 15 kw, completa di pompa di alimentazione del fango, stazione di preparazione e dosaggio del polielettrolita, pompa di dosaggio dello stesso e coclea carico del fango in contenere.



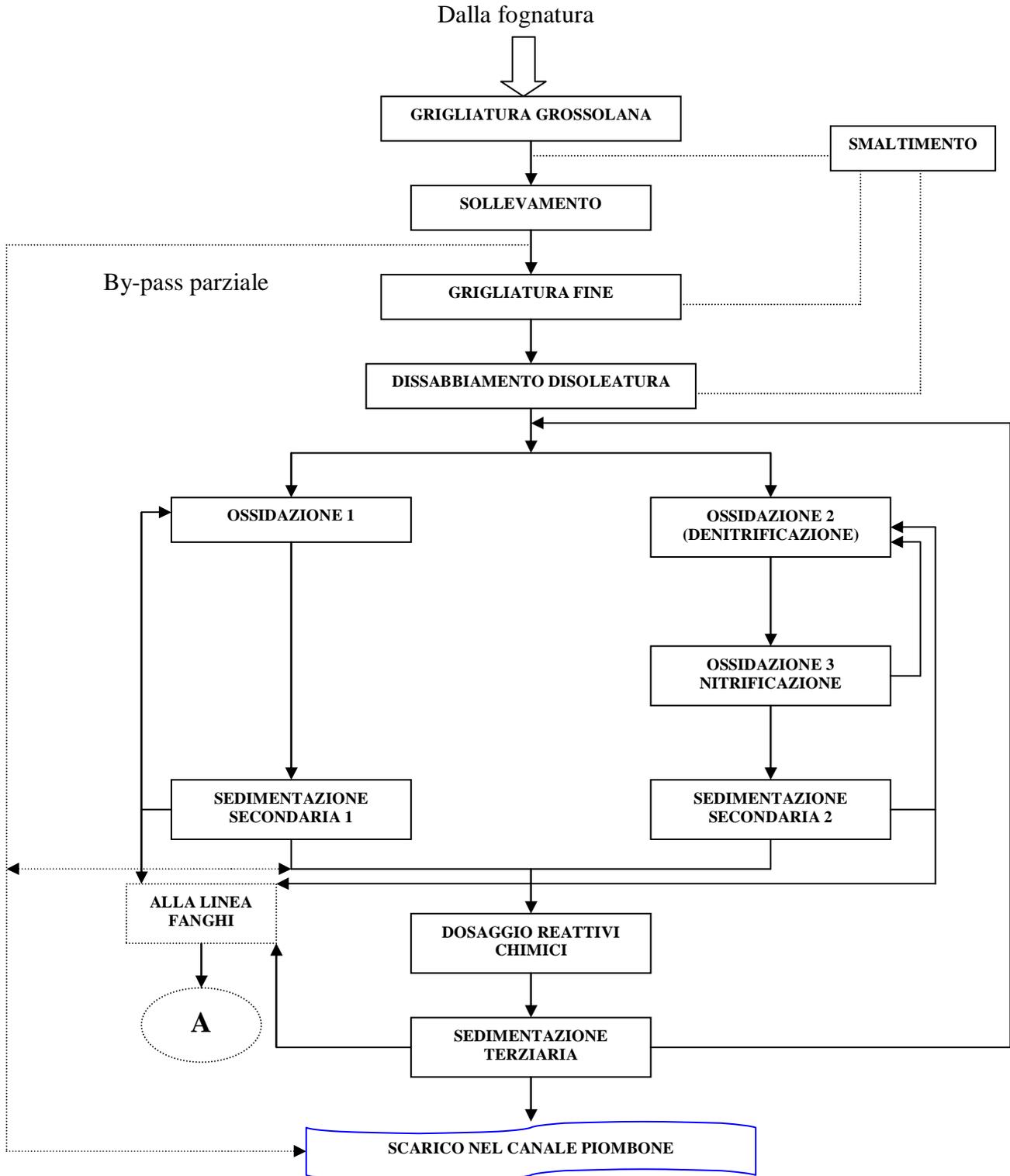
14. Stazione di disidratazione dei fanghi con letti essiccatori

- n. 6 letti di essiccamento che realizzano una superficie di 1.512 mq.

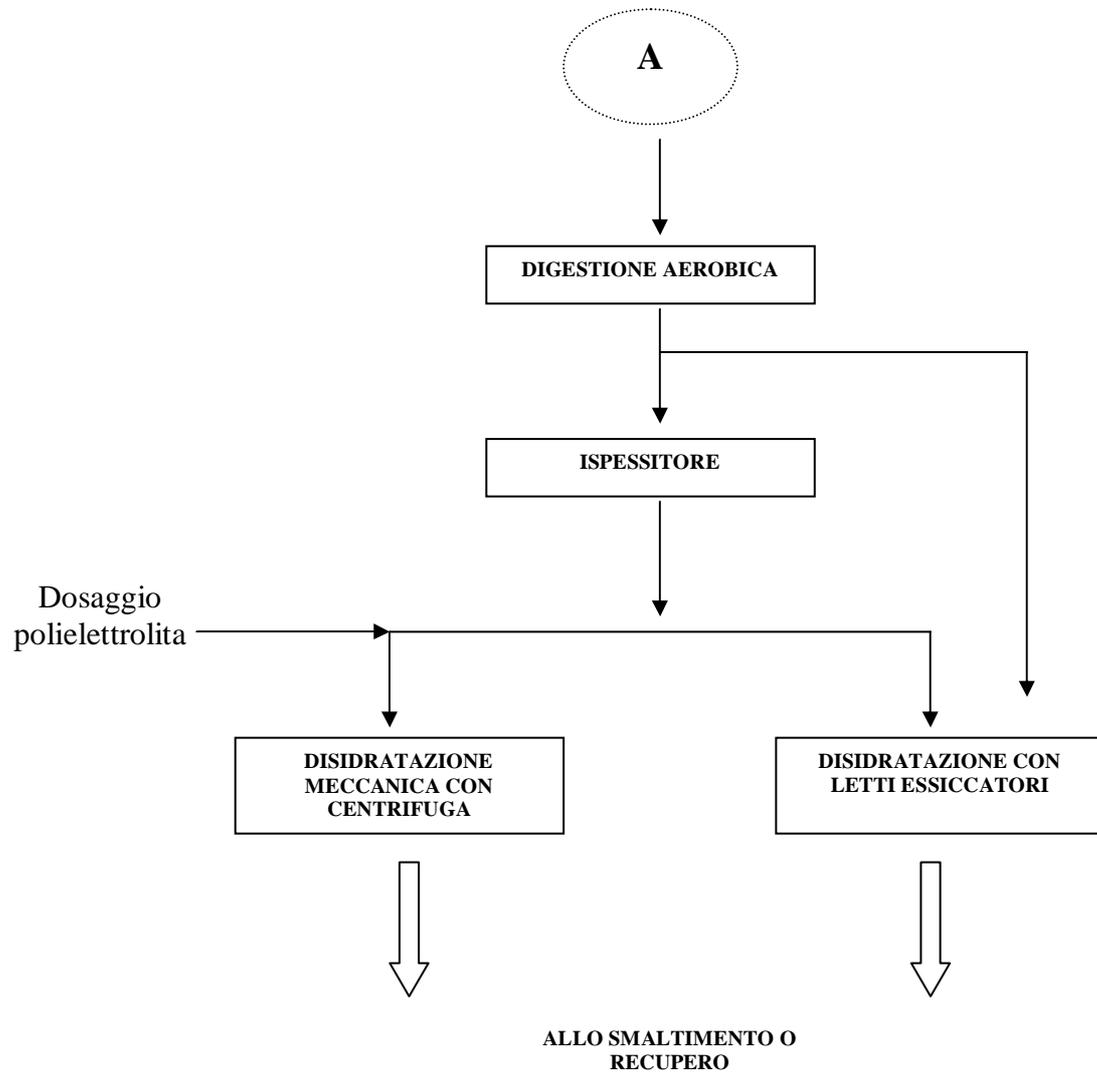


Lo schema di flusso può quindi essere rappresentato così:

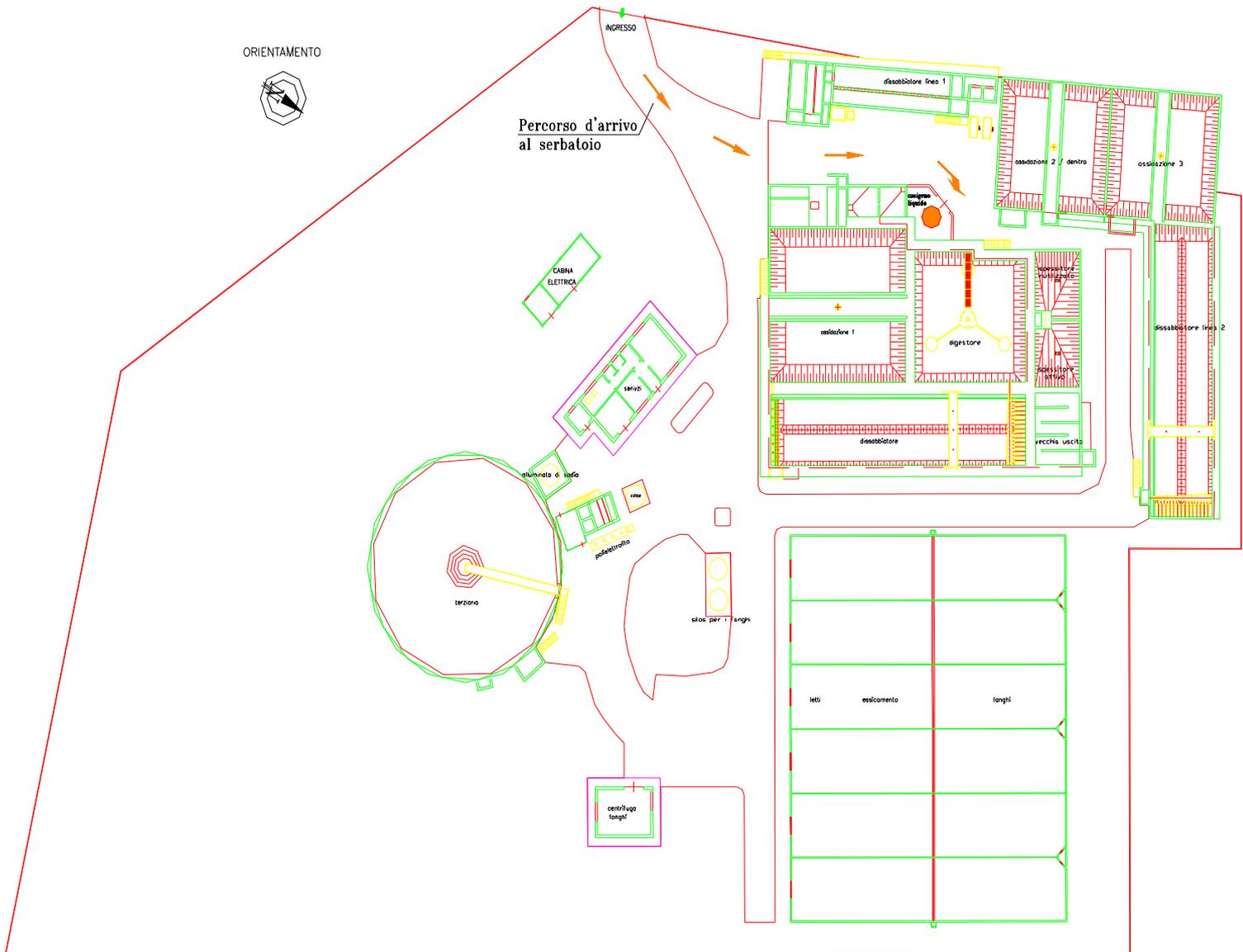
Linea acqua



Linea fanghi



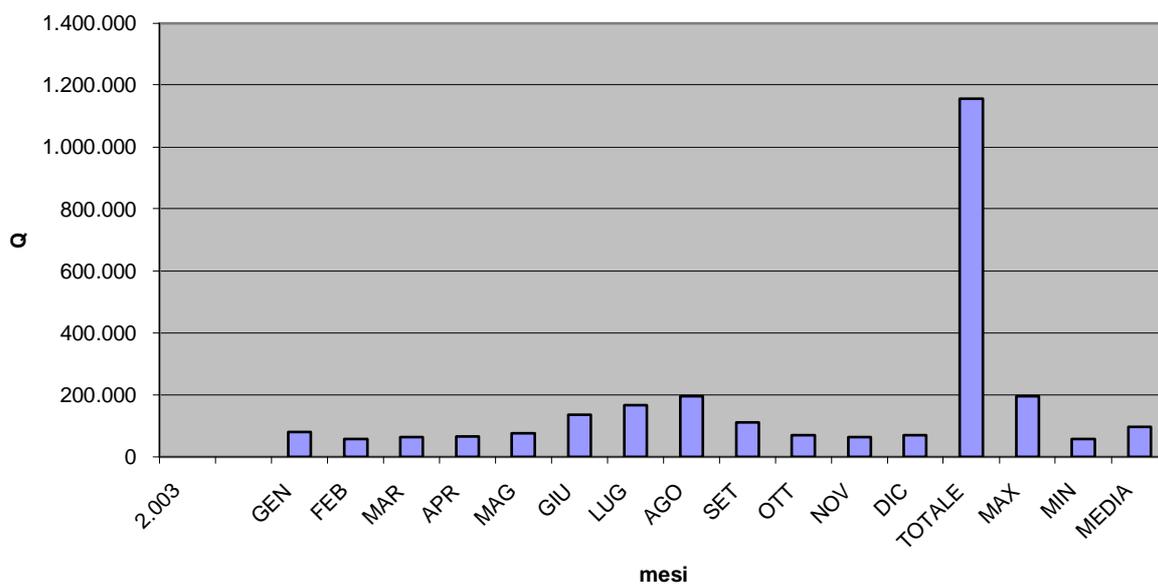
La planimetria attuale dell'impianto di marina di Ravenna è questa:



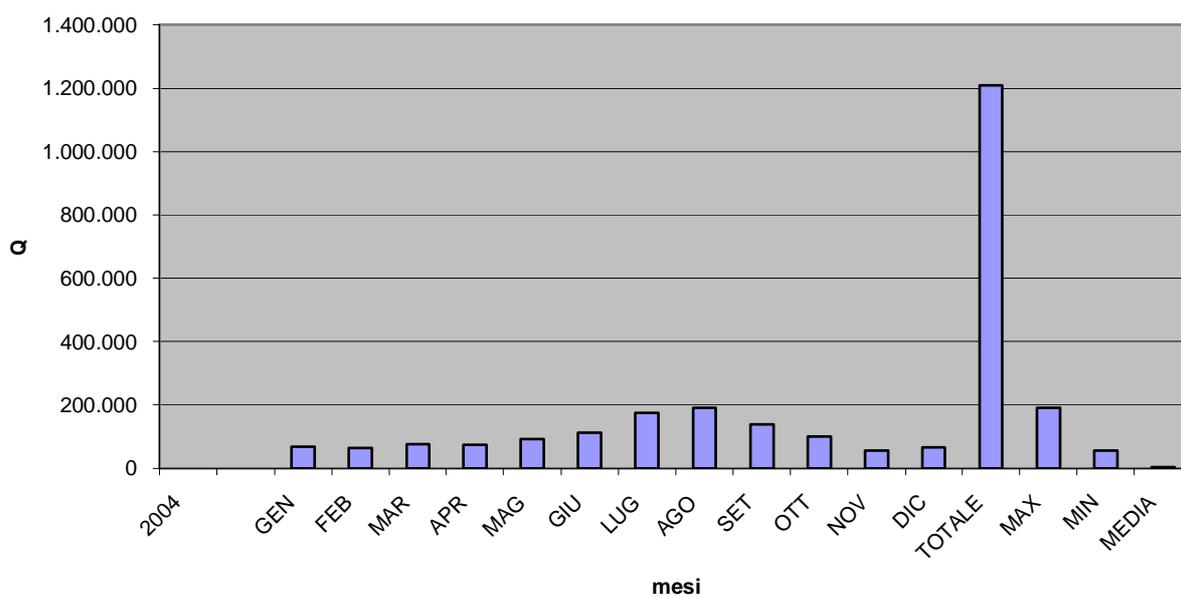
1.2 Caratterizzazione dei reflui da sottoporre a depurazione

Per poter effettuare progettazioni e verifiche dell'impianto bisogna tenere in considerazione le condizioni di esercizio dell'impianto stesso per poter intervenire in eventuali modifiche. Per prima analisi considero le portate trattate dal Depuratore di Marina di Ravenna dall'anno 2003 all'anno in corso 2007 per verificare nel contempo l'incremento turistico riportato dalla zona.

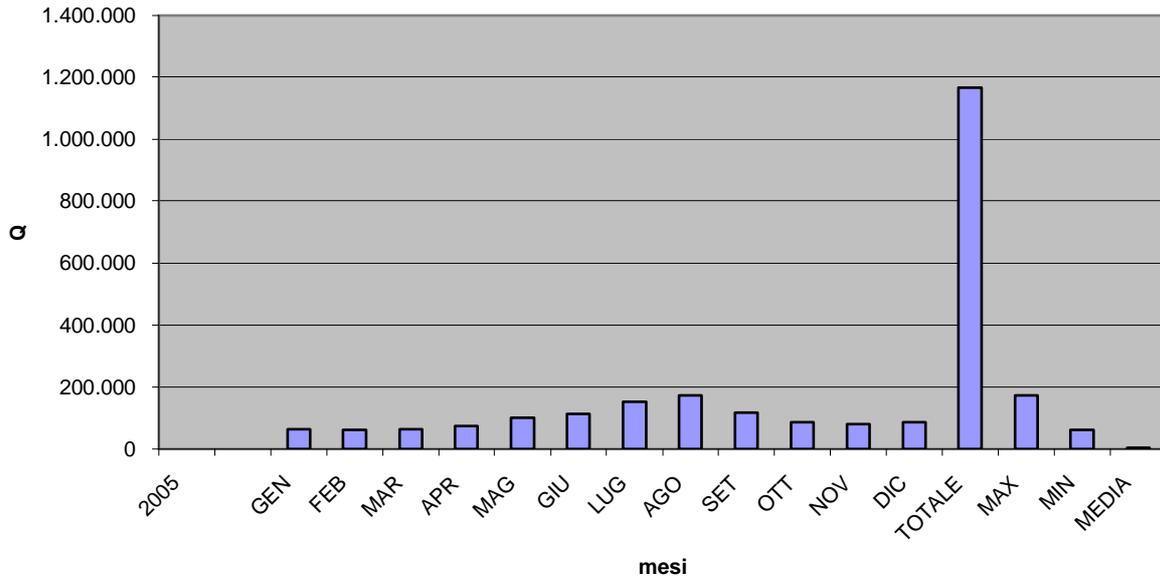
portate 2003



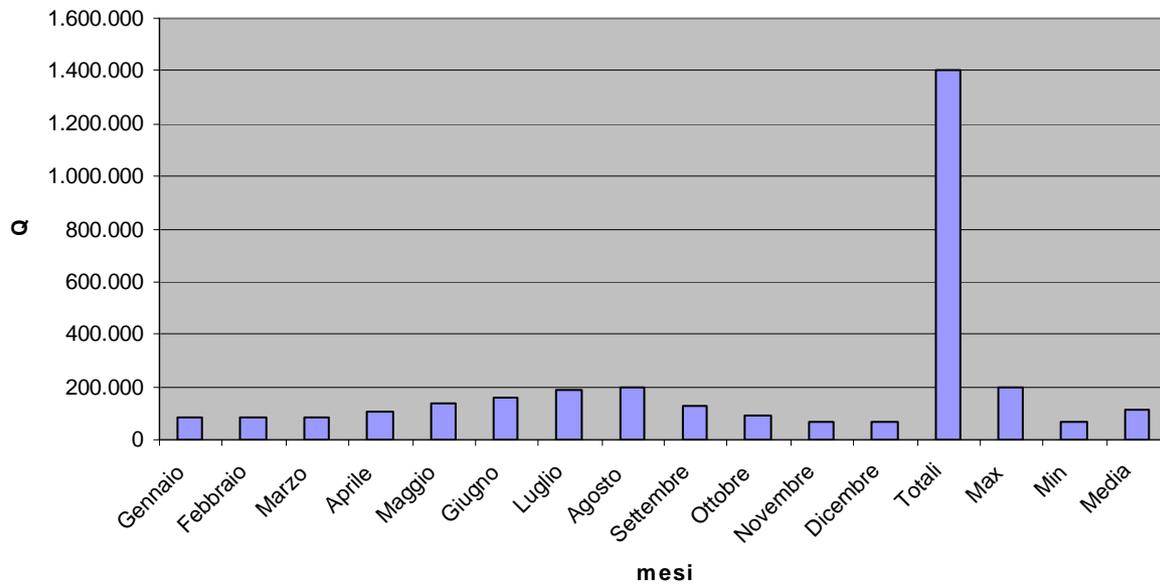
portate 2004



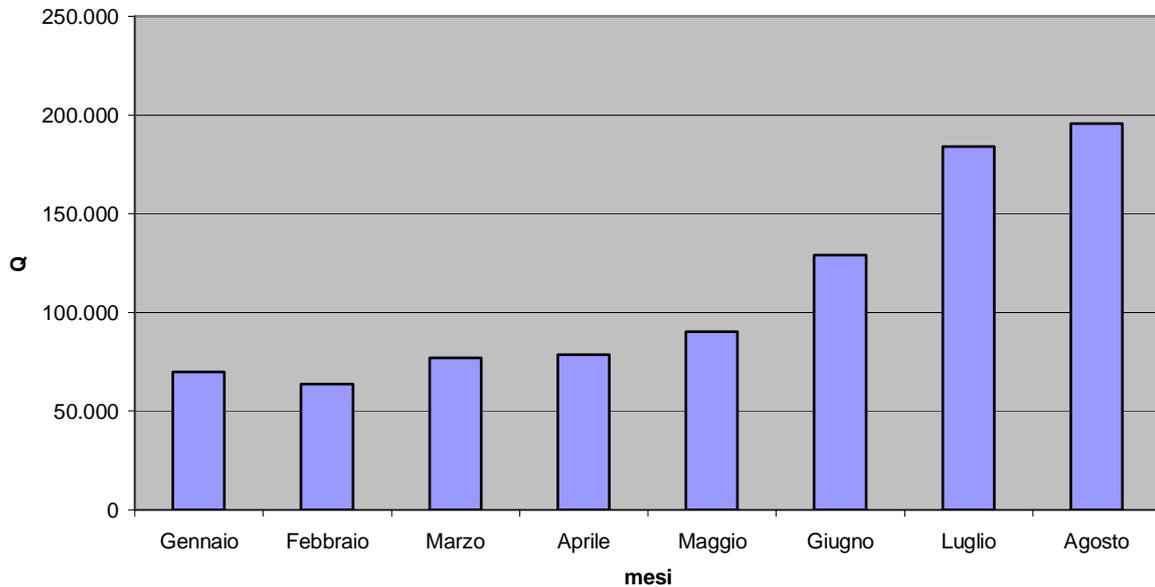
portate 2005



portate 2006



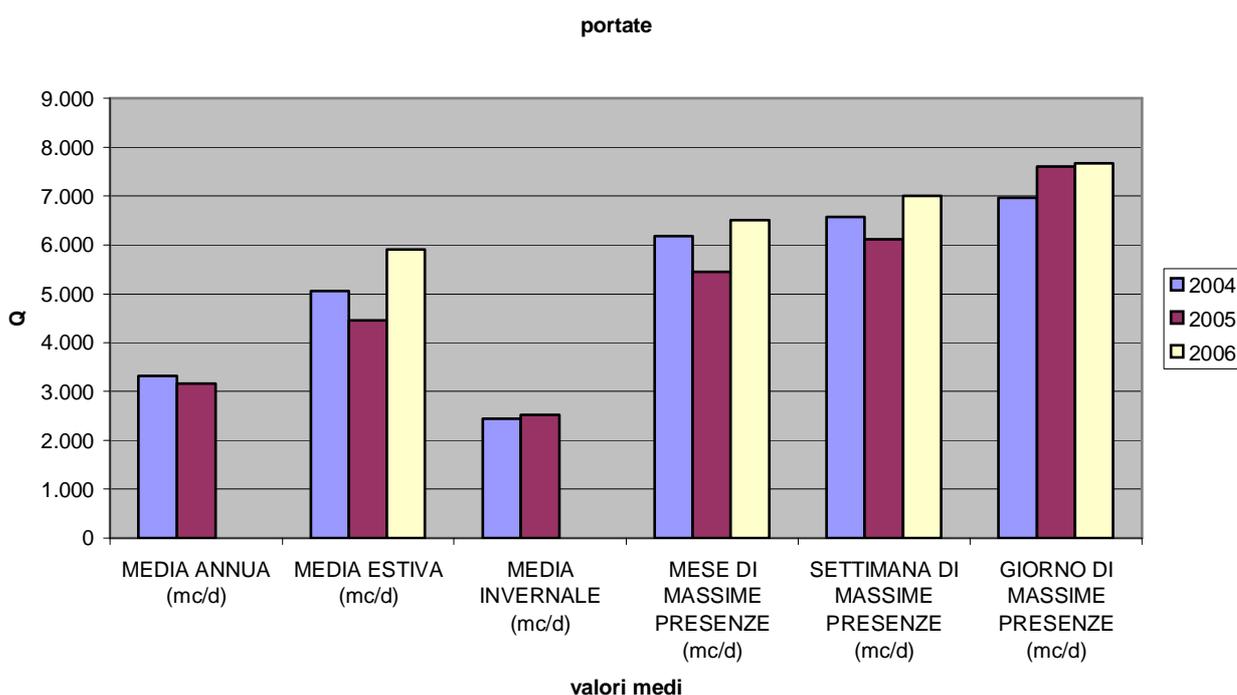
portate 2007



Come è possibile vedere dai grafici sopra riportati, il periodo di maggior affluenza turistica si ha dal mese di giugno a quello di agosto, per questo motivo nel dimensionamento bisognerà tenere in considerazione questo picco di portata. In tutto il periodo estivo infatti si assiste ad un costante aumento delle portate, che presentano un loro massimo a cavallo del periodo di Ferragosto. Mediamente nell'impianto vengono trattati poco più di 2.500 mc/d di liquami in periodo invernale e quasi 6.000 mc/d in periodo estivo; nel mese di massime presenze turistiche (agosto) la portata media mensile ammonta a circa 6.500 mc/d. La tabella seguente evidenzia i dati più importanti.

MARINA DI RAVENNA – Portate in ingresso al depuratore

	2004	2005	2006
MEDIA ANNUA (mc/d)	3.318	3.160	
MEDIA ESTIVA (mc/d)	5.050	4.458	5.913
MEDIA INVERNALE (mc/d)	2.444	2.519	
MESE DI MASSIME PRESENZE (mc/d)	6.175	5.450	6.517
SETTIMANA DI MASSIME PRESENZE (mc/d)	6.583	6.109	7.002
GIORNO DI MASSIME PRESENZE (mc/d)	6.955	7.600	7.668



Si può notare come nell'estate 2006 si siano registrati notevoli incrementi delle portate trattate rispetto ai due anni precedenti e dai grafico delle Q del 2007 si evidenzia un continuo crescendo.

Per definire in modo attendibile le caratteristiche dei reflui da sottoporre a depurazione, quali SST, COD, BOD, N e P, sono stati analizzati i rilievi analitici eseguiti in più di due anni consecutivi (2004 - 2005 ed i mesi estivi del 2006).

La tabella che segue riporta i parametri statistici più significativi del campione analizzato, tal quale.

Occorre innanzitutto evidenziare che trattasi di liquami che presentano delle concentrazioni di SST e di forme carboniose inusualmente elevate, con rapporti Ntot/COD molto bassi.

Concentrazioni in ingresso all'impianto (campione tal quale)

	SST mg/l	C.O.D mg/l O2	B.O.D.5 mg/l O2	COD / BOD5	NH3 mg/l N	N Kjeldhal mg/l N	NH3 / Ntot	Nitriti	Nitrati mg/l N	N totale mg/l N	Ntot / COD	P (totali) mg/l P	Cloruri mg/l Cl-
Media	988	1.257	435	2,90	41,2	69,7	0,56	0,1	2,1	84,0	0,09	20,1	459
Min	24	213	69	1,18	20,3	45,9	0,10	0,0	0,1	40,0	0,01	5,3	175
Max	10.348	9.640	2.700	8,06	81,9	116,5	0,96	1,1	11,0	304,0	0,25	107,5	5.685
85-perc	2.013	2.196	636	3,86	49,0	92,5	0,71	0,0	2,7	120,0	0,13	40,7	740
Estate													
Media	1.702	1.925	600	3,35	38,2		0,40	0,1	1,8	113,9	0,07	40,3	341
85-perc	2.547	2.574	721	4,19	46,8		0,70	0,1	2,6	139,0	0,10	60,2	670
Inverno													
Media	632	923	352	2,68	42,8	69,7	0,65	0,0	2,2	68,3	0,10	11,5	520
85-perc	2.013	2.196	636	3,86	49,0	92,5	0,71	0,0	2,7	120,0	0,13	40,7	740

Da un esame più attento è risultato che i campioni erano turbati dai ricircoli interni della defosfatazione e del chiarificato del processo di disidratazione, infatti si sono evidenziati valori molto elevati nella concentrazione di fosforo, cosa non usuale in una rete fognaria. Dal suo esame, si deduceva che alla concentrazione di 20 mg/l corrispondeva un valore di circa il 98 % della frequenza cumulata relativa. Potendosi pertanto ritenere che concentrazioni superiori fossero certamente da attribuire ad anomalie o errori, nel campione del successivo esame sono stati scartati dal set di analisi tutti i campioni la cui concentrazione di Fosforo totale fosse superiore a 20 mg/l.

Il campione così trattato ha permesso di restituire valori dei parametri da porre a base delle elaborazioni progettuali più attendibili. La tabella che segue ne riporta i parametri statistici più significativi, che saranno posti a base delle scelte progettuali e delle successive elaborazioni.

Concentrazioni in ingresso all'impianto (campione corretto)

	SST mg/l	C.O.D mg/l O2	B.O.D.5 mg/l O2	COD / BOD5	NH3 mg/l N	N Kjeldhal mg/l N	NH3 / Ntot	Nitriti	Nitrati mg/l N	N totale mg/l N	Ntot / COD	P (totali) mg/l P	Cloruri mg/l Cl-
Media	476	738	301	2,59	43,4	69,7	0,66	0,0	2,2	66,6	0,11	10,2	495
Min	24	213	69	1,55	20,3	45,9	0,33	0,0	0,1	40,0	0,04	5,3	200
Max	1.144	1.718	1.105	5,05	81,9	116,5	0,96	1,1	11,0	120,0	0,25	18,9	5.685
85-perc	699	1.006	413	2,98	50,9	92,5	0,76	0,0	2,7	76,7	0,16	12,8	793

E' opportuno ancora evidenziare gli elevati valori di cloruri, sia in termini di media del campione che di massimi raggiunti, che indicano chiaramente gli episodici ingressi di acqua di mare nella rete fognaria; come per altro segnalato anche dai tecnici addetti alla conduzione dell'impianto.

Di rilevante è da segnalare il nuovo collettamento al depuratore dei reflui prodotti dal centro turistico di Marinara; in futuro infatti vi saranno ulteriori incrementi di carichi dovuti all'allacciamento con questa zona. Di conseguenza, ai fini prudenziali l'impianto verrà dimensionato ipotizzando un futuro incremento dei carichi, sia inquinanti che idraulici, dell'ordine del 30%.

È possibile inoltre sottolineare che l'impianto sostanzialmente presenta un'eccellente funzionalità e che i superamenti dei limiti di legge sono assolutamente sporadici; quanto detto è riscontrabile dai valori delle concentrazioni misurate in uscita dal Depuratore riportati in tabella:

Concentrazioni in uscita dall'impianto

	SST mg/l	C.O.D mg/l O2	B.O.D.5 mg/l O2	COD/BOD5	NH3 mg/l N	N Kjeldhal mg/l N	Nitriti	Nitrati mg/l N	N totale mg/l N	P (totali) mg/l P	Conducibilità µS/cm 20°C	Cloruri mg/l Cl-
Media	15	32	7	7,77	1,9	2,8	0,4	7,7	11,8	0,7	1.867	420
MIN	1	11	1	1,53	0,1	0,5	0,0	0,2	3,6	0,1	860	130
MAX	66	94	43	33,60	17,7	6,8	4,3	21,7	33,0	3,0	6.650	1.955
85-perc	23	38	11	11,90	3,5	3,6	0,5	13,6	16,9	1,0	2.687	660
95-perc.	35	49	20	20,9	7,8	6,1	1,3	17,7	24,7	1,5	3.830,0	980,8
Estate												
Media	19	32	4	11,1	1,7		0,3	8,5	12,1	0,6	1.590	332
MAX	45	65	16	33,6	12,6		3,3	21,7	26,2	3,0	6.650	1.955
Inverno												
Media	13	32	8	6,1	2,0	2,8	0,4	7,4	11,6	0,7	2.017	468
MAX	66	94	43	33,6	17,7	6,8	4,3	21,7	33,0	3,0	6.650	1.955

1.3 Dati alla base della progettazione

In questo paragrafo vengono di seguito riepilogati i dati che saranno posti a base delle elaborazioni progettuali. Essi derivano dalla sintesi delle elaborazioni effettuate, corretti, se necessario, sulla base dei criteri cautelativi che si vuole adottare, in fase di dimensionamento delle opere e dei processi.

Le portate di progetto

Attualmente, al depuratore viene trattata una portata media estiva (mesi di giugno, luglio, agosto e settembre) di circa 5.913 mc/giorno, che nel mese di agosto diviene 6.517 mc/giorno. La massima portata giornaliera è stata di 7.668 mc/giorni, pari a 319,4 mc/h. In inverno, la portata media in tempo asciutto, registrata nei mesi di gennaio, febbraio e marzo, si attesta sui 2.294 mc/giorno con una punta giornaliera di 3.511 mc/giorno, pari a 146,3 mc/h.

Per le portate future di progetto, come già accennato, si è ipotizzato cautelativamente un incremento del 30% che tiene conto dei possibili carichi aggiuntivi derivanti dagli interventi sulla rete fognaria (acque di prima pioggia), dei nuovi allacciamenti (Marinara) e dei possibili incrementi di aree residenziali e turistiche.

Pur essendo la natura della rete fognaria essenzialmente nera, e pur in vista di ulteriori interventi sulla stessa che tendono ad elevare e rendere più efficiente il grado di separazione della rete, per la presenza dei fenomeni di intrusione di acque marine o superficiali nella rete stessa, si prevede di sottoporre a trattamento in tempo di pioggia una portata pari a 3 volte quella media nera. Per le portate in tempo estivo, i cui incrementi rispetto all'inverno derivano solo dall'afflusso turistico, si è ritenuto ragionevole ipotizzare, alla luce della scelta strategica di affidarsi ad un sistema di reti fognarie separate, che se nuovi insediamenti nasceranno, questi saranno con reti separate. Pertanto, la portata massima in tempo di pioggia è stata posta pari a 3 volte la portata media estiva attuale, il cui valore è di 246,4 mc/h.

La punta oraria in tempo secco, è stata stimata precedentemente sulla base dei diagrammi orari effettivamente registrati presso l'impianto, risultati pari ad 1,5 e 2,0 rispettivamente in estate ed in inverno. Punte orarie, queste, calcolate rispetto alle portate medie di periodo (estate e inverno).

A fini cautelativi, pur prevedendosi un notevole incremento delle portate progettuali (+30%), e quindi un probabile abbassamento di questi fattori di punta, si è

ritenuto di applicare anche alle portate di progetto i medesimi coefficienti di punta oraria.

La tabella seguente riepiloga i dati di portata attuali e futuri che sono posti a base delle elaborazioni progettuali.

Portate attuali e di progetto

	Portate di reflui da sottoporre a depurazione (mc/h)			
	Stato attuale		Progetto	
	Inverno	Agosto	Inverno	Agosto
Media giornaliera Q24	95,6	271,5	124,3	353,0
Punta oraria in tempo secco Qp	191,2	407,0	248,5	529,5
Punta oraria in tempo di pioggia Qpp ai trattamenti biologici (3 x Q24)	353,8	480,0	372,9	739,2

Consideriamo anche la portata in tempo di pioggia nonostante l'impianto sia a rete separata perché se vuole tener conto della presenza di infiltrazioni di acque estranee nella rete che potrebbe andare a modificare le portate in gioco.

Caratterizzazione dei reflui e dei parametri progettuali

Per il dimensionamento dell'impianto sono state applicate le linee guida ATV-A 131. Esse fissano che detto dimensionamento debba essere effettuato sulla base di determinati percentili del carico inquinante prevedibile.

In particolare, il dimensionamento dei comparti biologici viene effettuato sulla base del carico inquinante risultante dallo 85 percentile del campione delle concentrazioni rilevate e dalle portate, rispettivamente, di media nel mese di agosto e di media invernale. Portate e concentrazioni di liquami adottate in sede progettuale sono quelle già riportate ai paragrafi precedenti.

Occorre evidenziare che la metodologia adottata è molto cautelativa, e tiene ampiamente conto delle naturali fluttuazioni dei carichi e degli incrementi prevedibili.

Dalla tabella è possibile vedere che l'impianto sarà dimensionato su un'ipotesi di incremento dei carichi variabile dal 44 al 29 per cento.

In termini di Abitanti Equivalenti, l'impianto presenterà una potenzialità di circa 58.500 A.E. Il calcolo su riportato si basa sul carico organico espresso come BOD₅ (Art. 2, comma 1), lett. a) del D.Lgs. 152/1999).

Carichi inquinanti in ingresso all'impianto

	Portata (mc/giorno)	C.O.D (Kg/d)	B.O.D.5 (Kg/d)	N totale (Kg/d)	P (totali) (Kg/d)
Carichi di progetto (85-perc*Q24)	8471	8522	3499	650	108
Carichi massimi attuali		5903	2477	474	84
Incrementi di progetto (%)		44,4	41,2	37,1	29,0

Per quanto riguarda le temperature di progetto si è fatto riferimento a 13 e 20 °C, valori non stimati su dati misurati, perché indisponibili, ma tipici delle località marine.

La tabella seguente riepiloga tutti i principali parametri che caratterizzano il refluo da trattare e che sono stati posti a base delle elaborazioni progettuali:

		parametro	
Periodo di riferimento		INVERNO	ESTATE (agosto)
Popolazione Equivalente di progetto		15.000	58.500
Portate di progetto (mc/h)			
	Media giornaliera (Q24)	124,3	353,0
	Punta oraria in tempo secco(Qp)	248,5	529,5
	Punta oraria in tempo di pioggia (Qpp)	372,9	739,2
Temperatura di progetto (°C)		12	20
COD/BOD5 (medio)		2,59	
NH4-N/TKN (medio)		0,66	
COD solubile/COD totale		0,63	
CODs non biodegrad./COD tot (media)		0,051	
Solidi Sospesi Volatili nella miscela aerata (SSV/SST)		0,75	
		Valori medi	85 percent.
SST (mg/l)		476	699
COD (mg/l)		738	1.006
BOD5 (mg/l)		301	413
NH4-N (mg/l)		43,4	50,9
Ntot (mg/l)		66,6	76,7
N tot / COD		0,11	0,0075
Ptot (mg/l)		10,2	12,8
Escherichia Coli (UFC/100ml) (*)		10 ⁴	10 ⁵

(*) dopo sedimentazione

Produzione di rifiuti all'interno dell'impianto

Dai processi di depurazione delle acque reflue vengono prodotti in diverse parti dell'impianto, varie tipologie di rifiuto in quantità diverse, che vengono catalogate ognuna da un codice CER identificativo.

Volendo rappresentare la condizione dell'impianto da noi presa in esame, Marina di Ravenna dal 2004 al 2006 ha prodotto queste tipologie di rifiuto in queste quantità:

RIFIUTI PRODOTTI NEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE 2004

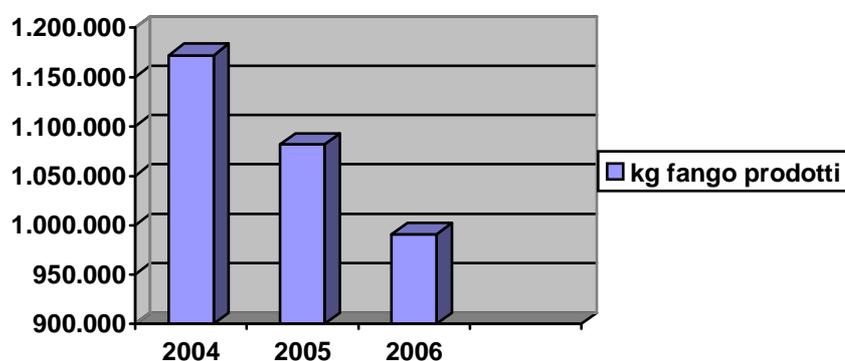
Codice CER	Classificazione rifiuto	Sezione di produzione	Impianto di destinazione	Quantità prodotta (kg)
190805	3	CENTRIFUGA	IMP.DIS.KM 3,8	155.580
190805	3	CENTRIFUGA	AGRICOLTURA S.G.	66.000
190805	3	CENTRIFUGA	Agricoltora CARLI	284.900
190805	3	CENTRIFUGA	2B recupero.KM 3,8	585.340
190802	4	PUL.DESABBIAT.	DEP. CITTA'	85.780
190805	4	PUL.VASCHE	DEP. CITTA'	0
190805	3	LETTI	Agricoltora CARLI	23.160
190805	3	LETTI	IMP.DIS.KM 3,8	11.820
190805	3	LETTI	AGRICOLTURA S.G.	45.460
190801	2	GRIGLIE	DISCARICA KM 2,6	63.020

RIFIUTI PRODOTTI NEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE 2005

Codice CER	Classificazione rifiuto	Sezione di produzione	Impianto di destinazione	Quantità prodotta (kg)
190805	3	CENTRIFUGA	IMP.Disidratazione.KM 3,8	581760
190805	3	CENTRIFUGA	AGRICOLTURA S.G.	65260
190805	3	CENTRIFUGA	Agricoltora CARLI	0
190805	3	CENTRIFUGA	2B recupero Capping KM 3,8	87420
190802	4	PUL.DESABBIAT.	DEP. CITTA'	139020
190805	4	PUL.VASCHE	DEP. CITTA'	0
190805	3	LETTI	Agricoltora CARLI	0
190805	3	LETTI	AGRICOLTURA S.G.	7260
190805	3	LETTI	IMP.Disidratazione.KM 3,8	248020
190805	3	LETTI		0
190801	2	GRIGLIE	DISCARICA KM 2,6	70160
190805	4	BIOLOGICO	CHIFIBI (x inoculo)	91840

RIFIUTI PRODOTTI NEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE 2006

Codice CER	Classificazione rifiuto	Sezione di produzione	Impianto di destinazione	Quantità prodotta (kg)
190805	3	CENTRIFUGA	IMP.Disidratazione.KM 3,8	548920
190805	3	CENTRIFUGA	AGRICOLTURA S.G.	0
190805	3	CENTRIFUGA	Agricoltora CARLI	0
190805	3	CENTRIFUGA	2B recupero Capping KM 3,8	131460
190802	4	PUL.DESABBIAT.	DEP. CITTA'	0
190805	4	PUL.VASCHE	DEP. CITTA'	0
190805	3	LETTI	Agricoltora CARLI	0
190805	3	LETTI	AGRICOLTURA S.G.	0
190805	3	LETTI	IMP.Disidratazione.KM 3,8	287320
150110	2	IMBALLAGGI	Discarica 1 C Km.2,6	60
190801	2	GRIGLIE	DISCARICA KM 2,6	31320
190805	4	BIOLOGICO	CHIFIBI (x inoculo)	0
190805	3	CENTRIFUGA	AZ.AGR.BALLARINI (FILO)	23170



Nella tabella teniamo conto che il numero di classificazione del rifiuto denota lo stato fisico in cui questo si trova e in particolare ho

- 2 – solido non polverulento
- 3 – fangoso palabile
- 4 – liquido

I dati sembrano in forte calando tra il 2005 e il 2006, ma bisogna tenere in considerazione il fatto che la centrifuga ha avuto problemi meccanici per una buona parte dell'anno. Resta comunque visibile dai dati riportati che la produzione di fango è uno dei problemi di importanza più rilevante causa i forti quantitativi prodotti e la

crescente difficoltà di poterli smaltire in agricoltura per la forti restrizioni imposte dalle normative italiane sulle caratteristiche che i fanghi debbono avere.

In questi ultimi anni sono state realizzate varie tipologie di trattamento fanghi volte a ridurre la massa voluminosa di questo composto.

Proprio alla soluzione di questo problema è volta questa analisi, ovvero si prefigge la riduzione in termini di volume della massa fangosa attraverso il processo di ozonolisi.

CAPITOLO 2

INTRODUZIONE ALLA TECNICA DI OZONOLISI NEL TRATTAMENTO DEI FANGHI

2.1 L'ozonolisi nel trattamento dei fanghi di depurazione

La problematica della riduzione della produzione dei fanghi di supero negli impianti di depurazione è attualmente uno dei principali temi di ricerca nel settore del trattamento delle acque reflue e sta assumendo una sempre maggiore rilevanza sia a livello nazionale che internazionale.

In Italia, come in molti paesi europei, i fanghi di depurazione sono considerati come un rifiuto generalmente destinato alle piattaforme di compostaggio, al riutilizzo in agricoltura o al conferimento in discarica. Tutte queste soluzioni hanno come comune denominatore i crescenti costi dovuti all'irrigidimento delle normative che pongono nuovi e più stringenti limiti.

Ne deriva quindi la necessità di rivedere le modalità di trattamento dei fanghi, con l'obiettivo di minimizzare i costi di smaltimento che oggi possono raggiungere anche il 40% dei costi totali di gestione dell'impianto.

Uno dei modi per ridurre tali costi di esercizio dell'impianto è rappresentato dalla possibilità di risolvere il problema dello smaltimento all'origine, grazie al controllo della produzione dei fanghi di supero. Questo metodo consiste nella mineralizzazione biologica dei fanghi, che può essere potenziata tramite la disgregazione dei fanghi stessi, e prende il nome di ozonolisi.

“L'ozonolisi consente di ridurre in maniera sostanziale la produzione dei fanghi di supero sfruttando le forti capacità ossidanti dell'ozono, attraverso un processo che, integrandosi direttamente nel ciclo depurativo, cambia radicalmente l'approccio al problema. Il fango di supero infatti viene ridotto fino all'80%, direttamente all'interno del ciclo, semplificandone oltre lo smaltimento, anche tutti i trattamenti a cui questo è sottoposto.”¹

La disgregazione dei fanghi implica la distruzione dei fiocchi e il danneggiamento delle cellule microbiche in modo da rilasciare materiale organico solubile, da crescere la trattabilità aerobica o anaerobica dei composti lentamente biodegradabili e da ridurre la produzione dei fanghi di supero.

La distruzione dei fiocchi e delle cellule microbiche si può ottenere mediante l'applicazione di forze meccaniche (ultrasuoni), termiche (idrolisi termica ad alta temperatura), chimica (ozono), biologiche (processi enzimatici) o combinazioni di queste. Lo step della disgregazione può essere inserito in vari punti all'interno di un impianto di trattamento biologico convenzionale.

¹ Citazione dell' Ing. Andrea Sanson, Responsabile Sviluppo del Settore Ambiente di Rivoira

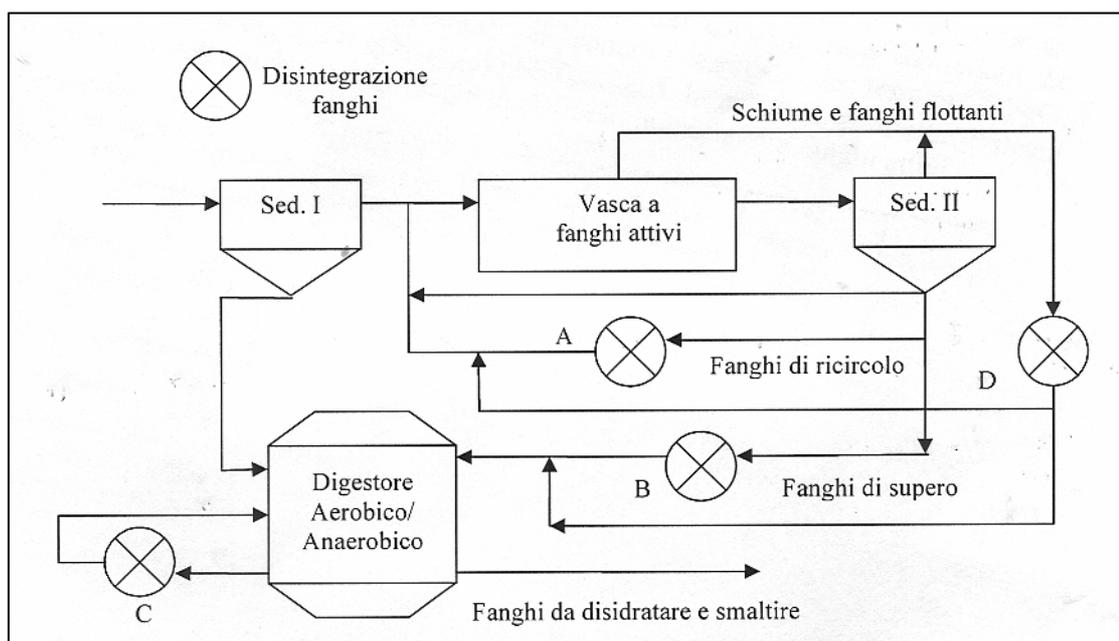


Fig 1 Possibili punti di inserimento del processo di disintegrazione dei fanghi biologici

A causa dell'elevato contenuto di materiale organico idrolizzabile, i migliori risultati si ottengono trattando i fanghi di ricircolo (punto A) oppure i fanghi di supero (punto B). Il trattamento in linea acque oltre alla riduzione della produzione dei fanghi di supero riesce a migliorare la denitrificazione, a causa della produzione di sostanze prontamente biodegradabili disponibili per la denitrificazione eterotrofa (COD RB) e a migliorare la caratteristica di sedimentabilità dei fanghi secondari a causa della riduzione dei microrganismi filamentosi nei fanghi attivi.

Un risultato importante che deriva da queste ultime considerazioni è la possibilità di inserire uno step di disintegrazione dei solidi per effettuare upgrading di impianti esistenti: il miglioramento delle caratteristiche di sedimentabilità e la riduzione della produzione di fango di supero consentono di operare a concentrazioni di solidi sospesi in vasca ed età del fango più elevate a parità dei volumi disponibili per i processi biologici.

In letteratura è stato ampiamente dimostrato che il trattamento con ozono del fango attivo di ricircolo risulta essere una efficace tecnologia di riduzione della produzione di biomassa degli impianti di depurazione biologica. Negli impianti pilota in ridotta o piena scala utilizzati in numerose sperimentazioni (Yasai et al, 1996, Sakai et al, 1997) il grado di distruzione dei solidi è stato controllato dal dosaggio di ozono applicato nel reattore di contatto espresso in termini di gr di O_3 dosato rapportato ai kg di SST alimentati (generalmente con valori tra 20-200 gr O_3 dosato/ kg SST alimentati). In

tabella si riportano alcuni dati sul processo di ozonizzazione dei fanghi di ricircolo in impianti a fanghi attivi:

Scala impianto	Tipologia refluo	Portata	Età del fango (giorni)	O ₃ dosato/ kgSST _{alimentato}	O ₃ dosato/ kgSST _{distrutto}	% Riduzione Solidi	Referenza
Scala banco	Sintetico (Peptone)	8 L/g	Non definibile	0.05	0.21	73	Yasui et al., 1996
				0.1	0.36	83	
				0.2	0.65	90	
Piena scala	Urbano	430 m ³ /g	720	0.02	0.15	36	Sakai et al., 1997
				0.04	0.17	77	
				0.04	0.21	99	
Scala banco	Urbano	15L/g	10	0.05	-	70	Deleris et al., 2002
Scala ridotta	Urbano	10 m ³ /g	Non definibile	0.02	0.14	50	Huysmans et al., 2001

Prestazioni di alcuni impianti a fanghi attivi riportati in letteratura

Il processo di ozonizzazione dei fanghi attivi si sviluppa trattando una piccola parte del fango in un reattore per un tempo di contatto di 15-20 minuti.

La massa di fango trattata per ottenere riduzione fino al 90% della produzione di fango di supero equivale in generale a circa tre volte la massa di fango di supero estratta dall'impianto senza ozonolisi.

Il principio di funzionamento del processo si può così sintetizzare: l'ozono rompe le cellule microbiche, il contenuto delle cellule è rilasciato nel bulk del reattore e l'ozono ossida parzialmente le sostanze organiche solubilizzate.

L'idea di base quindi è quella di rompere la membrana cellulare delle particelle di fango di supero, che rappresenta una solida barriera di difesa dal processo di biodegradazione; una volta che questa membrana cellulare è danneggiata, il contenuto della cellula si libera e può essere facilmente digerito nei processi anaerobici o aerobici successivi.

In esperimenti condotti nel 2004 in reattori batch la riduzione dei fanghi percentuale cresce in modo lineare al crescere del dosaggio di ozono fino ad un valore ottimale definibile a 50 gr O₃/kg SST, per il quale si ottengono riduzioni di solidi sospesi del 25-35%; oltre questo livello di ozonizzazione in genere l'efficienza decresce (vedi figura 2). Con tali rendimenti trattando il 10%, il 20% o il 30% dei fanghi in vasca di ossidazione si otterrebbero rendimenti di riduzione della produzione di fango di supero rispettivamente fino al 30%, 60% o 90%.

Se il fango ozonizzato è ricircolato nel sistema a fanghi attivi nuova biomassa potrà crescere sulla frazione organica solubilizzata biodegradabile, ma è anche prodotta

una frazione di COD inerte solubile che si accumula nelle vasche di ossidazione riducendo il rendimento complessivo di rimozione di COD dell'impianto.

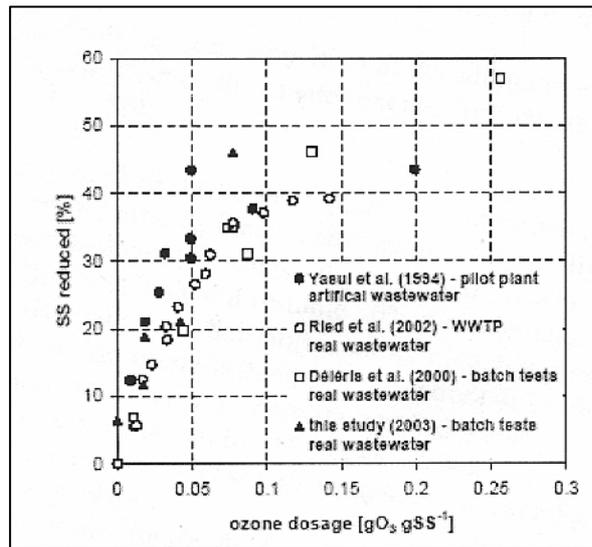


Fig 2 Mostra la % di riduzione di solidi in funzione dello specifico dosaggio di O₃

I principali fenomeni che possono spiegare la riduzione della produzione dei fanghi tramite ozonizzazione sono i seguenti:

a) Solubilizzazione semplice del COD particolato inerte. La frazione inerte che proviene dal processo biologico è solubilizzata e persa nell'effluente finale; in termini modellistici si riduce la quantità di COD particolato inerte nel refluo, ma si produce un COD solubile non biodegradabile e non adsorbibile sui fiocchi di fango.

b) Solubilizzazione e biodegradazione del nuovo COD solubile biodegradabile. La crescita di biomassa su tale COD avviene su composti lisi e quindi con riduzione complessiva della biomassa attiva nel fango. Si riduce la quantità di COD particolato inerte nel refluo, ma senza produzione di sostanze non sedimentabili.

c) Crescita della biodegradabilità del COD solido inerte. La frazione di COD inerte particolata è convertita nella frazione particolata lentamente biodegradabile.

d) Crescita delle richieste energetiche per metabolismo di mantenimento.

Dall'esperienza del 2003 di Salhi et al. si riportano alcuni dati sperimentali secondo i quali il 50% della riduzione della produzione di fango con l'ozonizzazione dipende dal meccanismo solubilizzazione - biodegradazione, il 30% dipende dal meccanismo di solubilizzazione e rilascio nell'effluente finale e il restante 20% dipende dagli altri due processi elencati.

In un sistema ad età del fango indeterminata la produzione di fango dipende dalla frazione di COD solido inerte influente, dal fattore di produzione e dunque il

raggiungimento di uno stato stazionario a “crescita zero” dei solidi organici è possibile solo, nel caso in cui l’ozono, converta tutto il COD solido inerte che altrimenti si accumulerebbe progressivamente in vasca di aerazione in altre forme di COD biodegradabili o solubili non biodegradabili.

La produzione totale di fango di supero dipende molto anche dalla frazione solida inorganica contenuta nel refluo che inevitabilmente si accumula in un sistema a ritenzione di biomassa come un impianto a fanghi attivi convenzionale. Sakai et al nel 1997 riportano un’inaspettata riduzione del 99% dei solidi totali in un impianto municipale in piena scala con un dosaggio pari a 40gr O₃/kg SST_{distruito}. La frazione organica nei fanghi normalmente non supera il 70-80% dei SST, e dunque un rendimento vicino al 100% è possibile solo se l’ozonizzazione dei fanghi produce un effetto di solubilizzazione anche della frazione solida inorganica. In questo caso la massa di solidi inorganica è dilavata nello scarico finale sotto forma di solidi disciolti e/o solidi colloidali non sedimentabili.

Salhi et al riportano il caso di un impianto pilota “a produzione zero” di fango di supero nel quale la percentuale di SSV nei fanghi diminuisce dall’85% al 70% che risulta alla fine un valore stazionario. L’accumulo di solidi inorganici si riduce sempre in caso di pretrattamento del refluo con sedimentazione primaria. All’aumentare della percentuale di riduzione della produzione di fango si riduce la percentuale di solidi inorganici recuperati rispetto a quelli alimentati con il refluo: il bilancio di massa del materiale solido inorganico induce necessariamente a ritenere possibile un meccanismo di solubilizzazione che cresce al crescere del dosaggio di ozono e del rendimento della disintegrazione dei fanghi.

L’impatto dell’ozonizzazione sul processo a fanghi attivi non è limitato alla sola produzione netta di fango, ma interferisce anche sulla nitrificazione, sulla denitrificazione, sulla sedimentabilità e sulla disidratabilità dei fanghi trattati.

La riduzione dei fanghi di supero prodotti con l’ozonizzazione determina un aumento dell’età del fango apparente a parità di concentrazione di SST in vasca di ossidazione. Le frazioni attive delle biomasse, eterotrofa e soprattutto autotrofa, tendono invece a diminuire. L’età del fango effettiva per i nitrificanti potrebbe essere ridotta in modo significativo dalla parziale inattivazione e morte causata dall’ozonizzazione. Boehler e Siegrist riportano i risultati di uno studio delle capacità di nitrificazione dei fanghi al variare del dosaggio di ozono, dimostrando che la riduzione dell’attività nitrificante è equivalente alla riduzione della produzione di fango di supero: la riduzione della concentrazione della biomassa nitrificante è approssimativamente compensata dalla riduzione della produzione di fango di supero e dunque l’età del fango effettiva non cambia rispetto al processo senza ozono. Il COD solubile biodegradabile prodotto dalla disintegrazione dei fanghi determina inoltre un aumento delle capacità di

denitrificazione quando il fango trattato con ozono è poi ricircolato nella zona anossica. Molti studi mostrano il consistente miglioramento della sedimentabilità dei fanghi ozonizzati rispetto ai fanghi attivi non trattati.

L'analisi dei costi di ozonizzazione dipende dal grado di disintegrazione imposto e dal costo specifico di smaltimento dei fanghi disidratati. Analisi dimostrano che una riduzione del 30% della produzione dei fanghi di supero corrisponde a circa il 15% del costo energetico di tutto l'impianto di depurazione municipale. Questo risultato si traduce nel fatto che l'ozonizzazione diventa competitiva quando il costo di smaltimento finale dei fanghi di supero è maggiore di 450 € a tonnellata di massa secca che corrispondono a 90-130 € per tonnellata di fango umido smaltito.

L'ozono oltre ad essere una potente tecnica ossidante che attacca la membrana cellulare, trasforma anche le sostanze difficilmente biodegradabili in altre componenti più facilmente digeribili. Per questo motivo i maggiori risultati si osservano combinando questo sistema con fanghi ad altro grado di biodegradabilità.

Nel caso degli impianti civili dell'ATO3 (Ambito Territoriale Omogeneo) in Toscana, i fanghi biologici sono smaltiti in agricoltura a circa 50 € per tonnellata per cui il processo non è economicamente sostenibile (ma lo può diventare in caso di dosaggi di ozono inferiori).

Nel caso di fanghi provenienti da impianti industriali o misti e non smaltibili in agricoltura, il processo di ozonizzazione diventa particolarmente interessante anche nell'ottica di una significativa riduzione della produzione di rifiuti solidi pericolosi.

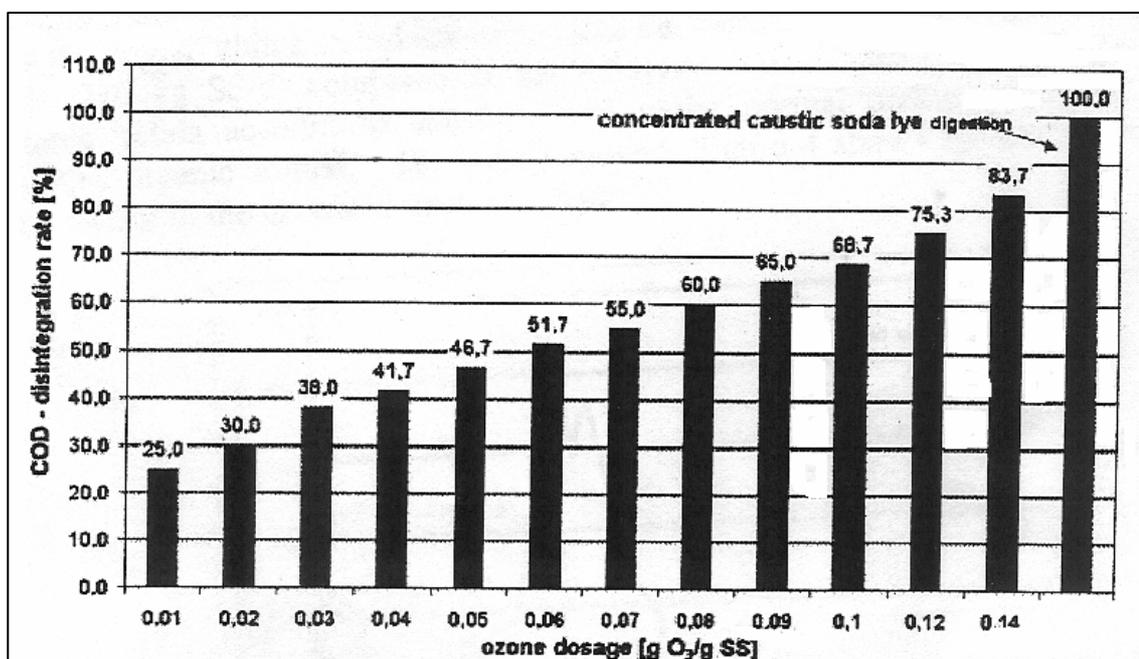
2.2 Analisi dei risultati ottenuti nelle prime applicazioni

Il trattamento con ozonolisi dei fanghi derivanti dalla depurazione delle acque reflue, trova in Italia poche e recenti applicazioni, che si ritiene utile riportare qui di seguito per poter dare un'analisi più dettagliata dei risultati che si possono ottenere dall'uso di questa tecnica.

Applicazioni su impianti pilota e in scala

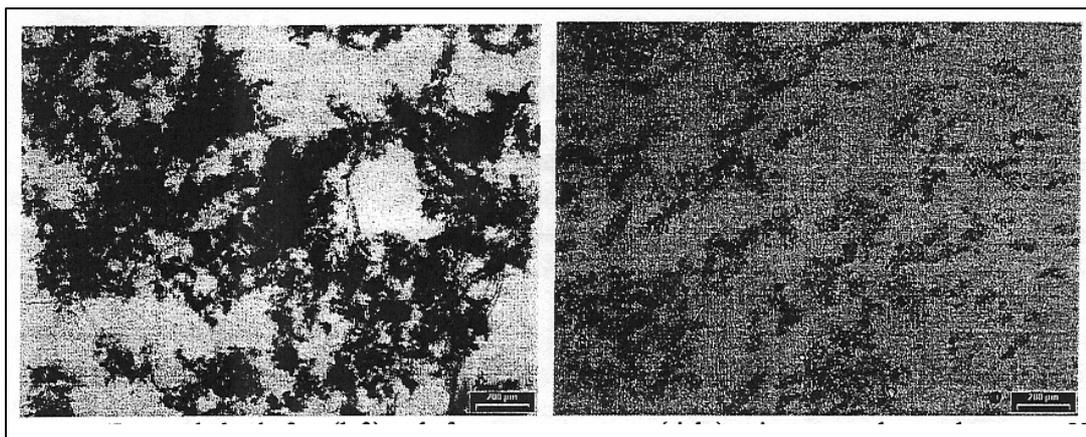
Partendo sempre da analisi di laboratorio per la caratterizzazione del fango da trattare, si presentano di seguito alcuni degli ultimi risultati ottenuti con una scala pilota che sono poi stati installati in impianti di trattamento delle acque reflue di un comune con una popolazione di abitanti equivalenti pari a 16.000. Durante le fasi di sperimentazione si sono considerate portate di ricircolo, da sottoporre al trattamento con ozono, dell'ordine di 2-4 m³ / h.

Il sistema di disintegrazione è stato calcolato sulla base del COD rilasciato di ciascun modello confrontato con il processo di disintegrazione di riferimento (digestione di una soluzione di soda caustica concentrata). Il processo di disintegrazione trasforma i solidi sospesi in una soluzione solubile di COD. Il grado di solubilizzazione di COD è una funzione del dosaggio di ozono richiesto.



Accostamento del diverso grado di disintegrazione in percentuale con i differenti dosaggi di ozono

Nella figura è rappresentato il livello di disintegrazione per i differenti dosaggi di ozono e si evidenzia come la tecnica ad ozono possa raggiungere un massimo grado di disintegrazione intorno all'85%. Il corretto utilizzo porta a una quasi completa disintegrazione delle cellule. La figura sottostante mostra invece l'eccesso di fango, nei modelli considerati, di una mappa pilota prima e dopo il trattamento all'ozono con un suo dosaggio di 0.08 gr O₃ / gr SS. I fiocchi di fango del modello trattato dall'ozono sono significativamente più piccoli e meno strutturati che i fiocchi del modello non trattato.



Eccesso di fango prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento con l'ozono; foto ottenuta con il microscopio a 50x

Il fango disintegrato può essere in entrambi i casi digerito in digestore anaerobico con un benefico incremento di metano prodotto e una drastica riduzione del tempo necessario per l'idrolisi, o l'effluente del trattamento di ozono può essere ricircolato alla vasca di aerazione ed essere usato come una valida risorsa di carbonio per la denitrificazione.

I test pilota su larga scala sono stati portati avanti da un impianto di trattamento delle acque reflue dove due vasche indipendenti di aerazione – sedimentazione sono funzionanti in parallelo. Lungo una linea è stato incluso uno step con l'ozono per la disintegrazione del fango, l'altra è stata utilizzata come termine di paragone.

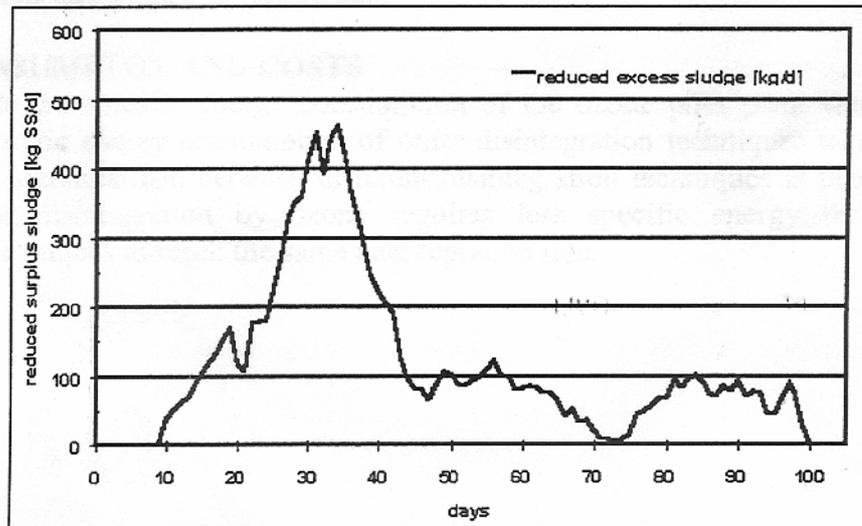
Il bilancio di fango del sistema su larga scala di disintegrazione con ozono mostra un eccesso nella produzione del fango significativamente più modesto nella linea trattata con ozono.

Durante la fase di sperimentazione durata circa 4 mesi, la linea di trattamento con ozono si è disfatta del 20% del fango in eccesso. Durante il periodo di prova quindi, la riduzione media del fango in eccesso da parte della linea trattata con l'ozono è stata di circa 126 kg SS / giorno. Nel giro di tre settimane del test la riduzione ha raggiunto

perfino il 30% (di riduzione del fango in eccesso: 210 kg SS /giorno) confrontato con la linea di riferimento.

Con questa considerazione si stimano i solidi sospesi inorganici intorno al 45% sotto normali condizioni, mentre viene rimosso il 60% dei solidi sospesi organici.

La figura sottostante mostra il quantitativo giornaliero di fango in eccesso che è stato ridotto con il contatto di ozono.



Riduzione dell'eccesso di fango nella linea di trattamento con l'ozono

Il prelievo medio di fango dalla linea con l'ozono era 523 kg SS/giorno (compreso nell'intervallo dei valori che vanno dal minimo, 210 kg SS/giorno, al massimo, 809 kg SS/giorno). Il fango eliminato dalla linea di riferimento ammonta a 649 kg SS/giorno (compreso nell'intervallo dal minimo, 242 kg SS/giorno, al massimo, 1296 kg SS/giorno). Il dosaggio medio di ozono durante questa sperimentazione era 0.042 gr O₃ / gr SST.

La disintegrazione dei fanghi di ricircolo non causa nessun effetto negativo sull'eliminazione di azoto nel processo di fanghi attivi. Vi è poi un ulteriore effetto positivo sul processo di trattamento aerobico derivante dall'ozonizzazione; infatti vi è un'eliminazione molto efficace dei batteri filamentosi e un'omogeneità della distribuzione della dimensione della particella che è migliorata significativamente stabilizzando il comportamento del fango.

Nella seconda fase di prova, l'indice di volume del fango ozonizzato è il 30% inferiore a quello di riferimento. Questo effetto è molto utile per gli impianti di trattamento di acqua di scolo che hanno problemi con il fenomeno di bulking o di galleggiamento del fango. In esperimenti effettuati in scala da laboratorio è stato provato che il fango disintegrato può essere utilizzato come una risorsa di carbonio per

raggiungere lo scopo della denitrificazione, dove una relazione sbilanciata C/N previene una denitrificazione completa. Il valore numerico del fattore specifico è stato determinato a 3.5 gr COD/ gr NO₃-N_{eliminato}.

L'utilizzo dell'ozono può essere aggiunto per ridurre la concentrazione delle sostanze persistenti, ridurre i problemi di odore e per ottenere una riduzione di batteri nei fanghi in eccesso trattati.

Esperienza nell'impianto comunale a Firenze

Caratteristiche dell'impianto

L'impianto di depurazione del Comune di Torre in provincia di Firenze ha una potenzialità di circa 12.000 AE. È costituito da una vasca di ossidazione di circa 650 m³ miscela con una turbina superficiale, e grazie ad un dispositivo manuale/automatico può essere utilizzata in caso di necessità come denitrificazione. L'aerazione è estesa in un digestore aerobico di circa 400 m³ che tratta i fanghi derivanti dalla linea acque. Il ciclo giornaliero di questo digestore consta di quattro fasi:

- carico
- aerazione
- sedimentazione
- estrazione del surnatante ricircolati in testa all'impianto.

L'estrazione dei fanghi, l'ispessimento, la disidratazione e lo smaltimento in discarica avviene ogni 20 giorni circa. Nella loro sperimentazione, condotta a scala piena, l'ozono è stato usato per trattare fanghi del digestore aerobico e si voleva dimostrare:

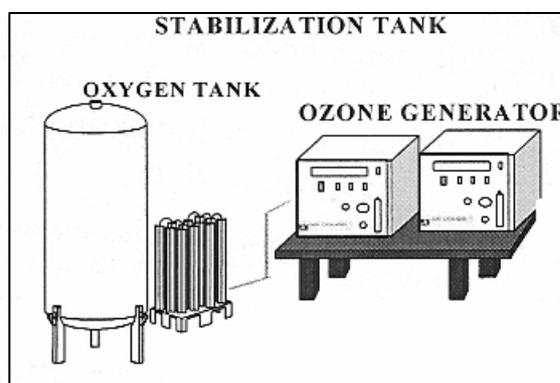
- la riduzione della produzione dei fanghi
- l'impatto del trattamento ad ozono sulla rimozione del P e dell'N.

Materiali e metodi

Sono stati utilizzati:

- un reattore di contatto in acciaio inox di circa 3.7 m³
- due generatori di O₃ rispettivamente da 1.46 kW e uno da 2.15 kW
- una pompa centrifuga esterna da 23 m³/h che ricircola il fango dall'estremità inferiore a quella superiore del reattore di contatto
- un tubo Venturi per l'iniezione di ozono inserito nella linea di ricircolo.

Il fango viene pompato dal digestore aerobico al reattore di contatto tramite una pompa sommersa ed è quindi ricircolato sempre nel digestore per gravità. L'ozono residuo è distrutto in un reattore termico – catalitico.



Sistema di ozonizzazione dei fanghi aerobici

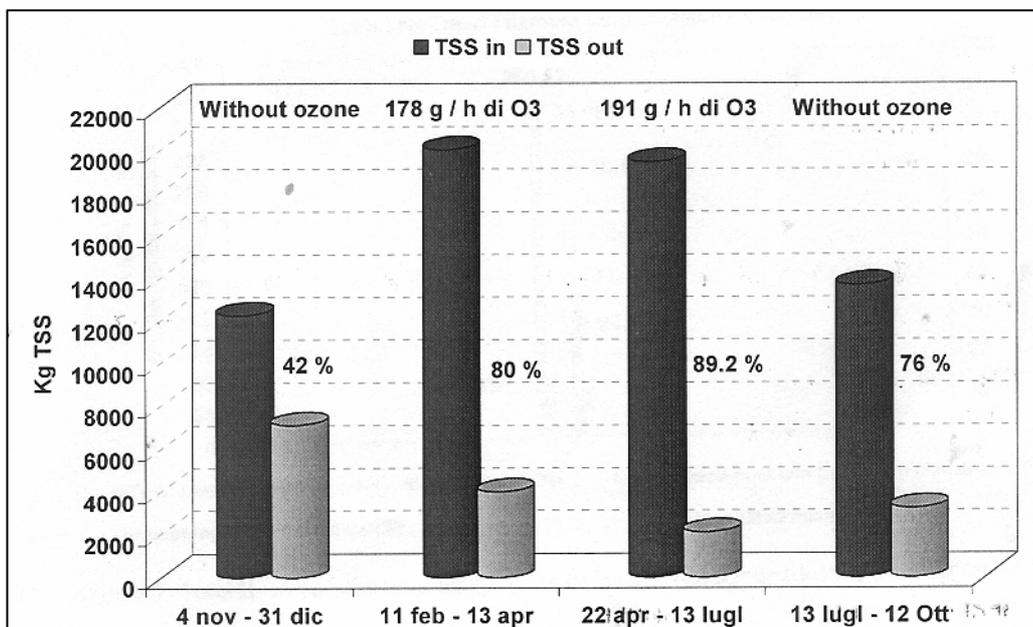
Nei campioni di fango influente (fango di supero dalla vasca di ossidazione) e del digestore sono stati monitorati con frequenza giornaliera $N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$, PO_4^{3-} , COD totale e solubile, SST e SSV.

Risultati e discussione

I risultati sperimentali ottenuti si possono dividere in quattro fasi operative distinte in funzione del dosaggio di ozono nella vasca di stabilizzazione aerobica; durante la prima fase è iniziata la raccolta dei dati analitici sull'impianto di Firenze, in particolare sulla digestione aerobica prima dell'inizio della sperimentazione con l'ozono. La seconda fase è coincisa con l'inizio del dosaggio di ozono e si è conclusa con l'estrazione ed l'immissione del fango di supero accumulato, all'interno del digestore. La terza fase ha consistito nell'aumento del dosaggio di ozono per poter ottenere risultati maggiori nella riduzione del fango. Durante l'ultima fase è stato interrotto il dosaggio di ozono e dopo circa 70 giorni le condizioni dell'impianto sono tornate a quelle iniziali con una peggiore sedimentabilità del fango e un minor rendimento della nitrificazione nella vasca di stabilizzazione fanghi. Durante le ultime due fasi non sono state effettuate estrazioni di fango dal digestore.

Il dosaggio specifico ottenuto nella prima fase sperimentale è risultato pari a $10.3 \text{ gr } O_3 / \text{kg } SST_{\text{rimosso}}$. Il dosaggio specifico utilizzato nella seconda fase di sperimentazione è stato di $14.5 \text{ gr } O_3 / \text{kg } SST$.

La rimozione dei solidi è stata calcolata facendo un bilancio di massa complessivo all'interno della vasca di digestione aerobica per ciascuno dei quattro periodi sperimentali sopra indicati.



Bilancio di massa (SST) nel digestore aerobico

Nel primo periodo di osservazione la concentrazione media mantenuta in vasca di digestione è stata pari a 9.9 gr / l SST con una rimozione di massa secca pari al 42%.

Nel secondo periodo con dosaggio di ozono la concentrazione media in vasca è cresciuta fino a 11 gr / l SST con una rimozione di massa secca pari all'80%.

Nel terzo periodo con l'aumento del dosaggio di ozono la concentrazione in vasca si è stabilizzata a un valor medio di 13.7 gr / l SST con una rimozione di massa secca pari all' 89%.

Nel quarto periodo di osservazione senza dosaggio di ozono (attivo solo per 15 giorni) la concentrazione media è cresciuta fino a 14.9 gr / l SST con una rimozione stimata intorno al 76%.

Nell'anno dell'esperienza, il 2004, la produzione di fango secco è complessivamente diminuita del 78% grazie al trattamento dell'ozono, rispetto alla produzione calcolata nell'anno 2003 con una dose media di 9.7 gr O₃ / kg SST_{trattato}, significativamente inferiore a dosaggi sperimentali riportati in letteratura.

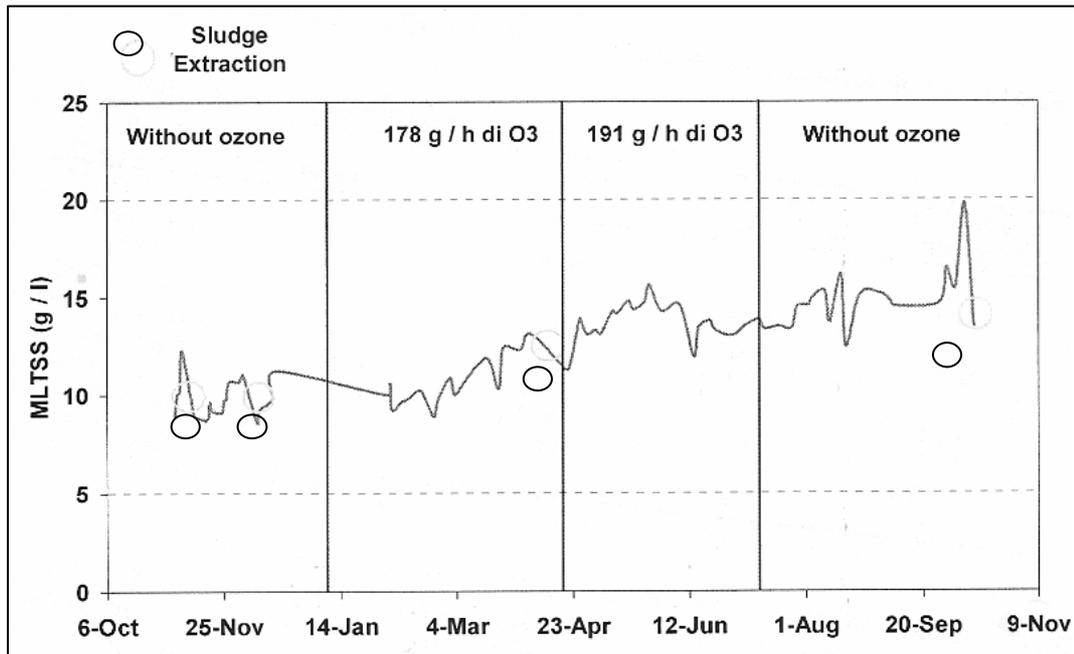
L'interruzione del dosaggio di ozono ha portato ad un'inversione del trend di rimozione dei solidi, ma con il ripristino delle condizioni originarie dell'impianto, operazione non immediata, si sono ristabilite le condizioni stabili.

L'uso dell'ozono ha consentito di aumentare l'età del fango complessiva in digestione aerobica aumentando il rendimento di rimozione dei solidi sospesi.

Il COD particolato inerte che nell'impianto convenzionale si accumula nel digestore aerobico, può essere considerato una frazione di COD molto lentamente biodegradabile ovvero ossidabile biologicamente solo ad alte età del fango; quindi la

possibilità di estendere il tempo di ritenzione dei solidi in aerazione consente di convertire il COD apparentemente inerte a COD lentamente biodegradabile e di ridurre la produzione netta di fango dell'impianto.

La solubilizzazione prodotta dall'ozonizzazione del COD particolato inerte a frazioni di COD prontamente biodegradabili e di COD solubile non biodegradabile è l'altro meccanismo possibile in grado di spiegare la riduzione della crescita dei solidi sospesi in vasca di digestione.



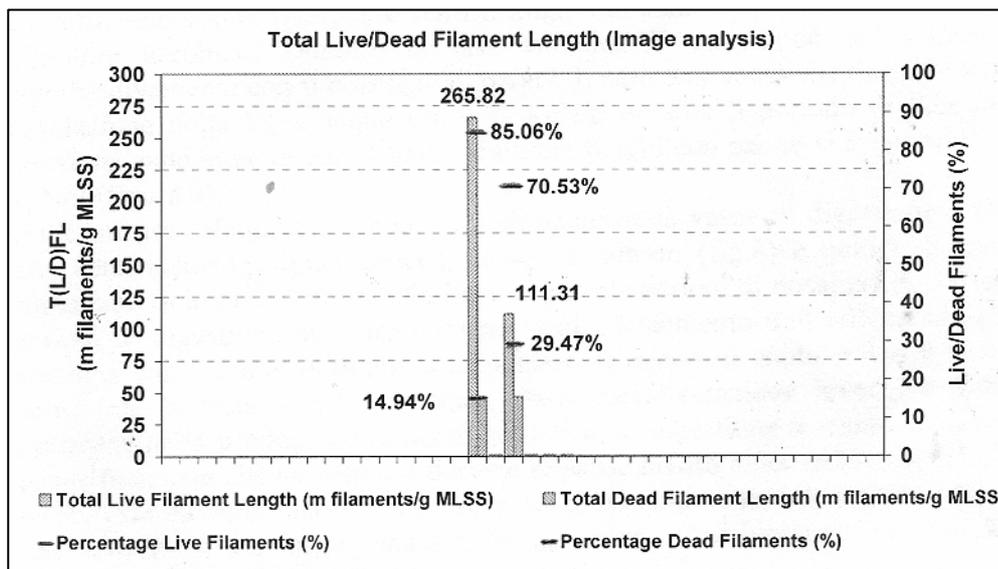
Serie temporale dei valori di concentrazioni iniziali e finali di SST nel digestore aerobico per il bilancio di massa effettuato

Il trattamento con l'ozono migliora le caratteristiche di sedimentabilità e rende possibile il mantenimento di elevate concentrazioni di SS (15-20 gr / l) senza problemi nell'estrazione della fase liquida.

Il miglioramento della sedimentabilità dei fanghi dopo l'ozonizzazione è dovuta alla significativa riduzione dei batteri filamentosi nei fanghi attivi.

Questo è stato confermato dalla misura della lunghezza totale del filamento (espressa come m filamenti / gr SST) che diminuisce da 313 a 158 nella vasca di digestione, quindi subisce una riduzione del 50%.

Inoltre cresce la percentuale dei filamenti morti rispetto a quella totale dal 15% al 29.5%.



Lunghezza totale dei filamenti vivi/morti nella vasca di ossidazione (destra) e nel digestore aerobico (sinistra)

L'incremento del COD solubile inerte residuo in vasca di digestione e ricircolato in linea acque è diretta conseguenza delle reazioni di idrolisi sviluppate dal trattamento combinato ozono-digestione aerobica.

Periodo sperimentale (valori medi)	Novembre-Dicembre 2003	11 Febbraio-13 Aprile 2004	20 Aprile-16 Luglio 2004	17 Luglio-12 Ottobre 2004
MLSST (g/l)	9.9	11	13.7	14.9
MLSSV(g/l)	6.71	7.74	9.03	4.98
%SSV	66.9	71.9	68.3	66.8
COD _{tot} (mg/l)	7987	9875	12489	12049
CODsolubile (mg/l)	12.4	26.7	32.5	26.2
N-NO ₃ (mg/l)	26.05	6.81	3.23	12.3
N-NO ₂ (mg/l)	0.08	0.09	0.1	0.27
N-NH ₄ (mg/l)	0.47	2.78	5.86	3.67
P-PO ₄ (mg/l)	4.9	8.9	14.6	9.4

Valori medi dei parametri di processo nel digestore aerobico

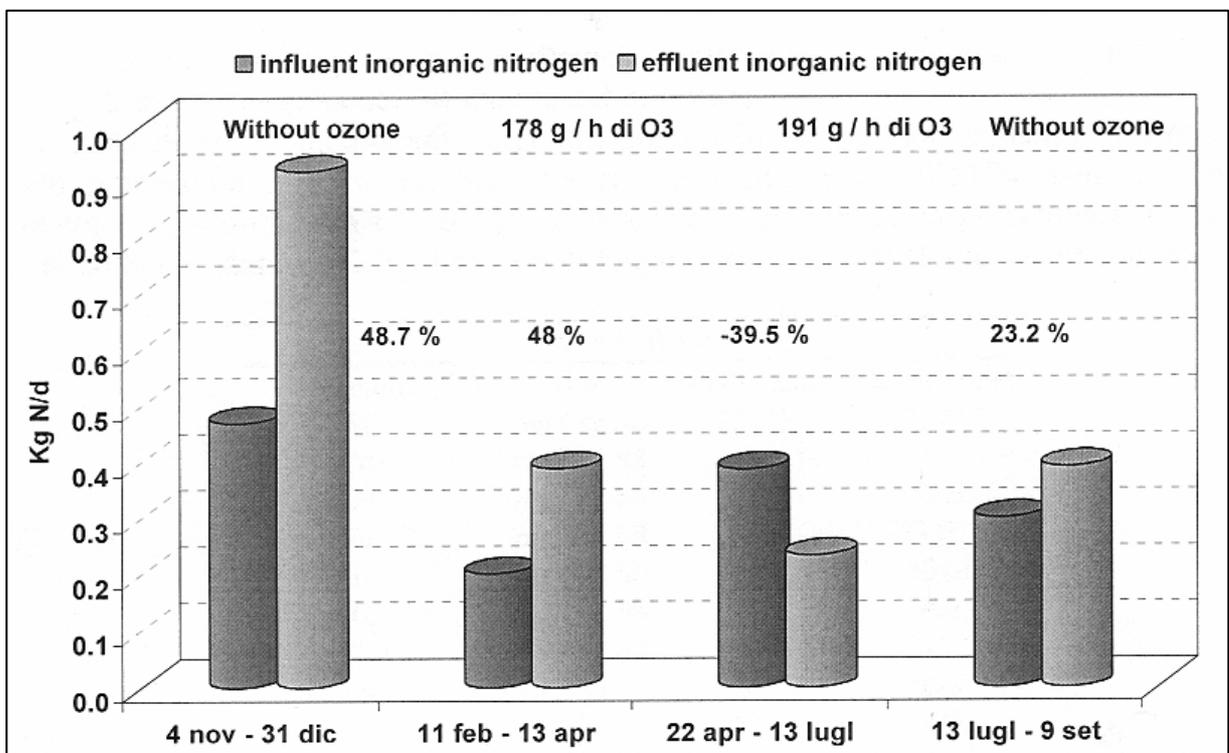
Un'osservazione che possiamo fare sui dati registrati è che la percentuale dei solidi volatili nella vasca di digestione (MLSSV) non è diminuita ma è rimasta pressoché costante durante l'intero periodo sperimentale (68%). Non c'è stato un accumulo previsto di solidi inorganici inerti nel reattore di digestione e questo potrebbe essere imputabile ai seguenti fattori:

- accumulo sul fondo della vasca di digestione di solidi inorganici pesanti dovuto alla non perfetta miscelazione ottenuta con una turbina superficiale; è stato

effettuato un solo campionamento prelevando il fango dal fondo della vasca, ma in quel campione non è stato riscontrato nessun arricchimento di solidi inorganici;

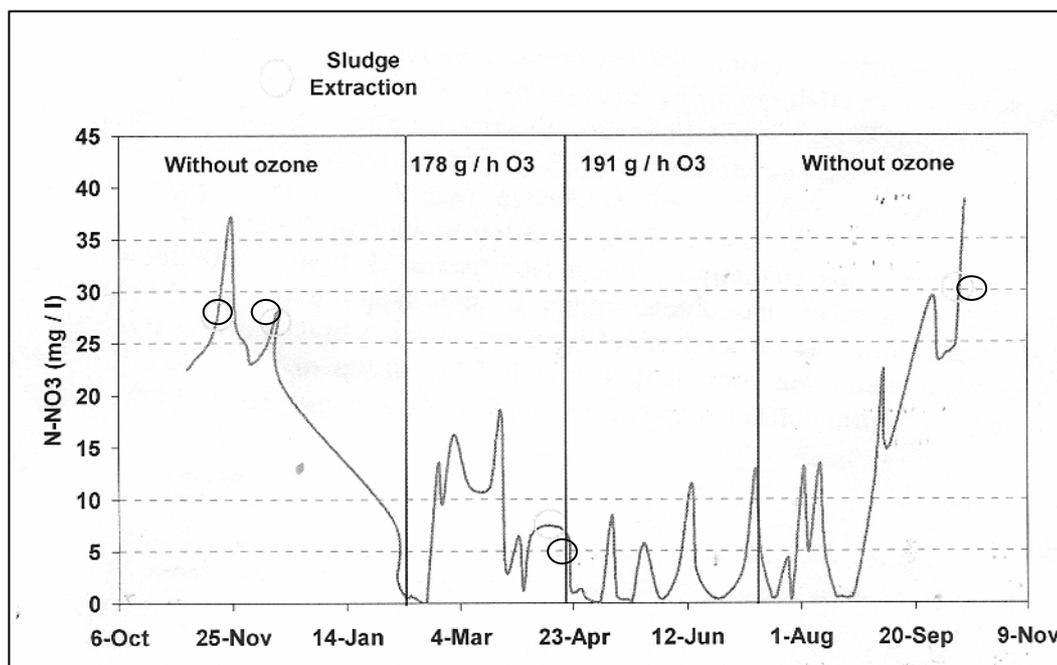
- idrolisi e solubilizzazione enzimatica dei componenti inorganici della matrice del fango che vengono rilasciati nel surnatante estratto come composti solubili, colloidali inorganici o fiocchi non sedimentabili; questo materiale particolato è capace di passare attraverso la membrana filtrante utilizzata per le misure dei solidi sospesi.

Un altro risultato importante è stato il miglioramento del processo di denitrificazione nel digestore aerobico. Durante la fase anossica la rimozione del nitrato è cresciuta significativamente con il dosaggio di ozono. Il carico di azoto ricircolato nella vasca di ossidazione della linea acque era 0.92 kg N / giorno durante il periodo di digestione aerobica convenzionale, mentre con il trattamento dei fanghi con l'ozono si è ridotto in media a 0.24 kg N / giorno.



Bilancio di massa dell'azoto totale inorganico nel digestore aerobico

Dalle misure effettuate sul bilancio dell'azoto nella vasca di digestione è stata osservata una netta riduzione della concentrazione di nitrato, come mostra la figura sottostante, e quindi di azoto totale nel surnatante ricircolato in testa alla linea acque nel periodo di dosaggio dell'ozono rispetto ai periodi di digestione aerobica convenzionale.



Serie temporali delle concentrazioni di NO_3^- nel digestore aerobico

L'aumento dell'efficienza della digestione aerobica grazie all'ozono, potrebbe aumentare la massa di nitrato ricircolata con il surnatante in testa alla linea acque. Dalla sperimentazione invece, si è osservata una riduzione della produzione di azoto nella fase di digestione a causa di una più efficiente denitrificazione che avviene sia durante i periodi di non lavoro della turbina di aerazione (7 ore al giorno), sia durante l'aerazione causa il basso valore di ossigeno disciolto mantenuto in vasca (limitante e $< 0.5 \text{ mg / l}$).

Il risultato complessivo sul bilancio dei flussi di azoto è rappresentato nella figura sopra riportata, dove si può osservare come la massa di azoto inorganico uscente dal digestore diventi minore di quella entrante per l'azione che esercita l'ozono (viene indicata la percentuale di azoto uscente rispetto a quella entrante nel digestore).

Nella terza fase del processo, in condizioni stazionarie, è stata osservata una riduzione del 39.5% dell'azoto inorganico rispetto ad una produzione dello stesso pari al 48% osservata nella prima fase senza dosaggio di ozono.

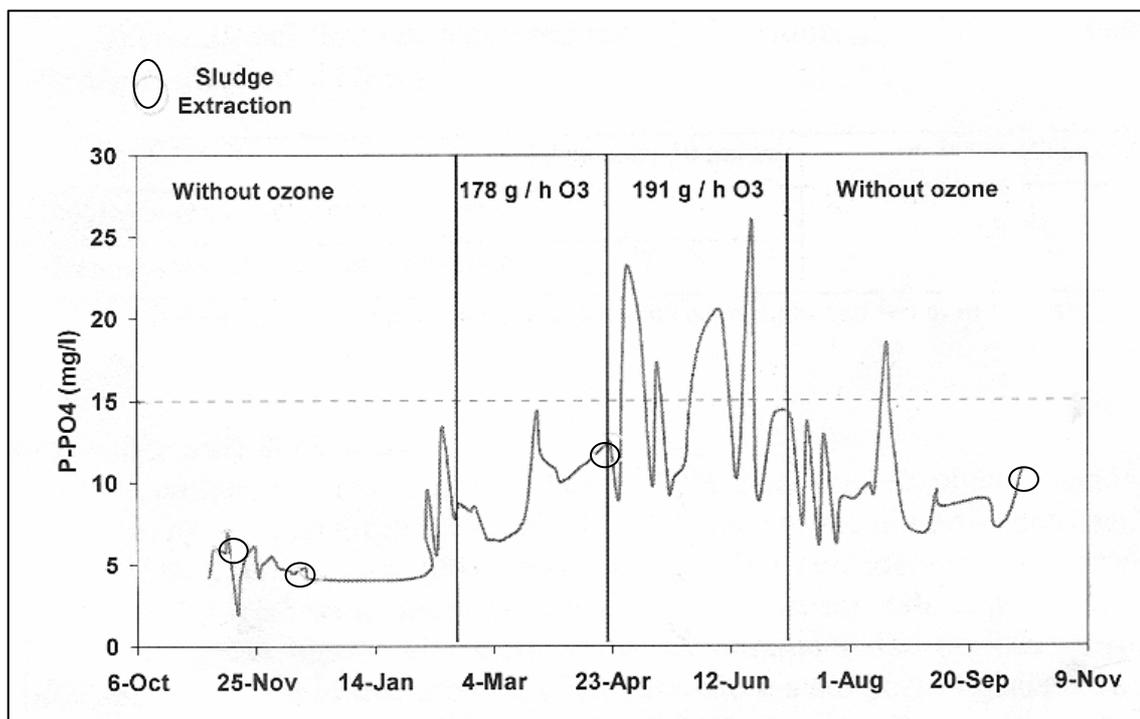
La crescita nella rimozione dei solidi e dell'azoto inorganico avvenuta nella terza fase sperimentale è in parte anche dovuta alla risalita della temperatura mantenuta in vasca durante i mesi primaverili ed estivi.

Se ne deduce che il dosaggio di ozono potrebbe essere ottimizzato in funzione della temperatura di processo.

La concentrazione media di ammoniaca nel surnatante cresce in modo evidente durante l'ozonizzazione in quanto i campioni per le determinazioni analitiche erano prelevati al termine della fase anossica dove l'ammonio è rilasciato dalla digestione anossica dei fanghi con consumo di nitrato utilizzato come accettore finale di elettroni.

Viceversa, il carico del fosforo solubile prodotto nel digestore aerobico cresce da 0.28 a 0.46 kg / giorno di P-PO_4 (64%) a causa del miglioramento dell'efficienza

della digestione. La produzione specifica di fosforo è stata di $0.01 \text{ kg P / kg SST}_{\text{rimosso}}$ circa, come mostra la figura sottostante.



Serie temporale delle concentrazioni di PO_4^- nel digestore aerobico

La concentrazione media del fosforo solubile è cresciuta da 4.9 mg / l nel periodo di osservazione senza ozono, a 14.5 mg / l durante la fase stabile di dosaggio di ozono. Nell'ultimo periodo dopo l'interruzione del dosaggio la concentrazione di fosfato è scesa ad un valor medio di 9.7 mg / l . l'aumento del fosforo ricircolato con il surnatante dalla digestione alla linea acque, rappresenta il punto debole del processo soprattutto se l'effluente finale dell'impianto dovrà rispettare il limite imposto sul fosforo totale per lo scarico in aree sensibili. In questo caso il carico di fosforo nel surnatante ricircolato rappresenta solo il 7% del carico totale di fosforo presente nel refluo influente all'impianto preso in esame a Firenze.

Inoltre sono state investigate le disidratazioni del fango, il contenuto dei metalli nella matrice solida e la tossicità del surnatante del digestore.

Il contenuto di secco medio nel fango disidratato in uscita all'impianto comunale in Firenze nel periodo precedente alla sperimentazione era in media pari all'11%, mentre dopo il trattamento con ozono, alla fine della seconda fase sperimentale, la percentuale di secco è salita al 14%.

Tutti i dati sono riportati nella tabella sottostante.

Parametro	Unit	Media 2003	Aprile 2004
Al	mg / kg SS	22715	13372.7
Cd	mg / kg SS	1	1
Cr	mg / kg SS	28	32.3
Fe	mg / kg SS	8083	7335.7
Mn	mg / kg SS	309	308.1
Hg	mg / kg SS	0.7	0.9
Ni	mg / kg SS	42	20.9
Pb	mg / kg SS	90	90.9
Cu	mg / kg SS	311	229
Zn	mg / kg SS	471	196.4
Massa secca 105 °C	%	11.5	14
Massa secca 600 °C	%	3.2	3.94
SSV	%	71.5	71

Tabella dei parametri caratteristici del fango disidratato

Come atteso dai valori stabili di % di SSV nella matrice solida, il contenuto totale dei metalli nel fango disidratato non è cresciuto significativamente durante l'ozonizzazione, ma è stata osservata una riduzione complessiva del 33% degli elementi più abbondanti, che suggerisce un cambiamento nella composizione del fango trattato con l'ozono.

Per valutare la produzione di eventuali sottoprodotti tossici da parte dell'ozono è stato effettuato un test di tossicità acuta con batteri luminescenti su campioni del surnatante del digestore aerobico prima e dopo il trattamento con ozono. Per entrambi i test è stato ottenuto un valore dell'indice di inibizione inferiore al 30%. Questo valore permette di classificare tutti i campioni di surnatante testati come "debolmente tossici" e accettabili nei limiti di legge per gli scarichi in corpi idrici superficiali (essendo questo limite pari al 50%).

	I % dopo 30 minuti	Limite di legge (Dlgs 152/99)
Surnatante senza trattamento con ozono	27.9 %	< 50 %
Surnatante dopo trattamento con ozono	27.7 %	

Risultati medi dei test di tossicità acuta su batteri luminescenti

Conclusioni sulla sperimentazione

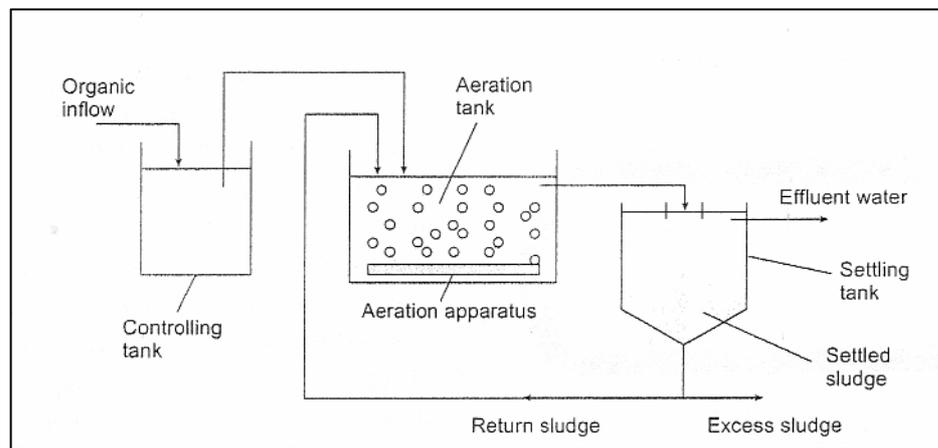
Il trattamento dei fanghi di supero con ozono è stato testato in piena scala in un impianto municipale. È stato ottenuto un rendimento massimo dell'89% sulla rimozione dei solidi sospesi totali nella vasca di digestione aerobica raddoppiando il rendimento ottenuto con la digestione aerobica convenzionale. È stata effettuata una sola estrazione di fango in nove mesi di funzionamento dell'impianto e questo ha prodotto un beneficio economico netto sui costi gestionali soprattutto a causa del bassissimo rendimento della disidratazione finale dei fanghi digeriti. I costi di esercizio e di investimento

dell'ozonizzazione dei fanghi, che saranno trattati in maniera più approfondita nei capitoli successivi, sono compensati dalla riduzione dei costi di trattamento, quali disidratazione meccanica e polielettrolita, e di smaltimento dei fanghi prodotti.

2.3 Alcuni confronti con altre tecniche di riduzione dei fanghi

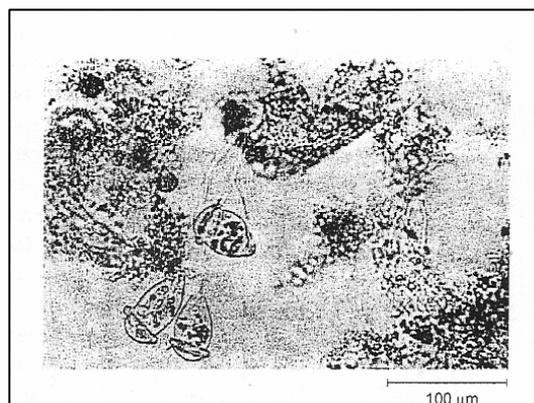
Lo smaltimento dei fanghi biologici dei serbatoi settici costituisce un importante problema ambientale. Presso gli stabilimenti del Fujitsu Group, nell'ambito del "Fujitsu Environmental Program (Stage III)" iniziato nel 2001, è stato deciso di raggiungere l'obiettivo "emissione zero" (zero emission), eliminando quindi totalmente la quantità di fanghi da smaltire al di fuori degli stabilimenti del gruppo. È stato deciso di adottare come metodo di smaltimento totale dei fanghi dei serbatoi settici attraverso un procedimento che sfrutta batteri potenziati.

Questo metodo batterico si basa ovviamente sul principio di funzionamento del serbatoio settico che posso schematizzare così: il materiale organico passa attraverso un contenitore di controllo (controlling tank) e da qui ad un serbatoio di aerazione (aeration tank) con apparato di circolazione dell'aria (aeration apparatus) fresca che è continuamente fornita.



Svolgimento del processo di drenaggio organico in un tipico serbatoio settico

Vari tipi di batteri aerobici (detti batteri nativi) che vivono nei pressi del serbatoio settico popolano il drenaggio e scompongono il materiale organico attraverso enzimi. Aumentando il numero di batteri aumenta anche il numero di protozoi, che si nutrono di batteri, venendo così a creare una catena alimentare e una popolazione microbica strutturata in "fiocchi" (flock grows).



L'organizzazione di questi gruppi è denominata "fango attivo" (activated sludge), esistente nel contenitore di aerazione in misura proporzionale all'ingresso di materiale organico (organic inflow).

Il materiale di drenaggio coi fanghi attivi passa poi, dopo varie ore, alla vasca di sedimentazione (settling tank). Qui dopo due o tre ore il fango attivo precipita nella parte inferiore della vasca aumentando la sedimentazione (settled sludge). L'acqua pulita è invece scaricata in un fiume.

Parte del fango è riportata nella serbatoio di aerazione, parte è stoccato infatti non tutto il fango attivo può essere riportato al serbatoio di aerazione, perché la massa di fango attivo per unità di volume della materia di drenaggio (MLSS) verrebbe eccessivamente incrementato e, come conseguenza di questo sovrappopolamento batterico, avverrebbe la morte per mancanza di nutrimento di una parte di batteri nativi. Questi, avendo pareti cellulari molto resistenti, non possono essere scomposti dagli altri batteri nativi. Le conseguenze di un eccessivo accumulo sarebbero allora:

1. eccesso di fango, che comprometterebbe la purezza dell'acqua uscente;
2. eccesso di microbi, che produrrebbe un abbassamento dei livelli di ossigeno e, di conseguenza, comprometterebbe l'assimilazione organica.

L'unica soluzione è dunque quella di eliminare il fango in eccesso.

Per risolvere il problema le pareti cellulari dei batteri nativi devono essere trasformate in materia assimilabile. Questo può avvenire attraverso diversi metodi riportati nella tabella sottostante:

Tecnologia applicata	Funzionamento della tecnologia	Valutazione della tecnologia
Batteri termofili	Attaccano la parete cellulare dei batteri nativi.	Riduce il fango in eccesso ma genera una sostanza insolubile.
Acqua ad elevata temperatura e pressione	Idrolizza la membrana cellulare dei batteri nativi usando acqua e li trasforma in sostanza bio-solubile.	Riduce l'eccesso di fango ma l'apparato è molto costoso e presenta problemi tecnici.
Metodo avanzato a batteri	Rompe la membrana cellulare dei batteri nativi con un certo tipo di batteri potenziati.	Riduce l'eccesso di fango ma non è facile arrivare a regime all'inizio del processo.

Nel primo metodo, la temperatura dell'apparato è mantenuta a 65°C e sono impiegati batteri termofili con alta capacità di bio-scomposizione. Il metodo produce però una sostanza insolubile che compromette la depurazione dell'acqua in uscita.

Nel secondo metodo l'apparato è riempito con acqua alla temperatura di 374°C e 22 MPa (165 000 mmHg), idrolizzando così il fango in materia bio-solubile. L'apparato presenta tuttavia problemi tecnici ancora irrisolti che lo rendono molto costoso e quindi di scarsa applicabilità.

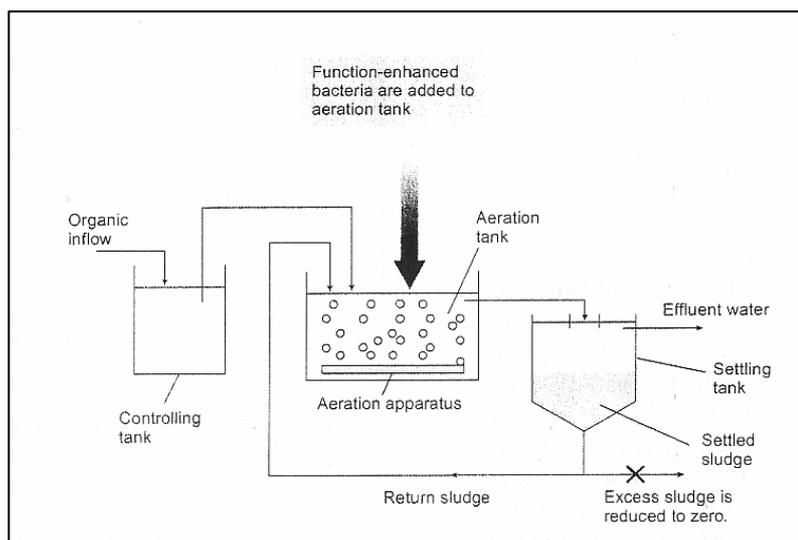
Nel terzo metodo batteri potenziati con alta capacità di scomposizione delle pareti cellulari sono costantemente aggiunti al serbatoio di aerazione o al serbatoio di stoccaggio del fango in eccesso. Questo metodo ha dimostrato di poter ridurre l'eccesso a zero. È inoltre il più economico tra quelli presentati, poiché non necessita dell'installazione di altri apparati, e non utilizza alcuna energia, elettrica o termica.

I batteri sono prodotti nel seguente modo: batteri presenti in natura vengono coltivati nel fango, e dopo una serie di divisioni cellulari viene estratta una parte di batteri con alta capacità di scomposizione di pareti cellulari. Siccome però i batteri coltivati sono facilmente distrutti dai batteri nativi è necessario aggiungerne costantemente nel serbatoio di conseguenza inizialmente è difficoltoso raggiungere un regime stabile nel reattore. Non c'è alcun rischio di inquinamento dell'ambiente da parte dei batteri coltivati, poiché morirebbero rapidamente all'esterno del fango.

Applicazione del metodo batterico

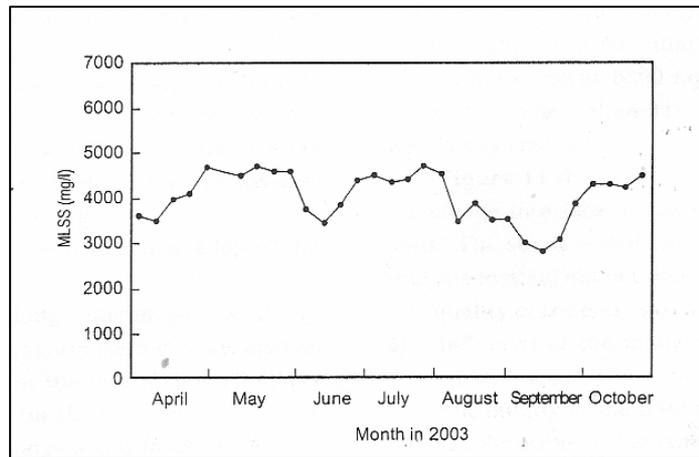
Un'applicazione di questi batteri potenziati è stata fatta presso lo stabilimento Nasu in serbatoi tecnici. Per 6 mesi il metodo è stato sperimentato nel suddetto stabilimento che dispone di due impianti: System 1, con un serbatoio di aerazione, e System 2, con tre serbatoi di aerazione, di cui solo due utilizzati.

In System 1 l'eccesso di fango è stato ridotto a zero nel seguente modo schematizzato nella figura sottostante.

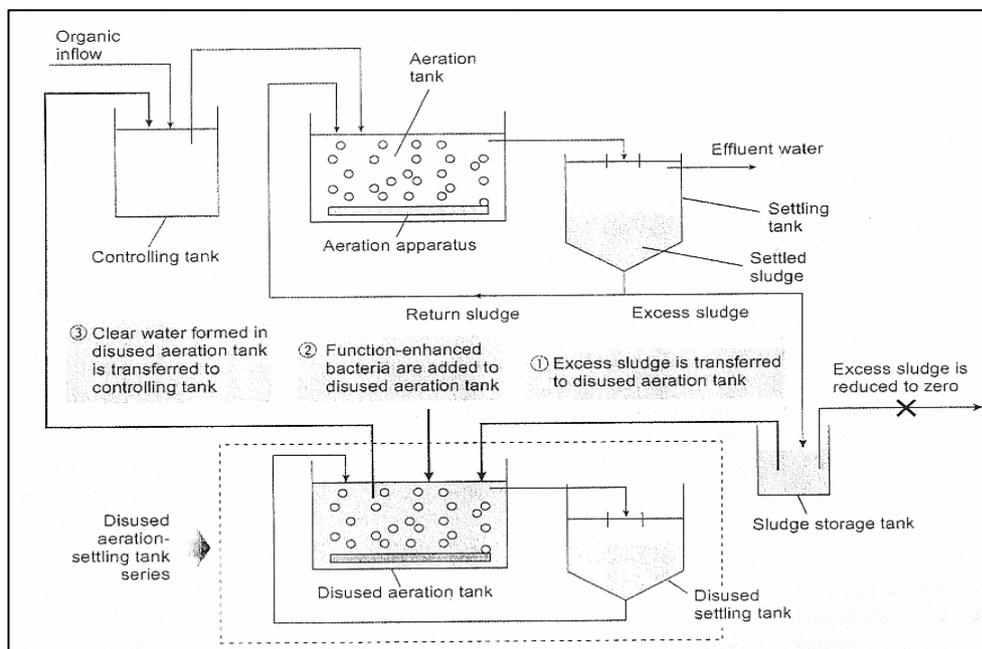


I batteri venivano aggiunti nel serbatoio una volta al mese. La quantità di materiale organico entrante, che chiamiamo A, veniva determinata moltiplicando la richiesta biochimica di ossigeno (BOD Biochemical Oxygen demand) dell'afflusso organico per la quantità di afflusso organico. La quantità di batteri richiesta per una unità di materiale organico, che chiamiamo B, era stata dedotta da un esperimento preliminare, e la quantità di batteri da aggiungere era stata calcolata come A/B. Questo valore è però applicabile solo ad uno stato di stabilità. Nei primi tre mesi, quindi, il valore è stato aumentato del 40%, fino a rendere predominanti i batteri introdotti.

Dopo l'introduzione dei batteri si è notato che non c'è stato incremento del valore di solidi sospesi nel fango (MLSS), anzi un abbassamento; ciò significa che i batteri hanno completamente scomposto il fango. Poiché però la diminuzione del MLSS, quindi del fango attivo, comportava un aumento del deposito, è stato necessario indebolire la forza di scomposizione dei batteri. La quantità di batteri introdotta è stata quindi ridotta di $\frac{1}{2}$ A/B.

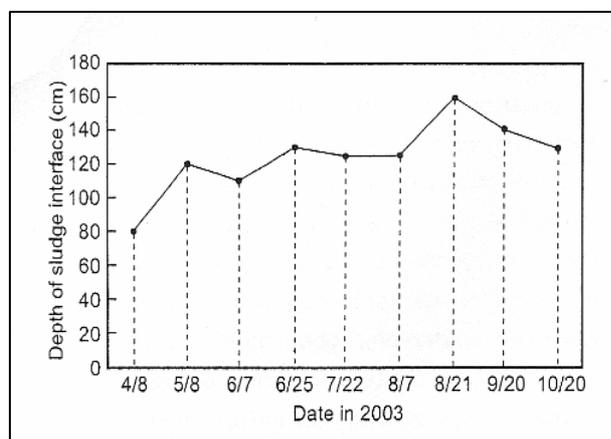
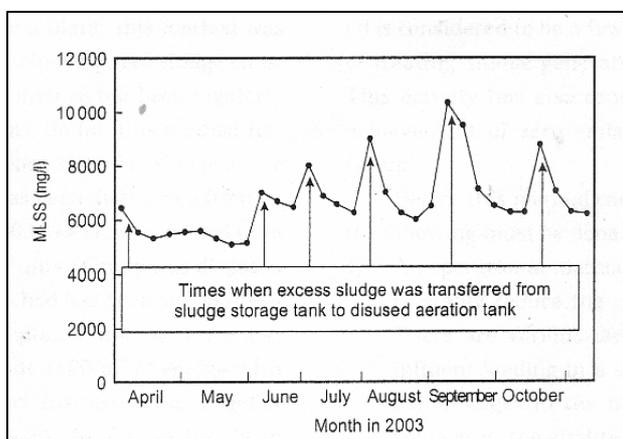


In System 2, il cui funzionamento è riportato nella figura sottostante, il serbatoio di aerazione inutilizzato è stato utilizzato per smaltire il fango in eccesso.



Sono stati trasferiti nel serbatoio di smaltimento 127 m³ di fango in 6 mesi (21 m³ al mese). Prima venivano scaricati 140 m³ di fango all'anno (11,7 m³ al mese). La differenza fra i due valori mensili indica che, in questo caso, non c'è stato alcuno scarico di fango fuori dai serbatoi. La quantità di batteri aggiunti è stata determinata come per System 1. System 2 presenta il vantaggio che si può utilizzare il serbatoio per lo smaltimento indipendentemente dagli altri due.

La figura sottostante a sinistra mostra il cambiamento nel MLSS, nel serbatoio di aerazione inutilizzato: il forte incremento si riferisce al momento in cui il fango in eccesso è stato introdotto. La diminuzione graduale indica invece la scomposizione del fango da parte dei batteri. La figura di destra invece mostra il cambiamento nello strato intermedio del fango (sludge interface, strato tra il sedimento e l'acqua), nel serbatoio di aerazione utilizzato. La transizione stabile dimostra che il metodo non ha deteriorato la capacità coagulante del fango attivo.



Conclusioni sull'applicazione del metodo

Da queste considerazioni è possibile trarre alcune conclusioni sia dal punto di vista economico, sia di tempo e di gestione.

È facile vedere come un problema di questo sistema già dal primo stadio dell'esperimento, che avevamo evidenziato nel prospetto iniziale, è la difficoltà ad arrivare a regime all'inizio del processo in quanto bisogna introdurre un numero molto elevato di batteri potenziati con alta capacità di scomposizione delle pareti cellulari; per questo motivo i costi iniziali si trovano ad essere aumentati fino al 65%, poiché è stato necessario produrre ed introdurre in vasca una forte quantità di batteri coltivati, ed inoltre i tempi, per portare a regime la vasca affinché questa lavori nella modalità richiesta, sono alti poiché i batteri coltivati sono facilmente distrutti dai batteri nativi quindi è necessario aggiungerne costantemente nel serbatoio.

Anche una volta raggiunto il regime non vi è documentazione che attesti l'abbattimento dei costi di gestione rispetto sistema tradizionale, quindi l'eccessiva onerosità documentata per l'avviamento del processo non ne giustifica l'applicazione.

Per un eventuale applicazione futura di questo metodo sarebbe necessario risolvere il problema del costo dei batteri infatti, essendo molto costosi da produrre, si cercherà di ottenere il massimo del risultato con la minima quantità possibile.

Inoltre, dal punto di vista gestionale del sistema, per estendere questo metodo bisogna ricordare che è necessario un monitoraggio attento dei serbatoi settici per garantire una formazione stabile del fango attivo.

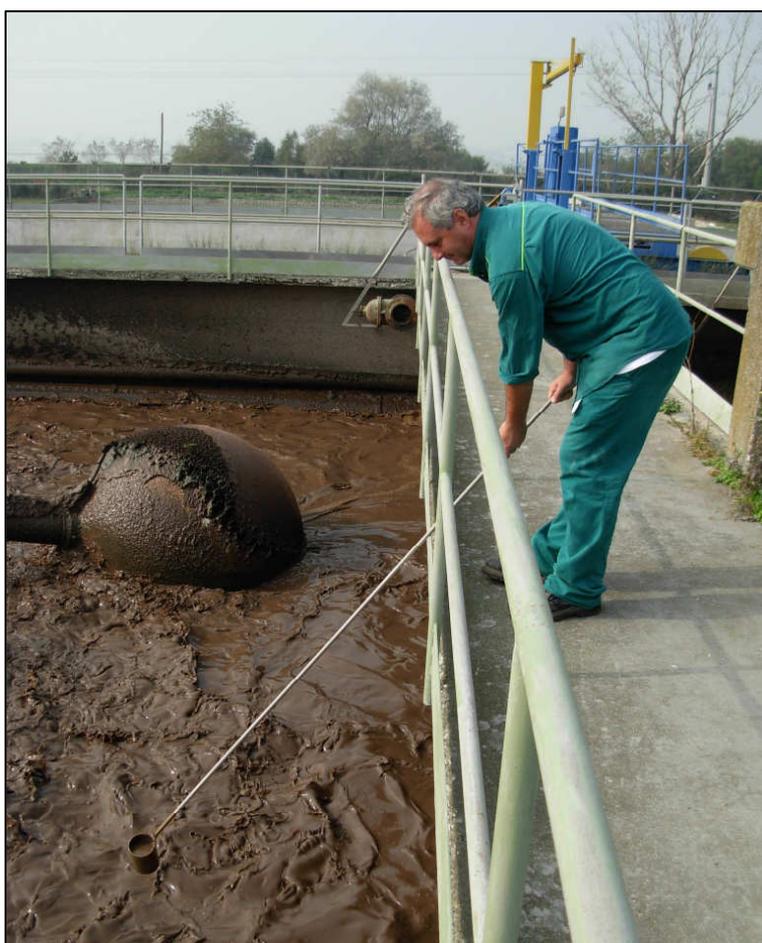
CAPITOLO 3

PROVE DI OZONOLISI SUL FANGO DERIVANTE DAL TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE URBANE

3.1 Campionamento sul fango di Marina di Ravenna

Per effettuare le analisi di caratterizzazione del refluo, si sono raccolti dei campioni di fango dal digestore aerobico. È stato scelto il digestore in quanto in questa vasca la concentrazione del fango risulta più elevata.

Si sono raccolti quattro campioni ognuno dei quali corrispondente a 1 kg di soluzione per poter eseguire quattro diverse sperimentazioni durante le quali il fango viene posto a contatto con l'ozono per diversi intervalli temporali.



Dettaglio campione

Per poter svolgere la prova si sono dovuti eseguire dei calcoli preliminari che, in funzione della concentrazione in vasca e del quantitativo di campione sottoposto a contatto, ci permettono di verificare i grammi di O_3 per litro di soluzione che entrano in gioco nella reazione.

I calcoli partono da alcune considerazioni preliminari basate su analisi precedenti che ci hanno fornito la concentrazione in vasca di 18000gr/mc di SST che equivalgono a 18gr/l SST, e dalla capacità nota dell'ozonizzatore pari a 4gr/h di O_3 ,

come dichiarato dall'azienda produttrice, e successivamente fornitrice, dell'ozono necessario al trattamento dei fanghi.

L'Azienda in questione per la fornitura del gas è la C.E.R. di Bologna appartenente al gruppo *Sapio*, che opera sul mercato italiano da molti anni, accumulando esperienza nel settore dei gas tecnici e medicinali. È un'industria che negli anni ha poi proceduto anche all'allargamento della gamma di prodotti e servizi, abbinando alla fornitura di gas tecnici e medicinali (ossigeno, azoto, acetilene, anidride carbonica, idrogeno, ...) la fornitura di impianti per la produzione On Site di azoto, ossigeno e idrogeno, di progettazione e realizzazione di impianti di applicazione e distribuzione dei gas. È quindi a questa azienda, che in Italia ha sede a Monza, che abbiamo deciso di rivolgerci per la fornitura sia per l'ozonogeno, apparecchio di distribuzione dell'ozono, sia per l'ozono stesso.

I nostri calcoli progettuali partono dal presupposto di voler trattare il fango con $0.05 \text{ grO}_3/\text{gr SST}$, valore concorde con quelli ritrovabili nella letteratura disponibile in questo settore (principalmente esperienze che ci giungono dalla Corea e dal Giappone) e posso quindi dedurre che:

$4 \text{ grO}_3 : 0.05 \text{ grO}_3/\text{gr SST} = 80 \text{ gr SST}$ che sono quelli che posso trattare in un $\Delta t = 1 \text{ h}$

$80 \text{ gr SST} : 18 \text{ gr SST/l} = 4 \text{ l}$ che sono il quantitativo di fango che prelevo dal digestore

Se il fango in 1 h lo tratto con 4 grO_3 , se lo voglio trattare in un tempo di 15 minuti (pari quindi a $\frac{1}{4} \text{ h}$) avrò un 1 grO_3 , da cui:

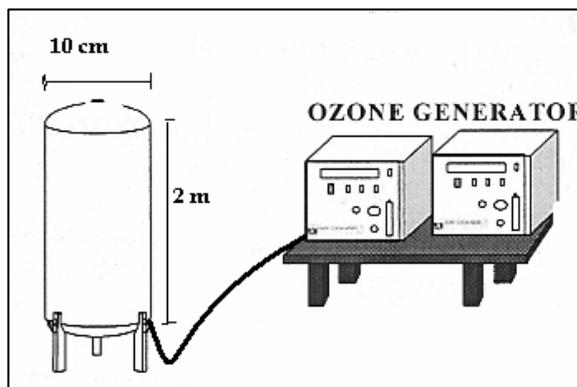
$1 \text{ grO}_3 : 18 \text{ gr SST/l} = 0.05 \text{ grO}_3 / \text{gr SST}$ per litro di fango da trattare.

Avendo raccolto quattro campioni si sono previste quattro esperienze durante le quali il fango verrà sottoposto a contatto con l'ozono per intervalli temporali diversi; in particolare le sperimentazioni svolte sono:

1. 1l di fango per 30 min equivalenti a $0.1 \text{ grO}_3/\text{gr SST}$ per litro
2. 1l di fango per 15 min equivalenti a $0.05 \text{ grO}_3/\text{gr SST}$ per litro
3. 1l di fango per 7.5 min equivalenti a $0.025 \text{ grO}_3/\text{gr SST}$ per litro
4. 1l di fango per 3.75 min equivalenti a $0.0125 \text{ grO}_3/\text{gr SST}$ per litro

L'esperienza si è svolta seguendo questo procedimento: si inserisce il primo vasetto campione da 1kg di fango in tubo di plastica alto due metri e con diametro costante di 0.01 metro; si attiva l'ozonizzatore che fa gorgogliare il fango con l' O_3 che viene inserito nel tubo. Si cominciano a generare delle schiume che risalgono la colonna

fino all'estremità superiore dove, per non utilizzare l'antischiuma ed evitare così contaminazioni dei dati, vengono controllate con il rompischiuma.



Sistema in scala pilota per l'ozonolisi

È importante evidenziare l'assenza di fuoriuscita di fango dalla colonna di plastica, in modo tale da dare un'ulteriore conferma ai dati che verranno ricavati.

Per tutte e quattro le prove si lascia l'ozono in contatto con il fango per l'intervallo temporale previsto (30, 15, 7.5, 3.25 minuti), trascorsi i quali si spegne l'ozonizzatore, si chiude la bombola dell' O₃ e si aspetta che ne se vada il residuo dalla colonna, per poi raccogliere la miscela trattata e mandarla in laboratorio.

Questa sperimentazione vuole raggiungere lo scopo preciso di analizzare il comportamento del fango derivante dalla digestione aerobica a contatto con l'ozono, di osservare quindi il mutamento dei suoi parametri caratteristici per poi dare una valutazione sperimentale dell'efficacia della tecnica di ozonolisi sui fanghi derivanti dal trattamento delle acque reflue.

Sappiamo che l'azione dell'ozono sulle cellule si esplica nel danneggiamento della membrana cellulare che può arrivare anche alla rottura di essa, quindi l'effetto che verrà rilevato sarà un aumento della frazione di COD solubile e biodegradabile a fronte di una riduzione del COD non biodegradabile o lentamente biodegradabile, mentre il COD totale resterà pressoché immutato.

L'azione dell'ozono quindi non è necessario che si spinga fino a rompere completamente le membrane cellulari; infatti, il solo danneggiamento delle stesse è sufficiente a rendere la cellula facilmente aggredibile nelle successive fasi di ossidazione che avvengono in stabilizzazione o in vasca di nitrificazione.

Da queste considerazioni si possono dedurre i parametri necessari ad un analisi soddisfacente delle caratteristiche del fango, che sono quindi:

1. COD totale
 - solubile rapidamente biodegradabile
 - particolato

solubile

2. Azoto ammoniacale
organico solubile non biodegradabile
3. Fosforo
4. SST
5. SSV

Queste analisi sono state svolte tutte da ***Hera S.p.A. settore divisione reti, ricerca e sviluppo nel laboratorio unità di Ravenna.***

Per poter svolgere le analisi si devono seguire degli iter ben precisi che partono da un'accurata ricerca bibliografica di normative italiane inerenti al settore di nostro interesse; qualora non vi siano riferimenti in Italia, si fa riferimento all'Agenzia Americana per l'Ambiente, l'EPA che mette a disposizione degli utenti metodologie di analisi specifiche per moltissimi parametri. Se non si dovesse poi trovare ancora nulla inerente ai parametri di nostro interesse, ci si rivolge a riviste specializzate oppure nella peggiore delle ipotesi si elabora un metodo interno al laboratorio stesso e se ne verifica l'efficacia e l'attendibilità.

3.2 Parametri ricavati dai laboratori di Ravenna

Le analisi, che hanno fatto capo al laboratorio unità di Ravenna di Hera S.p.A. settore divisione reti, ricerca e sviluppo, sono riferite ai quantitativi di COD (richiesta chimica di ossigeno) in tutti i suoi componenti principali e necessari per l'elaborazione di una decisione finale, N (azoto) e P (fosforo). Tutti questi parametri sono stati calcolati nei campioni filtrati, quindi si spiegano gli andamenti previsti dalla letteratura.

Per quanto concerne il COD si è calcolato il valore della richiesta chimica di ossigeno totale, solubile e particolato per poter fare considerazioni sull'efficacia dell'ozono sulla membrana delle cellule, infatti ci aspettiamo un determinato andamento dei valori di questi parametri.

Analisi del COD

Il COD rappresenta la misura dell'ossigeno necessario ad ossidare chimicamente le sostanze presenti in un campione, per mezzo di un ossidante forte in ambiente acido a caldo.

Il COD viene preferito al BOD, per il minor tempo richiesto dall'analisi, nel controllo di routine di liquami grezzi e depurati, soprattutto industriali, una volta che sia stato quantificato su base statica il rapporto COD / BOD. Tale rapporto varia in funzione del tipo di sostanze scaricate: liquami da fognature prevalentemente civili hanno, ad esempio, un rapporto COD / BOD = 1.9 – 2.5 e ciò vale anche per molti effluenti industriali provenienti da lavorazioni alimentari.

L'uso del COD per il controllo delle acque superficiali è molto limitato, soprattutto per il fatto che, mentre il BOD simula in qualche modo i processi di degradazione che avvengono in natura, è estremamente difficile correlare il valore del COD con gli effetti deossigenanti nel recettore.

Il metodo a cui il laboratorio di Ravenna ha fatto riferimento è l'ISO 15705 del 2002 che come principio di funzionamento è simile al metodo APAT 5130 (ovvero il precedente IRSA – CNR che è l'istituto di ricerca sulle acque con il consiglio nazionale della ricerca). È possibile in questa sede descrivere il funzionamento del solo metodo APAT poichè il metodo ISO non risulta non pubblicamente divulgabile.

Il metodo generale proposto risulta applicabile a campioni acquosi contenenti concentrazioni di cloruri ≤ 1000 mg / L, per campioni con concentrazioni maggiori di a questi valori vi sono procedure modificate per rendere il metodo applicabile.

Il metodo prevede l'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche, presenti in un campione d'acqua, mediante una soluzione di dicromato di potassio in presenza di acido solforico concentrato e di solfato di argento, come catalizzatore

dell'ossidazione. L'eccesso di dicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ammonio e ferro.

La concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche ossidabili, nelle condizioni del metodo, è proporzionale alla quantità di dicromato di potassio consumato. Lo ione cloruro è considerato un interferente, poichè la sua ossidazione può avvenire solo nelle condizioni del metodo utilizzato per il COD e non in quelle presenti nelle acque naturali. Quando la concentrazione di COD nelle acque di scarico urbane ed industriali supera i 50 mg/L, si consiglia l'utilizzo di una soluzione di cromato 0,25 N; per concentrazioni minori dei 50 mg/L si utilizza una soluzioni di cromato pari a 0,025 N.

Nel metodo possono essere presenti fonti di errore in quanto non tutte le sostanze organiche nelle condizioni del metodo vengono ossidate in maniera completa dal dicromato di potassio (ad esempio l'acido acetico e composti alifatici a catena lineare). L'impiego del solfato di argento come catalizzatore, consente di rendere più alta la resa della reazione di ossidazione. In queste condizioni alcuni composti vengono ossidati solo parzialmente mentre altri non subiscono ossidazione. Un errore in difetto nella determinazione del COD potrebbe essere causato dalla volatilizzazione di alcune sostanze organiche. Tali perdite possono essere comunque ridotte. I cloruri interferiscono positivamente in quanto vengono ossidati dal dicromato. Un'ennesima fonte di errore può derivare dalla mal conservazione dei campioni, i quali se non vengono analizzati subito dopo il prelievo, al fine di evitare eventuali perdite conseguenti ad ossidazione biologica delle sostanze organiche, devono essere preservati con acido solforico.

Il procedimento generale per il calcolo del COD consiste nel porre in un recipiente di vetro da 500 mL un campione di 50 mL; si aggiunge poi una quantità di solfato di mercurio (HgSO_4) sufficiente a bloccare i cloruri presenti, 5 mL di H_2SO_4 concentrato, ed alcune sferette di vetro da ebollizione. L'acido solforico deve essere aggiunto lentamente e agitando per avere la completa dissoluzione del solfato di mercurio. Il recipiente deve essere inoltre raffreddato onde evitare eventuali perdite di sostanze volatili.

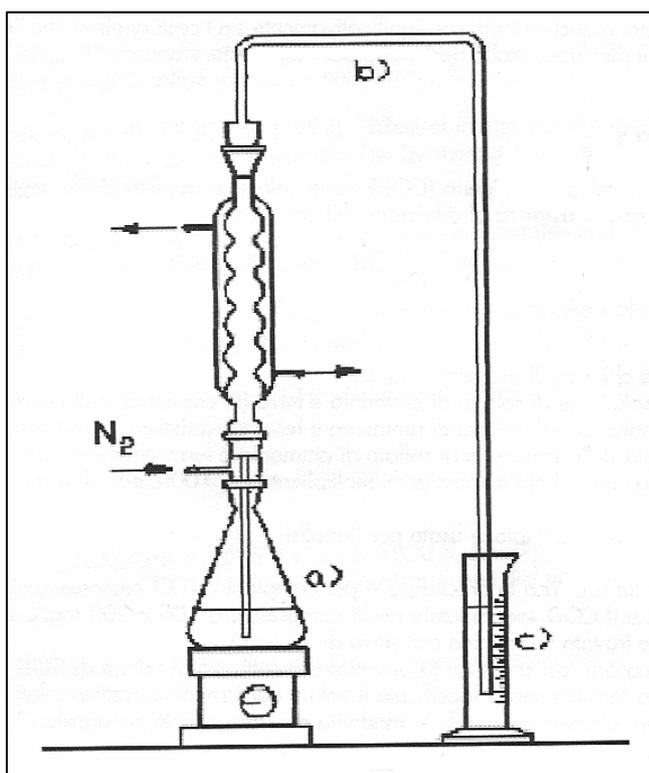
Si aggiungono quindi 50 mg di solfato di argento (Ag_2SO_4) e, sempre tenendo in agitazione la soluzione, 25 mL della soluzione 0,25 N di dicromato dei potassio.

Si inserisce poi il refrigerante e si inizia la circolazione dell'acqua. Infine, lentamente ed agitando, si versano 70 mL di acido solforico concentrato.

Si inizia il riscaldamento e si lascia bollire per due ore. Interrotto il riscaldamento, si lascia raffreddare, si lava bene il refrigerante con acqua in modo da diluire il contenuto del recipiente fino ad un volume di 350-400 mL. Si aggiungono 2-3 gocce di soluzione indicatrice di fenantrolina e si titola l'eccesso di dicromato con la

soluzione di solfato di ammonio e ferro 0,25 N fino a viraggio del colore da blu-verde a blu-rosso. Si esegue anche in parallelo una prova in bianco sostituendo i 50 mL di campione con 50 mL di acqua.

La figura sottostante indica un apparecchio utilizzabile per la misura del COD che consente anche il recupero del cloro gassoso qualora il campione preso in esame contenga cloruri tra i 2000 – 20000 mg / l.



Apparecchio per la determinazione del COD

Nella figura vengono messi in evidenza:

- beuta per il campionamento
- tubo di collegamento tra la beuta e il cilindro di raccolta
- cilindro contenente una soluzione per la raccolta del cloro gassoso che si sviluppa.

Vi sono diverse tipologie di procedimento per l'esecuzione dell'esperienza a seconda dei mg/L di COD presenti nella soluzione, ma in generale la richiesta chimica di ossigeno viene calcolata applicando la seguente espressione (valida nel caso di assenza di diluizione del campione):

$$C = \frac{(m_1 - m_2) \cdot N \cdot 8000}{V}$$

dove:

C = richiesta chimica di ossigeno (mg/L);

m_1 = mL di soluzione di solfato di ammonio e ferro consumati nella prova in bianco;

m_2 = mL di soluzione di solfato di ammonio e ferro consumati per il campione;

N = normalità della soluzione di solfato di ammonio e ferro impiegata;

8000 = peso equivalente dell'ossigeno moltiplicato per 1000, per riferire il dato al volume di un litro;

V = volume in ml di campione usato per l'analisi.

Per ridurre al minimo gli errori devono essere effettuate prove su cinque repliche di soluzioni contenenti idrogenoformiato di potassio a concentrazioni note e cloruri a concentrazioni comprese tra i 100 e i 1000 mg/L.

Come detto in precedenza il laboratorio delle analisi di Ravenna ha preferito al suddetto metodo APAT 5130 il metodo ISO 15705 del 2002 in quanto il dicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$) che nel primo metodo citato viene utilizzato nel quantitativo rilevante di 12,26 g, risulta cancerogeno. Nel metodo ISO, invece, i quantitativi in gioco sono nettamente inferiori; per questo risulta essere un metodo molto più sicuro e allo stesso tempo comunque efficace e validato.

Le frazioni del COD, quindi il solubile, il solubile rapidamente biodegradabile e il particolato, sono state determinate nel laboratorio unità di Ravenna attraverso metodi interni.

Analisi dell'azoto

Per il calcolo dell'azoto totale e dei suoi composti il laboratorio delle analisi di Ravenna fa riferimento al metodo APAT 4060, il quale si basa su una preliminare trasformazione di tutti i composti dell'azoto totale, organici e inorganici a nitrati, mediante ossidazione con una miscela di perossidissolfato, acido bórico e idrossido di sodio.

Per l'ossidazione dei composti azotati è necessaria una miscela ossidante alcalina viene impiegata e il contenuto di nitrato nel campione dopo questa fase di ossidazione viene determinato misurando l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 220 nm.

Anche per queste analisi sono presenti delle fonti di errore derivanti dal tipo di composto azotato presente, che influenza la resa della reazione di ossidazione. Nitrato, nitrito, ammoniacale, urea, alcuni amminoacidi alifatici e alcune proteine forniscono rese superiori al 90%; composti caratterizzati dalla presenza di legami semplici danno rese decisamente più basse. La durata della reazione di ossidazione per evitare interferenze nel processo, non deve essere superiore ai 30 minuti, purché la temperatura sia mantenuta costante a 120° C.

Per l'analisi dell'azoto si prelevano 10 mL dal campione digerito, utilizzando una pipetta automatica con puntali monouso, e si trasferisce l'aliquota in una beuta da 25 mL. Si acidifica poi il campione con 0,15 mL di H₂SO₄ concentrato e si porta a volume. Si misura l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 220 nm, impiegando celle di quarzo di un centimetro di cammino ottico, contro un bianco preparato seguendo le stesse modalità del campione. In alternativa l'aliquota prelevata può essere utilizzata, dopo opportuna diluizione, per la determinazione del nitrato mediante reazione di diazocopolazione del nitrito ottenuto dopo percolazione su una colonna di cadmio metallico ramato.

In questo modo è possibile calcolare la componente totale dell'azoto e in un tempo successivo i vari composti organici e inorganici.

Le frazioni dell'azoto totale, quindi la componente ammoniacale e organico solubile non biodegradabile, sono state determinate nel laboratorio unità di Ravenna attraverso metodi interni.

Analisi del fosforo

Per l'analisi del fosforo si fa riferimento al metodo americano riportato nel testo "Standard Method for the Examination of Water and Wastewater", che è una pubblicazione congiunta dell'American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e la Federazione Acqua Ambiente (WEF).

Il testo è suddiviso in più sezioni: nella prima vi è una parte introduttiva che tratta la presenza di fosforo in acqua, la definizione dei termini utilizzati nell'analisi del fosforo, la precisione, il campionamento e lo stoccaggio, e un aiuto per la selezione del metodo; la seconda parte descrive la preparazione dei campioni, la filtrazione e l'idrolisi acida. Vi sono otto metodi per la determinazione del fosforo e in questa sede prenderemo in esame il metodo dell'acido ascorbico.

L'analisi del fosforo necessita di un'adeguata preparazione del campione che consiste in una filtrazione o in un'ultrafiltrazione per eliminare le eventuali interferenze dovute alla presenza di sospensioni nel campione. Il sistema deve essere idoneo e tale da garantire minime necessità di intervento. L'analisi avviene trasformando tutti i composti del fosforo totale, organici e inorganici, in Ortofosfati. L'ossidazione dei composti del fosforo deve essere condotta in ambiente acido. Il metodo si basa su una lettura colorimetrica a 880 nm, frequenza dove possono essere analizzati gli Ortofosfati secondo il metodo dell'acido ascorbico. Il composto che viene a formarsi nel batch assume un colorato bluastro, dovuto alla reazione in ambiente acido tra PO₄³⁻, il molibdato di ammonio e l'antimonitartrato di potassio. Si forma così un eteropoliacido,

che in presenza di acido ascorbico viene ridotto al blu di molibdeno, la cui assorbanza viene misurata dallo strumento.

Questo sistema richiede un tempo di risposta di circa 10/15 minuti ed effettua la determinazione colorimetrica degli Ortofosfati con compensazione per eventuale presenza nel campione di torbidità.

Analisi dei SST e dei SSV

La misura della quantità dei solidi in sospensione è sempre stata effettuata con metodi semplici e gravimetrici. Sino ad oggi i pochi metodi automatici sviluppati non si sono dimostrati soddisfacenti.

In questo caso però si sono preferite tecniche di filtrazione: avendo eseguito le analisi delle componenti precedenti sul filtrato, si è considerata la massa restante su di un filtro 0.45 micron. Successivamente viene seccata in stufa a 105°C. Il filtro, preventivamente pesato, viene in seguito "bruciato" a 600 °C insieme al filtrato.

Le misure di nostro interesse si ricavano poi dalla relazione:

$$\text{SST} - \text{Residuo a 600} - \text{peso filtro} = \text{SSV}$$

Ultimamente si sono sviluppate anche altre metodologie di analisi per i SS, infatti l'attuale strumentazione, essenziale per la corretta gestione di un impianto di trattamento delle acque a fanghi attivi, funziona sul principio dell'estinzione della luce: un raggio di luce focalizzato attraversa il liquido contenente i solidi in sospensione.

L'intensità di questo raggio di luce viene assorbita o riflessa dai solidi presenti, e si misura la quantità di luce effettivamente trasmessa.

Vi sono anche volendo strumentazioni più moderne che utilizzano il principio del raggio multiplo per compensare l'eventuale estinzione della luce causata da sporco sulle parti ottiche della sonda di misura: viene utilizzata spesso una luce pulsante monocromatica, vicina all'infrarosso a 4 raggi.

CAPITOLO 4

ANALISI DEI RISULTATI OTTENUTI E CONSIDERAZIONI SULL'IMPIANTO

4.1 Analisi dei risultati delle prove sperimentali sul fango prodotto dall'impianto di Marina di Ravenna

Le prove di ozonolisi sono state condotte su campioni filtrati pari a 1 kg di soluzione derivante dal digestore aerobico. Il fango trattato con l'ozono per diversi intervalli temporali, secondo le modalità viste in precedenza, è stato inviato a Hera S.p.A. settore divisione reti, ricerca e sviluppo presso il laboratorio unità di Ravenna per ottenere i valori numerici dei parametri richiesti; questi esiti ci sono giunti in tempi ragionevoli e abbiamo potuto effettuare varie considerazioni.

Si ricorda che sotto esame si ponevano i parametri caratteristici quali COD totale, e le sue frazioni come il solubile, il biodegradabile e il rapidamente biodegradabile, il fosforo totale, l'azoto totale e le sue componenti, come l'azoto ammoniacale, nitrico e nitroso, e i solidi sospesi sia volatili che totali.

Attraverso i metodi descritti nel capitolo antecedente sono stati ritrovati i valori delle componenti del filtrato riportati poi nelle tabelle sottostanti. Ogni tabella riporta un riferimento temporale equivalente al tempo di contatto del fango con l'ozono e per ognuno di questi tempi è stato riportato l'equivalente dei gr di ozono per gr di SST, che sono entrati in contatto con il fango del digestore aerobico.

Una volta riportati tutte le quantità delle varie componenti, verranno effettuate delle verifiche di attendibilità dei dati attraverso dei bilanci interni, tenendo conto di alcuni rapporti tra le variabili in gioco riscontrabili in letteratura. Questi rapporti hanno come minimo comune denominatore il valore dei SSV calcolato dai campioni analizzati, mentre come numeratore si riferiscono al COD, al fosforo e all'azoto. Esistono diversi valori di queste relazioni a seconda che le condizioni di esercizio della componente del processo preso in esame sia anossico (denitrificazione, che a Marina di Ravenna si verifica in alcuni periodi dell'anno nell'ossidazione 1), aerobico (caso di Marina di Ravenna che prenderemo in esame) o anaerobico (nel nostro caso non sarà preso in esame).

Nelle tabelle verrà sempre riportata come riferimento la condizione del campione indisturbato identificata con il tempo di contatto $t=0$; avendo a disposizione questi valori, i parametri sono stati utilizzati come denominatori comuni per l'analisi dell'evoluzione delle altre componenti.

Analizzeremo, per maggior chiarezza, ogni singolo parametro in modo tale da evidenziarne per ognuno l'evoluzione, a testimonianza dell'efficacia o meno del trattamento ad ozono.

Analisi del COD

I valori di laboratorio risultano essere i seguenti:

	quantità di O ₃	O ₃ =0	O ₃ =0,0125 gr/grSST	O ₃ =0,025 gr/grSST	O ₃ =0,05 gr/grSST	O ₃ =0,1 gr/grSST
	unità di misura					
FRAZIONI COD		t=0min	t=3,75min	t=7,5min	t=15min	t=30min
COD TOTALE	mg / l	358	781	1985	2759	618
COD SOLUBILE	mg / l	179	583	1514	1941	150
COD PARTICOLATO	mg / l	179	198	471	818	468
RB COD	mg / l	71	405	1031	1821	400

Analisi del COD totale e sue componenti sul filtrato sia dei campioni trattati e sia del campione indisturbato

Come prima considerazione dobbiamo evidenziare la singolarità dei dati riportati nella colonna dove il fango è stato trattato con un tempo di contatto di 30 minuti: i valori non possono essere considerati attendibili perchè confrontati con gli altri non seguono una logica.

L'effetto che è possibile rilevare dalle analisi è un aumento della frazione di COD solubile e rapidamente biodegradabile a fronte di un calo del COD particolato che indica l'effettiva azione dell'O₃ sulla cellula. Questi effetti si evidenziano in ciascun campione considerando i rapporti che si manifestano tra le varie componenti tenendo presente il valore del COD totale come riferimento.

Considerando, per esempio, il tempo di contatto di 7.5 minuti, si può evidenziare come la componente di COD particolato sia calata rispetto al fattore del COD solubile che viene ad essere un valore più alto in proporzione ai valori delle stesse quantità riscontrabili nel campione indisturbato. Infatti il rapporto tra il COD solubile e il particolato nei confronti del COD totale nel campione indisturbato è rispettivamente di 2 a 1, cioè ho tanto COD solubile quanto particolato; nel campione trattato per un tempo di 7.5 minuti è evidente come il rapporto diventi di 3 a 1 cioè la quantità di COD solubile è circa 3 volte quella del particolato.

Valutazioni analoghe possono essere fatte anche sul COD rapidamente biodegradabile rispetto sempre a quello particolato a dimostrazione di quanto detto sopra.

Quindi, per quanto riguarda il COD, è possibile formulare una prima conclusione che ci porta a considerare positiva l'efficacia dell'ozono sulla cellula poichè i dati attesi sono stati dimostrati da quelli effettivamente riscontrati.

Analisi dell'azoto

I valori di laboratorio risultano essere i seguenti:

	quantità di O3 ↳	O3=0	O3=0,0125 gr/grSST	O3=0,025 gr/grSST	O3=0,05 gr/grSST	O3=0,1 gr/grSST
	unità di misura	CAMPIONI				
N (azoto)		t=0min	t=3,75min	t=7,5min	t=15min	t=30min
AZOTO TOTALE	mg / L	17	52	141	212	?
AZOTO AMMONIACALE (NH4-N)	mg / L	14,7	39,2	75	96,7	5,81
AZOTO NITRICO	mg / L	1	1	1	1	1
AZOTO NITROSO	mg / L	0,08	0,15	0,29	0,39	0,09

Analisi dell'azoto totale e sue componenti sui filtrati

Dall'analisi di questi dati bisogna per prima cosa evidenziare l'assenza del parametro relativo al quarto campione, ovvero al tempo di contatto tra ozono e fango di 30 minuti; quindi, combinando questa condizione con la non coerenza dei dati sul COD, il quarto campione lo consideriamo non attendibile e perciò da trascurare.

La nostra analisi, anche a fronte di questo dato mancante, non ha subito comunque alterazioni in quanto le altre analisi si sono dimostrate ampiamente esplicative.

Facendo un confronto tra la componente azotata presente nel campione di fango indisturbato e quella esistente nel campione trattato, si può vedere come anche l'azoto abbia una buona tendenza a crescere.

Per portare degli esempi a dimostrazione di ciò, si possono considerare i tempi di contatto di 7.5 e 15 minuti dove si mette in relazione al valore di azoto totale quello di azoto ammoniacale; sapendo che questi due parametri nel campione non trattato si relazionano tra loro con un coefficiente pari a 1.15 (definito come 17:14.5), osservo che ho dei rapporti tra azoto totale e azoto ammoniacale, nei due tempi di contatto considerati, rispettivamente di 1.8 (definito come 141:75) e 2.19 (definito come 212:96.7), quindi crescenti con l'aumento del tempo di contatto.

Questo fenomeno è indice dell'azione di lisi sulle cellule che infatti, venendo attaccate e danneggiate dall'ozono, liberano in soluzione le loro componenti quali l'azoto nitrico, nitroso e ammoniacale.

Quindi, anche per quanto riguarda l'azoto, è possibile formulare una prima conclusione positiva riguardo all'efficacia dell'ozono sulle cellule, poichè i dati attesi sono stati dimostrati da quelli accertati.

Analisi del fosforo

I valori di laboratorio risultano essere i seguenti:

	quantità di O3	O3=0	O3=0,0125 gr/grSST	O3=0,025 gr/grSST	O3=0,05 gr/grSST	O3=0,1 gr/grSST
	↘					
	unità di misura	CAMPIONI				
P (fosforo)		t=0min	t=3,75min	t=7,5min	t=15min	t=30min
FOSFORO TOTALE	mg / L	20,4	29,2	25,6	31,4	24,3

Analisi del fosforo totale sui filtrati

Per quanto riguarda il fosforo è stato calcolato solo il valore della componente totale in quanto il suo frazionamento risulta molto più complesso rispetto a quello dell'azoto.

Già da questi dati è possibile vedere come anche la componente del fosforo sia in crescita all'aumentare del tempo di contatto. Questo fatto, come per l'azoto, denota un'azione di danneggiamento da parte dell'ozono sulla membrana esterna delle cellule.

Dai dati riportati in tabella si può evidenziare anche per il fosforo una prima risposta positiva al trattamento di ozonolisi.

Analisi dei Solidi Sospesi Totali e Volatili

I valori di laboratorio risultano essere i seguenti:

	quantità di O3	O3=0	O3=0,0125 gr/grSST	O3=0,025 gr/grSST	O3=0,05 gr/grSST	O3=0,1 gr/grSST
	↘					
	unità di misura	CAMPIONI				
SST, SSV		t=0min	t=3,75min	t=7,5min	t=15min	t=30min
SOLIDI SOSPESI TOTALI	gr / L	19,3	18,83	13,74	16,11	18,86
SOLIDI SOSPESI VOLATILI	% SST	60	59	60	58	63

Analisi dei Solidi Sospesi Totali e Volatili

Da questi valori ricavati dalle analisi è possibile riscontrare un calo dei solidi sospesi totali all'aumentare del tempo di contatto del fango con l'ozono (trascorrendo per i motivi sopra citati il quarto campione corrispondente al t=30 minuti), mentre la percentuale dei solidi volatili resta pressappoco inalterata (quindi attorno circa al 60% dei SST).

Verifica di attendibilità dei dati

Il primo accertamento possibile per verificare l'attendibilità dei dati ritrovati in laboratorio è dato dai bilanci interni tra le varie componenti. Per effettuarli devo considerare i rapporti esistenti tra le grandezze in gioco, ovvero:

ANALISI DEI RAPPORTI					
CODsol/CODtot	0,5	0,75	0,76	0,70	0,24
CODpart/CODtot	0,5	0,25	0,24	0,30	0,76
CODrb/CODtot	0,20	0,52	0,52	0,66	0,65
NH4-N/Ntot	0,865	0,754	0,532	0,456	?
Ntot/CODtot	0,047	0,067	0,071	0,077	?

Analisi dei rapporti tra le varie componenti presenti nei filtrati trattati con l'ozono

Dalla tabella si può sottolineare l'aumento della frazione di COD solubile e rapidamente biodegradabile rispetto alla componente totale che avevamo evidenziato nell'analisi del COD, a fronte di un calo del COD particolato. Si vedono anche i rapporti sull'azoto ammoniacale e totale, sempre lasciando escluso il quarto campione per la mancanza del dato sull'azoto totale.

Per poter fare i bilanci interni abbiamo bisogno di conoscere alcuni rapporti fissi derivanti dalla letteratura, in particolare faremo riferimento a questi valori:

$$\text{COD} / \text{SSV} = 1.48 \text{ gr COD} / \text{gr SSV}$$

$$\text{N} / \text{SSV} = 0.1 - 0.124 \text{ gr N} / \text{gr SSV}$$

$$\text{P} / \text{SSV} = 0.06 \text{ gr P} / \text{gr SSV per ambiente anossico}$$

$$= 0.135 \text{ gr P} / \text{gr SSV per ambiente anaerobico}$$

$$= 0.03 \text{ gr P} / \text{gr SSV per ambiente aerobico}$$

Questi valori riportati sono tutti parametri fissi ad eccezione di quelli sul fosforo che possono subire leggere variazioni dovute alla forte variabilità della componente P.

Definiti i parametri, per il nostro caso specifico abbiamo considerato un rapporto di $\text{P} / \text{SSV} = 0.03$ in quanto il fango era stato prelevato dal digestore aerobico.

La tabella sotto riportata mette in risalto le operazioni analitiche che sono state fatte per calcolare le quantità di azoto e fosforo totali nei diversi campioni di fango trattati, tenendo in considerazione i pesi delle due componenti anche nel campione inalterato. Si vuole evidenziare una buona correlazione tra i valori trovati in laboratorio e sopra riportati con quelli che andremo ad ottenere analiticamente.

	ti=3,75min	ti=7,5min	ti=15min	ti=30min
COD (ti)-COD (t=0) = var COD mg/l	423	1627	2401	260
varCOD mg/l = varCOD gr/m3				
Var COD/1,48 = gr SSV per m3 di soluzione	286	1099	1622	176
PER N				
gr SSV * 0,124= gr N/ m3	35	136	201	22
gr N/m3 + grN (t=0) =Ntot dalle analisi	52	153	218	39
PER P				
gr SSV*0,03 = gr P /m3	9	33	49	5
gr P/m3 + gr P (t=0) = P tot dalle analisi	29	53	69	26

Descrizione del procedimento analitico usato per i bilanci interni

Considerando il valore del parametro COD al tempo t=0, posso calcolare per ogni intervallo temporale successivo la variazione di COD in mg / l e attraverso una semplice equivalenza la trasformo in gr /m³ per poter ricavare i gr SSV per m³ di soluzione. Quest'ultimo passaggio lo posso eseguire con l'aiuto dei valori riportati dalla letteratura per cui, come sopra citato, gr COD / gr SSV = 1.48.

Questo valore dei SSV lo utilizzo per poter applicare le altre due relazioni note per calcolare il fosforo e l'azoto, verificando in questo modo l'esattezza dei risultati ottenuti in laboratorio.

In particolare abbiamo citato che N / SSV = 0.1 – 0.124 gr N / gr SSV, quindi nel nostro caso, definiti i gr SSV / m³ di soluzione posso calcolare i gr N. si può osservare come i dati riportati nella stringa verde si discostino poco da quelli nella stringa nera ottenuti in laboratorio grazie ad analisi accurate.

grN/m3 + grN (t=0) =Ntot	52	153	218	39
--------------------------	----	-----	-----	----

N tot (mg / l)	52	141	212	?
----------------	----	-----	-----	---

Confronto tra i dati ottenuti per il componente azoto

Analoghe considerazioni sono state fatte sull'elemento fosforo utilizzando la relazione per cui P / SSV = 0.03 gr P / gr SSV per ambiente aerobico, tenendo presente che la componente fosforo può essere soggetta a più rilevanti errori per la sua maggiore possibilità di composizione; i risultati sotto riportati, infatti, evidenziano una differenza tra le due modalità di calcolo del medesimo parametro.

Questa verifica risulta essere perciò molto meno attendibile ma la si riporta lo stesso per dare completezza ai bilanci interni effettuati.

Nella figura sottostante si riportano in stringa verde i dati ottenuti secondo le relazioni analitiche date dalla letteratura, e in stringa nera i dati di laboratorio.

gr P/m ³ + gr P (t=0) = P tot	29	53	69	26
--	----	----	----	----

P tot (mg / L)	29,2	25,6	31,4	24,3
----------------	------	------	------	------

Confronto tra i dati ottenuti per il componente fosforo

L'applicazione del sistema di ozonolisi al tipo di fango presente nell'impianto di Marina di Ravenna sembra, dall'analisi dei primi risultati sperimentali, dare esiti molto soddisfacenti; si evidenzia infatti, ad opera dell'O₃, un danneggiamento cellulare che si manifesta sia nell'aumento della frazione di COD solubile e rapidamente biodegradabile, a fronte di un calo del COD particolato, sia in una crescita della componente del fosforo e della componente azotata, risultati questi che, in base alla letteratura a nostra disposizione, ci si attendeva per decretare un esito positivo del sistema.

4.2 Interventi sull'impianto per l'applicazione del progetto

Il processo di trattamento del fango mediante ozono è una tecnologia consolidata in paesi esteri quali Giappone e Corea ed già ampiamente studiata e sperimentata in Italia.

Questo processo di lisi del fango consiste, come citato nei capitoli precedenti, nel trattare una corrente derivata dal fango di ricircolo, o dalla stabilizzazione, e di ossidarla con bassi dosaggi di ozono. I dosaggi, infatti, nonostante siano molto variabili, si aggirano attorno a valori molto blandi, dell'ordine dei $10 * 20 \text{ gO}_3/\text{kg SST}_{\text{trattati}}$ (questi valori sono riscontrabili in letteratura). Il dimensionamento del nostro sistema è stato effettuato tenendo presente il dosaggio sopra indicato.

Si ricorda che l'azione che l'ozono compie sulle cellule si esplica nel danneggiamento della membrana cellulare che comporta, come dimostrato dalle analisi effettuate in laboratorio, un aumento della frazione di COD solubile e biodegradabile a fronte di una riduzione del COD non biodegradabile o lentamente biodegradabile, mentre il COD totale resta pressoché immutato; si deve inoltre tenere in considerazione anche l'aumento delle concentrazioni di fosforo e azoto derivante sempre dalla rottura delle membrane cellulari.

Ne consegue che nel dimensionamento delle linee di trattamento bisogna tenere in considerazione che l'ozonolisi apporta carichi aggiuntivi alla linea acqua, sia in termini di COD che di Azoto e Fosforo.

In particolare per quanto riguarda il fosforo, a causa del rilascio del fango di lisi, le concentrazioni in uscita dai sedimentatori aumenteranno notevolmente, per cui si renderà necessaria una defosfatazione chimica per poter rientrare con questo parametro nei limiti imposti dalla legge.

Inoltre, l'azione dell'ozono sulla cellula, comporta anche la liberazione di carbonio che si rende subito disponibile per i processi successivi di denitrificazione e permette così di ottenere un maggior abbattimento di nitrati.

Sempre a seguito dei processi di ozonolisi è infine possibile ipotizzare anche che le temperature di processo si innalzino sia in inverno che in estate, permettendo così di ottenere una maggiore e più efficace riduzione dei solidi volatili, non intaccati dalla lisi cellulare operata con l'ozono.

Nel nostro caso il fango da sottoporre a ozonolisi sarà il fango di supero che verrà derivato dalla stabilizzazione aerobica. Questo processo avverrà su due linee in parallelo, realizzate grazie all'utilizzo dei due ispessitori (visibili dalla planimetria riportata nel Capitolo 1) di circa 210 m^3 ciascuno in cui il fango, previo ispessimento meccanico, verrà mantenuto in concentrazioni di 25 Kg SST /m^3 .

Il quantitativo di fango surnatante dagli ispessitori sarà riportato in testa all'impianto.

L'impianto, come risulta comprensibile, dovrà quindi subire determinate modifiche per poter compiere l'ozonolisi; queste variazioni saranno volte soprattutto alla linea fanghi nei processi di stabilizzazione aerobica del fango, ma per quanto concerne la modifica delle componenti meccaniche (pompe, griglie...) verrà coinvolta anche la linea acque sia nei processi meccanici e fisici e sia nei terziari avanzati.

Linea acqua

1- Trattamenti meccanici - fisici

Il processo di grigliatura grossolana iniziale, prima del sollevamento, viene confermato tal quale.

Nel comparto di sollevamento ora vi sono quattro pompe centrifughe da 120 m³/h cadauna ed una quarta pompa da 400 m³/h che entra in funzione solo in caso di necessità (a seconda del tirante idrico che si verifica); queste pompe verranno sostituite da altre quattro che garantiscano una portata complessiva di circa 740 m³/h, in tempo di pioggia. Di conseguenza tutte le pompe avranno una portata di circa 185 m³/h ciascuna. Verrà comunque confermata la quinta pompa della portata di 400 m³/h.

Il sollevamento conduce al processo di grigliatura fine che per ora consiste in una griglia a tamburo con luce di passaggio di 1,5 mm ormai però usurata. Di conseguenza questa verrà sostituita con due nuove griglie a tamburo con luce libera sempre di 1,5 mm.

Lo step successivo è costituito da un dissabbiatore- disoleatore che attualmente è costituito da una vasca a pianta rettangolare di 15,00 x 4,10 m ed altezza utile di 3,5 metri, che realizza un volume di processo di circa 110 m³. Da progetto il volume di processo sarà portato a 155 m³.

2- Processi biologici

Si articoleranno su tre linee parallele, di cui due in funzione tutto l'anno, ed una terza solo nel periodo estivo.

Ogni linea sarà strutturata come sotto descritto secondo modalità dettate dal progetto.

Di seguito se ne descrivono i punti fondamentali.

Linea 1

Questa linea sarà in funzione tutto l'anno e in caso di acqua salmastra tutta la portata in arrivo all'impianto sarà convogliata su questa linea.

Il processo che si realizzerà sarà a massa adesa in letto mobile, ottenuto inserendo dei supporti plastici nei liquami, su cui crescerà la biomassa.

Essa disporrà di un comparto di denitrificazione (con volume di circa 220 m³/h), di un comparto aerobico di ossidazione e di successivo comparto di nitrificazione (divisa in due stadi che si differenziano tra loro per una piccola variazione di volume).

La sedimentazione finale di questa linea sarà eseguita con l'utilizzo di pacchi lamellari, tecnica utilizzabile grazie alle concentrazioni del fango presente in questa linea che sarà solamente fango di spoglio.

La portata che tratterà, sia in inverno che in estate, sarà pressoché costante e di circa 62,2 m³/h, ma sarà in grado di trattare anche le punte idrauliche.

Linea 2

Questa linea è prevista in funzione per tutto l'anno, come la linea uno, con una portata invernale di 62,2 m³/h ed una portata estiva di 145,4 m³/h.

Questa linea realizzerà un processo biologico con reattori, in serie, anaerobico, anossico ed aerobico. Questo processo prevede la defosfatazione biologica, la denitrificazione e la successiva nitrificazione. Vi saranno tre ricircoli: uno dal sedimentatore secondario alla denitrificazione, uno dalla nitrificazione alla denitrificazione, ed il terzo dalla denitrificazione alla defosfatazione.

La sedimentazione finale di questa linea avverrà in una vasca nuova che conterà un diametro di 19 m.

L'efficienza del sistema è garantita dall'ambiente anaerobico che esalta i processi di lisi del COD lentamente biodegradabile, conseguendone rendimenti di denitrificazione molto elevati.

Linea 3

Questa linea è prevista in funzione solo per l'estate, con una portata di 145,4 m³/h.

Questa linea realizzerà un processo biologico con reattori, in serie, anossico ed aerobico. Questo processo prevede la denitrificazione e la successiva nitrificazione. Esso realizza solo un ricircolo dal sedimentatore secondario alla denitrificazione; un secondo dalla nitrificazione alla denitrificazione sarà previsto solo in via prudenziale e garantire maggiore elasticità impiantistica. Il processo realizza un reattore anossico che permette di conseguire un certo grado di defosfatazione.

La sedimentazione secondaria di questa linea sarà realizzata nuova, con una vasca circolare da 19 m di diametro.

Anche in questo caso l'efficienza del sistema è garantita dall'ambiente anaerobico che esalta, come già detto per la linea due, i processi di scomposizione del COD lentamente biodegradabile, conseguendone rendimenti di denitrificazione molto elevati.

3- Trattamenti terziari avanzati

Disinfezione finale

L'effluente della sedimentazione secondaria, chiarificato, sarà raccolto in una vasca da 265 m³. Questa fungerà sia da vasca di contatto (con tempi garantiti intorno ai 30 min) per eventuali disinfezioni con acido peracetico, sia da vasca di carico per le acque da inviare alla successiva defosfatazione chimica.

Defosfatazione chimica

Per la defosfatazione chimica resterà in esercizio l'attuale chiariflocculatore circolare esistente (vedi capitolo primo per la planimetria).

Linea fanghi

Stabilizzazione del fango di supero

La stabilizzazione è prevista del tipo aerobico.

Quali reattori per la stabilizzazione aerobica saranno utilizzati i due volumi di ispessimento attualmente vuoti (210 +210 mc), visibili in planimetria, facendo in modo di disporre di due linee parallele.

La concentrazione del fango sarà mantenuta sui 25 kg SST/m³.

In inverno si prevede il funzionamento di una sola linea di trattamento dei fanghi di supero. L'età del fango raggiungibile in vasca sarà di circa 42 – 43 giorni e la

temperatura di processo si potrà attestare sui 18 – 20 °C. La riduzione di solidi attesa è di poco più dell'80%.

In estate invece si prevede il funzionamento di entrambe le due linee di stabilizzazione. L'età del fango raggiungibile in vasca si abbasserà a circa 26 – 27 giorni e la temperatura di processo sarà intorno a 28 – 30 °C; si prevede una riduzione di solidi totali sempre intorno all'80%.

Una parte della domanda di ossigeno, circa il 30 – 35 %, sarà soddisfatta dall'ossigeno presente nella corrente ozonizzata, quale prodotto di scarto dell'ozonogeno (come vedremo ha una resa intorno al 10%).

Il sistema di miscelazione ed aerazione dei fanghi sarà affidato a due aeratori longitudinali.

La lisi del fango mediante ozono

Come spiegato nei capitoli precedenti, si vuole minimizzare la produzione di fango di supero da smaltire, attraverso la tecnica di ozonolisi del fango, operata su una corrente derivata dalla vasca di stabilizzazione aerobica.

Il fango che sarà sottoposto al trattamento con l'ozono, previo ispessimento meccanico, sarà mantenuto in concentrazioni di 25 Kg SST/m³.

Il surnatante dell'ispessimento tornerà in testa all'impianto.

Come illustrato in precedenza, i dosaggi di ozono necessari al trattamento del fango, sono molto bassi, quindi, date le ridotte quantità di ozono in gioco, è conveniente produrre ozono dall'ossigeno, il cui recupero può essere utilizzato nei processi stessi (infatti la resa dell'ozonogeno è del 10%).

La sezione impiantistica che tratterà la lisi del fango, disporrà di due linee di trattamento, ognuna completa di pompa di prelievo e di pressurizzazione del fango da ozonizzare, sistema di produzione dell'ozono, sistema di iniezione dell'ozono nella corrente liquida e sistema di contatto dello stesso, che può essere costituito da una serpentina di tubazioni adeguatamente lunga.

Tenendo conto delle produzioni di fango dell'impianto in esame, si possono prevedere masse giornaliere di fango da sottoporre ad ozonolisi di circa 2.000 – 6.000 kg SST/giorno (inverno – estate), pari ad una portata oraria di circa 3,5 – 15 mc/h.

L'ozonolisi apporta, come dimostrato dalle analisi, un carico aggiuntivo alla linea acqua, sia in termini di COD che di azoto e fosforo, quindi queste linee verranno dimensionate per trattare questi carichi aggiuntivi.

I risultati che si possono ottenere con questa tecnologia sono ipotizzabili in un abbattimento della produzione di solidi variabile dal 65 allo 80%.

Il dimensionamento dei reattori necessari all'applicazione della metodologia di ozonolisi, non è stato effettuato con i consueti e tradizionali metodi, ma con modello matematico che tiene conto dell'effetto dell'ozonolisi.

L'attuale linea di disidratazione del fango sarà smantellata ed il locale, dove ora alloggia la centrifuga, sarà adibito a deposito: il prelievo del fango residuo da smaltire potrà essere effettuato direttamente dalle vasche di stabilizzazione ed inviato ad un'altra stazione di disidratazione.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI SULL'APPLICABILITÀ DELLA TECNICA DI OZONOLISI

5.1 Osservazioni derivanti dall'analisi dei risultati delle prove di ozonolisi sui fanghi

Le prime sperimentazioni di trattamento dei fanghi di supero con la tecnica di ozonolisi, sono state effettuate in Corea e Giappone, ed è proprio da questi paesi che ci giungono le maggiori quantità di dati basati sull'esperienza che oggi possediamo.

È una tecnica che sta prendendo piede anche in Italia, ma per il momento sono molte di più le informazioni sperimentali che possediamo rispetto ai riscontri pratici.

Tutte le indicazioni che possiamo raccogliere dalla letteratura ci portano a considerare l'ozonolisi un sistema assai efficace per la riduzione della massa fangosa di supero, infatti con bassi dosaggi di ozono ($10 * 20 \text{ gO}_3/\text{kg SST}_{\text{trattati}}$) si prevede una riduzione dei solidi sospesi totali fino all'80%.

Nel nostro caso specifico abbiamo ottenuto un rendimento in termini di SST pari al 30 % riscontrabile da queste relazioni fatte per esempio con il tempo di contatto di 7 min 30” :

$$\eta_{\text{ sistema }} = (19.3 - 13.74) / 19.3 \sim 30\%$$

Ovviamente a questo valore ottenuto in un'analisi statica, su due campioni di fango “limitati”, vanno aggiunti i benefici che si possono avere dalla miglior sedimentabilità del fango, dalla sua più vantaggiosa trattabilità e dal fatto che l'ozono influisce direttamente e positivamente sulle cinetiche di produzione della biomassa (non lavora quindi direttamente sulla biomassa ma sulla sua cinetica di crescita).

Da considerazioni che si possono trarre dai dati a nostra disposizione, l'ozono a contatto con il fango rende subito disponibile del carbonio utilizzabile nei comparti successivi, mentre agisce sul COD, le componenti azotate e fosfate.

Sul COD ci si aspetta un'alterazione dei valori inerenti sia alle componenti solubile e biodegradabile, che in particolare tenderanno ad aumentare, sia alle componenti non biodegradabile o lentamente biodegradabile, che tenderanno a ridursi; il COD totale resta pressoché immutato.

Per l'azoto e il fosforo totale ci si attende un aumento dei valori nel fango analizzato nel post-trattamento, in quanto l'azione dell'O₃ rompe la membrana cellulare liberando queste componenti in soluzione.

Dalle analisi riportate nel capitolo precedente è possibile verificare tutte queste aspettative, infatti le componenti di COD, azoto e fosforo che dovevano aumentare, sono in effetti cresciute, e anche quelle del COD che dovevano calare, sono diminuite.

L'ozono attacca la membrana cellulare esterna e anche solo il danneggiamento di questa, senza arrivare alla sua rottura, è già sufficiente a rendere la cellula facilmente aggredibile nelle successive fasi di ossidazione con ossigeno, che avvengono in stabilizzazione o in vasca di nitrificazione.

Con queste premesse, confermate dalle analisi di laboratorio, ci si attendono quindi risultati assai soddisfacenti da questo metodo.

Per poter considerare un metodo applicabile bisogna tenere in considerazione, oltre alla sua efficacia sul campo e alla sua applicabilità al caso specifico, anche il suo impatto ambientale e i suoi effetti sui costi di esercizio.

5.2 Analisi dei costi dell'intervento

Un metodo di trattamento, qualsiasi esso sia, per potersi definire applicabile e conveniente deve essere in grado di far mantenere contenuti i costi di installazione e manutenzione delle opere necessarie all'avvio del metodo stesso. Nel migliore delle ipotesi si cerca di avere, in tempi ragionevoli, dei guadagni sui costi d'opera tradizionali.

Analisi dei costi sulla produzione dei fanghi

Il metodo ad ozonolisi è volta alla riduzione della massa fangosa quindi la maggior riduzione nei costi di gestione sono attesi certamente da un significativo calo della produzione dei fanghi di supero da smaltire.

Posto che in assenza di specifici processi che limitino la produzione di solidi, si mandano allo smaltimento circa 1.650 tonnellate all'anno di fanghi con un costo pari a 180.000,00 €/anno (contando che il costo unitario è pari a 110 €/t), con il processo di ozonolisi, proposto nel progetto, questa quantità potrà essere ridotta a 350 tonnellate/anno. Pertanto, dato il minor costo di smaltimento, la spesa si può stimare in circa 141.500,00 €/anno.

Per poter effettuare l'ozonolisi devo però considerare i costi di avviamento del processo, le operazioni accessorie, le quali ammontano a circa 24.000,00 – 48.000,00 €/anno, ed i costi per i maggiori reagenti da utilizzare nella fase di defosfatazione chimica (circa 7.000,00 €/anno).

Per la stima dei costi e quindi dei benefici economici, è stato posto il prezzo dell'ossigeno a 0,1 €/kg. Il costo dell'energia elettrica a 0,1 €/kwh, e l'abbattimento di produzione dei solidi è stato posto dell'ordine di grandezza dell'80%.

Le stime riportate quindi conducono ad un costo di 19 – 38 € per tonnellata di fango non prodotto.

Pertanto, complessivamente, è possibile aspettarsi economie valutabili in 125.000,00 – 150.000,00 €/anno.

Il risultato sarà conseguito sia con l'installazione di macchine più efficienti che con l'adozione di processi di depurazione maggiormente efficienti e più evoluti.

Analisi dei costi per la ricaduta sulla linea acque

Come citato nei capitoli precedenti, il processo di ozonolisi dei fanghi induce delle ricadute sulla linea acque, di cui alcune positive ed altre negative.

Si ricordano innanzi tutto sia l'aumento delle concentrazioni di azoto e fosforo, sia l'aumento delle frazioni di COD solubile e rapidamente biodegradabile.

Si evidenzia che i maggiori apporti di COD nella linea acque non provocano rilevanti aumenti della domanda di ossigeno perché bilanciati dal maggior consumo di carbonio che si ha in fase di denitrificazione biologica, grazie alla maggiore quantità di COD immediatamente disponibile.

La tabella seguente riporta i valori principali che caratterizzano l'impianto in estate ed in inverno, posti alla base dell'analisi economica effettuata.

	Inverno	Estate
Δ SST (kgSST/d)	663	1.979
SSV/SST	0,75	
MO ₃ (Kg SST/d) (Massa da trattare 3x Δ SST)	1.989	5.937
D_ O ₃ (g O ₃ /h) (10-20 gO ₃ /KgSST alimentati)	829-1.658	2.474 – 4.948
O ₂ _consumato (g O ₂ /h) (resa O ₃ = 10%)	8.290 – 16.580	24.740 – 49.480
En. Elettr. (KWh/h) (consumo=10 KWh/1 kgO ₃)	8,3 – 16,6	24,7 – 49,5
O ₂ _refluo (Kg O ₂ /d)	179 - 358	534 – 1.069
Costi giornalieri (Solo energia ed O ₂) (O ₂ = 0,1 €/kg) (€/d)	19,9 – 39,8	59,4 – 118,8
E.E. (01 €/KWh) (€/d)	19,9 – 39,8	59,4 – 118,8
Costi totali giornalieri (€/d)	39,8 – 79,6	118,8 – 237,6
Costo annuo (€/anno)	24.000 – 48.000	
Δ SST senza O ₃ (Kg SST/d)	508	1577
ΔSS con O₃ (Kg SST/d)	123	395
Δ V _{F_dis.} senza O ₃ (t/d) (SST = 19% g= 1,08)	2,674	8,3
ΔV_{F_dis.} con O₃ (t/d) (SST = 22% g = 1,08)	0,559	1,795
C costo/t _{non smaltita} (Euro/t)	18,82 ÷ 37,64	18,26 – 36,53

Caratteristiche poste alla base della progettazione

Nel nuovo progetto di impianto saranno presenti tre linee, descritte nel capitolo precedente, e ognuna di queste linee sarà caratterizzata da proprio valori di uscita in quanto dotate ognuna di propri procedimenti.

La tabella sottostante mostra i valori specifici di ogni linea:

USCITA DALLE RISPETTIVE LINEE (Senza defosfatazione chimica)	L1	L2 (UCT)				L3 (A/O)	
		Stab.Aer.	Stab.Aer.+O ₃	Stab.Aer.	Stab.Aer.+O ₃	Stab.Aer.	Stab.Aer.+O ₃
	Estate/ Inverno	Estate		Inverno		Estate	
Q24 (mc/h)	62,2	145,4		62,2		145,4	
BOD5 out (mg/l)	15	10	13	7	11	9	12
COD out (mg/l)	90	65	93	54	89	65	92
NH ₄ – N out (mg/l)	1	1	1	1	1	1	1
NH ₃ – N out (mg/l)	2	8,4	5,6	13,6	9,9	3,9	3,2
Ptot_out (mg/l)	7,7	1,7	2,6	1,6	13,8 (*)	4,57	13,7(*)
SSTsupero (Kg/d)	343	830	854	320	365	806	831
SORox (Kg O ₂ /d)	2033	3046	3087	1405	1469	3022	3107
N aria (Nmc/h)	1318	1722	1745	794	830	1753	1803

(*) Valori teorici, ritenendo che a seguito del processo di ozonolisi tutto il fosforo inglobato nella biomassa sia liberato e ricircolato in testa all'impianto.

La tabella che segue invece riepiloga i valori attesi, **con** o senza ozonolisi, in uscita complessivamente dall'impianto.

USCITA IMPIANTO (Senza defosfatazione chimica)	Inverno		Estate	
	Stab. aer.	Stab.Aer.+ O ₃	Stab. aer.	Stab.Aer.+ O ₃
BOD5 (mg/l)	11	13	10	13
COD (mg/l)	72	90	69	92
NH ₄ – N (mg/l)	1	1	1	1
NO ₃ – N (mg/l)	7,8	6,0	4,3	4,0
Ptot (mg/l)	4,7	10,7	2,5	8,1
SSTsupero (Kg/SSt/d)	663	708	1.979	2.028
SST_stab (Kg/SSt/d)	508	123	1.577	395
% SST (%)	19	22	19	22
Δ V F_disidrat. (mc/d)	2,48	0,52	7,69	1,66
SORstab (Kg O ₂ /d)*	1.038	1.741	2.996	5.518
O ₂ _di O ₃ (Kg O ₂ /d)		269		802
N aria_stab (Nmc/h)	458	649	1.321	2.079
N aria_ox (Nmc/h)	2.112	2.148	4.793	4.866
N T aria	2.570	2.797	6.114	6.945
		+9%		+14%

* richiesta di ossigeno in condizioni standard

La stessa tabella schematizza alcuni elementi utili per stimare alcune voci di costo relative ai consumi energetici. Infatti, in essa, viene riportata una stima dei consumi di aria che i processi aerobici (nitrificazione e stabilizzazione aerobica) richiedono nelle due condizioni di funzionamento dell'impianto (**con** o senza ozonolisi).

È possibile notare dalla tabella sopra riportata, che il processo di ozonolisi può condurre ad un maggiore costo energetico, nelle fasi di aerazione, stimabile tra il 9 ed 14%. I maggiori consumi energetici si hanno in stabilizzazione aerobica, poiché una parte dei prodotti derivanti dalla lisi cellulare operata dall'O₃ vengono ossidati in questo comparto. Bisogna comunque tenere presente che non verrà più prodotta una grande quantità di fango quindi, i volumi sottoposti a disidratazione caleranno notevolmente, portando ad un beneficio economico assai maggiore nel campo del risparmio elettrico.

Un'ulteriore ricaduta del processo di ozonolisi, sulla linea acque, è dovuto all'aumento della frazione fosfata che comporta maggiori costi che si dovranno sostenere per la defosfatazione chimica finale.

La tabella seguente, elaborata con l'ipotesi di ottenere un refluo con sempre meno di 2 mgP/l, per il rispetto delle norme vigenti, evidenzia maggiori costi gestionali stimabili nell'ordine di 7.000,00 € all'anno.

(defosfatazione chimica)	Inverno		Estate	
	Stab. aer.	Stab. Aer. + O ₃	Stab. aer.	Stab. Aer. + O ₃
Ptot (mg/l) in ingresso alla defosfatazione	4,7	10,7	2,5	8,1
Ptot (mg/l) in uscita dalla defosfatazione	1,5	1,5	1,5	1,5
Portata media giornal. Q ₂₄ (m ³ /d)	2.982		7.687	
Dose di Alluminato di sodio (mg/l)	50	90	40	160
Consumo di Alluminato di sodio (Kg/d)	149,1	268,4	307,5	1230,0
Costo per Alluminato di sodio(€/d)(49€/tonnellata)	7,31	13,15	15,07	60,27
Costo Annuo (€/anno)	3.612,00 senza Ozonolisi		10.618,00 con Ozonolisi	

Con O ₃ = 10.618 € / anno	Senza O ₃ = 3.612 € / anno	Costo Aggiuntivo pari a 10.618 – 3.612 = 7006 € /anno
--------------------------------------	---------------------------------------	--

Nei costi bisogna considerare anche i lavori, le forniture, le spese tecniche ed eventuali imprevisti, stimabili intorno ai 2.000.000,00 €.

Da questa analisi è possibile vedere come il sistema ad ozonolisi sia costoso nella fase di installazione, ma come sia altrettanto vantaggioso per i costi di esercizio e per la riduzione degli oneri derivanti dallo smaltimento dei fanghi. Infatti questo metodo di trattamento permette in un periodo di tempo ragionevole (dell'ordine qualche anno successivo) di recuperare la spesa effettuata nell'installazione e di passare, rispetto alla condizione attuale, a un notevole guadagno annuo.

È da sottolineare anche che le esperienze e le sperimentazioni già effettuate in Italia lasciano sperare sulla reale funzionalità, e quindi sulle reali economie, del processo di ozonolisi proposto.

Analisi dei costi per il caso dell'impianto di Firenze

A seguito del trattamento con l'ozono dei fanghi della digestione aerobica, l'analisi dei costi di gestione mostra un risparmio anche nel caso dell'applicazione a Firenze. In questa circostanza il risparmio netto è stato del 54% del costo totale di trattamento nell'impianto.

I costi operativi nel 2004 erano stati calcolati considerando una produzione di massa secca di 4.7 tonnellate SST / anno, attesa in base ai risultati sperimentali: la produzione di fango annuale è stata posta uguale alla media ottenuta durante i due periodi sperimentali di ozonizzazione.

Il costo del fango digerito all'impianto è stato posto uguale a 75 € / tonnellata di fango umido. I costi di esercizio dell'impianto di Firenze sono riassunti nella tabella sottostante.

Costo trattamento fango	€/ ton (11.5 % secco)
Energia	5
Personale	60
Reattivi chimici	7
Manutenzione	3
Totale	75 € / ton

I costi annuali dell'impianto pilota sono invece mostrati da questo prospetto:

Costi di esercizio	Consumo orario	Consumo annuo	Costo medio €	Costo annuale €
Ossigeno	1.81 kg /h	12,517.96	0.15	1,877.69
Costi energetici				
Pompa sommersa	1.1 kW	7,607.6	0.1	760.76
Pompa iniezione ozono	1.7 kW	14,892		1,489.20
Generatore di ozono	2 kW	13,832		1,383.2
Distruttore di ozono	0.2 kW	1,383.2		138.32
Manutenzione				1,100
Costo totale				€ 6,749.05

Si possono schematizzare quindi le spese totali per il trattamento fanghi sia del 2003 che del 2004 per poter effettuare un confronto diretto.

	Total cost 2003 €	Total cost 2004 €
Spesa totale per trattamento e smaltimento fanghi	24,237	4,485
Spese di esercizio del pilota di ozonizzazione		6,749.05
Totale	24,237	11,234.05
Beneficio economico netto	13,002.95 €	

Il trattamento con l'ozono, come riscontrato dai dati a nostra disposizione, ha permesso un risparmio netto di circa 13.000 € / ann.

5.3 Compatibilità ambientale dell'intervento di ozonolisi

L'area delimitata dall'impianto di depurazione di Marina di Ravenna presenta un'ampia area verde costituita da pini che circondano tutto l'impianto.

È importante sottolineare che nessun intervento previsto richiederà il taglio di alberi della pineta esistente.

L'aumento dei volumi, che realizza l'intervento progettuale, non comporta l'impegno di superfici aggiuntive, rispetto a quanto oggi occupato quindi non verrà tolta area verde a quella attualmente esistente; infatti i due sedimentatori, l'edificio soffiatori fanghi, la vasca di contatto della disinfezione e la piazzola di ricircolo dei fanghi saranno costruiti sull'area oggi occupata dai letti di essiccamento.

Per un positivo impatto ambientale bisogna considerare anche le emissioni in atmosfera e per sopperire a questa esigenza tutto il comparto dei pretrattamenti sarà confinato in locali chiusi e l'aria esausta trattata con bio-filtrazione.

Per tutelarsi anche nei confronti dell'impatto sonoro, tutte le apparecchiature potenziali fonti di rumore saranno insonorizzate in cabine apposite e confinati in locali chiusi, quindi il rumore emesso sarà attutito drasticamente. Per esempio le elettropompe in esecuzione a secco saranno del tipo con motore incamerato, con raffreddamento ad acqua, e quindi molto silenziose.

Tutto il processo di ozonolisi e le modifiche che verranno apportate all'impianto contribuiranno al raggiungimento di una migliore qualità dello scarico e di una maggiore efficienza ed affidabilità dell'impianto, che concorreranno insieme ad una maggiore garanzia per la protezione e la salvaguardia del delicato sistema ambientale "Pialassa Piomboni".

La maggiore affidabilità impiantistica, che permetterà di ottenere i risultati attesi e di conseguire una miglior qualità dello scarico, concorrerà al controllo dei parametri in uscita dall'impianto.

La tabella che segue riporta, in via assolutamente indicativa, le concentrazioni attese per i principali parametri di inquinamento.

USCITA IMPIANTO (Con defosfatazione chimica)	Inverno	Estate (Agosto)
Portata media giornaliera Q24 (mc/h)	124,4	353,0
BOD5 (mg/l)	13	13
COD (mg/l)	90	92
NH4 – N (mg/l)	1	1
NO3 – N (mg/l)	6,0	4,0
Ptot (mg/l)	1,5	1,5

Come è possibile vedere, le concentrazioni allo scarico sono sensibilmente più basse dei limiti richiesti dalla Norma vigente in materia di trattamento delle acque reflue, e sono anche in linea con quanto prevede la Normativa regionale per il 2016, quindi ciò riconferma l'efficacia di questo metodo.

5.4 Osservazioni conclusive

Il trattamento con ozono è stato eseguito solo in fase sperimentale, per ora, ma già dall'analisi fino a qui svolta e dalla sperimentazione effettuata, risulta evidente che il processo di ozonolisi presenta numerosi vantaggi.

In particolare si possono evidenziare:

- una riduzione dei volumi della massa fangosa portando ad una riduzione di più dell'80% dei solidi sospesi totali nella vasca di digestione aerobica, con conseguente riduzione dei costi di smaltimento dei fanghi.
- ottimo rendimento del sistema anche rispetto alla tradizionale tecnica di trattamento fanghi, ovvero disidratazione meccanica con aggiunta di polielettrolita;
- ottima soluzione dal punto di vista dell'impatto ambientale infatti non depaupera né l'aria, né il suolo circostanti l'impianto; permette inoltre di ottenere allo scarico dei valori inferiori ai limiti di legge sia vigenti sia che nel 2016 entreranno in vigore con la normativa regionale;
- buona efficacia anche sui costi di esercizio, infatti gli investimenti iniziali, necessari per la realizzazione dell'impianto, sono compensati ampiamente negli anni con l'utilizzo del metodo che porta ad un risparmio netto sin dall'immediata installazione;

Dai risultati delle analisi qui riportati, si evidenzia una buona efficacia sul campo sempre tenendo presenti le condizioni iniziali di esercizio.

La tecnica dell'ozonolisi è una tecnica che sta prendendo piede negli ultimi anni anche in Italia, ma per il momento sono ancora poche le applicazioni pratiche di questo metodo rispetto ai numerosi vantaggi che esso offre.

Di conseguenza dati i numerosi benefici riscontrati dalle sperimentazioni del metodo, si può considerare l'ozonolisi un sistema assai efficace per la riduzione della massa fangosa di supero.

È quindi auspicabile nei prossimi anni un aumento dell'impiego di questa tecnica anche nel nostro paese.

Bibliografia

- “ *Progetto Preliminare dell’impianto di Marina di Ravenna* “
Eseguito dallo studio di progettazione **Heurein** – Ingegneria e Territorio, sede in Bologna

- “ *Excess sludge disintegration by ozonation: Experiences from large scale pilot trials at a municipal sewage treatment plant* ”
H. Stapel, A. Ried, M. Schettlinger, R. Koll, M. Hermans, A. Brombach, F. Wemhöher

- “ *Processi e tecnologie innovative per la depurazione delle acque reflue: Trattamenti di ozonizzazione sui fanghi biologici*”
ANDIS (Associazione Nazionale Di Ingegneria Sanitaria ambientale), DIC dell’Università degli studi di Firenze, dott. Osvaldo Griffino, ing. Simone Caffaz

- “ *Sludge treatment by ozonation – benefits and drawbacks in comparison to other technologies* “
M. Sievers, A. Ried, R. Koll

- “ *Activity to reduce sludge generated from septic tanks to zero using bacterial method* “
Fukunobu Ohsaka, manuscript received January 2005

- “ *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater* ”
19th edizione di una rivista americana con pubblicazione congiunta tra APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Federazione Acqua Ambiente)

- “ *Method for Chemical Analysis of Water and Wastes* “
EPA (Agenzia Americana per l’Ambiente) 1974

- “ www.apat.gov.it “
Sito internet sui metodi APAT (Agenzia per la Protezione dell’Ambiente e per i Servizi Tecnici) per l’analisi dei parametri caratteristici delle acque

- “ *Method of Seawater Analysis*”
Grasshof K. (1976) a cura di Verlag Chemie, Weinheim

- “ *Annual Book of ASTM Standard* ”
ASTM (1981), parte 31, Water (Philadelphia)

- “ *Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque* ”
IRSA, Istituto Ricerca sulle Acque, notiziario dei metodi analitici per le acque

- “ *Effect of ozonation on activated sludge solubilization and mineralization, Ozone Science and Engineering* ”
Dèlèris S., Paul E., Audic J. M., Roustan M., Debellefontaine H. (2000)

- “ *Sludge reduction in wastewater treatment plants. Mass balances for assessing the efficiency of a combined treatment system: activated sludge and ozonation* ”
Dèlèris S., Paul E., Debellefontaine H., Geaugey V.. 2eme Congrès Européen de Génie des Procédés, Montpellier (1999)

Ringraziamenti

Per lo svolgimento di questo elaborato vi sono molte persone che meritano un mio sincero ringraziamento. Tra questi mi sembra doveroso nominare coloro che hanno reso possibile l'avvio del progetto.

Per primo vorrei quindi ringraziare il gruppo Hera Srl della sede di Ravenna che mi ha permesso di seguire questo argomento interessante e allo stesso tempo molto attuale. Di tutte le persone che fanno parte di questo gruppo vorrei esprimere una grande gratitudine al sig. Camprini Davide che mi ha seguito nel progetto e mi ha offerto molto spesso la sua disponibilità. Non vanno sicuramente dimenticati tutti i lavoratori del Depuratore di Ravenna, tra i quali Berardi Raul e Luca Biondi che mi hanno seguito passo a passo nella stesura della tesi, aiutandomi nelle parti più prettamente tecniche.

Va ringraziata anche l'Università degli studi di Bologna, in particolare il prof. Mancini Maurizio che mi ha autorizzato a seguire questo progetto molto interessante per me e che mi ha offerto veramente una grande disponibilità e reperibilità.

In ultimo non per importanza va una grande riconoscenza anche alla mia famiglia e al mio ragazzo che mi sono stati vicini per tutto il mio percorso universitario dandomi sempre grande fiducia e soddisfazione.