

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DICAM

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE

IN

INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

in

GESTIONE E TRATTAMENTO DELLE ACQUE
REFLUE:

Test respirometrici ed analisi cinetiche eseguiti
sull'impianto a fanghi attivi del comune di Forlì,
gestito dal gruppo Hera: applicazione del
modello WEST per la gestione ed il controllo del
depuratore

CANDIDATA:
Agnese Bonifazi

RELATORE:
Prof. Maurizio Mancini

CORRELATORI:
Prof. Paola Foladori
Dott. Francesco Avolio

Anno Accademico 2018/2019

Sessione II

*LE COSE
BELLE
RICHIEDONO
TEMPO.*

INDICE

1. INTRODUZIONE	8
2. LA NORMATIVA	9
3. IMPIANTO A FANGHI ATTIVI E PROCESSO DEPURATIVO BIOLOGICO	11
3.1 ITRODUZIONE.....	11
3.2 CARATTERIZZAZIONE DEL REFLUO	13
3.3 PARAMETRI DI DIMENSIONAMENTO	19
3.4 CINETICA BIOLOGICA.....	20
3.5 RIMOZIONE DELLA SOSTANZA ORGANICA E DELL'AZOTO... 23	
3.5.1 <i>PROCESSO DI NITRIFICAZIONE</i>	25
3.5.1.1 CINETICA DI NITRIFICAZIONE.....	26
3.5.2 <i>PROCESSO DI DENITRIFICAZIONE</i>	30
3.5.2.1 CINETICA DI DENITRIFICAZIONE	31
4. PRINCIPI DI RESPIROMETRIA E METODICHE ANALITICHE PER LA SUA DETERMINAZIONE	34
4.1 MISURA DEL CONSUMO DI OSSIGENO	35
4.2 CALCOLO DELL'OUR.....	37
4.3 IL RESPIROGRAMMA	38
4.4 CALCOLO DEL CONSUMO TOTALE DI OSSIGENO.....	42
4.5 FRAZIONAMENTO DEL COD.....	43
4.5.1 <i>DETERMINAZIONE DEL COD totale</i>	45
4.6 APPARATO STRUMENTALE UTILIZZATO NEI TEST RESPIROMETRICI	46
4.6.1 <i>PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI</i>	49
4.6.2 <i>IL SOFTWARE OXY-LISA</i>	52
5. OBIETTIVO DELLA RICERCA	54
6 MATERIALI E METODI	55
6.1 CURVA DI CALIBRAZIONE PER IL FRAZIONAMENTO DEL COD	55
6.1.1 <i>ESECUZIONE DELLA PROVA</i>	56
6.1.2 <i>ELABORAZIONE DATI</i>	56

6.2 VALUTAZIONE DEL RBCOD	60
6.2.1 CALCOLO DELLA QUANTITÀ DI REFLUO DA AGGIUNGERE	60
6.2.2 ESECUZIONE DELLA PROVA	61
6.2.3 ELABORAZIONE DEI DATI	62
6.3 VALUTAZIONI DEL COD _B	64
6.3.1 CALCOLO DELLA QUANTITÀ DI REFLUO DA AGGIUNGERE	65
6.3.2 ESECUZIONE DELLA PROVA	65
6.3.3 ELABORAZIONE DEI DATI	66
6.4 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE.....	70
6.4.1 CALCOLO DEL QUANTITATIVO DI NH ₄ Cl O NaNO ₂ DA AGGIUNGERE.....	70
6.4.2 ESECUZIONE DELLA PROVA	71
6.4.3 ELABORAZIONE DATI	72
6.5 BATTERI ETERTROFI.....	76
6.5.1 CALCOLO DELLA QUANTITÀ DI SUBSTRATO CARBONIOSO DA AGGIUNGERE.....	77
6.5.2 ESECUZIONE DELLA PROVA	78
6.5.3 ELABORAZIONE DATI	78
6.6 INTRODUZIONE AI MODELLI DI SIMULAZIONE.....	83
6.2.1 IL MODELLO WEST.....	84
6.2.2 CALIBRAZIONE E VALIDAZIONE DEL MODELLO.....	89
6.2.3 DESCRIZIONE GENERALE DEL MODELLO ASM1.....	90
6.3 ALTERNATIVA ALLA RESPIROMETRIA: METODO STOWA	93
7. RISULTATI E DISCUSSIONI.....	97
7.1 RISULTATI OTTENUTI PER L'IMPIANTO IDAR	97
7.1.1 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE CON NH ₄ Cl	97
7.1.2 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE CON NaNO ₂	99
7.1.3 BATTERI ETERTROFI.....	100
7.1.4 CURVA DI CALIBRAZIONE	102
7.1.4 FRAZIONAMENTO DEL COD.....	105
7.1.4.1 VALUTAZIONE DELL'RBCOD	105
7.1.4.2 VALUTAZIONE DEL COD _b	108
7.1 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO OGGETTO DI STUDIO: FORLÌ	111
7.2 RISULTATI DEI TEST RESPIROMETRICI PER L'IMPIANTO DI FORLÌ	113
7.2.1 BATTERI ETERTROFI.....	113
7.2.2 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE CON NH ₄ Cl	116
7.2.3 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE CON NaNO ₂	118

7.2.2 CURVA DI CALIBRAZIONE	120
7.2.3 FRAZIONAMENTO DEL COD _b	124
7.2.3.1 VALUTAZIONE DELL'RBCOD	124
7.2.3.2 VALUTAZIONE DEL COD _B	126
7.2.3.3 FRAZIONAMENTO CON METODO STOWA E SIMULAZIONE CON SOFTWARE WEST	128
8. CONCLUSIONI.....	136
BIBLIOGRAFIA	138
RINGRAZIAMENTI	139

1. INTRODUZIONE

La depurazione delle acque reflue ha ricoperto da sempre un ruolo rilevante sia per quanto riguarda gli impianti civili che quelli industriali. Gli impianti di depurazione delle acque reflue si sono modificati negli anni col progredire delle tecniche di depurazione e nei tempi più recenti hanno assunto una particolare importanza per l'urbanizzazione sempre più intensa, con conseguenti incrementi dei volumi di acqua scaricati e quindi trattati, portando ad avere una sempre maggiore attenzione alla problematica della tutela ambientale.

Durante questo periodo di tesi si è rivolta particolare attenzione allo studio di un impianto di depurazione a fanghi attivi, nel quale si sfruttano una serie di reazioni ad opera di microrganismi capaci di utilizzare la materia organica inquinante presente nel refluo per sintetizzare sostanze necessarie alla loro vita e riproduzione, restituendo un refluo con ridotte quantità di inquinanti; ciò è quello che normalmente avviene in natura in corpi idrici quali fiumi o laghi naturali. Quello che viene fatto in un normale impianto è favorire tali reazioni aumentando la popolazione microbica in grado di ottemperare al processo.

La respirometria, a tal proposito, si è dimostrata molto utile nella misura delle velocità specifiche di rimozione dei substrati carboniosi e delle velocità di nitrificazione, necessarie sia nel caso di utilizzo di modelli di simulazione in cui questi parametri misurati sperimentalmente dovranno essere inseriti nelle equazioni che descrivono i processi biologici, sia nel caso si faccia uso, per il dimensionamento, delle espressioni di Monod o Michaelis-Menten, ampiamente utilizzate per descrivere le cinetiche biologiche negli impianti a fanghi attivi.

2. LA NORMATIVA

La normativa di riferimento per il trattamento delle acque reflue è quella del Decreto Legislativo 3 aprile 2006 n.152 (Norme in materia ambientale - Testo vigente come modificato dal decreto-legge 12 maggio 2006, n. 173, convertito con modifiche nella legge 12 luglio 2006, n. 228). In particolare, tutti gli scarichi devono rispettare i valori limite di emissione previsti dall'allegato 5 del D.Lgs. 152/06. I valori limite non possono in alcun caso essere conseguiti mediante diluizione con acque prelevate esclusivamente allo scopo. Come principio generale le acque devono essere restituite con caratteristiche qualitative non peggiori di quelle prelevate.

I principali obiettivi che si prefigge di raggiungere tale normativa sono i seguenti:

- La prevenzione e la riduzione dell'inquinamento e l'attuazione del risanamento dei corpi idrici inquinati;
- Il miglioramento della qualità delle acque e l'adeguata protezione di quelle destinate al consumo umano;
- Il perseguimento di obiettivi di qualità dei corpi idrici che ne garantiscano il mantenimento della capacità naturale di autodepurazione.

Il dimensionamento degli impianti di trattamento delle acque reflue presuppone la conoscenza dettagliata delle caratteristiche quali-quantitative dei liquami da trattare.

Un liquame è caratterizzato sia dalla presenza di diverse tipologie di scarichi (domestici, commerciali, industriali), sia dalla tipologia e dimensione della rete fognaria per gli effetti da essa esercitata, sull'andamento temporale delle portate in ingresso al trattamento. Le moderne normative sulla disciplina degli scarichi delle acque urbane impongono il rispetto dei limiti di concentrazione tabellari per tutte le acque convogliate in fognatura sia in tempo secco che in tempo di pioggia. Per quanto concerne i quantitativi di BOD5, COD, solidi sospesi, azoto, fosforo totali all'uscita dall'impianto, sono definiti dei limiti di concentrazione contenuti all'interno dell'allegato 5 alla parte III del D.Lgs. sopra citato.

Vengono riportati di seguito i limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane per scarico in acque superficiali:

Potenzialità (A.E.)		2000-10000		> 10000	
Parametri (media giornaliera)		Concentrazione	% di rriduzione	Concentrazione	% di rriduzione
BOD ₅	mg/l	25	70 – 90	25	80
COD	mg/l	125	75	125	75
Solidi Sospesi	mg/l	35	90	35	90

Tab 2.1: Limiti previsti per lo scarico di reflui urbani in acque superficiali

Mentre per lo scarico in aree sensibili (aree a rischio di eutrofizzazione per le quali si deve prevedere un trattamento più spinto per i parametri di azoto e fosforo):

Potenzialità (A.E.)		2000-10000		> 10000	
Parametri (media giornaliera)		Concentrazione	% di rriduzione	Concentrazione	% di rriduzione
Fosforo totale	mg/l	< 2	80	< 1	80
Azoto totale	mg/l	< 15	70 - 80	≤ 10	70 - 80

Tab Errore. Nel documento non esiste testo dello stile specificato..2: Limiti previsto per lo scarico di acque reflue urbane in aree sensibili

3. IMPIANTO A FANGHI ATTIVI E PROCESSO DEPURATIVO BIOLOGICO

3.1 INTRODUZIONE

Esiste una grande varietà di processi di depurazione, la cui applicazione dipende dalle caratteristiche dell'acqua da trattare e dal grado di depurazione richiesto. Una classificazione dei metodi di trattamento delle acque reflue riguarda la natura dei processi impiegati.

In particolare, si distinguono:

- trattamenti preliminari (meccanici) nei quali si opera una rimozione dalle acque di materiale indesiderato galleggiante e sospeso in modo da eliminare la sostanza solida dal processo e proteggere le apparecchiature meccaniche che potrebbero essere danneggiate;
- trattamenti secondari (biologici e non) finalizzati all'eliminazione del materiale organico biodegradabile e non;
- trattamenti terziari (generalmente chimico-fisici) necessari ad affinare ulteriormente il refluo.

L'obiettivo della depurazione biologica a fanghi attivi è la rimozione di alcune forme di inquinanti quali sostanza organica, solidi sospesi e disciolti, azoto, fosforo, parte dei metalli, enterobatteri e virus. Le sostanze inquinanti rimosse si concentrano in un tipo di biomassa batterica separabile dall'acqua per sedimentazione. Si producono così fanghi che possono essere anch'essi sottoposti a processi biologici per ridurre il volume e la putrescibilità. Il rendimento di un sistema biologico di depurazione dipende dalla velocità della reazione biologica, dalla biomassa batterica che vi opera, dal tempo di contatto tra il substrato in soluzione e dal tipo di biomassa batterica.

I sistemi di ossidazione biologica si dividono in due grandi categorie principali:

- sistemi a biomassa sospesa, come quelli a fanghi attivi, caratterizzati dalla presenza di fiocchi liberi di muoversi all'interno della massa liquida;
- sistemi a biomassa adesa, nei quali la biomassa batterica cresce restando attaccata ad una superficie.

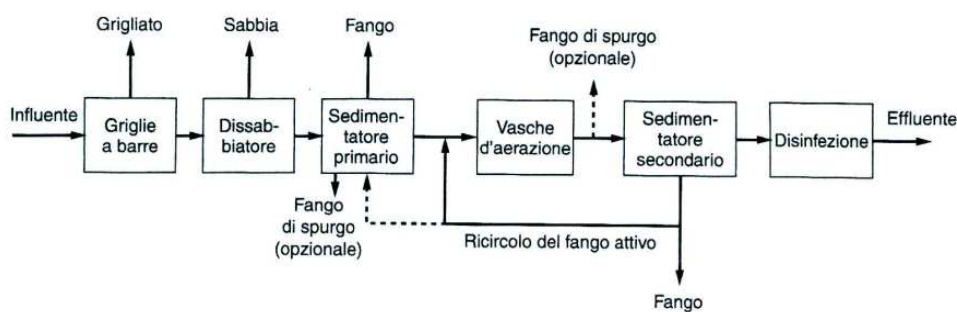


Fig. 3.1: Schema di un processo a biomassa sospesa

In linea generale, come si può vedere in fig. 3.1, il percorso del liquame in un impianto a fanghi attivi a biomassa sospesa è il seguente.

Le acque reflue vengono raccolte dalle singole reti fognarie e convogliate mediante collettori all'impianto di depurazione e il liquame proveniente dalla rete fognaria mista viene convogliato verso una stazione di grigliatura grossolana dove le parti solide ed ingombranti, che potrebbero altrimenti intasare tubazioni e pompe, vengono separate automaticamente, lavate, pressate e portate in discarica.

I liquami passano quindi, dopo essere stati sollevati dalla vasca di sollevamento alle pompe, attraverso una successiva grigliatura fine con lo scopo di trattenere le particelle più fini e successivamente arriva nella vasca di dissabbiatura e disoleatura in cui avviene la separazione delle sabbie per sedimentazione naturale, mentre la separazione e la risalita degli olii e dei grassi in superficie viene favorita mediante insufflazione di aria che, assicurando una limitata turbolenza, impedisce anche la sedimentazione di sostanze organiche.

Dopo essere passato nel dissabbiatore-disoleatore, il liquame arriva nei bacini di sedimentazione primaria, dove avviene la separazione per gravità dei solidi sedimentabili. I fanghi che si accumulano sul fondo della vasca vengono sospinti dalla lama di fondo di un carroponete raschiatore nelle tramogge di raccolta e da queste vengono inviati ai trattamenti successivi; a questo punto terminano i trattamenti fisici e meccanici.

In seguito, il liquame viene convogliato nelle vasche di ossidazione, dove è sottoposto ad intensa aerazione con conseguente abbattimento delle sostanze organiche. Questo processo si basa sull'azione metabolica di microrganismi e batteri che utilizzano le sostanze organiche e l'ossigeno disciolti nel liquame per la loro attività e riproduzione. In tal modo si formano fiocchi costituiti da colonie di batteri facilmente eliminabili nella successiva fase di sedimentazione dove avviene la separazione dei fanghi attivi. Un ponte raschiatore raccoglie il fango sedimentato del quale, una parte viene fatta ricircolare nella vasca di aerazione e la parte in esubero

viene inviata al trattamento successivo. Le acque depurate entrano poi nella stazione di clorazione dove vengono disinfettate con un dosaggio di cloro.

I fanghi vengono infine pompati allo stadio di ispessimento da dove, dopo essersi addensati ulteriormente, vengono inviati ai digestori e successivamente in degli apparati di disidratazione.

Oltre ai processi meccanici e biologici, risultano necessari anche altri trattamenti che hanno lo scopo di limitare le sostanze nutritive come azoto e fosforo nello scarico finale, sostanze che possono portare a problemi di eutrofizzazione dei fiumi e dei laghi. La rimozione dell'azoto avviene con processi biologici tramite batteri speciali nelle vasche di ossidazione, mentre per l'eliminazione del fosforo, generalmente, si utilizza un processo chimico, che consiste nell'aggiunta di un prodotto flocculante (p.e. sali di ferro) durante il processo depurativo.

3.2 CARATTERIZZAZIONE DEL REFLUO

Le caratteristiche del liquame da trattare condizionano significativamente il dimensionamento ed il funzionamento dell'impianto di depurazione.

Le acque di scarico sono caratterizzate da

Parametri fisici:

- la temperatura, variabile in funzione della tipologia di scarico e del tempo di permanenza in fogna. Questo parametro influenza molto le cinetiche biologiche per cui nel dimensionamento degli impianti è importante adottare valori di progetto adeguati alla posizione geografica e tipologia di liquame;
- l'odore, connesso al rilascio di componenti gassose maleodoranti, in particolare l'Acido Solforico (H_2S);
- il colore, dovuto sia alla presenza di sostanze sospese che disciolte. Acque reflue provenienti da reflui urbani sono normalmente caratterizzate da un colore grigio mentre sono tendenti al nero acque settiche in arrivo ad ogni depurazione, a causa dell'azione biologica dei batteri e della lunga permanenza in fognatura che hanno portato all'esaurimento dell'ossigeno disciolto;
- la componente solida che rappresenta la totalità della massa solida presente nel liquame sia in sospensione che in soluzione;

- il pH che esprime la concentrazione degli ioni idrogeno presenti nelle acque. Tale parametro influenza molto le reazioni chimiche e biochimiche.

Parametri chimici:

- componenti organiche come:
 - 1) proteine: principali costituenti degli organismi animali. Tutte le proteine contengono carbonio, che è l'elemento comune a tutte le sostanze organiche, così come l'ossigeno e l'idrogeno. Possono contenere azoto fino al 16% e in molti casi zolfo, ferro e fosforo.
 - 2) carboidrati: molto comuni in natura, includono zuccheri, cellulosa e fibre vegetali. Contengono carbonio, idrogeno e ossigeno; alcuni sono solubili in acqua mentre altri no.
 - 3) grassi ed oli: costituiscono il terzo componente principale del cibo. Sono composti da acidi grassi con alcoli e glicerina; si ritrovano nelle acque domestiche come burro, lardo, margarina e oli vegetali. Il dilavaggio di strade, piazzali, etc., porta alla rete fognaria anche kerosene, lubrificanti, oli e derivati del petrolio.
 - 4) tensioattivi: grandi molecole organiche poco solubili in acqua a causa di schiume negli impianti di trattamento e nei corsi d'acqua in cui sono scaricati; derivano principalmente dai detersivi sintetici.
 - 5) composti a basso peso molecolare (VOC): composti organici che hanno un basso punto di ebollizione e vengono per questo considerati volatili. Una volta nello stadio solido sono molto mobili e possono quindi essere rilasciati facilmente nell'ambiente.
 - 6) pesticidi: sono molto tossici per qualunque forma di vita. Non sono costituenti comuni delle acque domestiche ma derivano dal dilavamento delle superfici agricole, parchi, etc.
- componenti inorganiche:
 - 1) azoto e fosforo (sono i principali);
 - 2) cloruri;
 - 3) solfati;
 - 4) solfuri;
 - 5) metalli pesanti.

Parametri microbiologici:

- virus;
- batteri;
- agenti patogeni.

Si possono infine distinguere due diverse tipologie di refluo:

- reflui industriali, ovvero acqua scaricata da edifici o installazioni in cui si svolgono attività produttive o commerciali;
- reflui urbani, ovvero acqua scaricata da insediamenti di tipo residenziale e da servizi, derivanti principalmente dal metabolismo umano e da attività domestiche.

[1]

3.2.1 BOD (Biochemical Oxygen Demand)

Il BOD rappresenta la quantità di ossigeno richiesta dai microrganismi aerobi per assimilare e degradare le sostanze organiche presenti nei liquami. La richiesta biochimica di ossigeno è tanto più elevata quanto maggiore è la concentrazione di sostanze organiche presenti nei liquami e quanto maggiore è la velocità con cui sono degradate dai microrganismi. La velocità di rimozione del substrato viene definita con una cinetica del primo ordine, secondo cui il tasso di rimozione è proporzionale alla concentrazione di sostanza organica:

$$\frac{dS_t}{dt} = -K_e S_t$$

Dove S_t è il BOD rimasto nell'acqua dopo il tempo t , K_e è la costante cinetica. Integrata questa equazione diventa:

$$\frac{S_t}{S} = e^{-k_e t}$$

Dove S è il substrato a $t=0$. Per acque di scarico municipali k è normalmente pari a $0,23 \text{ d}^{-1}$.

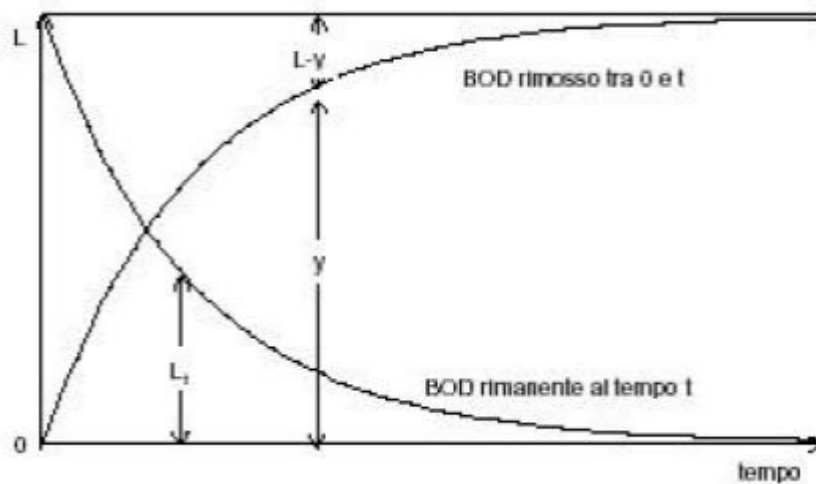


Fig. 3.2: Andamento della curva del BOD

Il BOD, espresso in mg O₂/L nel tempo, è dato dalla differenza tra il substrato inizialmente presente (S_0) e la sostanza organica che al tempo t deve ancora essere ossidata (S_t): $BOD_t = S_0 - S_t$ oppure, con $BOD_{tot} = S_0$ quindi $S_t = BOD_{tot} - BOD_t$ per cui possiamo arrivare a dire che:

$$BOD_t = BOD_{tot}(1 - 10^{-kt})$$

Normalmente il valore associato al BOD corrisponde alla richiesta biochimica di ossigeno a 5 giorni (BOD_5) che rappresenta il 68% della richiesta totale. Per ottenere un valore corrispondente al 99% della richiesta occorre prevedere dei tempi di consumo di circa 20 giorni. Il BOD_5 viene in genere utilizzato per esprimere qualitativamente la biodegradabilità di un refluo ma non consente la valutazione delle tempistiche necessarie alla sua degradazione e la distinzione tra substrati rapidamente e lentamente biodegradabili. Inoltre, il tempo di riferimento per la valutazione della biodegradabilità dei substrati è legato al loro tempo di ritenzione nei reattori a fanghi attivi (ore), diverso dalla durata del test del BOD_5 .

3.2.2 COD (Chemical Oxigen Demand)

Il COD rappresenta la quantità di ossigeno richiesta per ossidare chimicamente, con particolari modalità operative standardizzate, le sostanze ossidabili presenti nei liquami: è un indice che individua non solo le sostanze organiche ossidabili biologicamente, ma anche le sostanze organiche ossidabili solo chimicamente. Si misura in mg O₂/l. BOD e COD dono due misure in stretta connessione. Il rapporto medio tra BOD₅ e COD in un'acqua di scarico domestica va da 0,4 a 0,8. Negli ultimi anni, ed in particolare con l'utilizzo dei modelli parametrici per la simulazione dei processi biologici, il COD ha sostituito il BOD nella progettazione degli impianti di depurazione.

Il COD è stato ulteriormente suddiviso in sottosistemi più significativi:

- RBCOD: è il COD prontamente disponibile (in soluzione) relativo a composti organici a basso peso molecolare quali VFA, zuccheri, alcoli, aldeidi, etc. (è circa pari al 15-20% del COD totale)
- SBCOD: è la frazione di COD lentamente biodegradabile (in sospensione o particolato) relativa a sostanze a basso peso molecolare ed in sospensione che debbono essere prima adsorbite sulla biomassa e poi idrolizzate a RBCOD, altrimenti possono essere idrolizzati anche in soluzione (circa pari al 65-70% del COD totale);
- NBCOD: è il COD non biodegradabile relativo a composti recalcitranti che si comportano da puri traccianti negli impianti (sia in soluzione che in sospensione). L'NBCOD solubile è circa pari al 5% del COD totale mentre l'NBCOD particolato al 10%.

Nelle reti miste il COD dipende dall'apporto di acque esterne quali quelle d'infiltrazione o di sversamento dei sovrarafflussi idraulici legati alle precipitazioni. Ciò determina una variabilità del COD in corso d'anno in rapporto all'estensione dei periodi di pioggia.

3.2.3 Solidi Sospesi

Indicano le sostanze presenti nell'acqua nella forma di particelle sospese e colloidali (in pratica sono le sostanze visibili non filtrabili), che alla prova di laboratorio restano catturate in un particolare filtro in grado di trattenere le parti più grossolane sospese, quelle colloidali ed anche i microrganismi di sufficienti dimensioni. I Solidi Sospesi sono causa della torbidità dell'acqua e sono i costituenti dei fanghi disidratati, in quanto sono loro che vengono trattenuti nei processi di filtrazione che sono alla base della disidratazione dei fanghi. Nelle acque di risulta dei fanghi si trovano i solidi disciolti e colloidali presenti nel fango non disidratato. Oltre alla parte organica, l'acqua di scarico contiene una quantità non trascurabile di inquinanti di origine inorganica. Questo aspetto deve essere tenuto in debito conto sia nella classificazione dell'acqua a monte e a valle dell'impianto sia in sede di gestione, durante le varie fasi del processo depurativo.

3.2.4 Azoto

E' presente nei liquami nella forma di ammoniaca, di azoto organico, di nitriti e di nitrati. Indicativamente si può affermare che il 60% sia rappresentato dall'ammoniaca, il 35% da azoto inorganico ed il 5% da nitriti e da nitrati. Tuttavia, il rapporto tra ammoniaca ed azoto organico è molto variabile, in quanto l'azoto organico si trasforma piuttosto rapidamente in ammoniaca (e composti ammoniacali in genere) e, quindi, il contenuto di ammoniaca in un'acqua di rifiuto è proporzionale al tempo in cui questa è rimasta nel sistema fognante di adduzione dell'impianto, avendo avuto tempo di svilupparsi le reazioni biologiche di degradazione che sono alla base della trasformazione. Il TKN (Total kjeldahl Nitrogen) misura la somma di ammoniaca ed azoto organico che rappresenta il 95% dell'azoto totale.

3.2.5 Fosforo

Si trova nei liquami sottoforma di ortofosfato, in percentuali del 40÷50%, fosforo organico (10÷30%), fosforo condensato o polifosfato (40÷60%). Nei liquami urbani coesistono le 3 forme, mentre dopo il trattamento prevalgono nettamente gli ortofosfati. L'azoto ed il fosforo assumono particolare importanza perché sono componenti fondamentali delle cellule

viventi e quindi indispensabili per il buon funzionamento dei processi biologici di depurazione.

[1]

3.3 PARAMETRI DI DIMENSIONAMENTO

I parametri necessari al dimensionamento sono:

1. Carico del fango che si definisce come la quantità di sostanza organica biodegradabile giornalmente disponibile a una quantità unitaria di batteri.

La formula è:

$$CF = \frac{Q * S_0}{x * V}$$

Dove:

Q = portata [m³/s];

S_0 = concentrazione di BOD in ingresso all'impianto [mg BOD/L];

V = volume della vasca di ossidazione [m³];

x = concentrazione di sostanza sospesa in vasca di aerazione [Kg/m³].

Una situazione di medio carico è data da un valore di CF tra 0,15-0,5 kgBOD/kg MLSSd, mentre valori inferiori a 0,15 e superiori a 0,5 sono rispettivamente casi di basso e di alto carico: nel primo caso il fango contiene una minor percentuale di batteri attivi ma allo stesso tempo produce fiocchi più grossi e di miglior sedimentabilità e di conseguenza si arriva a rendimenti depurativi del 95%, nel secondo viene prodotta una notevole quantità di fanghi da smaltire e si ha un BOD₅ residuo elevato dato che si riesce a degradare solo il 75-80% del BOD₅ solubile. I sistemi ad alto carico rimuovono solo il substrato carbonioso; sotto queste condizioni operative non può essere garantita la rimozione dell'azoto e del fosforo.

2. Età del fango che rappresenta il tempo medio statistico trascorso dai solidi sospesi all'interno della vasca di aerazione. Questo è legato al carico del fango, al tempo di permanenza dei batteri (giorni) e alla biomassa in crescita:

$$\theta = \frac{1}{\eta * Y * CF - K_d}$$

Dove:

η = rendimento espresso come $\eta = \frac{1}{1+0.2\sqrt{CF}}$;

Y = coefficiente di crescita batterica;

K_d = velocità di decadimento endogeno.

[1]

I sistemi ad aerazione prolungata vengono fatti funzionare con età del fango più alta di 20-25 giorni. Il carico del fango (che è dato dal substrato organico applicato per unità di solidi in vasca) è in questo caso così basso che il fango è già aerobicamente stabilizzato. Le unità di aerazione prolungata sono perciò usate principalmente nei piccoli impianti. Molti impianti a fanghi attivi vengono fatti funzionare con carichi del fango medi e con età del fango oscillanti tra 5 e 15 giorni. [2]

3.4 CINETICA BIOLOGICA

All'interno di un reattore biologico il fango attivo nella zona di contatto assorbe il substrato particellato che viene intrappolato nei fiocchi di fango attivo. Allo stesso tempo, le singole cellule di alcuni batteri del fango attivo accumulano prontamente substrati solubili. Nella zona di rigenerazione, il substrato particellato intrappolato viene idrolizzato e ossidato insieme ai substrati interni accumulati e ai prodotti di accumulo [1]. L'efficienza di questo processo depurativo dipende dalle cinetiche di utilizzazione del substrato (materiale organico inquinante) e di crescita batterica.

Risulta importante definire il rapporto tra concentrazione del substrato (S) e concentrazione della biomassa (X).

Per un sistema continuo completamente miscelato si considera la seguente espressione:

$$\frac{S}{X} = \frac{S_0 + R * S_R * x}{1 + R}$$

Dove:

S_0 = concentrazione di BOD in ingresso [mg BOD/L];

R = ricircolo [m^3/s];

S_R = concentrazione di BOD nel ricircolo [mg BOD/L];

x = concentrazione di sostanza sospesa nella vasca di aerazione [kg/m^3].

Per bassi valori del rapporto S/X si osserva un aumento di concentrazione di biomassa causato dalla sintesi di prodotti di accumulo.

Ad alti valori di S/X si osserva un aumento di energia da parte dei microrganismi sufficiente a coprire le richieste dei cicli depurativi con conseguente aumento della concentrazione di biomassa. [2]

Nel caso più semplice, la crescita dei microrganismi può essere descritta da una curva il cui andamento è divisibile in alcune fasi:

- a. Fase di latenza e crescita accelerata in cui i batteri devono acclimatarsi al nuovo ambiente e sintetizzano nuovi specifici enzimi per la degradazione dei substrati; periodo che varia con le condizioni ambientali.
- b. Fase di crescita esponenziale in cui i microrganismi in ambiente favorevole, ben ossigenati e con tutto il substrato necessario a disposizione, trovano le condizioni ideali per la loro riproduzione. Durante questo periodo i substrati sono ancora in eccesso e ogni cellula batterica si riproduce con una specifica velocità di crescita che varia in base alla biomassa. In questa fase il tasso specifico di crescita è: $\mu = \frac{d \ln X}{dt}$.
- c. Fase limitata di crescita in cui, con un tempo di aerazione più elevato, i microrganismi cominciano ad esaurire il cibo a disposizione. Tale limitazione costituisce un fattore frenante alla loro crescita. In questa fase Monod ha ricavato una relazione che lega il tasso di crescita della biomassa μ alla concentrazione del substrato limitante S:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S}$$

Dove:

K_S = costante di semi-saturazione e rappresenta la concentrazione del substrato a cui la velocità di crescita è pari alla metà di quella massima.

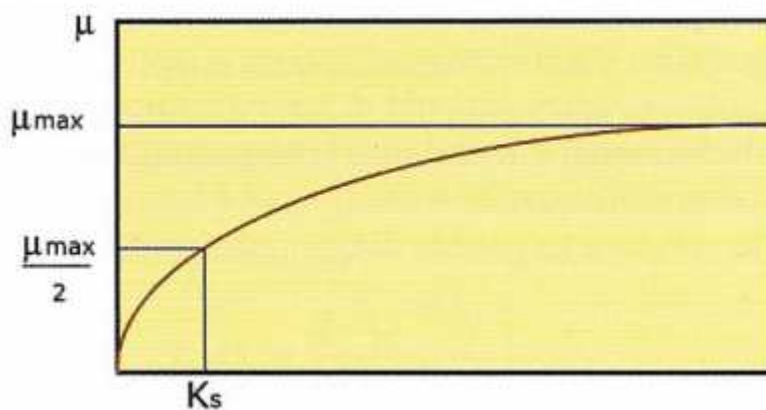


Fig. 3.3: Rappresentazione grafica della velocità di crescita dei microrganismi (equazione di Monod)

Analogamente anche Michaelis-Menten ha elaborato un'equazione inerente alla relazione enzima - substrato in cui si calcola la velocità iniziale v di una reazione enzimatica:

$$v = \frac{v_{max}[S]}{K_S + [S]}$$

Dove:

v = velocità di rimozione del substrato;

v_{max} = velocità massima di rimozione del substrato;

$[S]$ = concentrazione del substrato;

K_S = costante di Michealis-Menten.

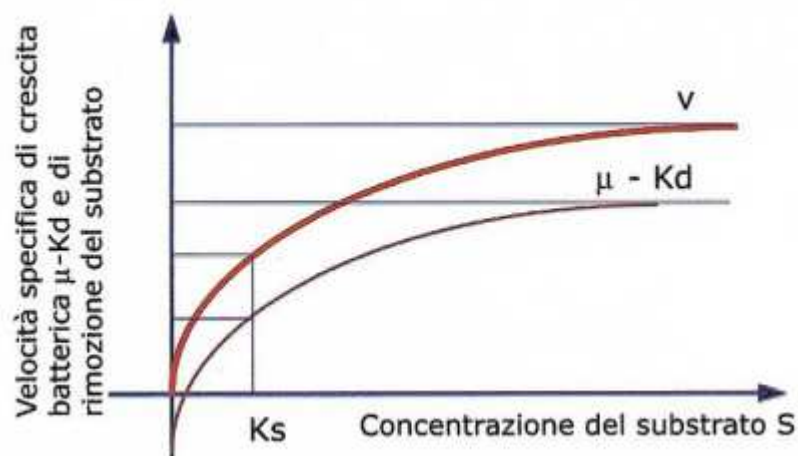


Fig. 3.4: Grafico dell'andamento dell'equazione di Michaelis-Menten e dell'equazione di Monod in cui è indicata la velocità specifica di rimozione del substrato v e la velocità specifica di crescita dei batteri μ in funzione della concentrazione del substrato S .

- d. La fase stazionaria rappresenta la situazione in cui la popolazione resta costante ($\mu - K_d = 0$) in cui la crescita di nuove cellule viene bilanciata dalla morte di quelle più vecchie.
- e. La fase di decadimento invece rappresenta la situazione in cui la riduzione della concentrazione dei microrganismi è rappresentata dalla relazione $\mu_{netta} = -K_d$, dove K_d rappresenta la costante di decadimento endogeno.

I sistemi microbici dei trattamenti di liquami operano nelle fasi a e b durante l'avviamento degli impianti e nelle fasi c, d ed e nelle condizioni

di funzionamento a regime. In condizione di regime, l'equazione sarà quindi:

$$\mu_{netta} = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} - K_d$$

È importante ricordare che i parametri μ_{max} e K_S sono specifici per un certo tipo di substrato e per una determinata specie di microrganismi, per cui sono variabili. [2]



Fig. 3.5: Grafico delle varie fasi che caratterizzano la crescita batterica in un processo di depurazione biologica

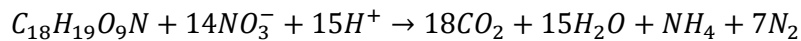
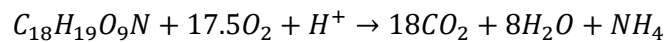
3.5 RIMOZIONE DELLA SOSTANZA ORGANICA E DELL'AZOTO

La sostanza organica in ingresso ad un impianto di depurazione può seguire diversi percorsi, subendo trasformazioni differenti, ovvero:

- ossidazione ad anidride carbonica ed acqua;
- assimilazione e formazione di nuova biomassa;
- passaggio attraverso il sistema senza subire alcuna modifica (sostanza organica non biodegradabile);
- trasformazione in altri composti organici.

Assumendo per la sostanza organica la composizione approssimata $C_{18}H_{19}O_9N$ (Henze et al., 2000), le espressioni delle reazioni di

decomposizione della sostanza organica in ambiente aerobico e anossico sono, rispettivamente:



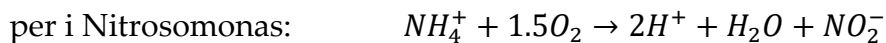
Considerando tale equazione chimica, si deduce che occorrono 1.42 g di O₂ per ossidare 1 g di sostanza organica, inoltre si osserva che una frazione (yield) della sostanza organica presente nel refluo genera nuova biomassa. La yield varia a seconda del tipo di refluo e del carico.

Nei liquami urbani, negli scarichi zootecnici, ed in molti effluenti industriali, l'azoto è prevalentemente presente sotto forma organica (proteine) e come urea, contenuta nelle urine; in entrambi i casi e in ambiente idrico esso subisce un rapido processo di ammonificazione ad azoto ammoniacale. Per tale motivo in seguito non si farà distinzione tra l'azoto organico ed ammoniacale, entrambi compresi nella determinazione del TKN.

Negli abituali processi di depurazione, il rendimento di rimozione dell'azoto è significativo, ma non elevato. Per i liquami domestici la sedimentazione primaria consente un abbattimento di circa il 10%; nelle fasi biologiche le quantità trattenute per assimilazione batterica (processi di sintesi) sono attorno al 5% del COD biodegradabile eliminato. Una depurazione più spinta richiede trattamenti specifici; accanto a processi di natura chimica e chimico-fisica (clorazione al punto di rottura, strippaggio dell'ammoniaca), di limitata applicabilità, la via oggi più matura su scala reale, soprattutto in campo urbano, è quella biologica, attraverso una fase ossidativa di nitrificazione, con formazione di nitriti e quindi di nitrati, seguita da una fase riduttiva di denitrificazione, con produzione di azoto molecolare (N₂), non più utilizzabile nei cicli biologici e come tale ceduto all'atmosfera.

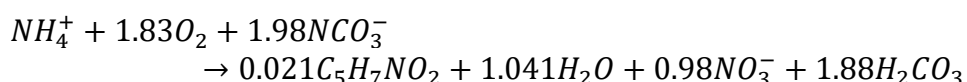
3.5.1 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE

Il processo di nitrificazione consiste nell'ossidazione dei composti inorganici dell'azoto che si trovano allo stato ridotto, da parte di batteri autotrofi, ovvero capaci di utilizzare per la sintesi cellulare carbonio inorganico (CO_2) e di trarre energia, dall'ossidazione di composti inorganici facilmente ossidabili (ammoniaca e nitriti) usando l'ossigeno libero come accettore di elettroni. Queste reazioni avvengono nel bacino di ossidazione ad opera di ceppi batterici specifici (Nitrosomonas o AOB, Ammonia Oxidising Bacteria e Nitrobacter o NOB, Nitrite Oxidising Bacteria) utilizzando l'ossigeno disciolto disponibile in vasca, introdotto mediante un idoneo sistema. Le reazioni in questione sono [1]:



con un consumo di ossigeno rispettivamente di $3.43 \text{ mg}O_2/\text{mg}(NH_4^+ - N)$ nella prima reazione, $1.14 \text{ mg}O_2/\text{mg}(NO_2^- - N)$ nella seconda e $4.57 \text{ mg}O_2/\text{mg}(NH_4^+ - N)$ nella reazione complessiva.

Assunta per la cellula batterica la formulazione empirica $C_5H_7NO_2$, da valutazioni teoriche e sperimentali, è possibile rappresentare il fenomeno complessivo di nitrificazione dell'ammoniaca a nitrati e della sintesi batterica tramite la seguente reazione stechiometrica:



Da questa possiamo notare come la sintesi degli organismi nitrificanti risulti particolarmente limitata in rapporto ai quantitativi di ammoniaca ossidata, ($0,021 \cdot 113/14 = 0,1695$ g di biomassa per ogni grammo di $NH_4^+ - N$ ossidato) inoltre risulta necessaria una elevata quantità di ossigeno libero ($1,83 \cdot 16 \cdot 2/14 = 4,183$ g di O_2 per ogni grammo di $NH_4^+ - N$ ossidato). Si può altresì notare anche la produzione di acido carbonico determinando un abbassamento del pH, quando l'alcalinità iniziale non sia sufficientemente elevata da tamponare l'acidità prodotta durante la nitrificazione.

3.5.1.1 CINETICA DI NITRIFICAZIONE

La velocità degli AOB nell'ossidare l'ammoniaca è molto minore della velocità degli NOB che operano l'ossidazione da nitriti a nitrati. Ciò fa sì che tra le due, la prima reazione sia quella limitante del processo e in normali condizioni di funzionamento dell'impianto non dovrebbero verificarsi accumuli di nitriti nelle acque. Abbiamo detto come nel processo di trasformazione aerobico dell'azoto si assiste alla conversione dello stesso dalla forma ridotta di azoto ammoniacale alla forma ossidata di azoto nitrico; affinché questo avvenga è necessario aver predisposto le migliori condizioni operative come:

- adeguata ossigenazione,
- presenza di substrato per i batteri nitrificanti,
- sufficiente tempo di residenza del liquame nella vasca di aerazione,
- temperatura ottimale (tra i 25 ed i 35 °C),
- assenza di sostanze tossiche o inibenti all'interno del liquame che possano compromettere la salute dei batteri e quindi la loro attività.

Osservazioni sperimentali hanno mostrato che la velocità di nitrificazione può essere espressa secondo la formula di Monod sulla base delle seguenti considerazioni:

1. la massa di batteri generata è proporzionale alla massa di substrato (nel nostro caso ammoniaca) utilizzata per la sintesi.

$$M(X_N) = Y_N M(N_a)$$

dove:

$M(X_N)$ = massa di batteri nitrificanti generati [mg VSS];

$M(N_a)$ = massa di azoto ammoniacale utilizzato [mg (NH₄-N)];

Y_N = massa di batteri nitrificanti generata per unità di azoto ammoniacale consumata [mgSSV/mg (NH₄-N)]

Conseguentemente si può scrivere:

$$\frac{dX_N}{dt} = Y_N \frac{dN_a}{dt}$$

2. la velocità specifica di crescita dei batteri è correlata alla concentrazione di substrato

$$\mu_{N,T} = \mu_{Nmax,T} \frac{N_a}{K_{N,T} + N_a}$$

Dove:

$\mu_{N,T}$ = velocità di crescita specifica osservata alla concentrazione N_a [mg SSV/ (mg SSV·d)];

$\mu_{Nmax,T}$ = velocità di crescita specifica massima [mg SSV/ (mg SSV·d)];

$K_{N,T}$ = costante di semi-saturazione, cioè tale per cui $\mu_{N,T} = 0.5\mu_{Nmax,T}$ [mg (N-NH4-N)/l];

N_a = concentrazione di ammoniaca nel reattore [mg (NH4-N) /l].

Il pedice T sta ad indicare la forte dipendenza di queste grandezze dalla temperatura.

Per ottenere la velocità di crescita basta moltiplicare la velocità di crescita specifica per la massa di batteri presenti (X_N):

$$\left(\frac{dX_N}{dt}\right)_{crescita} = \mu_{N,T}X_N = \mu_{Nmax,T} \frac{N_a}{K_{N,T} + N_a} X_N$$

Questa può essere correlata alla velocità di rimozione dell'ammoniaca:

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{\mu_{Nmax,T}}{Y_N} \frac{N_a}{K_{N,T} + N_a} X_N = v_{Nmax,T} \frac{N_a}{K_{N,T} + N_a} X_N$$

Oltre alla crescita, la massa di batteri subisce un decadimento, indicato come decadimento endogeno; si è osservato che tale perdita è indipendente dalla crescita, ed è quindi esprimibile nella semplice forma

$$\left(\frac{dX_N}{dt}\right)_{scomparsa} = -b_{N,T}X_N$$

dove:

$-b_{N,T}$ = velocità specifica di perdita di massa endogena per i nitrificanti [mg SSV/ (mg SSV·d)].

La crescita netta della massa di batteri si scrive:

$$\left(\frac{dX_N}{dt}\right)_{netto} = -(\mu_{N,T} - b_{N,T})X_N$$

Considerando il processo di nitrificazione in un impianto a fanghi attivi completamente miscelato, con condizioni di carico e portata costanti, il bilancio di massa è dato da:

$$M(X_N) = V_p X_N = \mu_{Nmax,T} \frac{N_a}{K_{N,T} + N_a} X_N V_p dt - b_{N,T} X_N V_p dt - X_N Q dt$$

dove:

V_p = volume della vasca [m³];

Q = portata di supero estratta dal reattore [m³/d]

Dividendo per $V_p dt$ ottengo:

$$\frac{dX_N}{dt} = \mu_{Nmax,T} \frac{N_a}{K_{N,T} + N_a} X_N - b_{N,T} X_N - \frac{X_N Q}{V_p}$$

Le condizioni stazionarie implicano da un lato che non ci siano accumuli all'interno del reattore e, dall'altro, che la biomassa prodotta sia uguale a quella allontanata per unità di tempo, quindi posto $V_p/Q = \vartheta =$ età del fango [d]; in condizioni di carico e portata costanti e a regime $\frac{dX_N}{dt} = 0$ e risolvendo per N_a ottengo:

$$N_a = \frac{K_{N,T}(b_{N,T} + \frac{1}{\vartheta})}{\mu_{Nmax,T} - (b_{N,T} + \frac{1}{\vartheta})}$$

Ponendo N_a pari a N_{ai} (concentrazione di ammoniaca entrante) e risolvendo la relazione in ϑ si trova l'età minima del fango ϑ_{min} al di sotto della quale non avviene nitrificazione

$$\vartheta_{min} = \frac{K_{N,T} + N_{ai}}{N_{ai}(\mu_{Nmax,T} - b_{N,T}) - K_{N,T}b_{N,T}} = \frac{1 + \frac{K_{N,T}}{N_{ai}}}{(\mu_{Nmax,T} - b_{N,T}) - \frac{K_{N,T}b_{N,T}}{N_{ai}}}$$

ϑ_{min} dipende molto poco da N_{ai} , inoltre il rapporto $\frac{K_{N,T}}{N_{ai}}$ è una quantità generalmente piccola, quindi l'espressione può essere semplificata:

$$\vartheta_{min} = \frac{1}{(\mu_{Nmax,T} - b_{N,T})}$$

Questa risulta essere molto utile nelle applicazioni pratiche soprattutto quando si hanno valori di N_{ai} superiore a 5 mgN/l (in tal caso vale l'approssimazione $\frac{K_{N,T}}{N_{ai}} \ll 1$, poiché $K_{N,20} \approx 1 \text{ mgN/l}$).

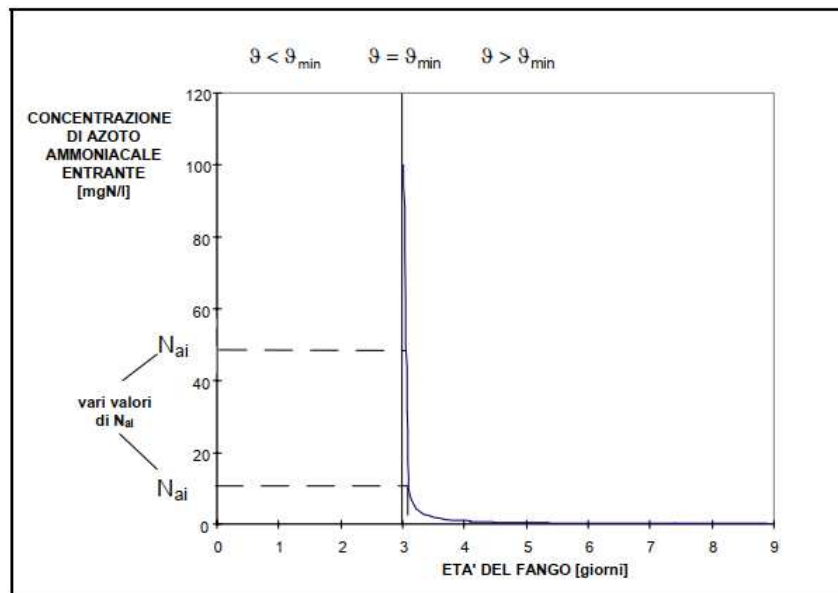


Fig. 3.6: Relazione tra l'età del fango per la nitrificazione e la concentrazione di ammoniaca influente N_{ai}

Possiamo quindi dire che $\mu_{N,T}$ e $b_{N,T}$ influenzano significativamente l'età minima del fango; è quindi di fondamentale importanza valutare, nelle applicazioni pratiche, come possono variare queste grandezze per effetto di fattori quali natura delle acque reflue, difatti la velocità specifica di crescita $\mu_{N,T}$ è molto legata a ciò a seguito della possibile azione inibente da parte di sostanze presenti nel refluo, specie se di origine industriale, mentre il parametro $b_{N,T}$ ha una rilevanza minore e quindi in genere si adotta un valori di 0.04 d^{-1} , valido per gran parte dei liquami; la temperatura, il pH, la presenza di zone non aerate, effetto trattabile considerando che i batteri nitrificanti, in quanto strettamente aerobi, possono crescere solo nelle zone aerobiche del reattore, la perdita di biomassa endogena avviene sia in condizioni aerobiche che anossiche, la concentrazione di batteri nitrificanti è sostanzialmente uguale nelle due zone del processo; variabilità della portata e del carico inquinante, la concentrazione di ossigeno disciolto in quanto bassi valori riducono l'efficienza di nitrificazione. Per tener conto di questo effetto si utilizza l'espressione:

$$\mu_{N,O} = \mu_{Nmax,O} \frac{O}{K_{N,O} + O}$$

Dove:

$K_{N,O}$ = costante di semi-saturazione [$\text{mg O}_2/\text{l}$];

$\mu_{N,O}$ = velocità di crescita specifica ad una data concentrazione di ossigeno [d⁻¹];

$\mu_{Nmax,O}$ = massima velocità di crescita specifica [d⁻¹].

O = concentrazione di ossigeno nel volume liquido [mg O₂/l]

$K_{N,O}$ presenta un'ampia variabilità di valori (da 0.3 a 2 mg/L); normalmente il valore adottato negli impianti, tale da non inibire la nitrificazione è pari a 2 mg/l.

3.5.2 PROCESSO DI DENITRIFICAZIONE

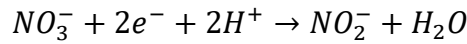
L'azoto nitrico può essere presente nell'effluente finale in una concentrazione limitata e quindi dovrà subire un'ulteriore trasformazione. Allo scopo viene prevista una fase di denitrificazione in vasca anossica, nella quale numerosi ceppi batterici specializzati fissano l'ossigeno presente nella molecola dei nitrati utilizzandolo per fabbisogni endogeni inerenti la metabolizzazione delle sostanze organiche; infatti questi ceppi (eterotrofi) sono aerobi facoltativi, ossia se nell'ambiente circostante vi è presenza di ossigeno disciolto lo utilizzano direttamente, mentre in caso di anossia possono utilizzare l'ossigeno presente nei nitrati. In presenza di entrambi gli accettori, prevale il metabolismo aerobico, più favorevole in termini energetici; perciò la denitrificazione può svilupparsi solo in condizioni rigorosamente anossiche.

Questa fase, con lo scopo di accelerare le cinetiche di reazione e di conseguenza ridurre i volumi necessari, viene solitamente realizzata a monte del comparto di ossidazione-nitrificazione, e per tale motivo viene definita pre-denitrificazione.

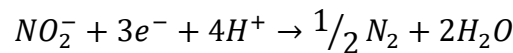
I nitrati vengono prima ridotti in una vasca anossica (di denitrificazione) dove la biomassa utilizza la sostanza organica del liquame grezzo entrante come fonte di carbonio. Successivamente si passa alla vasca di nitrificazione, in cui in condizione aerobiche avviene l'ossidazione della sostanza organica residua e la nitrificazione dell'azoto ammoniacale. Di norma i nitrati sono assenti nel liquame grezzo e compaiono solo dopo la fase di nitrificazione, per cui risulta necessario un ricircolo di consistenti portate a valle dell'ossi-nitrificazione.

A differenza della nitrificazione in cui comparivano solamente due ceppi batterici, in questo caso sono diverse le specie coinvolte; alcune di queste in grado di trasformare completamente i nitriti (NO_2^-) ad azoto molecolare (N_2), altre invece compiono solo il primo stadio in cui i nitrati vengono ridotti a nitriti (NO_2^-). Affinché queste reazioni avvengano è necessario un

substrato che funge da donatore di elettroni. In questo modo l'azoto dei nitrati può prendere due elettroni, necessari a produrre nitriti, secondo il seguente schema:



Utilizzando sempre dalla stessa fonte di carbonio, i NO_2^- vengono convertiti in N_2



Per la sintesi batterica invece la reazione è:



È importante sapere però, che il contributo legato alla sintesi di nuova biomassa (assimilatorio) è molto ridotto (4-10%) rispetto alla quantità di azoto che viene rimossa a seguito della respirazione batterica (oltre il 90% del totale, detto contributo dissimilatorio).

Inoltre, in seguito alla denitrificazione si ha produzione di alcalinità con conseguente aumento del pH, comunque non sufficiente a pareggiarne la riduzione che si verifica in nitrificazione.

3.5.2.1 CINETICA DI DENITRIFICAZIONE

In condizioni ottimali, ovvero compreso pH tra 8-8.5, DO inferiore a 0.5 mg/l, assenza di composti tossici o in grado di inibire i batteri eterotrofi, la denitrificazione è limitata solamente dalla concentrazione di nitrati presenti e dalla disponibilità di substrato carbonioso biodegradabile.

In queste condizioni, attraverso la cinetica di Monod, la velocità di denitrificazione è:

$$\mu_{D,T} = \mu_{Dmax,T} \frac{S_N}{K_{D,T} + S_N} \frac{S_C}{K_{C,T} + S_C}$$

$$\frac{\mu_{D,T}}{Y_D} = v_{D,T} \quad e \quad \frac{\mu_{Dmax,T}}{Y_D} = v_{Dmax,T}$$

$$v_{D,T} = v_{Dmax,T} \frac{S_N}{K_{D,T} + S_N} \frac{S_C}{K_{C,T} + S_C}$$

$\mu_{D,T}$ = velocità specifica di crescita batterica della reazione di denitrificazione eterotrofa alla temperatura T [g SSV/ (g SSV·die)];

$\mu_{Dmax,T}$ = velocità massima specifica di crescita batterica della reazione di denitrificazione eterotrofa alla temperatura T [g SSV/ (g SSV·die)];

$v_{D,T}$ = velocità specifica di denitrificazione alla temperatura T [mg NO₃-N/ (g SSV·die)];

$v_{Dmax,T}$ = velocità massima specifica di denitrificazione alla temperatura T [mg NO₃-N/(gSSV·die)];

Y_D = costante di crescita cellulare: massa di batteri eterotrofi generati per unità di massa di nitrati ridotti [mg SSV/mg (NO₃-N)];

S_N = concentrazione di NO₃ più NO₂ presente [mgNO₃⁻ - N/l];

$K_{D,T}$ = costante di semi-saturazione relativa alla concentrazione di nitrati [mgNO₃⁻ - N/l];

S_C = concentrazione di substrato carbonioso biodegradabile [mgCOD/l];

$K_{C,T}$ = costante di semi-saturazione relativa alla concentrazione di substrato carbonioso [mgCOD/l].

Valori bassi delle due costanti di semi-saturazione consentono una velocità di denitrificazione prossima a quella massima e quindi ottenere concentrazioni limitate di questi componenti nell'effluente.

La velocità di denitrificazione risulta però influenzata da alcuni fattori, quali: la natura del substrato utilizzato come fonte di carbonio, la temperatura, il pH e la concentrazione di ossigeno disciolto.

La fonte di carbonio donatrice di elettroni, generalmente indicata come $C_xH_yO_z$, può essere costituita da:

- dal liquame stesso, sia grezzo che sedimentato (*fonte di carbonio interna*) oppure dal substrato carbonioso costituente le stesse cellule batteriche (*fonte di carbonio endogeno*);
- da uno scarico industriale povero di azoto (*fonte di carbonio esterna*);
- da un composto organico puro come il metanolo, saccarosio, acetato, glucosio (*fonte di carbonio esterna*)

Nel caso in cui si abbiano liquami con un elevato tenore di sostanza organica, si sfrutta la denitrificazione in modo da abbattere insieme ai nitrati anche un'aliquota del carico organico del liquame; il vantaggio è ancora maggiore se si pensa che il processo avviene senza consumo di ossigeno. In condizioni più sfavorevoli, ad esempio nel caso di liquami industriali, il contenuto di sostanza organica può essere insufficiente per permettere la completa denitrificazione: in tal caso si fa ricorso a fonti esterne di carbonio.

Fonte di carbonio	Velocità di denitrificazione a 20°C, v_d [g NO ₃ -N/(gSSV·h)]	ϕ
metanolo	7	1,12
liquame urbano grezzo	3	1,15
carbonio endogeno	0,3	1,20

Tab. 3.1: Velocità di denitrificazione alla temperatura di riferimento di 20°C e costante di temperatura

Per quanto riguarda la temperatura, la dipendenza da essa della reazione di denitrificazione dipende dalla fonte di carbonio utilizzata. Il legame tra la massima velocità di denitrificazione ($v_{Dmax,T}$) e la temperatura viene espresso attraverso la relazione di Arrhenius:

$$v_{D,T} = v_{Dmax,20} \vartheta^{(T-20)}$$

In cui ϑ assume valori differenti a seconda dei substrati carboniosi utilizzati, come indicato nella Tabella 3.1.

In merito al pH, nei normali impianti a fanghi attivi trattanti liquami urbani, la produzione di alcalinità conseguente alla denitrificazione non comporta significative alterazioni del pH del sistema, ma per altre condizioni, le variazioni del pH possono essere notevoli. Ad esempio, il trattamento di reflui ad alta concentrazione di ammoniaca, può comportare una alta concentrazione di nitrati (dopo nitrificazione) e quindi una sostanziale crescita del pH durante la fase di denitrificazione.

La presenza di ossigeno disciolto invece, è in grado di inibire la reazione di denitrificazione, in quanto a prevalere sarà il metabolismo aerobico dunque, per il corretto svolgimento della reazione e per garantire la rimozione dei nitrati, è fondamentale che la concentrazione di ossigeno disciolto nella miscela di fango attivo sia prossima allo zero.

4. PRINCIPI DI RESPIROMETRIA E METODICHE ANALITICHE PER LA SUA DETERMINAZIONE

La respirometria rappresenta la tecnica della misura e dell'interpretazione dei fenomeni di consumo dell'ossigeno disciolto in un sistema biologico a seguito dell'introduzione di un substrato esogeno oppure durante l'attività respiratoria endogena, essendo tale consumo la più individuabile espressione dell'attività dei microrganismi impiegati nella depurazione biologica. Le misure respirometriche compiute sui fanghi si basano principalmente sulla misurazione delle variazioni di concentrazione di ossigeno disciolto, all'interno di reattori biologici detti "respirometri" e sul calcolo della velocità con cui si verifica il consumo nel tempo e sulla quantità di ossigeno sottratta.

La respirometria perciò, diventa una tecnica per la quantificazione di diversi parametri e costanti cinetiche e stechiometriche, su cui si basa la modellazione del processo depurativo, infatti, le sole misure chimico-fisiche, quali la concentrazione di solidi sospesi totali e volatili, risultano insufficienti per caratterizzare la funzionalità di un fango attivo, qualora non siano affiancate da valutazioni dei vari aspetti delle cinetiche di una biomassa.

Mediante test respirometrici è possibile quindi frazionare il COD totale in: COD solubile biodegradabile, COD solubile non biodegradabile, COD particolato biodegradabile e COD particolato non biodegradabile. È inoltre possibile determinare gran parte dei parametri cinetici relativi all'attività dei batteri eterotrofi e dei batteri nitrificanti presenti nel fango attivo in condizioni aerobiche [5].

4.1 MISURA DEL CONSUMO DI OSSIGENO

Il consumo di ossigeno all'interno del respirometro si misura con riferimento alle modalità di esecuzione dei test con aerazione discontinua. In questo modo all'interrompersi dell'aerazione si misura la velocità di respirazione del fango attivo, elaborando matematicamente il tratto decrescente della concentrazione di ossigeno disciolto. Affinché vengano garantite le condizioni aerobiche è necessario che l'ossigeno non scenda al di sotto dei 2 mg/l.

L'andamento della quantità di ossigeno disciolto in seguito all'aggiunta di una quantità di substrato rapidamente biodegradabile può essere rappresentato nel seguente modo:

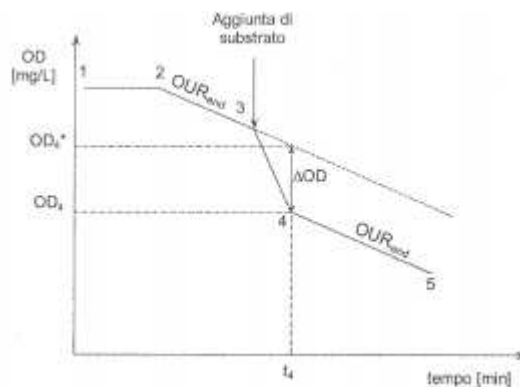


Fig. 4.1: Andamento dell'ossigeno disciolto in seguito all'aggiunta di substrato rapidamente biodegradabile. [5]

Come possiamo notare si distinguono ben quattro tratti:

- **tratto 1-2** in cui il fango attivo a seguito dell'insufflazione d'aria, viene portato a saturazione (circa 8 mg O₂/L);
- **tratto 2-3** in cui, per interruzione dell'aerazione avvenuta nel punto 2, la respirazione della biomassa comporta l'utilizzo dell'ossigeno presente ad una velocità pressoché costante, rappresentata dal tratto a pendenza uniforme indicato con OUR_{Rend} (definizione di OUR al paragrafo 5.2);
- **tratto 3-4** in cui, per aggiunta di substrato rapidamente biodegradabile (sodio acetato), si registra un aumento nella velocità di consumo dell'ossigeno;

- **tratto 4-5** in cui, per completa degradazione del substrato aggiunto avvenuta nel punto 4, la situazione ritorna alle condizioni endogene iniziali (tratto con pendenza OUR_{end}).

Dopo che il substrato è stato completamente degradato, il valore di ossigeno disciolto (OD_4), risulta più basso rispetto a quello che si sarebbe riscontrato senza l'aggiunta di substrato (OD_4^*). Questa differenza, indicata con ΔOD , sta ad indicare la domanda di ossigeno a breve termine dovuta all'introduzione del substrato.

Nei test respirometrici però non si utilizza un substrato puro ma piuttosto un refluo, il che comporta che dopo la sua aggiunta non si registri un tratto lineare, ma una curva che tiene conto delle diverse velocità alle quali vengono ossidati i vari composti presenti nel campione; infatti nel refluo oltre al substrato rapidamente biodegradabile è presente anche una frazione più lentamente biodegradabile che richiede un'idrolisi prima di essere metabolizzata. [5]

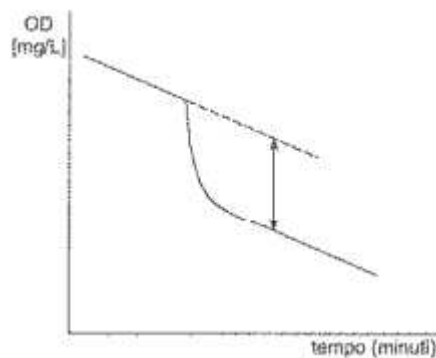


Fig. 4.2: Andamento dell'ossigeno disciolto in seguito all'aggiunta di refluo.[5]

4.2 CALCOLO DELL'OUR

OUR sta per Oxygen Utilization Rate e rappresenta la velocità di consumo dell'ossigeno da parte della sostanza organica. Il suo valore è rappresentato dalla pendenza della retta che interpola l'andamento decrescente dei valori di OD nel tempo:

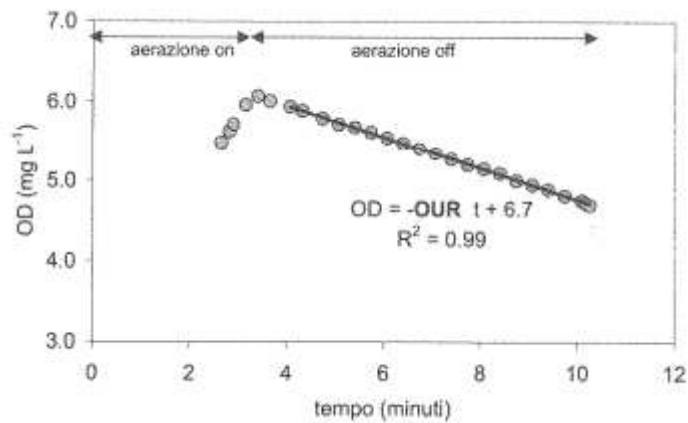


Fig. 4.3: Schema di rappresentazione dell'OUR.[5]

La pendenza di questa retta viene calcolata tramite regressione utilizzando il metodo dei minimi quadrati, grazie al quale si può stimare la retta che meglio rappresenta i dati sperimentali, interpolandoli con un'equazione del tipo $y = mt + q$, dove y indica la stima della concentrazione di OD e t sta ad indicare il tempo. I dati presi per il calcolo della pendenza devono essere scelti eliminando i dati acquisiti in prossimità dell'accensione o dell'interruzione dell'aerazione poiché influenzati dall'inerzia nella diffusione dell'ossigeno del campione. [5]

4.3 IL RESPIROGRAMMA

Il respirogramma di un campione a fanghi attivi è una sequenza di valori della velocità di respirazione in funzione del tempo. La valutazione del respirogramma richiede che vengano eseguite delle fasi di accensione e spegnimento dell'areazione in modo da avere diversi tratti di consumo di ossigeno dai quali ottenere, tramite regressione lineare, i valori del tasso di respirazione (figura 5.4). Per la determinazione delle coppie di valori OUR (velocità di consumo dell'ossigeno disciolto) -tempo, si associa a ciascun valore della velocità di consumo il tempo medio del relativo tratto decrescente di ossigeno. La successione di queste coppie di valori rappresenta il respirogramma (figura 5.5). I valori di OUR sono strettamente dipendenti dalle condizioni del fango attivo e vanno da valori molto bassi registrabili per biomassa in fase endogena, a valori molto più elevati durante la rimozione di substrati rapidamente biodegradabili.

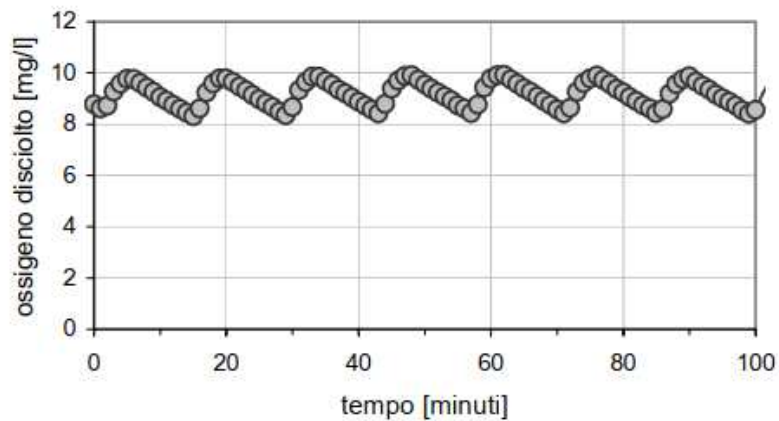


Fig. 4.4: Successione di valori di concentrazione di ossigeno disciolto per la determinazione del respirogramma su fango attivo in condizioni endogene.

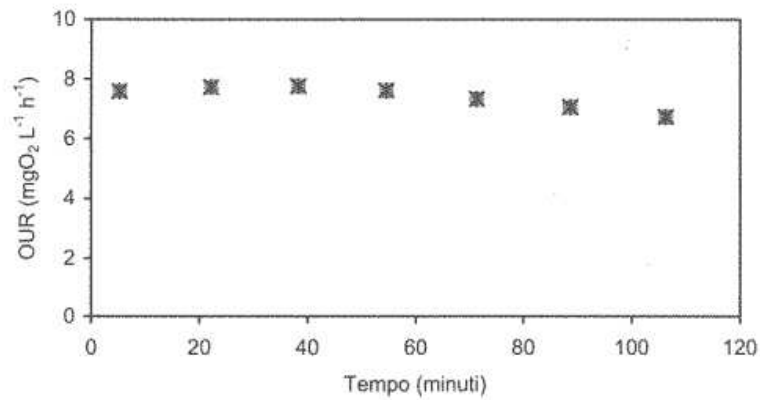


Fig. 4.5: Respirogramma con i punti di OUR

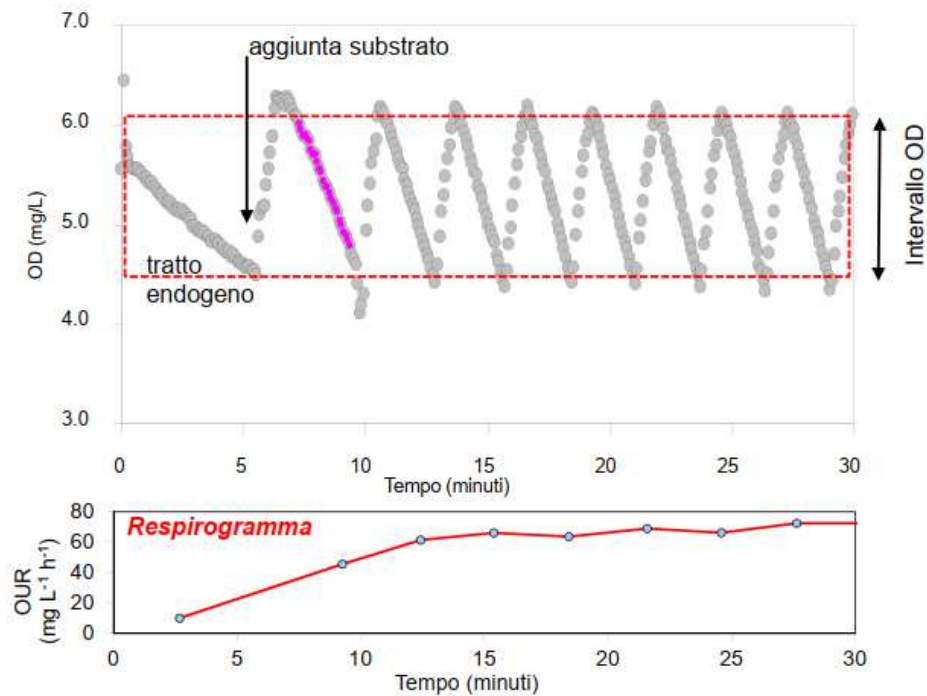


Fig. 4.6: Successione di valori di concentrazione di ossigeno disciolto per la determinazione del respirogramma su fango attivo in condizioni endogene.[3]

La durata dell'osservazione e della registrazione dei valori di concentrazione di ossigeno disciolto per la determinazione di un respirogramma varia da alcune ore, nel caso di substrati rapidamente biodegradabili, a più giorni nel caso si voglia rappresentare il decadimento endogeno di una biomassa.

Successivamente vengono riportati dei grafici in cui sono rappresentati degli andamenti tipici della curva del respirogramma relativo rispettivamente, a una biomassa puramente endogena, alla rimozione di un substrato rapidamente biodegradabile e a quella di un refluo complesso, in cui è quindi presente un substrato lentamente biodegradabile.

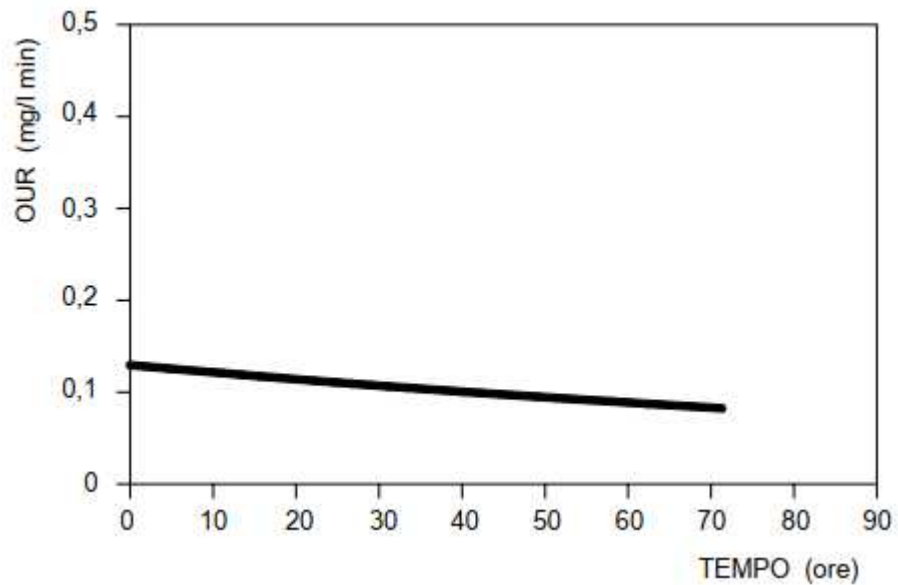


Fig. 4.7: Andamento della curva di respirogramma nel caso della sola attività endogena

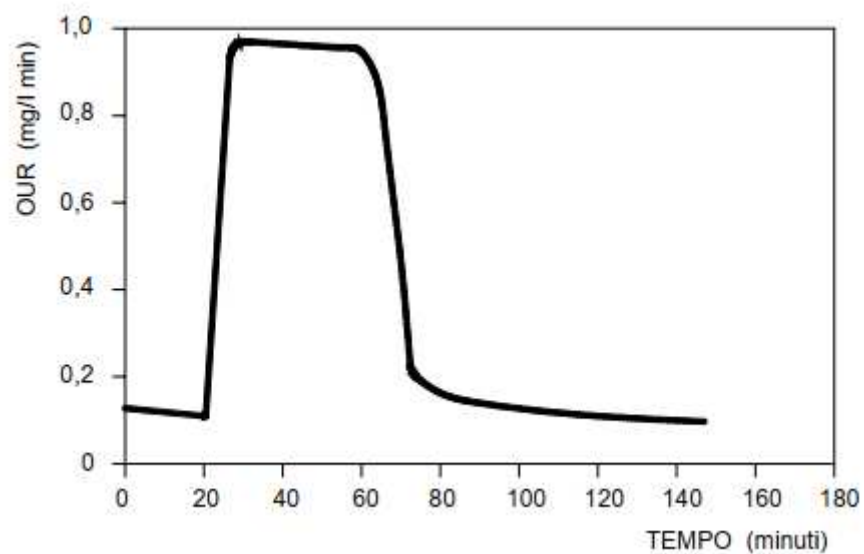


Fig. 4.8: Andamento della curva di respirogramma nel caso di ossidazione di un substrato organico rapidamente biodegradabile

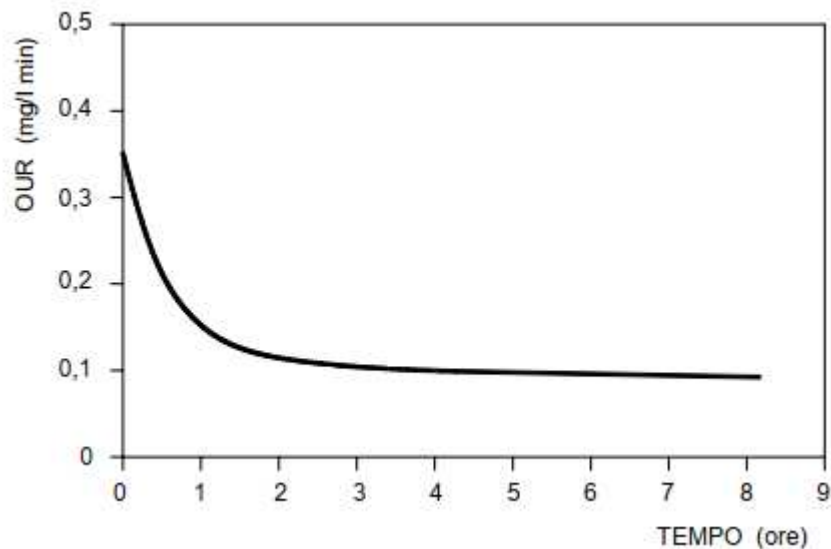


Fig. 4.9: Andamento della curva di respirogramma nel caso dell'ossidazione di un substrato organico lentamente biodegradabile

La velocità di consumo dell'ossigeno (OUR) rappresenta la quantità di ossigeno utilizzata nell'unità di tempo ed è molto maggiore quando è dovuta anche all'ossidazione di substrati esogeni. La rimozione di substrati rapidamente biodegradabili comporta una grande richiesta di ossigeno nel breve termine mentre l'ossidazione di quelli lentamente biodegradabili comporta una velocità di consumo dell'ossigeno bassa. Perciò, aggiungere al campione miscele di composti con diversi gradi di degradabilità comporta che, al diminuire della quantità di substrato rapidamente biodegradabile la velocità di consumo dell'ossigeno diminuisca fino a raggiungere, una volta esaurito tutto il substrato aggiunto, il valore endogeno.

È opportuno notare che i valori di OUR inizialmente sono dati dalla sovrapposizione della velocità di ossidazione dei substrati carboniosi con quella della respirazione endogena perciò, per separare i due contributi, si interpola la curva di decadimento endogeno con una funzione

esponenziale che viene così estrapolata fino al tempo di inizio della prova.[6]

4.4 CALCOLO DEL CONSUMO TOTALE DI OSSIGENO

L'area sottesa al respirogramma rappresenta tutto l'ossigeno consumato dalla biomassa per la completa ossidazione di tutti i componenti ed è calcolabile utilizzando il metodo di integrazione dei trapezi. Il metodo consiste nel suddividere questa area in un numero finito di trapezi delimitati verticalmente da due valori consecutivi di OUR. L'area netta sarà [5]:

$$Area_{netta_t} = \frac{OUR_1 + OUR_2}{2} (\Delta t_1)$$

$$\Delta O_2 = \sum_t Area_{netta_t}$$

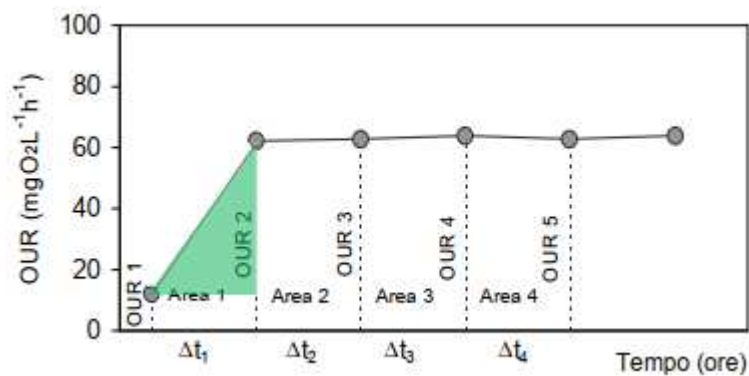


Fig. 4.10: schema per l'integrazione dell'area tramite il metodo dei trapezi.[5]

4.5 FRAZIONAMENTO DEL COD

Il COD totale di un refluo è costituito da varie componenti, ciascuna delle quali caratterizzate da una propria velocità di ossidazione da parte della biomassa presente nel fango attivo.

La distinzione tra le varie componenti viene fatta seguendo sia dei criteri fisici sia considerazioni in merito alla biodegradabilità.

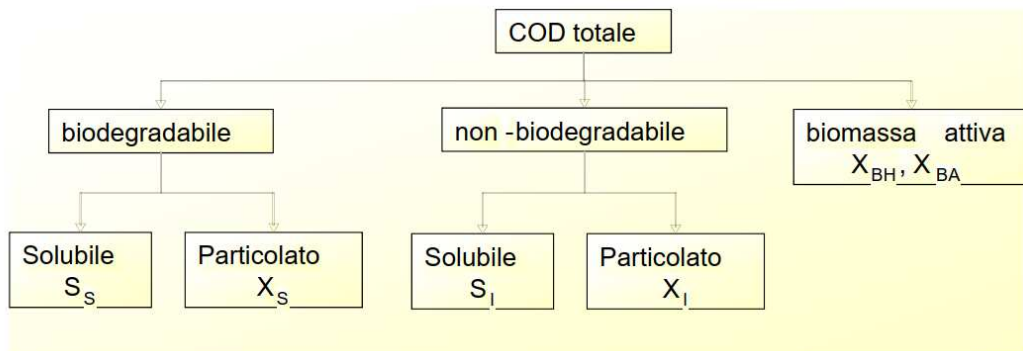
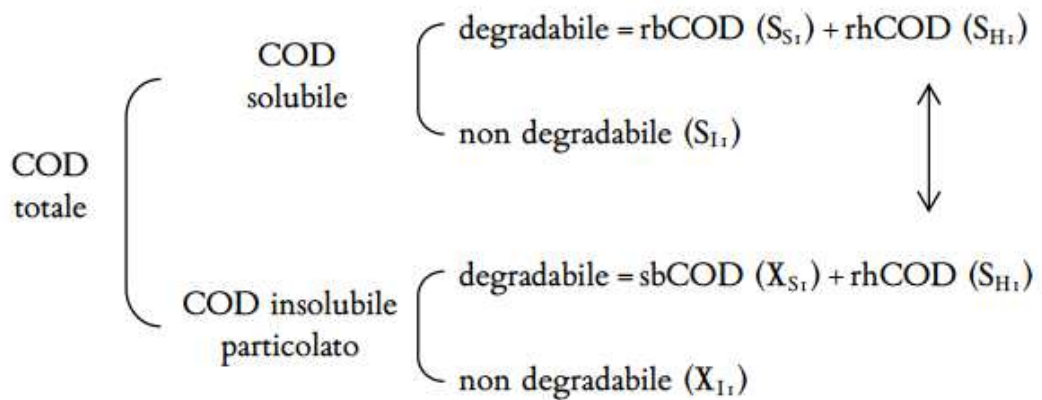


Fig. 4.11: Componenti del COD nelle acque reflue

Il COD, da come possiamo vedere in figura 5.11 è innanzitutto divisibile nelle componenti solubile e insolubile, a loro volta divisibili nelle componenti biodegradabile e non biodegradabile. La frazione solubile biodegradabile è chiamata COD Rapidamente Biodegradabile (RbCOD, derivante da S_s) mentre la frazione insolubile biodegradabile è detta COD Lentamente Biodegradabile (SbCOD, derivante da X_s). C'è anche una componente, presente sia nella frazione solubile sia in quella insolubile

detta COD Rapidamente Idrolizzabile, cioè quella parte degradabile non prontamente ossidabile ma facilmente idrolizzabile da parte dei batteri del fango attivo.

Mentre la distinzione fisica tra le frazioni solubile e insolubile è facilmente comprensibile, quella tra biodegradabilità veloce e lenta è basata sul tempo necessario alla degradazione; un substrato è rapidamente biodegradabile se viene rimosso in un tempo pari a qualche ora, è invece lentamente biodegradabile se per la sua ossidazione sono necessarie diverse ore o più giorni. Questa distinzione basata sul tempo di biodegradazione si rapporta al tempo effettivamente disponibile in un impianto a fanghi attivi.

Un'ulteriore frazione è costituita dal cosiddetto COD inerte, il quale può essere presente sia in forma solubile che particolata; il primo misurabile con un'analisi del COD solubile flocculato residuo presente in un campione sottoposto ad un test di areazione prolungato mentre il secondo è determinabile solo da un bilancio di massa.

Una ripartizione indicativa delle varie frazioni è definita in tabella 5.12

S_i	S_s	X_s	X_i
2-15%	10-20%	30-60%	10-30%

Tab. 4.1: Range percentuale delle varie frazioni costituenti il COD. [3]

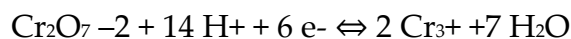
Con il termine biomassa attiva, indicato con X_H , si vogliono indicare tutte le cellule batteriche presenti nel refluo in grado anch'esse di svolgere un ruolo depurativo. Non tutti i batteri presenti nel refluo grezzo infatti, sono in grado di sopravvivere ed avere un ruolo attivo nell'ambito della depurazione per le condizioni ambientali, differenti dalle loro condizioni di vita ottimali.

Parametro	Indicatore	Metodo
COD totale	COD tot	Analisi chimica
COD solubile	S	Analisi chimica
COD particolato	X	Calcolato per differenza $X = \text{COD}_{\text{tot}} - S$
COD biodegradabile	COD _b	Respirometria
RBCOD	S _s	Respirometria
COD lentamente biodegradabile	X _s	Calcolato per differenza $X_s = \text{COD}_b - S_s$
COD solubile non biodegradabile	S _i	Calcolato per differenza $S_i = S - S_s$
COD particolato non biodegradabile	X _i	Calcolato per differenza $X_i = X - X_s$

Tab. 4.2: Frazionamento.[3]

4.5.1 DETERMINAZIONE DEL COD totale

Per la determinazione del COD totale si può procedere per titolazione o, come in questo caso, utilizzando il metodo in cuvetta (Manuali e Linee Guida 117/2014, ISPRA) [8] basato su un'analisi colorimetrica mediante una soluzione di bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in presenza di acido solforico (H_2SO_4), solfato d'argento (Ag_2SO_4) come catalizzatore della reazione e solfato di mercurio (HgSO_4) necessario alla rimozione di eventuali cloruri interferenti, e successiva lettura spettrofotometrica. Il campione è aggiunto direttamente alla fiala predosata di reagente e digerito a caldo a 145°C in un termostato per 135 minuti (o in alternativa, con il metodo rapido, per 15 minuti a 170°C). Il bicromato di potassio in ambiente acido e ad alta temperatura (fase di digestione) ossida la sostanza organica secondo la seguente reazione:



Al termine della digestione, la cuvetta viene lasciata raffreddare e la soluzione in essa contenuta viene letta allo spettrofotometro. A seconda del campo di applicazione del test, la lettura allo spettrofotometro (assorbanza) avviene a lunghezza d'onda diverse, così come riportate nei manuali d'uso dei test in cuvetta utilizzati.

Le letture del COD vengono fatte sia per il fango proveniente dalla vasca di ossidazione sia per il refluo in ingresso e in uscita dall'impianto.

Oltre al COD totale si provvede alla misurazione del COD filtrato a 0.45 μm ; per ottenerlo viene preso un filtrino contenente una membrana porosa capace di trattenere le sostanze colloidali presenti.

La suddivisione delle frazioni di COD verrà analizzata in seguito al paragrafo (6).

4.6 APPARATO STRUMENTALE UTILIZZATO NEI TEST RESPIROMETRICI

Per l'esecuzione di tutti i test si fa riferimento all'utilizzo di un respirometro chiuso, rappresentato in Figura 5.14.

Il respirometro multi-OUR in figura è costituito da:

1. Reattore della capacità di 2 litri, chiudibile ermeticamente tramite un coperchio dotato di aperture per l'introduzione della sonda ossimetrica, dei reagenti e del tubo per la diffusione dell'ossigeno;
2. Sonda ossimetrica collegata a un ossimetro che registra e invia i dati acquisiti ad un computer per la loro memorizzazione;
3. Agitatore magnetico rotante per la miscelazione in continuo del campione di fango attivo attraverso un magnete rotante;
4. Compressore per l'ossigenazione del campione attraverso un micro-diffusore poroso.

La postazione completo è come rappresentata nella figura sottostante:



Fig. 5.14: Postazione di lavoro completa

La durata dei test varia a seconda dell'obiettivo previsto:

- 3-4h a partire dal dosaggio di COD rapidamente biodegradabile;
- 6-10h a partire dal dosaggio di COD lentamente biodegradabile;
- fino a 24h e oltre se presente il fenomeno dell'accumulo.

L'esecuzione dei test respirometrici richiede il prelievo di campioni di fango attivo direttamente nel comparto di ossidazione biologica dell'impianto. Il fango attivo prelevato va mantenuto in aerazione per un arco di tempo che può variare da alcune ore fino ad un giorno, con lo scopo di degradare il COD biodegradabile (rapidamente e lentamente) e azoto ammoniacale ancora presente e assicurare il raggiungimento della fase endogena.

È necessario che la temperatura di svolgimento dei test sia quella ottimale per le popolazioni batteriche, ossia 20°C. solamente in laboratori climatizzati si può fare a meno del criotermostato per il mantenimento

della temperatura. In tal caso i dati di OUR vanno corretti secondo la formula di Arrhenius per riportarli alla temperatura di riferimento.

Nel caso in cui il fango attivo abbia una concentrazione di solidi sospesi elevata, è opportuno diluirlo per raggiungere una concentrazione di solidi sospesi totali indicativamente non superiore a 5 gSST L^{-1} (valore ottimale è di 4 gSST L^{-1}). Infatti, concentrazioni di solidi molto superiori andrebbero ad alterare la lettura dell'ossigeno disciolto da parte della sonda mentre, concentrazioni molto basse comporterebbero una riduzione talmente elevata dell'attività respiratoria da creare un lentissimo consumo endogeno di ossigeno. Per la diluizione è possibile utilizzare l'effluente derivante dallo stesso impianto e opportunamente conservato in frigorifero oppure, in alternativa acqua di rubinetto, in modo da non permettere fenomeni di natura osmotica da parte dei batteri.

La valutazione delle cinetiche correlate all'attività degli eterotrofi richiede l'inibizione dell'attività della restante parte della popolazione microbica. L'inibizione avviene aggiungendo al campione di fanghi attivi, un dosaggio di alliltiourea (ATU) con una concentrazione compresa tra 10-20 mg/l. La sonda ossimetrica viene immersa verticalmente nel centro del volume liquido contenuto nel bio-reattore e in ogni caso a una distanza dal fondo tale da ridurre le interferenze causate nel fluido dal movimento rotatorio dell'ancoretta magnetica.

I reagenti utilizzati per lo svolgimento dei vari test sono:

- soluzione di sodio acetato (CH_3COON_a) a concentrazione nota (nel nostro caso 10 g/l);
- soluzione di cloruro di ammonio (NH_4CL) a concentrazione nota (nel nostro caso $5 \text{ gN-NH}_4/\text{l}$);
- soluzione di sodio nitrito (N_aNO_2) a concentrazione nota (nel nostro caso $10 \text{ g N-NO}_2/\text{l}$);
- soluzione di ATU a concentrazione nota (1 g/l);

4.6.1 PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI

Soluzione di Acetato:

Per la preparazione dell'Acetato è necessario calcolare la quantità di sale da pesare in modo da avere la concentrazione desiderata. Per farlo si adotta il seguente procedimento:

- 1) Calcolare il peso molecolare dell'Acetato e dell'Acetato di sodio:

$$C = 12 \text{ g/mol}; H = 1 \text{ g/mol}; O = 16 \text{ g/mol}; Na = 23 \text{ g/mol}$$

$$\text{Dunque, } CH_3COONa = 82 \text{ g/mol e } CH_3COO = 59 \text{ g/mol}$$

- 2) Calcolare la quantità di sale da pesare con la seguente formula:

$$\frac{\text{Peso molecolare } CH_3COONa}{\text{Peso molecolare } CH_3COO} = \frac{x(\text{Sale da pesare})}{\text{Concentrazione cercata (in questo caso } 10\text{g/L)}}$$

Quindi nel caso in esame:

$$x = \frac{82 \text{ g/mol}}{59 \text{ g/mol}} * 10\text{g/L} = 13.898 \text{ g/L}$$

- 3) Pesare 6.95 g di Acetato di Sodio (poggiare la navicella sulla bilancia e premere il tasto "Tara" prima di iniziare l'operazione di pesatura del sale);
- 4) Versare il sale dalla navicella nel mataraccio da 500 mL;
- 5) Sciacquare la navicella con acqua distillata e versare tutto nel mataraccio;
- 6) Riempire il mataraccio fino a circa metà con acqua distillata ed agitare finché il sale non si scioglie completamente;
- 7) Una volta che il sale è completamente sciolto riempire il mataraccio con acqua distillata fino alla linea;
- 8) Travasare il contenuto del mataraccio in una bottiglia con tappo e chiuderla;

In questo modo di avranno 500 mL di soluzione acquosa di Acetato di Sodio con concentrazione di Acetato pari a 10 g/L.

Soluzione di Cloruro d'Ammonio:

- 1) Pesare 6.25 g di Cloruro di ammonio (poggiare la navicella sulla bilancia e premere il tasto "Tara" prima di iniziare l'operazione di pesatura del sale);
- 2) Versare il sale dalla navicella nel mataraccio da 500 mL;
- 3) Sciacquare la navicella con acqua distillata e versare tutto nel mataraccio;
- 4) Riempire il mataraccio no a circa metà con acqua distillata ed agitare finché il sale non si scioglie completamente;
- 5) Una volta che il sale è completamente sciolto riempire il mataraccio con acqua distillata fino alla linea;
- 6) Travasare il contenuto del mataraccio in una bottiglia con tappo e chiuderla;

In questo modo si avranno 500 mL di soluzione acquosa di Cloruro di ammonio con concentrazione di azoto ammoniacale pari a 5 g/L.

Soluzione di Sodio Nitrito:

- 1) Pesare 7.50 g di Sodio nitrito (poggiare la navicella sulla bilancia e premere il tasto "Tara" prima di iniziare l'operazione di pesatura del sale);
- 2) Versare il sale dalla navicella nel mataraccio da 500 mL;
- 3) Sciacquare la navicella con acqua distillata e versare tutto nel mataraccio;
- 4) Riempire il mataraccio fino a circa metà con acqua distillata ed agitare finché il sale non si scioglie completamente;
- 5) Una volta che il sale è completamente sciolto riempire il mataraccio con acqua distillata no alla linea;
- 6) Travasare il contenuto del mataraccio in una bottiglia con tappo e chiuderla;

In questo modo di avranno 500 mL di soluzione acquosa di Cloruro di ammonio con concentrazione di azoto nitroso pari a 10 g/L.

Soluzione di ATU:

- 1) Pesare 5,00 g di Allitiurea (poggiare la navicella sulla bilancia e premere il tasto;
- 2) "Tara" prima di iniziare l'operazione di pesatura del sale);
- 3) Versare il sale dalla navicella nel mataraccio da 500 mL;
- 4) Sciacquare la navicella con acqua distillata e versare tutto nel mataraccio;
- 5) Riempire il mataraccio fino a circa metà con acqua distillata ed agitare finché il sale non si scioglie completamente;
- 6) Una volta che il sale è completamente sciolto riempire il mataraccio con acqua distillata fino alla linea;
- 7) Travasare il contenuto del mataraccio in una bottiglia con tappo e chiuderla;

In questo modo si avranno 500 mL di soluzione acquosa di Allitiurea con concentrazione pari a 10 g/L.

4.6.2 IL SOFTWARE OXY-LISA

Il software utilizzato per l'acquisizione dati prende il nome di Oxy-Lisa, fornito dal dipartimento DICAM dell'UNIVERSITÀ DI TRENTO e presenta due schermate principali. Nella prima schermata troviamo la cartella di configurazione: salvataggio dei dati, il nome del file della prova e le informazioni relative alla configurazione degli ossimetri e della multipresa

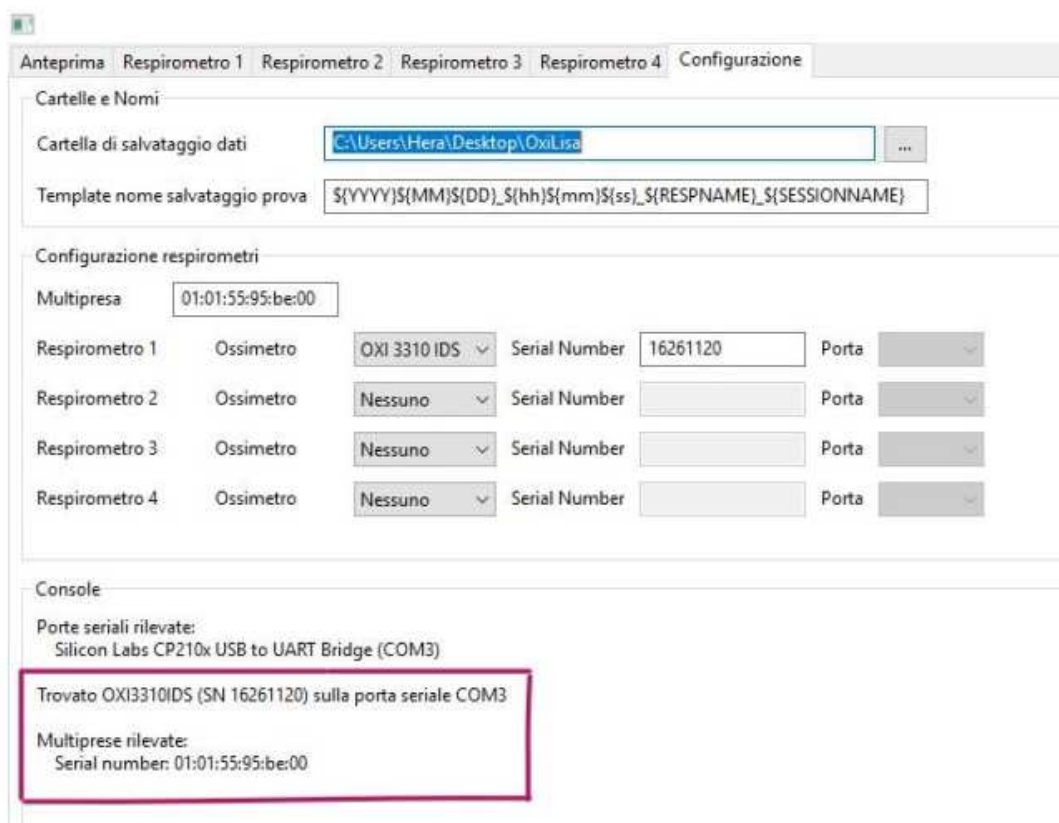


Fig. 4.13: Schermata di configurazione

La seconda schermata invece, è quella in cui si ritrovano le informazioni generali come i vari comandi di accensione, spegnimento, messa in pausa e inserimento del titolo, tutti evidenziati nel riquadro rosso, le modalità di funzionamento del compressore con i range di concentrazione di ossigeno disciolto sulla cui base sono regolate l'accensione e lo spegnimento

dell'areazione e a cui sono associati i range entro cui avviene il calcolo l'OUR (Oxygen Utilization Rate, velocità di consumo dell'ossigeno) messi in evidenza nel riquadro verde, infine ci sono i comandi per la gestione delle caratteristiche dei vari grafici, evidenziati nel riquadro blu.

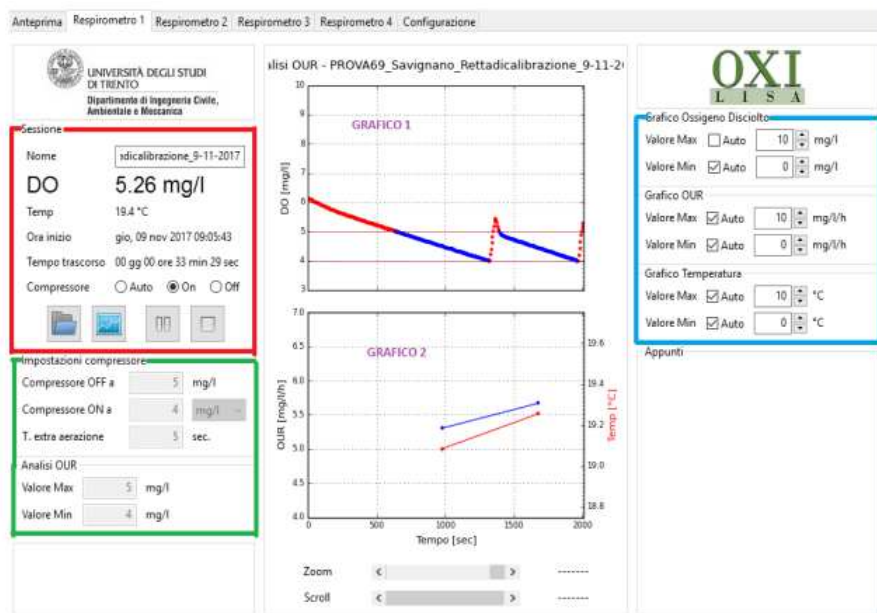


Fig. 4.14: Schermata di lavoro

5. OBIETTIVO DELLA RICERCA

Lo scopo del presente lavoro di tesi è stato quello di indagare sui principali processi di depurazione delle acque reflue del depuratore di Forlì, attraverso tecniche analitiche convenzionali meno diffuse come la respirometria e l'utilizzo di modelli matematici di simulazione per lo studio e verifica di eventuali scenari gestionali ottimizzabili rispetto agli attuali.

Nello specifico, come prima cosa sono state eseguite analisi respirometriche volte alla caratterizzazione del refluo (frazionamento del COD), necessarie e propedeutiche all'utilizzo dei modelli matematici.

In seguito, sempre con test respirometrici, si sono analizzate le cinetiche relative all'attività dei batteri eterotrofi e dei batteri autotrofi (nitrificanti). Successivamente, con l'individuazione di tali parametri caratteristici della biomassa del refluo si è potuto applicare il modello WEST nel quale verrà realizzato un modello semplificato del depuratore trattato, al fine di testare con il frazionamento ottenuto sperimentalmente, l'attuale stato della depurazione e valutare possibili scenari futuri.

6. MATERIALI E METODI

In questo capitolo verranno analizzati i metodi, le strumentazioni e i modelli di simulazione utilizzati per lo svolgimento di questo lavoro di tesi. In particolare, verranno descritti gli strumenti e le metodiche analitiche volte al frazionamento del COD e all'ottenimento delle cinetiche enzimatiche dei batteri eterotrofi ed autotrofi. Verrà inoltre descritto il software WEST, utilizzato come modello matematico per la simulazione dell'impianto di Forlì.

Le tabelle e i grafici riportati di seguito avranno il solo scopo di far meglio comprendere l'aspetto esecutivo dei test, mentre prove significative e relativi risultati verranno poi illustrati e discussi al cap.7

6.1 CURVA DI CALIBRAZIONE PER IL FRAZIONAMENTO DEL COD

Per quantificare l'RbCOD è necessario avere una curva di calibrazione che esprima la correlazione tra il COD aggiunto come sodio acetato ed il relativo consumo di ossigeno da parte del fango attivo. Il COD dell'acetato può essere determinato teoricamente sulla base del calcolo del ThOD (Theoretical Oxygen Demand) oppure misurando direttamente il COD dell'acetato. Il dato teorico, fornito dalla letteratura è 0.78 gCOD/gAcetato; mentre da titolazione della soluzione utilizzata per le prove in questione è di 0.75 gCOD/gAcetato. La leggera differenza dei due dati è ricollegabile alla volatilizzazione dei VFA durante l'analisi chimica del COD, quindi è più attendibile il dato teorico.[6]

Per avere una buona curva di calibrazione è necessario disporre di almeno 5-6 punti ciascuno ottenuto con un diverso dosaggio di acetato con il seguente procedimento.

6.1.1 ESECUZIONE DELLA PROVA

- 1) introdurre nel respirometro 1.4L di fango pre-aerato e conseguente aggiunta di 10 mL di ATU a concentrazione di 10g/L per inibire l'azione dei batteri nitrificanti;
- 2) avviare l'acquisizione dei dati di OD;
- 3) acquisire un primo tratto (in genere 3-4 punti) di respirazione endogena per accertarsi di aver raggiunto tale condizione;
- 4) portare la concentrazione di OD a saturazione (in genere 7-8 mgO₂/l) continuando ad insufflare aria;
- 5) aggiungere una quantità nota di sodio acetato (1 gCOD/l) interrompendo contemporaneamente l'areazione, in modo tale da poter misurare il decadimento di OD in seguito al consumo del substrato;
- 6) concludere il test quando la concentrazione di OD raggiunge il valore limite di 2 mgO₂/l;
- 7) ripetere i passi 4-7 per diverse concentrazioni di substrato (in genere 6-8-10-12-14 mL di acetato a concentrazione di 1g/L).

Come specificato, per l'esecuzione del metodo serve una soluzione di acetato a concentrazione di 1 g/L e poiché la soluzione periodicamente preparata ha una concentrazione di 10 mg/L è necessario eseguire una diluizione 1:10. Per farlo è sufficiente prendere un matraccio da 200 mL, versare 20 mL di acetato alla concentrazione di 10 mg/L e successivamente riempire il matraccio con acqua distillata fino alla linea di riferimento ed agitare.

6.1.2 ELABORAZIONE DATI

In fase di elaborazione dati, il file restituito dal software Oxy-Lisa e contenente i valori acquisiti di OD è quello con estensione "smp".

Questi dati dovranno poi essere riportati in un foglio Excel appositamente costruito in cui si avranno quattro colonne, nelle quali sono riportati: il tempo in secondi, il tempo in ore, l'OD e la temperatura in °C.

Oltre a questi, dovranno essere inseriti altri parametri come indicato in Figura 3.8:

<u>Dosaggio 6 mgCOD</u>		
soluzione acetato	1000	mgCOD/L
volume aggiunto	6	mL
massa COD aggiunta	6	mgCOD
volume fango	1.3	L
$Y_{H_teorico}$	0.67	-
<u>Retta endogena</u>		
pendenza	-0.0852	
intercetta	6.1191	
<u>Risultati</u>		
ΔCOD	4.6	mgCOD/L
OD residuo dopo cons. esogeno	5.81	mgO ₂ /L
ΔOD	1.53	-
Y_H vero	0.67	

Fig.6.1: Porzione di foglio di calcolo utilizzato per l'elaborazione della curva di calibrazione

Come possiamo vedere, per l'elaborazione dei dati acquisiti devono essere riportati tutte le specifiche relative al dosaggio del sodio acetato, messe in evidenza dal riquadro rosso.

Successivamente i dati devono essere suddivisi per evidenziare tre momenti fondamentali della prova; si crea una colonna in cui si riportano tutti i punti di OD fino al raggiungimento del plateau (stabilizzazione del valore di OD quando il campione arriva a saturazione), una con tutti i punti relativi al primo tratto di curva in seguito all'aggiunta del substrato (il tratto più ripido) e un'ultima colonna con tutti i punti a partire dal cambio di pendenza della retta.

Devono quindi essere inseriti negli spazi evidenziati in figura dal riquadro verde, il tempo di ultimo plateau e il valore dell'ossigeno a saturazione.

Arrivando ad ottenere un grafico del tipo:

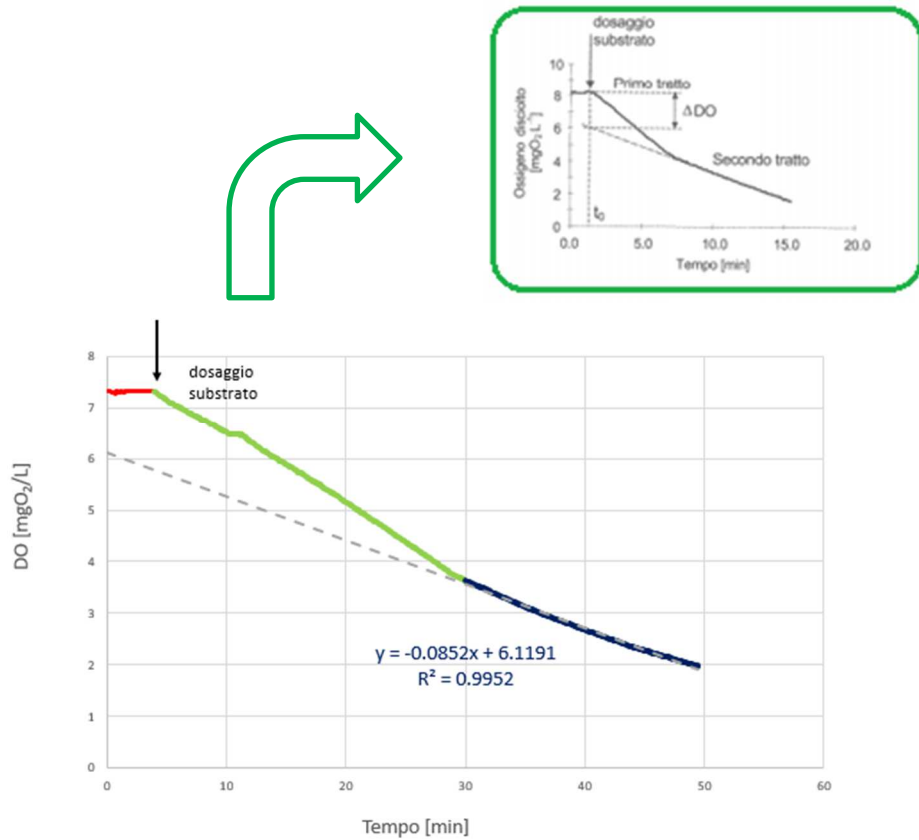


Fig.6.2: Andamento del consumo di ossigeno relativo ad un dosaggio di 6 mgCOD/L di acetato

I valori di ossigeno consumato per i vari dosaggi di acetato vengono diagrammati in funzione del rispettivo COD aggiunto in modo da ottenere la curva di calibrazione:

Dosaggio[mgCOD]	ΔCOD[mgCOD/L]	ΔOD [mgO ₂ /L]
6	4.615	1.53
8	5.479	1.13
10	7.072	2.01
12	8.427	2.13
14	9.749	2.57

Fig.6.3: valori di consumo di ossigeno e quantità di COD aggiunto per i differenti dosaggi di acetato

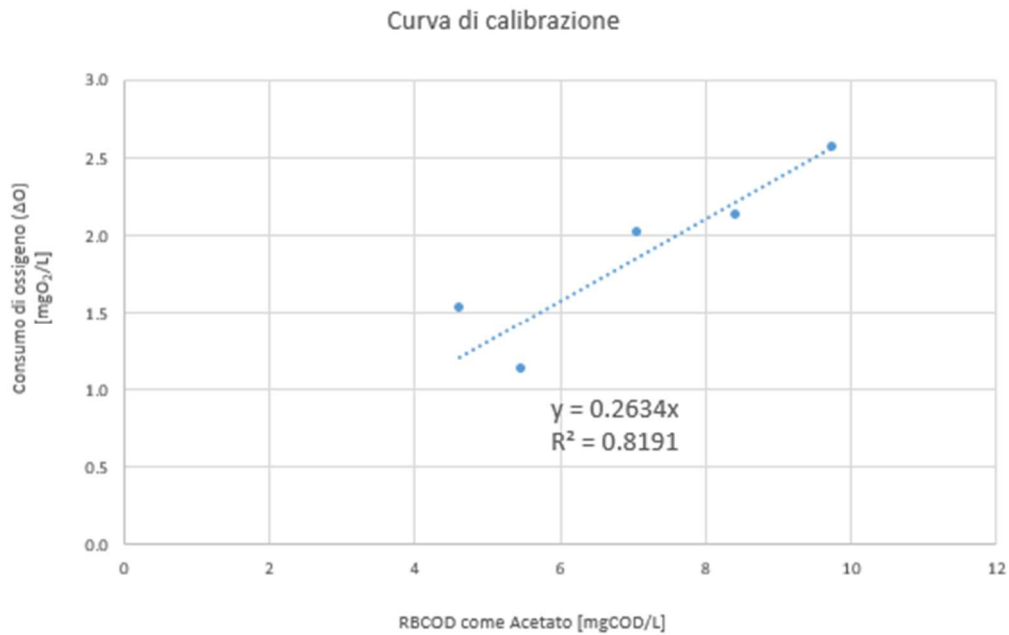


Fig.6.4: curva di calibrazione impianto di Forlì

La pendenza della retta è il valore che si dovrà prendere per la prova dell'RBCOD che verrà descritta in seguito. Il metodo è applicabile su qualunque fango di ossidazione. La retta è valida per circa 2 mesi e la sua bontà è determinabile in base all' R^2 .

Tanto più questo valore è prossimo all'1 tanto più la retta è precisa. Per essere valida bisogna avere $0.95 \leq R^2 \leq 1$.

Una volta noto il valore del COD aggiunto al fango attivo e l'ossigeno utilizzato, si può ricavare il coefficiente di crescita cellulare secondo la seguente relazione:

$$Y_{H, reale} = 1 - \frac{\Delta OD}{\Delta COD}$$

Normalmente superiore a quello teorico di 0.67 mgCOD/mgCOD.

6.2 VALUTAZIONE DEL RBCOD

In un qualunque refluo, noti il COD totale e il COD filtrato, si può effettuare la quantificazione dell'RBCOD.

La sua valutazione si basa sulla misura, effettuabile direttamente per via grafica, della quantità di ossigeno utilizzato dalle biomasse eterotrofe per la sola ossidazione del carbonio organico apportato dal refluo e quindi depurato del contributo dovuto alla respirazione endogena. L'ipotesi fondamentale, su cui si regge il presente metodo di valutazione di RBCOD, consiste nell'assumere che la biomassa possa degradare la frazione rapidamente biodegradabile contenuta in un refluo seguendo le stesse modalità con essa cui ossida l'acetato di sodio, substrato rapidamente biodegradabile per eccellenza in respirometria. L'RBCOD è pertanto calcolato a partire dal ΔO utilizzando la *curva di calibrazione* tra consumo di ossigeno e RBCOD apportato. Tale curva, come detto in precedenza, esprime la correlazione matematica tra la quantità di substrato rapidamente biodegradabile fornita in unica soluzione al fango attivo (espressa come concentrazione di COD) e il rispettivo consumo teorico di ossigeno necessario per l'ossidazione.

Questo metodo prevede la determinazione della concentrazione di RBCOD tramite una prova al singolo OUR, in quanto è necessario solo un tratto decrescente della concentrazione di ossigeno disciolto.

Per eseguire il test è necessario: pre-areare il fango attivo portandolo in endogena, Assicurarsi di avere un adeguata miscelazione ed areazione, Preparazione del refluo in ingresso da aggiungere (adeguatamente mantenuto in frigorifero), analisi del COD totale del refluo, analisi COD solubile flocculato del refluo mediante filtrazione a 0.45μ . successivamente dovrà essere svolto il seguente calcolo per la quantità di refluo da aggiungere al fango attivo.

6.2.1 CALCOLO DELLA QUANTITÀ DI REFLUO DA AGGIUNGERE

- $\Delta O \approx 1.5 \text{ mgO}_2=L \approx 5.7 \text{ mgCOD}=L$ (COD come RBCOD);
- Nel reattore: $5.7 \text{ mgCOD}=L \times 1.4 L = 7.98 \approx 8 \text{ mgCOD}$;
- RBCOD $\approx 20\%$ del COD totale;
- volume di refluo da aggiungere:

L' RbCOD viene stimato come il 20% del COD totale quindi, avendo ad esempio un $\text{COD}_{\text{tot}} = 198 \text{ mg}$, si avrà che $\text{RBCOD} \approx 40 \text{ mg}$ dunque il volume di refluo da aggiungere sarà:

$$\frac{8 * 1000}{40} = 200 \text{ mL}$$

Quindi verranno dosati circa 200 mL di refluo.

6.2.2 ESECUZIONE DELLA PROVA

A questo punto, avendo tutte le informazioni necessarie a disposizione è possibile procedere alla preparazione e all'esecuzione della prova rispettando i seguenti passi:

- 1) mettere nel becher l'ancoretta e 1,4 L di fango precedentemente aerato ed avviare l'agitatore (è possibile pensare di mettere meno fango, qualora si verificasse perdita di biomassa a seguito della produzione di schiume che poi rimarrebbero attaccate al tappo ermetico; in alternativa, si può pensare ad una diluizione usando il refluo in uscita dall'impianto);
- 2) aggiungere 10 mL di ATU per inibire i nitrificanti;
- 3) accendere l'acquisitore ed il PC e collegarli;
- 4) prendere 3-4 punti di endogena per assicurarsi del raggiungimento di tale condizione;
- 5) con l'ausilio del compressore portare il fango a saturazione;
- 6) aggiungere la quantità di refluo precedentemente calcolata e, nello stesso istante, staccare l'aerazione (qualora fosse necessario aggiungere più di 100 mL di refluo bisognerà spegnere mixer e aerazione in modo da favorire la sedimentazione e togliere una quantità di surnatante pari alla quantità di refluo da aggiungere. Poi ripartire dal punto 4
- 7) ora inizierà un rapido consumo di ossigeno rappresentato da un'elevata ripidità della retta presente nel grafico. Una volta terminato l'alimento un cambio di pendenza della retta star ad indicarne una riduzione della velocità di consumo. Dal cambio di pendenza si dovrà attendere che la concentrazione di OD scenda di almeno 2 punti;

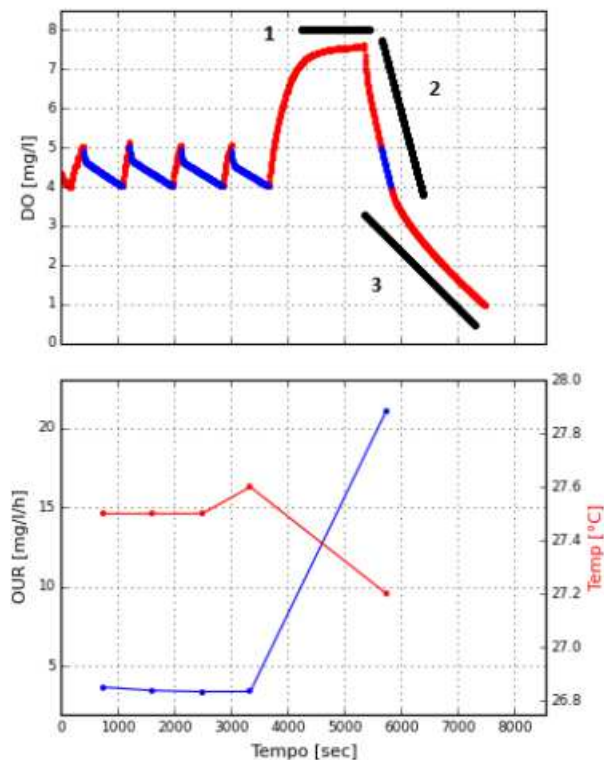


Fig.6.5: prova 13, RBCOD, impianto di Granarolo, 2-08-2017

In figura sono distinguibili 3 tratti:

1. Plateau: dovuto al raggiungimento della saturazione;
2. Esogena: dovuto al consumo dell'RBCOD
3. Endogena: meno pendente del secondo tratto poiché si è esaurito il quantitativo di RBCOD disponibile.

6.2.3 ELABORAZIONE DEI DATI

Come per la curva di calibrazione, anche nell'RBCOD vanno presi i dati di ossigeno disciolto del file con estensione "smp". all'interno ha 4 colonne di dati: il tempo in secondi; il tempo in ore; l'OD e la temperatura in °C.

Successivamente i dati devono essere suddivisi per evidenziare le tre fasi principali della prova: una colonna in cui si riportano tutti i punti di OD fino al raggiungimento del plateau (stabilizzazione del valore di OD quando il campione arriva a saturazione), una con tutti i punti relativi al primo tratto di curva in seguito all'aggiunta del substrato (il tratto più ripido) e un'ultima colonna con tutti i punti a partire dal cambio di pendenza della retta.

Devono quindi essere inseriti negli spazi evidenziati in figura dal riquadro blu, il tempo in secondi a cui corrisponde l'ultimo plateau e il valore dell'ossigeno a saturazione.

Nel riquadro verde va invece inserito il valore della pendenza della curva di calibrazione precedentemente elaborata.

Dosaggio refluo	
Data prova	29/10/2019
refluo	140 mL
fango	1.3 L
volume fango+refluo	1.30 L
Analisi chimiche	
COD totale	198 mgCOD/L
cod filtrato	83 mgCOD/L

Dati curva di calibrazione	
pendenza	0.2634

Tempo - ultimo punto plateau	145 sec
OD a saturazione	7.44 mgO ₂ /L

Fig. 6.6: Dettaglio foglio di calcolo

Il grafico che si ottiene dai dati inseriti ha un andamento fatto in questo modo:

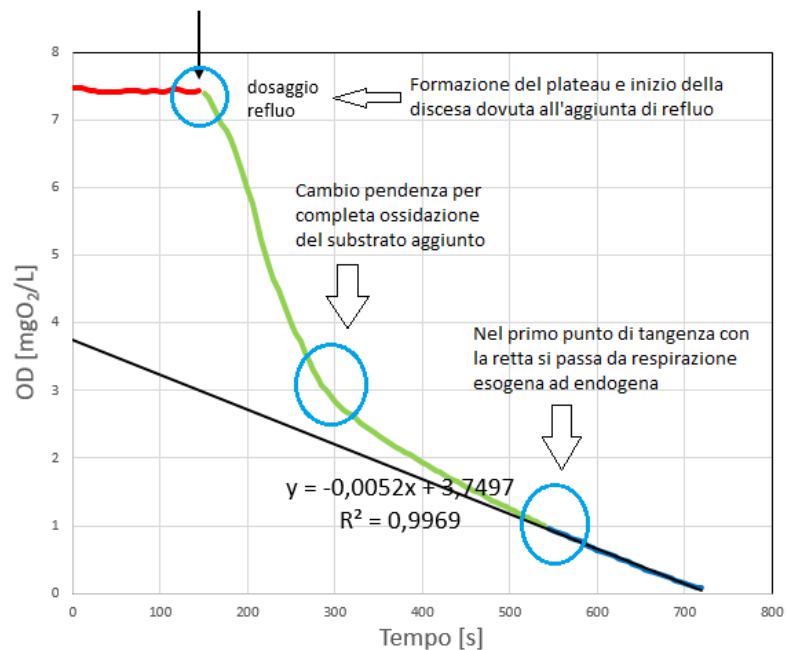


Fig. 6.7: Grafico rappresentante l'esaurimento dell'RBCOD

l'equazione della retta presente nel grafico è del tipo $y = mx + q$ dove m e q verranno utilizzati per i calcoli:

$$OD_{ENDOGENO_{t_{ultimo\ plateau}}} = mt_{ultimo\ plateau} + q$$

$$\Delta OD = OD_{saturazione} - OD_{ENDOGENO_{t_{ultimo\ plateau}}}$$

$$RbCOD_{aggiunto} = \frac{\Delta OD * Volume_{fangoro+refluo}}{Pendenza_{retta\ di\ calibrazione}}$$

$$C_{RbCOD} = \frac{RbCOD_{aggiunto}}{Volume_{refluo}} * 1000$$

A questo punto sarà possibile visualizzare i risultati ottenuti relativi al consumo di ossigeno a seguito dell'aggiunta di substrato per degradare la sostanza rapidamente biodegradabile e la concentrazione di RBCOD presente all'interno del campione di fanghi attivi, come mostrato in figura:

<u>Retta endogena</u>	
pendenza	-0.0052 mgO ₂ /L/s
intercetta	3.7497 mgO ₂ /L
controllo pendenza endogena	18.5 mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
<u>Consumo di ossigeno</u>	
OD endogeno al tempo ultimo plateau	3.002619048 mgO ₂ /L
ΔOD	4.437380952 mgO ₂ /L
RBCOD aggiunto con il refluo	21.90 mgCOD
Concentrazione RBCOD nel refluo	156.43 mgCOD/L

Fig. 6.8: Risultati della prova

6.3 VALUTAZIONI DEL COD_b

Il COD_b, noto anche come la somma di RBCOD (Rapid Biodegradable COD) e SBCOD (Slowly Biodegradable COD), è la frazione costituita dai substrati lentamente biodegradabili. È composto da molecole che necessitano di essere idrolizzate prima di poter essere metabolizzate. La cinetica di rimozione di XS è 10 volte minore rispetto a quella di SS. In un refluo grezzo civile costituisce tra il 40 e il 60% del COD totale.

6.3.1 CALCOLO DELLA QUANTITÀ DI REFLUO DA AGGIUNGERE

Valori tipici per reflui civili (in cui ci aspettiamo 300-500 mg/L COD totale) sono 200-500 mL di refluo per 1 litro di fango attivo. Nel nostro caso abbiamo considerato 200 mL di refluo che moltiplicato per il volume di fango contenuto nel reattore (1.4 L) diventa $200 \times 1.4 = 280$ mL di refluo da aggiungere.

6.3.2 ESECUZIONE DELLA PROVA

Questa fase richiede l'esecuzione del respirogramma seguendo la seguente procedura di esecuzione:

- 1) Utilizzare 1.4 L di fango pre-areato, addizionato con 10 mL di Alliltiourea a concentrazione di 10 g/L per inibire la nitrificazione e agitati con continuità;
- 2) acquisire un primo tratto di respirazione endogena (almeno 3-4 punti) per assicurarsi di aver raggiunto tale condizione;
- 3) spegnere mixer e areazione e lasciar sedimentare per 20 – 30 minuti;
- 4) prelevare 260 mL di surnatante, pari alla quantità di refluo che dovrà essere aggiunta (è necessario rimuovere l'equivalente in surnatante del refluo che si vuole introdurre per eseguire la prova, a causa del limite di capienza del reattore);
- 5) riattivare mixer e areazione (se la quantità di refluo da aggiungere è inferiore a 100 mL non sarà necessario far sedimentare il fango);
- 6) Aggiungere il refluo e lasciar andare la prova per alcune ore (di norma il test prosegue per almeno 10-12 ore).

Il respirogramma per il frazionamento di un refluo deve contenere numerosi punti di OUR endogeno e di coda: questi punti andranno infatti interpolati con la funzione esponenziale per ricostruire l'andamento del decadimento endogeno delle biomasse.

6.3.3 ELABORAZIONE DEI DATI

Una volta terminata l'esecuzione della prova si passa all'elaborazione dei dati ottenuti.

Per l'elaborazione della prova si utilizza il file con estensione "smp" contenente informazioni riguardo all'ossigeno disciolto e il file con estensione "OUR" contenete dati di OUR. In entrambi i casi all'interno di questi file sono distinguibili quattro colonne in cui vengono riportati: il tempo in secondi, il tempo in ore, la temperatura in °C e distintamente i dati di OUR e di OD. È opportuno prima di procedere, eliminare il primo valore di OUR esogeno in quanto è un dato anomalo dovuto alla sedimentazione.

I valori di OUR endogeno ed esogeno contenuti nel file, dovranno poi essere inseriti nelle rispettive colonne:

Time[s]	Time[h]	OUR[mg/l/h]	TE[°C]	OURendogeno[mgO ₂ /l/h]	OURend. mod[mgO ₂ /l/h]	OUR esogeno[mgO ₂ /l/h]	Area netta[mgO ₂ /L]
484.82	0.1347	17.23	18.9	17.23	16.03469323		
869.8	0.2416	16.088	19	16.088	16.0144795		
1237.47	0.3437	15.588	19.1	15.588	15.99519719		
1612.28	0.4479	15.258	19.2	15.258	15.97554222		
2704.75	0.7513	14.797	19.5	14.797	15.91845013		
3069.74	0.8527	14.494	19.6	14.494	15.89941477		
3472.22	0.9645	14.898	19.7	14.898	15.87845346		
3834.72	1.0652	14.633	19.8	14.633	15.85959693		
4229.7	1.1749	14.795	19.8	14.795	15.8390806		
4597.37	1.277	14.652	19.9	14.652	15.82000948		
4964.67	1.3791	14.564	20	14.564	15.80096133		
5332.17	1.4812	14.777	20.1	14.777	15.78193611		
5704.65	1.5846	15.018	20.2	15.018	15.762692		
6072.14	1.6867	14.942	20.3	14.942	15.74371285		
6434.63	1.7874	14.613	20.3	14.613	15.72501634		
6799.62	1.8888	14.958	20.4	14.958	15.7062123		
7159.62	1.9888	14.979	20.5	14.979	15.6876899		
9862.03	2.7395	16.207	20.8	16.207	15.54933794		
10159.5	2.8221	16.128	20.9	16.128	15.5341897		
10442	2.9006	18.795	20.9		15.51980704	0	
10627	2.9519	143.885	20.4		15.51041512	128.3745849	3.2928
10912	3.0311	38.3	19.7		15.49592648	22.80407352	5.9867
11107.2	3.0853	30.421	19.7		15.48601908	14.93498092	1.0227
11307	3.1408	26.437	19.8		15.4758806	10.9611194	0.7186
11554.5	3.2096	23.751	19.8		15.46332176	8.287678239	0.6622
11804.5	3.279	21.78	19.9		15.45066372	6.329336279	0.5072
12077	3.3547	20.467	20		15.43686842	5.030131576	0.4300
12359.5	3.4332	19.607	20		15.42257587	4.184424127	0.3617
12649.4	3.5137	18.559	20.1		15.40793292	3.151067076	0.2953
12952.1	3.5978	18.091	20.2		15.39264998	2.698350016	0.2460
13259.4	3.6832	17.919	20.2		15.37714632	2.541853684	0.2238
13579.4	3.7721	17.155	20.3		15.36102384	1.79397616	0.1927

13901.9	3.8616	17.016	20.3		15.34480963	1.671190374	0.1551
14234.4	3.954	17.059	20.4		15.32808799	1.730912009	0.1572
14567.1	4.0464	16.673	20.5		15.31138458	1.361615422	0.1429
14891.9	4.1366	16.654	20.5		15.29509642	1.358903578	0.1227
15231.9	4.2311	16.164	20.6		15.27805037	0.885949634	0.1061
15569.4	4.3248	16.125	20.7		15.26116737	0.863832628	0.0820
15909.3	4.4193	16.129	20.7		15.24415913	0.884840871	0.0826
16249.3	4.5137	15.808	20.8	15.808	15.22718781		
16594.5	4.6096	15.763	20.8	15.763	15.20996616		
16939.3	4.7054	16.219	20.9	16.219	15.19278193		
17281.8	4.8005	15.674	21	15.674	15.17574245		
17634.3	4.8984	15.895	21	15.895	15.15822125		
17979.3	4.9942	15.888	21.1	15.888	15.14109548		
18326.8	5.0908	15.661	21.1	15.661	15.12384628		
18671.8	5.1866	15.427	21.2	15.427	15.10675934		
19021.8	5.2838	15.643	21.2	15.643	15.08944242		
19376.7	5.3824	15.268	21.3	15.268	15.07189636		
19734.2	5.4817	15.404	21.3	15.404	15.05424636		
20091.7	5.581	15.323	21.4	15.323	15.03661703		
20451.7	5.681	15.363	21.4	15.363	15.01888429		
20809.2	5.7803	15.113	21.5	15.113	15.00129637		
21166.7	5.8796	15.471	21.5	15.471	14.98372904		
21524.2	5.9789	14.99	21.6	14.99	14.96618229		

Fig.6.9 Foglio excel in cui sono evidenti le colonne di OUR

La colonna OURend.mod va compilata andando usando l'equazione esponenziale che compare nel seguente grafico:

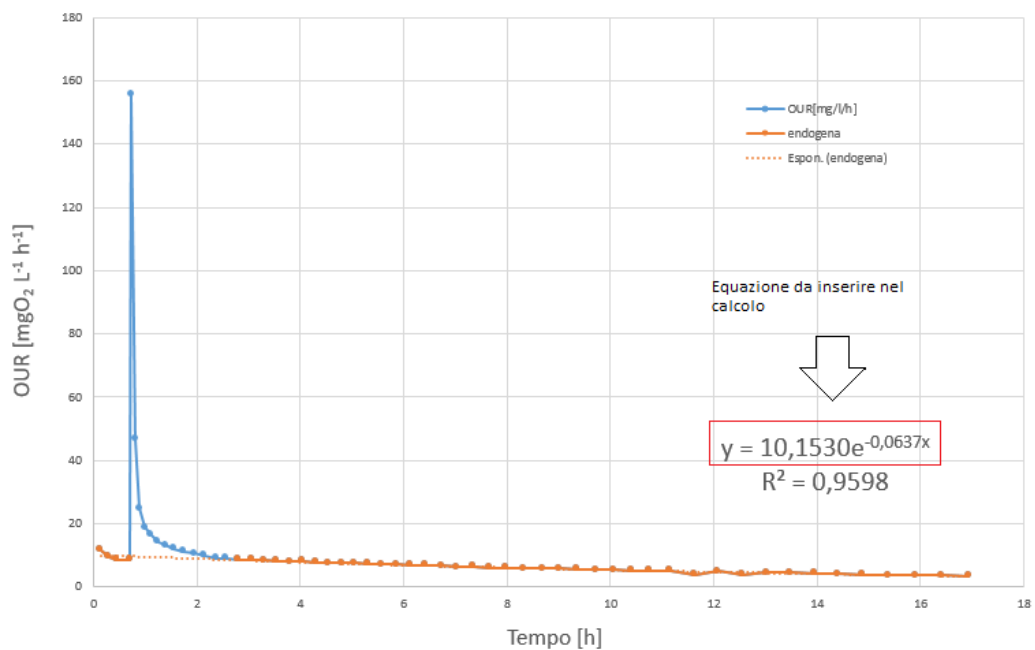


Fig. 6.10: Grafico OUR

Nella schermata principale di elaborazione inoltre, compariranno: un riquadro in cui dovranno essere inseriti parametri operativi del test e uno in cui invece compariranno i risultati:

PARAMETRI OPERATIVI TEST		
Data	25/09/2019	
Volume reattore	1,3 L	
volume refluo	0,26 L	
volume fango	1,3 L	
Analisi COD _{TOT}	190	mgCOD/L
Analisi COD filtrato 0.45μ	112	mgCOD/L
Analisi COD solubile flocculato		mgCOD/L
RISULTATI TEST		
ΔO_2	2,14	mgO ₂ L ⁻¹
Y_H	0,67	-
ΔCOD_B	32	mgCOD L ⁻¹

Fig. 6.11: Dettaglio foglio di calcolo

La tipica curva del respirogramma come possiamo notare, ha un andamento decrescente, con velocità iniziali di consumo maggiori perché provocate dall'ossidazione delle componenti più facilmente biodegradabili (RBCOD). La pendenza si riduce progressivamente durante l'idrolisi di RHCOD e l'ossidazione delle frazioni più lentamente biodegradabili (COD_b o SBCOD), fino a raggiungere l'andamento proprio della fase di respirazione endogena delle biomasse. I punti sperimentali di quest'ultimo tratto endogeno possono essere interpolati ottenendo una funzione esponenziale decrescente del tipo $OUR_{endogeno} = OUR_0 e^{-bt}$, dove $OUR_{endogeno}$ è la velocità di consumo dell'ossigeno disciolto e t è il tempo. Con questa equazione è possibile tracciare una curva di decadimento endogeno che andrà prolungata fino all'istante iniziale del test.

Si procede poi al calcolo dell'OUR esogeno: $OUR_{esogeno} = OUR - OUR_{endogeno}$ che rappresenta la curva sperimentale del respirogramma relativa all'ossidazione dei composti biodegradabili.

L'area netta compresa tra queste due curve, calcolata con il metodo dei trapezi (par. 5.4), sarà:

$$Area_{netta_t} = \frac{OUR_{eso,t} + OUR_{eso,t-1}}{2} = (t_t - t_{t-1})$$

$$\Delta O_2 = \sum_t Area_{netta_t}$$

Tale quantità è fondamentale per la valutazione del COD biodegradabile contenuto nel refluo, grazie alla seguente espressione che permette la conversione ossigeno consumato- COD fornito:

$$\Delta COD_b = \frac{\Delta O_2}{1 - Y_H} \frac{V_{reattore}}{V_{ref}}$$

Dove:

ΔCOD_b = concentrazione di tutta la frazione effettivamente biodegradabile contenuta nel refluo in esame [mg COD/l];

ΔO_2 = quantità di ossigeno consumato per unità di volume di fango attivo;

Y_H = coefficiente di resa della biomassa eterotrofa [mg COD/ mg COD];

$V_{reattore}$ = volume totale del liquido all'interno del reattore all'interno del reattore;

V_{ref} = volume di refluo aggiunto per ottenere il respirogramma.

Una volta terminate le analisi sarà necessario compilare la tabella di seguito in cui dovranno essere inseriti tutti i risultati ottenuti dal frazionamento.

CON RESPIROMETRIA			
Parametro	unità di misura	Valore	Note
COD _{TOT}	mgCOD/L	238	Analisi chimica
S	mgCOD/L	130,9	Analisi chimica
X	mgCOD/L	107,1	Calcolo
COD _B	mgCOD/L	172	Metodo respirometrico
S _S	mgCOD/L	76,48	Metodo respirometrico
X _S	mgCOD/L	95,72	Calcolo
S _I	mgCOD/L	54,42	Calcolo
X _I	mgCOD/L	11,38	Calcolo
X _{BH}	mgCOD/L	-	Metodo respirometrico
X _{BA}	mgCOD/L	-	Metodo respirometrico

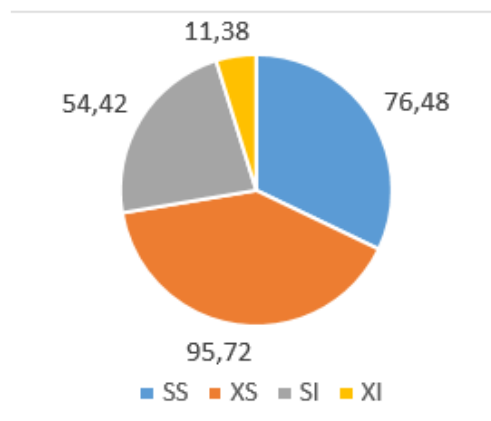


Fig. 6.11: Frazionamento del COD risultato dalle prove

6.4 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE

Il test per la determinazione dei parametri di nitrificazione viene eseguito con la stessa metodologia adottata per la valutazione delle cinetiche dei substrati carboniosi.

Per la realizzazione della prova non deve essere utilizzato alcun tipo di sostanza inibente inoltre deve essere aggiunta una quantità di cloruro di ammonio o sodio nitrito a seconda dello stadio di nitrificazione che si vuole studiare. Da ciò possiamo intuire come questo test ci consenta di fare una valutazione separata delle cinetiche dei batteri AOB (Ammonia Oxidising Bacteria) e NOB (Nitrite Oxidising Bacteria); i primi volti alla trasformazione dell'ammoniaca in nitriti e i secondi invece alla trasformazione dei nitriti in nitrati.

6.4.1 CALCOLO DEL QUANTITATIVO DI NH_4Cl O NaNO_2 DA AGGIUNGERE

Per il calcolo della quantità di reagente è necessario conoscere la quantità di SSV (Solidi Sospesi Volatili) e quindi di SST (Solidi Sospesi Totali) presenti nel refluo, essendo gli SSV pari al 60% di quelli totali.

Per fare ciò sono state fatte delle analisi gravimetriche sia sul campione di fango sia sui campioni di refluo in ingresso e in uscita dall'impianto e per ciascuno di questi sono state eseguite ben 5 letture.

La concentrazione di SSV ottenuta risulta pari a 1.22g SSV/l, una velocità di nitrificazione specifica pari a 4 $\text{mgNH}_4\text{-N/g SSV h}$ e di eseguire un test con una durata di 2 ore. L'ossigeno richiesto per l'ossidazione completa da ioni ammonio a nitriti è di 4,57 $\text{mg O}_2/\text{mg N-NH}_4^+$, allora: valore atteso della velocità di nitrificazione è $4 \cdot 1.22 = 4.88 \text{ mgNH}_4\text{-N/L h}$, data la durata del test pari a 2 ore si avrà $4.88 \cdot 2 = 9.76 \text{ mgNH}_4\text{-N/L}$. Poiché il volume del fango nel reattore è di 1.4L si ha: $9.76 \cdot 1.4\text{L} = 13.66 \text{ mgNH}_4\text{-N}$.

La soluzione di cloruro di ammonio ha una concentrazione di 5 g/l quindi $13.66/5 = 2.7 \approx 3 \text{ mL}$ di NH_4Cl da aggiungere all'interno del reattore. [4] Nel caso di sodio nitrito NaNO_2 quello che cambia è la quantità di ossigeno richiesto per ossidare i nitriti a nitrati che è di 1.14 $\text{mg O}_2 / \text{mg N} - \text{NH}_4^+$, quindi: la velocità attesa di nitrificazione è $4 \cdot 1.22 = 4.88 \text{ mg NaNO}_2/\text{L h}$. Essendo la durata del test pari a 2 ore si avrà $4.88 \cdot 2 = 9.76 \text{ mg NaNO}_2/\text{L}$. Poiché il volume del fango all'interno del reattore è di 1.4 L si ha: $9.76 \cdot 1.4 = 13.66 \text{ mgNaNO}_2$. La soluzione di sodio nitrito ha una

concentrazione di 10 g/l quindi $13.66/10 = 1.37 \approx 2$ mL di NaNO_2 da aggiungere nel reattore.[3]

6.4.2 ESECUZIONE DELLA PROVA

Una volta calcolata la quantità di reagente che dovrà essere inserito all'interno del reattore si può procedere con l'avvio della prova, nel seguente modo:

- 1) introdurre il fango precedentemente areato all'interno del reattore e avviare l'agitatore;
- 2) acquisire un primo tratto di endogena costituito da almeno 3-4 punti;
- 3) aggiungere la quantità precedentemente calcolata di cloruro di ammonio o sodio nitrito;
- 4) continuare il test per alcune ore dopo l'esaurimento del substrato per ottenere un sufficiente tratto di respirazione endogena. La durata del test in genere è di 3-4 ore.

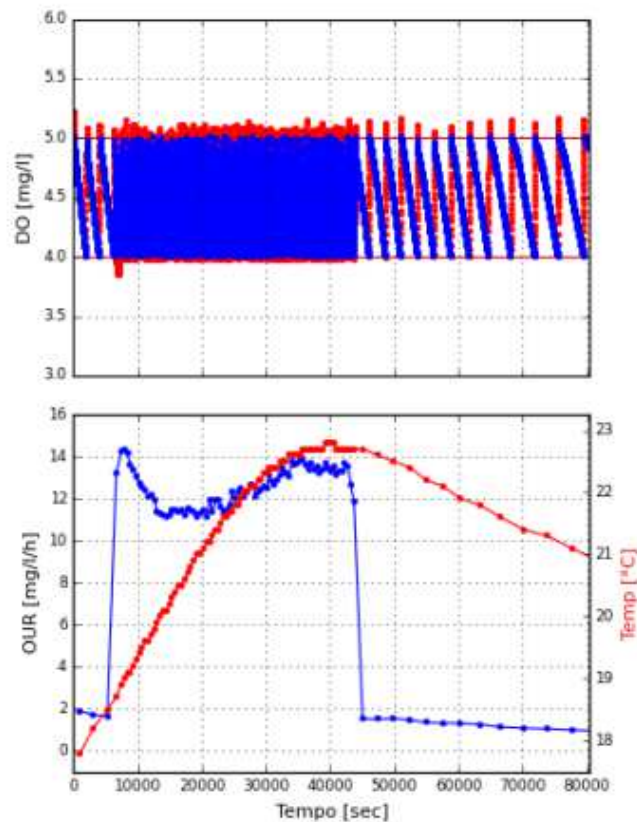


Fig. 6.12: Prova n. 29, aggiunta di NH_4Cl , impianto di Medicina 21.09.2017

6.4.3 ELABORAZIONE DATI

Come prima cosa per entrambi i test di nitrificazione si utilizza il file con estensione "OUR".

Il file all'interno avrà quattro colonne di dati: il tempo in secondi, in ore, l'OUR [mg/l/h] e la temperatura espressa in °C.

Nella schermata principale di Excel per l'elaborazione dei dati della prova troviamo una tabella nella quale devono essere inseriti i parametri necessari (riquadro rosso):

PARAMETRI OPERATIVI TEST		
Data	30/10/2019	
Volume reattore	1.3	L
Soluzione aggiunta	3	mL
Conc. Soluzione	5	gN-NH ₄ /L
Massa N-NH ₄ aggiunta	15	mgN-NH ₄
Conc. N-NH ₄ nel reattore	11.5	mgN-NH ₄ /L
Analisi SST	1.74	gSST/L
Analisi SSV	1.22	gSSV/L
Temperatura di riferimento	20	°C
alpha_Arrhenius	1.08	-

COLLEGARE LA CELLA DELLA COLONNA I (Tempo*)		
tempo primo endogena	0.3400	h
tempo intermedio 1 (inizio esogena)	1.28	h
tempo intermedio 2 (fine N-NH ₄)	2.87	h
tempo intermedio 3 (ritorno respiraz. endogena)	3.92	h
tempo ultimo endogena	5.72	h
costante curva end.mod	3.6889	
esponente curva end.mod	-0.0079	

Fig. 6.13: Tabella dei parametri della prova di NH₄Cl

Data	30/10/2019	
Volume reattore	1.3	L
Soluzione aggiunta	2	mL
Conc. Soluzione	10	gN-NO ₂ /L
Massa N-NO ₂ aggiunta	20	mgN-NO ₂
Conc. N-NO ₂ nel reattore	15.4	mgN-NO ₂ /L
Analisi SST	1.74	gSST/L
Analisi SSV	1.22	gSSV/L
Temperatura di riferimento	20	°C
alpha_Arrhenius	1.08	-
COLLEGARE LA CELLA DELLA COLONNA I (Tempo*)		
tempo primo endogena	0.3845	h
tempo intermedio 1 (inizio esogena)	1.3221	h
tempo intermedio 2 (ritorno respiraz. endogena)	4.1000	h
tempo ultimo endogena	5.6522	h
costante curva end.mod	3.7783	
esponente curva end.mod	-0.0187	

Fig. 6.13: Tabella dei parametri della prova dei NaNO₂

Nel riquadro verde dovranno invece essere inseriti i valori del tempo relativi alle varie fasi di respirazione della biomassa batterica ed i valori "costante curva end.mod" e "esponente curva end.mod" presi dall'equazione esponenziale che compare nei seguenti grafici:

Nel caso di aggiunta di NH₄Cl:

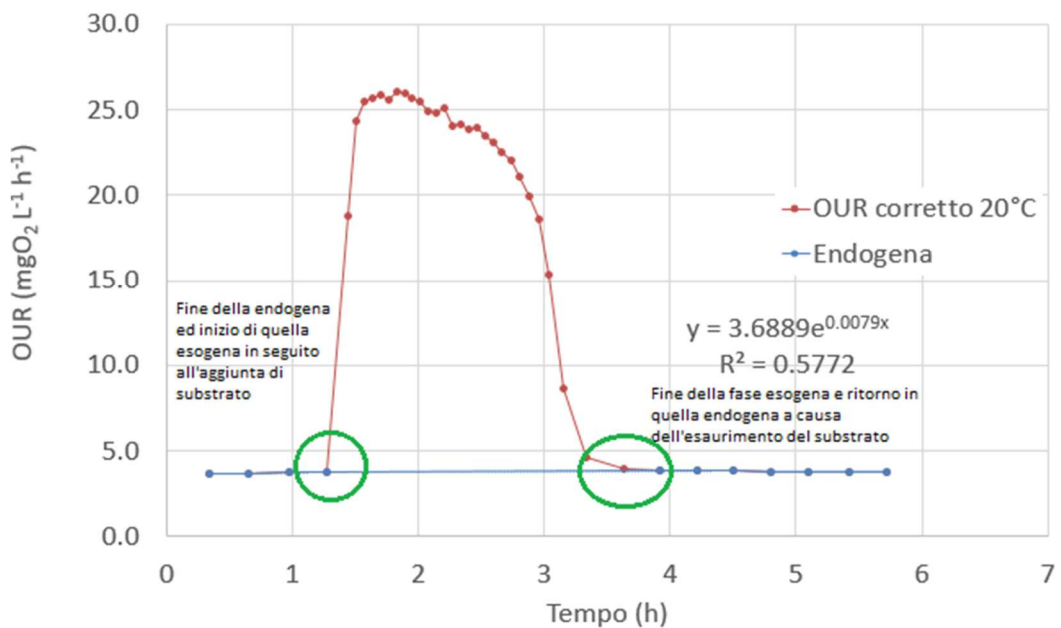


Fig. 6.14: Andamento dell'OUR a seguito dell'aggiunta di NH₄Cl

Nel caso di aggiunta di NaNO₂:

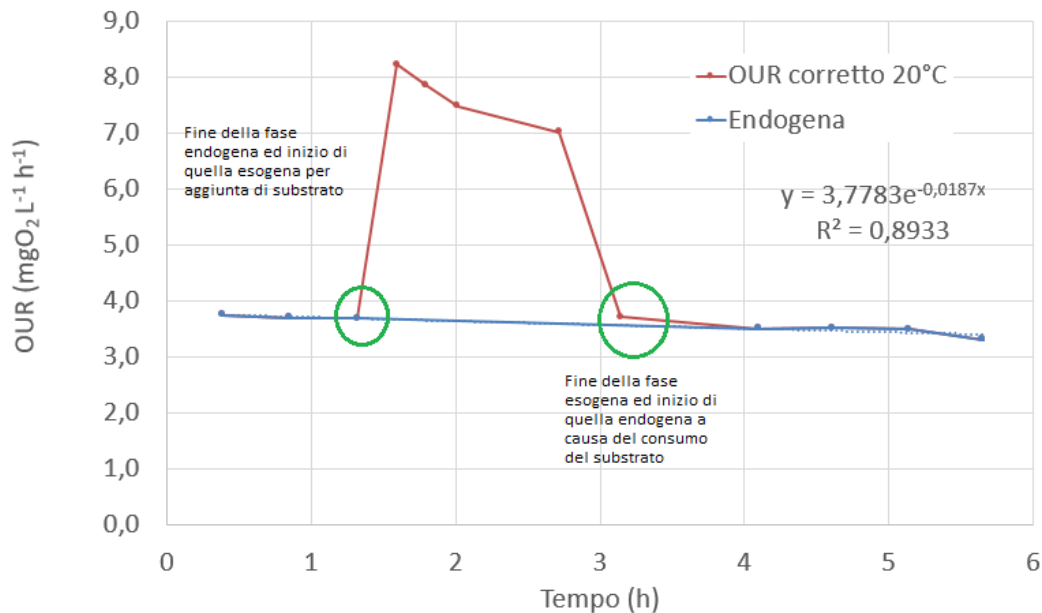


Fig. 6.15: Andamento dell'OUR a seguito dell'aggiunta di NaNO₂

I valori di OUR, registrati alla temperatura di esecuzione della prova saranno corretti riferendoli al valore standard di 20°C, tramite la formula di Arrhenius:

$$OUR_{20^{\circ}C} = \frac{OUR_T}{\alpha^{(T-20)}}$$

In cui "T" sta ad indicare la temperatura di esecuzione della prova mentre α è il coefficiente di Arrhenius, il quale può assumere diversi valori ma in questo caso si considera pari a 1.08 (valore sperimentato in un impianto a fanghi attivi dall'Università di Trento).

Con questa correzione dei valori di OUR, cambiano nel grafico t-OUR i valori in ordinate ma non quelli di ascissa e quindi è necessario apportare una correzione anche all'asse delle ascisse per poter mantenere inalterata l'area sottostante al grafico.

Per fare questa correzione si utilizza la seguente formula:

$$t_t^* = t_{t-1}^* + \frac{(OUR_t + OUR_{t-1})}{(OUR_{20^{\circ}C,t} + OUR_{20^{\circ}C,t-1})} * (t_t - t_{t-1})$$

Dove:

- t_t^* e t_{t-1}^* sono i tempi al passo temporale t e al passo temporale precedente riferiti alla curva corretta a 20°C;

-OUR_t e OUR_{t-1} sono i dati di OUR registrati durante la prova al tempo t-esimo e al tempo precedente;

-OUR_{20°C,t*} e OUR_{20°C,t-1*} sono i dati di OUR corretti a 20°C al tempo t-esimo e al tempo precedente;

-t_t e t_{t-1} sono i tempi registrati durante la prova al tempo t e al passo temporale precedente.

Fatte le correzioni degli assi del grafico vanno individuate le due fasi della prova, quella di respirazione endogena e esogena. La prima corrisponde ai due tratti che si trovano prima dell'inserimento del reagente e dopo il consumo di tutto il substrato, e la si calcola con una interpolazione con curva esponenziale decrescente (funzione di excel) del tipo:

$$OUR_{endogeno} = OUR_0 * e^{-b*t}$$

La respirazione esogena invece è la fase di consumo del substrato ed è data dalla differenza tra il valore di OUR registrato e quello esogeno calcolato:

$$OUR_{esogeno} = OUR_{20} - OUR_{endogeno}$$

Poi si calcola la velocità massima di nitrificazione, e lo si può fare attraverso due metodi:

-metodo di Michaelis-Menten che però non abbiamo utilizzato;

-metodo dell'OUR_{max} (OUR_{max}: massimo valore di OUR durante la fase esogena (inteso come plateau), calcolato al netto della respirazione endogena.): è un metodo semplice e immediato che fornisce la velocità di nitrificazione attraverso le seguenti formule:

con aggiunta di NH₄Cl:

$$Velocità\ volumetrica: V_{N,max} = V_{AOB+NOB,max} = \frac{OUR_{max}}{4.57\ mgO_2/mgN}$$

$$Velocità\ specifica: V_{N,max} = V_{AOB+NOB,max} = \frac{OUR_{max}}{4.57\ mgO_2/mgN} \frac{1}{X_V}$$

RISULTATI TEST			
OUR_max	✓	20.6	mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vN,max	✓	4.50	mgN-NH ₄ L ⁻¹ h ⁻¹
vN,max specifica	✓	3.69	mgN-NH ₄ gSSV ⁻¹ h ⁻¹

Fig. 6.16: Risultati prova

con aggiunta di NaNO₂:

$$\text{Velocità volumetrica: } V_{NOB,max} = \frac{OUR_{max}}{1.14 \frac{mgO_2}{mgN}}$$

$$\text{Velocità specifica: } V_{NOB,max} = \frac{OUR_{max}}{1.14 \frac{mgO_2}{mgN}} \frac{1}{X_V}$$

RISULTATI TEST			
OUR_max	✔	3.2	mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vNO,max	✔	2.84	mgN-NO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vNO,max specifica	✔	2.33	mgN-NO ₂ gSSV ⁻¹ h ⁻¹

Fig. 6.17: Risultati prova

Da cui si ricava, per differenza: $V_{AOB,max} = V_{AOB+NOB,max} - V_{NOB,max}$

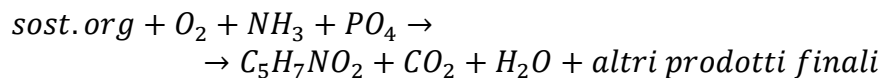
6.5 BATTERI ETERTROFI

La prova respirometrica in questo caso è finalizzata alla determinazione dei parametri cinetici di batteri eterotrofi in grado di degradare la sostanza organica in sostanze più semplici (CO₂, H₂O) ed energia che i batteri utilizzano per la crescita.

La trasformazione della sostanza organica avviene grazie ad una popolazione batterica mista costituita da batteri eterotrofi e protozoi.

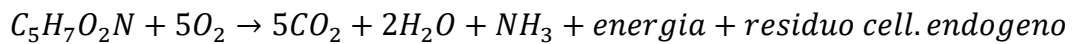
I processi che coinvolgono l'ossidazione della sostanza organica sono sostanzialmente due:

- OSSIDAZIONE E SINTESI



In cui C₅H₇NO₂ rappresenta le nuove cellule che si sono formate. La sostanza organica contenuta nelle acque reflue è il donatore di elettroni mentre l'ossigeno è l'accettore di elettroni.

- RESPIRAZIONE ENDOGENA



In cui $C_5H_7O_2N$ rappresenta la parte delle cellule morte.

La respirazione endogena di fatti oltre alla produzione di energia e prodotti finali semplici porta alla produzione di un residuo cellulare.

6.5.1 CALCOLO DELLA QUANTITÀ DI SUBSTRATO CARBONIOSO DA AGGIUNGERE

Supponendo di avere un OUR esogeno di 40 mgO₂/L h e avendo a disposizione un volume di fango di 1.4L avremo 40*1.4= 56 mgO₂/L; ipotizzando una durata del test pari a 2 ore, avremo: $\Delta O_2 = 56 * 2h = 112mgO_2/L$.

A questo punto andiamo a valutare la relazione tra il ΔO_2 e ΔCOD ricordando che:

$Y_H = 0.67$ (valore stechiometrico tipico) è un importante parametro stechiometrico che rappresenta il coefficiente di resa cellulare della biomassa eterotrofa.

$$Y_H = \frac{\text{biomassa prodotta}}{\text{substrato consumato}} = \frac{\Delta COD_{\text{ sintesi }}}{\Delta COD_{\text{ biodegradato }}} = \frac{\Delta COD_{\text{ biodegradato }} - \Delta O_2}{\Delta COD_{\text{ biodegradato }}}$$

Quindi:

$$Y_H = 1 - \frac{\Delta O_2}{\Delta COD}$$

Da cui si ricava:

$$\Delta COD = \frac{\Delta O_2}{1 - Y_H}$$

È possibile quindi calcolare:

$$\Delta COD = \frac{\Delta O_2}{1 - Y_H} = \frac{112}{1 - 0.67} = 340mgCOD/L$$

Poiché, come COD, si utilizza una soluzione di sodio acetato a concentrazione di 10g/L all'interno del reattore se ne dovrà aggiungere una quantità pari a $340/10 = 34 \approx 35 \text{ mL}$.

6.5.2 ESECUZIONE DELLA PROVA

Per l'esecuzione di questa prova è necessario procedere nel seguente modo:

- 1) Introdurre all'interno del reattore 1.4L di fango pre-areato;
- 2) Aggiungere 10 mL di Alliltiurea a concentrazione di 10 g/L per inibire l'azione nitrificante;
- 3) Prendere almeno 3-4 punti di endogena per assicurarsi di aver raggiunto tale condizione;
- 4) Aggiungere la quantità di acetato di sodio precedentemente calcolato;
- 5) Continuare il test per alcune ore (10-12 ore) dopo l'esaurimento del substrato per avere un sufficiente tratto di respirazione endogena.

6.5.3 ELABORAZIONE DATI

Una volta eseguito il test anche in questo caso è possibile passare all'elaborazione dei dati utilizzando il file restituito da Oxy-Lisa, con estensione "OUR"; all'interno presenterà anch'esso come per i precedenti test, 4 colonne di dati: il tempo in secondi, in ore, l'OUR [mg/l/h] e la temperatura espressa in °C.

Nella schermata principale di Excel troviamo una tabella nella quale devono essere inseriti i parametri necessari (riquadro rosso):

PARAMETRI OPERATIVI TEST		
Data	29/10/2019	
Volume reattore	1.4	L
Soluzione aggiunta	35	mL
Conc. Soluzione	10	gCOD/L
Massa COD aggiunta	350	mgCOD
Conc. COD nel reattore	250.00	mgCOD/L
Analisi SST	1.74	gSST/L
Analisi SSV	1.22	gSSV/L
Temperatura di riferimento	20	°C
alpha_Arrhenius	1.03	-

COLLEGARE LA CELLA DELLA COLONNA I (Tempo*)	t[h]	OUR esogeno [mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹]
tempo primo endogena	0.1901	
tempo intermedio 1 (inizio esogena)	0.8726	0.000
tempo intermedio 2 (fine RBCOD)	4.2772	6.127
tempo intermedio 3 (ritorno respiraz. endogena)	17.7654	
tempo ultimo endogena	17.7654	
coeff. angolare curva accumulo	1.7996	
intercetta curva accumulo	-1.5703	
costante curva end.mod	1.9801	
esponente curva end.mod	0.0267	

Fig. 6.18: Dettaglio foglio di calcolo

Nel riquadro verde dovranno invece essere inseriti i valori del tempo relativi alle varie fasi di respirazione della biomassa batterica ed i valori "costante curva end.mod" e "esponente curva end.mod" presi dall'equazione esponenziale che compare nel seguente grafico:

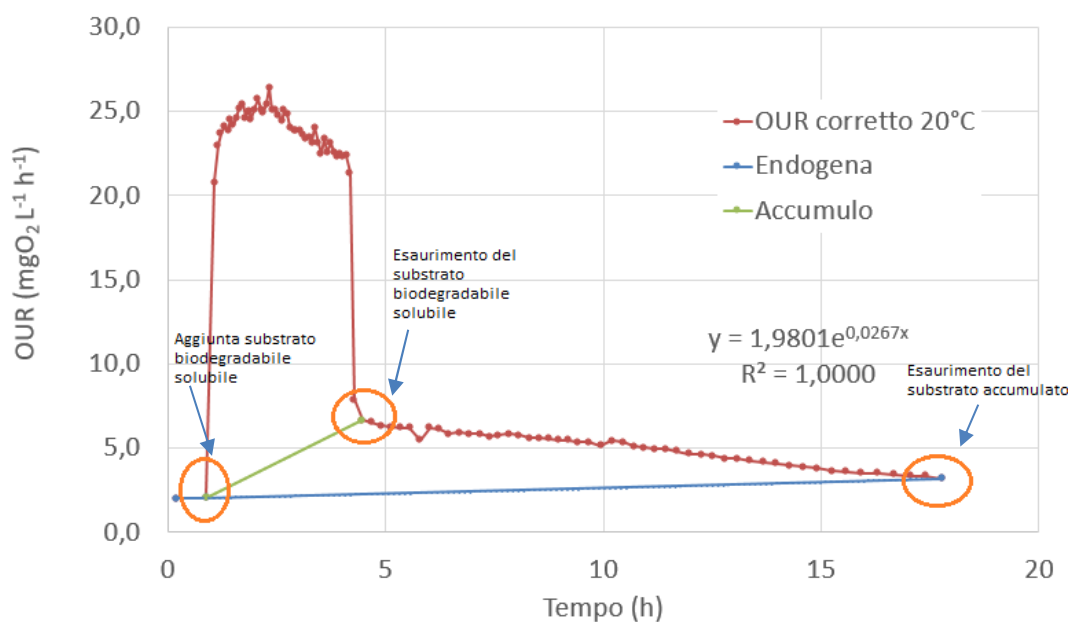


Fig.6.19: Respirogramma ottenuto in seguito all'aggiunta di sodio acetato con presenza della fase di accumulo

Anche in questo caso si corregge il valore di OUR alla temperatura registrata con un OUR a temperatura standard di 20°C, tramite la formula di Arrhenius e l'asse dei tempi, per poter mantenere inalterata l'area sottostante al grafico:

$$OUR_{20^{\circ}C} = \frac{OUR_T}{\alpha^{(T-20)}}$$

$$t_t^* = t_{t-1}^* + \frac{(OUR_t + OUR_{t-1})}{(OUR_{20^{\circ}C,t} + OUR_{20^{\circ}C,t-1})} * (t_t - t_{t-1})$$

Dopo aver fatto queste correzioni si individuano le due fasi di respirazione endogena ed esogena. La prima, corrispondente al tratto immediatamente precedente all'aggiunta del substrato e al tratto subito dopo il suo consumo è determinabile tramite una funzione esponenziale decrescente del tipo:

$$OUR_{endogeno} = OUR_0 * e^{-b*t}$$

L'OUR endogeno serve per determinare il consumo di ossigeno relativo alla sola attività di decadimento endogeno del fango.

Mentre la seconda, corrispondente al tratto in cui il substrato viene aggiunto e consumato la si trova per differenza tra il valore dell'OUR corretto alla temperatura di standard di riferimento e quello dell'OUR endogeno calcolato:

$$OUR_{esogeno} = OUR_{20} - OUR_{endogeno}$$

Si determina poi, l'integrale sotteso dal grafico (ΔO_2) tramite il metodo dei trapezi (vedere fig. 4.10) nel quale si suddivide il grafico in trapezi, ognuno dei quali è definito da due punti di OUR e per ciascuno se ne calcola l'area con la formula:

$$Area_{netta_t} = \frac{(OUR_{eso,t} + OUR_{eso,t-1})}{2} * (t_t - t_{t-1})$$

Calcolando infine il consumo totale di ossigeno ΔO_2 come somma delle varie aree: $\Delta O_2 = \sum_t Area_{netta_t}$

A questo punto si procede al calcolo della massima velocità di consumo del substrato carbonioso utilizzando il metodo dell'OURmax:

$$Velocità\ volumetrica: V_{COD,max} = \frac{OUR_{max}}{1 - Y_H}$$

$$\text{Velocità specifica: } V_{COD,max} = \frac{OUR_{max}}{1 - Y_H} \frac{1}{X_V}$$

Dove:

OUR_{max} = media dei valori di OUR esogeno;

X_V = concentrazione di SST o SSV nel fango attivo;

Y_H = coefficiente di resa cellulare della biomassa eterotrofa.

A volte potrebbe capitare, come nel caso in questione, che dovranno essere aggiunti dei passaggi in quanto, come si evince dal grafico soprastante, è presente il fenomeno dell'accumulo.

Infatti, un normale respirogramma è caratterizzato oltre che da un andamento piuttosto costante del plateau massimo, dal ritorno in respirazione endogena subito dopo l'esaurimento del substrato solubile esterno (par. 4.3, fig. 4.12). In questo caso invece, si può notare nel tratto discendente la presenza di un secondo tratto di OUR che decresce gradualmente e solo successivamente si arriva nuovamente in respirazione endogena. Questo fenomeno di accumulo è legato alla capacità di alcuni microrganismi di convertire substrati rapidamente biodegradabili in prodotti interni di stoccaggio. La crescita dei batteri eterotrofi si sviluppa principalmente a spese dei prodotti stoccati e il parametro che ne tiene conto è Y_{STO} che rappresenta la quantità stechiometrica di substrato convertita in prodotti di stoccaggio che vengono successivamente utilizzati per la crescita.

Per la valutazione di questo parametro si utilizza una procedura grafica semplificata proposta da Karahan-Gül et al. (2002) che consiste nel tracciare una linea retta che collega il primo punto della fase esogena e il punto di inflessione del respirogramma al termine del substrato solubile biodegradabile (tratto verde in fig. 6.19).

Questa linea rappresenta un'approssimazione del trend di formazione dei prodotti di stoccaggio. L'area compresa tra il respirogramma e la linea, valutata anch'essa con il metodo dei trapezi, rappresenta l'ossigeno richiesto per la produzione dei prodotti accumulati (ΔO_{STO}).

I passaggi che, come dicevamo dovranno essere aggiunti a quelli precedenti sono:

1. Individuare punto di esaurimento del substrato biodegradabile solubile;
2. Inserire la retta nel grafico OUR che collega il primo punto della fase esogena al punto di inflessione e visualizzare l'equazione sul grafico;

3. Aggiungere una nuova colonna nel foglio Excel dove si costruisce la linea di accumulo utilizzando l'equazione trovata al punto precedente. La retta va calcolata per tutti gli istanti temporali compresi tra l'inizio della fase esogena e il punto di inflessione;
4. Calcolare l'OUR esogeno al netto dell'accumulo (solo in corrispondenza delle celle Accumulo):

$$OUR_{eso,STO} = OUR_{20} - accumulo$$

5. Calcolare l'area netta esogena sottesa all'OUR esogeno appena calcolato

$$Area_{netta_{STO,t}} = \frac{(OUR_{eso,STO,t} + OUR_{eso,STO,t-1})}{2} (t_t - t_{t-1})$$

$$\Delta O_{STO} = \sum Area_{netta_{STO,t}}$$

6. Calcolo del coefficiente di resa cellulare Y_{STO} :

$$Y_{STO} = 1 - \frac{\Delta O_{STO}}{\Delta COD_{aggiunto}}$$

7. Determinazione dell'OURmax calcolato come la media dei valori di OUR esogeno senza accumulo significativi;
8. Calcolo della massima velocità di ossidazione della sostanza organica usando il valore di OURmax appena determinato, come è stato fatto in precedenza.

[5]

A questo punto sarà possibile visualizzare i risultati nel riquadro evidenziato in giallo:

RISULTATI TEST		
$\Delta O_{2,STO}$	61.33	mgO ₂ L ⁻¹
ΔO_2	117.30	mgO ₂ L ⁻¹
Y_H teorico	0.67	-
Y_{STO}	0.75	-
Y_H sperimentale	0.53	-
OUR_max	18.9	mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vCOD,max	77.06	mgCOD L ⁻¹ h ⁻¹
vCOD,max specifica	63.16	mgCOD gSSV ⁻¹ h ⁻¹

Fig. 6.20: Risultati della prova

6.6 INTRODUZIONE AI MODELLI DI SIMULAZIONE

Con un modello numerico è possibile simulare qualunque tipo di processo e definire il trattamento ottimale da un punto di vista dell'efficienza e dei costi operativi. Per l'applicazione di modelli matematici avanzati di simulazione sono necessarie: la conoscenza del sistema a fanghi attivi, convenzionalmente acquisita dall'osservazione e monitoraggio del processo mediante analisi chimico-fisiche o biologiche, i bilanci di massa di COD, solidi, N e P, i quali rappresentano uno strumento per verificare la congruenza dei dati acquisiti, la determinazione dei parametri cinetici e stechiometrici per avere un maggior dettaglio nel processo [2].

L'applicazione di questi modelli è volta a:

- Supporto alla progettazione di un impianto e revamping;
- Ottimizzazione delle regole operative in ottica di incremento dell'efficienza e di riduzione dei costi;
- Identificazione dei punti critici del sistema;
- Analisi di scenario in relazione a variare condizioni di carico;
- Supporto gestionale;
- Ottimizzazione in tempo reale.
-

Esistono diversi modelli matematici che sono in grado di simulare i processi biologici di rimozione della sostanza organica, la nitrificazione e la denitrificazione di acque reflue, ma i più noti sono i modelli ASM1/2/3 (Activated Sludge Model n. 1/2/3).

Nel modello ASM1 viene trattata la rimozione del carbonio, la nitrificazione e la denitrificazione, in quello ASM2 si aggiunge la rimozione biologica del fosforo e nel modello ASM3 vengono inclusi fenomeni di accumulo temporaneo di C (glicogeno, PHA).

Sono disponibili però, delle piattaforme in grado di implementare questi modelli ASM e uno tra i più diffusi, che implementa in particolare il modello ASM1 (descritto al paragrafo 6.2.2) è il modello WEST®.

6.2.1 IL MODELLO WEST

WEST® (World-wide Engine for Simulation and Training, HEMMIS N.V., Kortrijk, Belgio) è un software sviluppato in stretta collaborazione tra il Dipartimento di Matematica Applicata, Biometrica e Controllo dei Processi (BIOMATH) dell'Università di Gent, HEMMIS N.V. (Belgio), EPAS N.V. (Belgio) e AQUAFIN N.V. (Belgio) (HEMMIS). Presenta una struttura modulare che rende possibile costruire e testare differenti scenari di configurazione degli impianti. I diversi moduli su cui è basato, sviluppati dalle comunità scientifiche (per esempio la IWA), includono come già accennato, i più recenti modelli matematici per la simulazione dei processi con possibilità di scenari differenti a seconda della tipologia di impianto in considerazione.

Il Software è disponibile in quattro differenti versioni: WESTforDESIGN che consente di validare alternative progettuali e la di valutare diversi layout in condizioni dinamiche, WESTforOPTIMIZATION consente di ottimizzare processi di trattamento in termini di efficienza e consumi energetici e di reagenti, WESTforOPERATOR è uno strumento utile per migliorare la conoscenza dell'impianto e per la formazione degli operatori, infine WESTforAUTOMATION, che consente di interfacciare il codice di calcolo WEST con le piattaforme di monitoraggio, telerilevamento e telecontrollo.[7]

West lavora con strutture a blocchi: introducendoli dal menu Block Library sul Layout centrale si può costruire l'intera struttura da modellare. Ogni elemento dell'impianto reale viene rappresentato da un elemento nel software dotato di una sua class ID che, tramite delle interfacce di collegamento e trasferimento di particolari tipi di dati, viene connesso e interagisce con gli elementi successivi. Ogni blocco è caratterizzato da parametri e variabili: i primi vengono impostati all'inizio della simulazione e restano fisse nel suo corso, mentre per variabili WEST intende quelle che assumono valori diversi nel corso della simulazione e che vengono calcolati tramite le cinetiche e la stechiometria del modello. Ad esempio, nota la geometria dell'impianto e le caratteristiche delle portate circolanti, si modificano i valori corrispondenti in ogni elemento

del modello per poterlo riportare all'elemento corrispondente nell'impianto alla voce Parameters nella schermata Block Details.

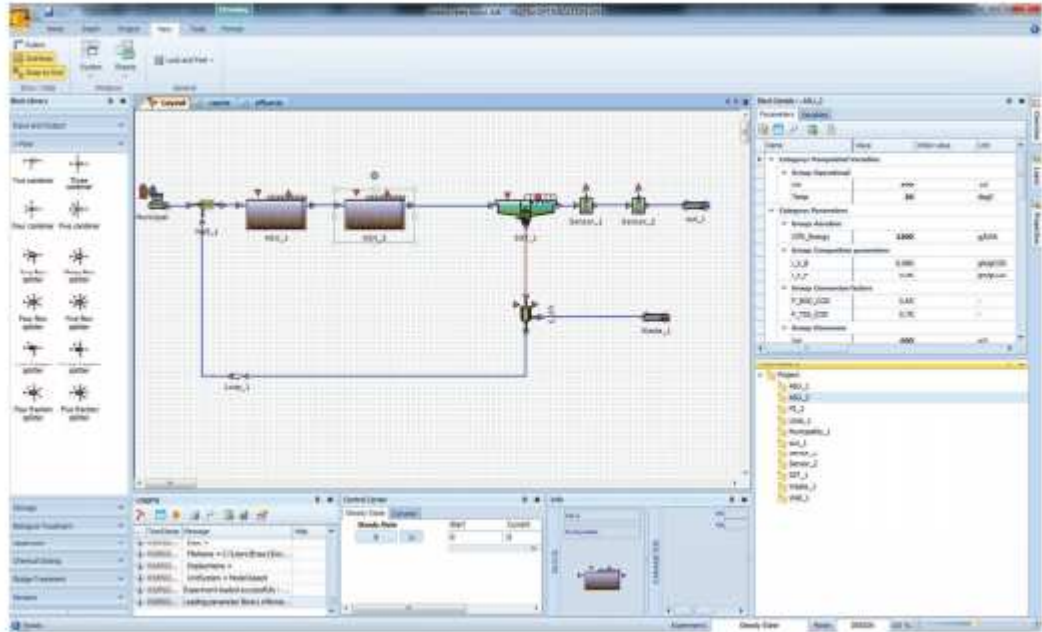


Fig. 6.21: Schermata iniziale di WEST

Prima di poter eseguire una simulazione bisogna immettere all'interno di ogni blocco dei valori per i parametri operativi e dei valori iniziali delle variabili di stato. Quella che segue è una tipica schermata di set di parametri e di variabili che si apre cliccando sul blocco desiderato.

Un modello matematico consiste solitamente di tre parti: input, modello dell'impianto e output. WEST necessita quindi di un file di ingresso contenete tutte le componenti necessarie al funzionamento del modello utilizzato (nel caso specifico ASM1)

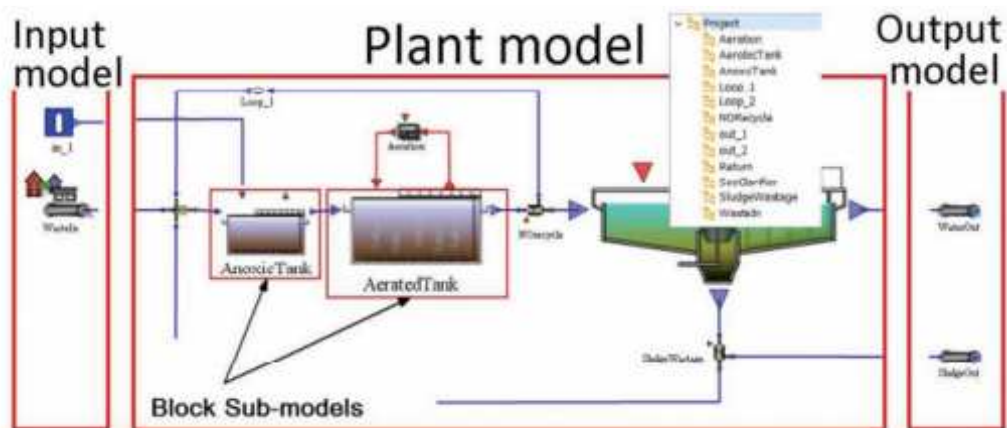
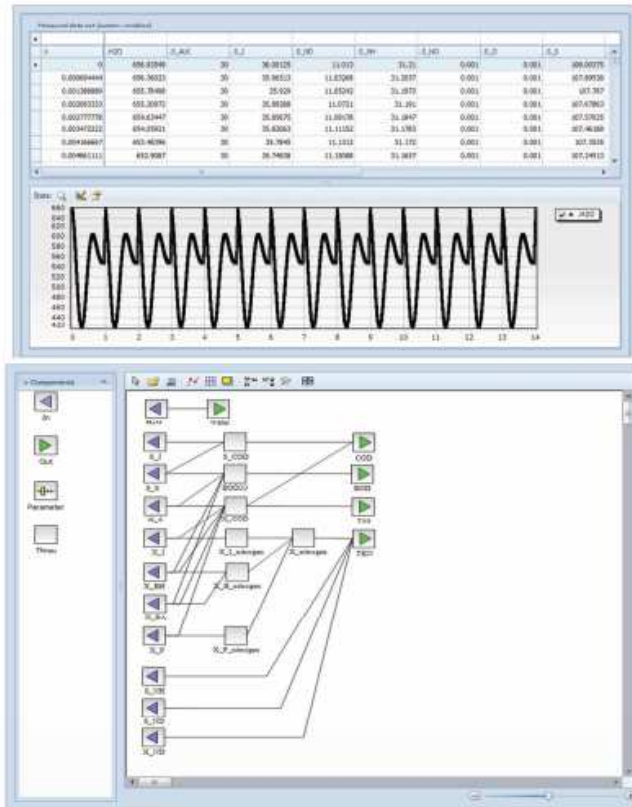


Fig. 6.22: Schema per la costruzione del modello

L'utilizzo di un pratico wizard interno per un input di tipo civile permette di caricare un file testo formato ASCII contenente le componenti del modello con i propri header e la possibilità di modificare le unità di misura. Ciò permette di generare, ad esempio, input a portata e carico variabile nel tempo. Allo stesso modo si può utilizzare, per l'output, un effluent wizard che permette attraverso l'inserimento di layout di frazionamento di ottenere i parametri in uscita in termini di BOD, COD, TN, TKN.



```

30Version3.3
%BeginHeader
t      H2O
d      m3/d
%EndHeader
0      0.46
0.000694444  0.46
0.001388889  0.46
0.002083333  0.46
0.002777778  0.46
0.003472222  0.46
0.004166667  0.46
0.004861111  0.46
0.005555556  0.46
S_I      S_S      S_O      S_NO      S_NH      S_ND      S_ALK      X_I      X_S      X_BH      X_BA      X_P      X_NO
g/m3    g/m3    g/m3    g/m3    g/m3    g/m3    g/m3    g/m3    g/m3    g/m3    g/m3    g/m3    g/m3
36.00125  108.00375  0.001  0.001  31.21  11.013  30  32.9888  195.3932  25.376  0
0.000694444  0.46  35.96513  107.89538  0.001  0.001  0.001  31.7042  11.03768  30  32.71251  192.120161  1
0.001388889  0.46  35.929  107.787  0.001  0.001  31.1973  11.05242  30  32.43621  192.120161  2
0.002083333  0.46  35.89288  107.67863  0.001  0.001  0.001  31.191  11.0721  30  32.15992  190.48368  1
0.002777778  0.46  35.85675  107.57025  0.001  0.001  0.001  31.1847  11.09178  30  31.88363  188.84716  1
0.003472222  0.46  35.82063  107.46188  0.001  0.001  0.001  31.1783  11.11152  30  31.60733  187.21064  1
0.004166667  0.46  35.7845  107.3535  0.001  0.001  0.001  31.172  11.1312  30  31.33104  185.57416  2
0.004861111  0.46  35.74838  107.24513  0.001  0.001  0.001  31.1657  11.15088  30  31.05475  183.93768  1
0.005555556  0.46  35.71225  107.13675  0.001  0.001  0.001  31.1593  11.17062  30  30.77845  182.3012  1

```

Fig. 6.23: Schermata relativa al frazionamento e ai dati di input del modello

La fase di visualizzazione dei dati consente di diagrammare andamenti per qualsiasi variabile di ogni blocco inserito nel modello, costruire tabelle, campi di valori, e di utilizzare Slider per far variare in tempo reale particolari parametri. Grazie ad un'apposita voce nelle proprietà di ogni grafico o tabella, i dati possono essere esportati in file di testo o di tipo excel per l'elaborazione esterna.[4]

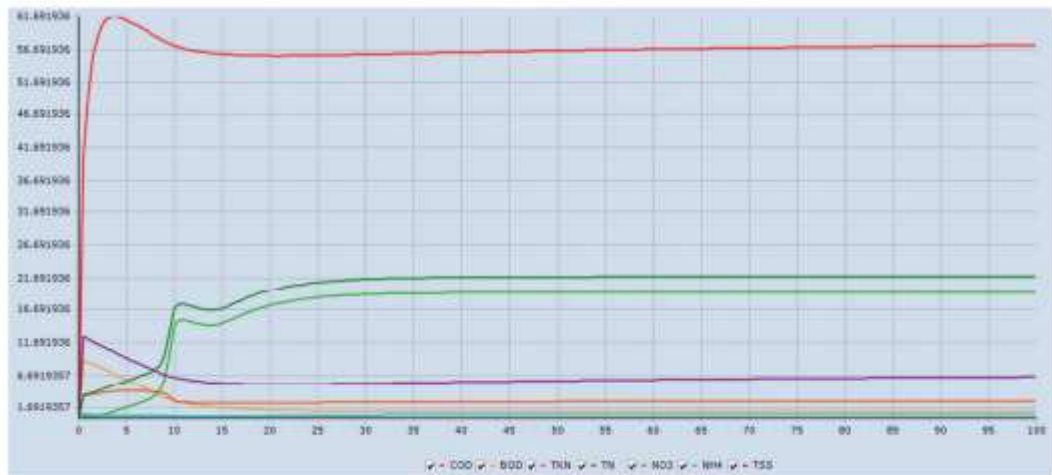


Fig. 6.23: Esempio dell'andamento di parametri rappresentativi monitorati durante una simulazione

È possibile eseguire due tipologie di simulazioni, *statica* (si hanno flussi e carichi costanti; non c'è quindi variabilità dei dati) e *dinamica* (si hanno flussi e carichi variabili; sono usati per la modellazione di sistemi con dipendenza dal tempo), simulazioni controllabili dal *control center* (dov'è possibile definire il passo temporale della simulazione), che simulano i processi biologici nell' arco temporale definito dall' operatore, ma per poterlo fare hanno bisogno, in prima istanza, della definizione del tipo di modello di reazioni biologiche che possono avvenire all' interno del modello oggetto di studio. [4]

WEST® inoltre, permette di aggiungere alla simulazione diverse analisi:

- analisi di scenario: si valutando i diversi risultati ottenuti con simulazioni dinamiche in cui si pre-configurano variazioni lineari o meno di determinati parametri. Tra le proprietà dell'analisi di scenario si possono settare opzioni quali: superamento del valore minimo o massimo, percentuale di superamento di un fissato valore nel tempo e si possono visualizzare grafici con lo stesso metodo utilizzato per le normali simulazioni;
- analisi di incertezza: si valuta come l'incertezza su un dato set di parametri si propaghi alle variabili di stato e di output del modello andando ad eseguire una serie di simulazioni usando valori diversi del set di parametri scelti;

- analisi di sensitività locale e globale: permette di studiare la variazione della soluzione ottima di una serie di variabili al variare dei coefficienti (parametri) del problema.

6.2.2 CALIBRAZIONE E VALIDAZIONE DEL MODELLO

Una volta realizzato il layout dell'impianto con la calibrazione è possibile ottimizzare i vari set di parametri restituiti dal modello, sulla base di dati dell'impianto. Questo comporta la necessità di avere a disposizione un buon numero di serie storiche più recenti di portate, valori degli inquinanti d'interesse sia in ingresso che in uscita, i volumi dei vari scomparti, le caratteristiche delle pompe, le portate dei fanghi di supero ed eventualmente anche la concentrazione dei solidi sospesi totali (SST) in vasca di areazione, le temperature e i vari rapporti di ricircolo.

Purtroppo, però difficilmente si riesce ad avere tutte le informazioni utili, inficiando sulla calibrazione stessa.

Dopo l'inserimento di tutti i dati si procede con una simulazione di tipo statico secondo periodi temporali stabiliti dall'operatore (ad esempio ore, anni, giorni e così via) in cui si vanno ad analizzare ed eventualmente modificare i parametri che influenzano il modello nel lungo termine; soprattutto quelli che influenzano la concentrazione di SST nelle vasche e la produzione di fango, controllando anche che le uscite degli inquinanti si avvicinino ai valori medi determinabili da analisi storiche.

Successivamente se necessario, si esegue una simulazione di tipo dinamico in cui si va a verificare che i vari andamenti siano confrontabili con quelli reali che si hanno dell'impianto, ed eventualmente si apportano delle modifiche a determinati set di parametri.

Una volta portata a compimento la fase di calibrazione si può procedere, allo scopo di confermare la bontà delle modifiche fatte e dei risultati ottenuti, con la validazione in cui si esegue un'ulteriore verifica dei dati ottenuti in calibrazione utilizzando però un set di dati indipendente da quello utilizzato in calibrazione ma sempre relativo allo stesso impianto.

Se, a seguito di ciò la risposta dell'impianto non è soddisfacente allora dovranno essere apportate delle modifiche e ripetere di nuovo la procedura, sia di calibrazione sia di validazione; invece, in caso si

ottengano risultati soddisfacenti il modello si potrà considerare validato e quindi utilizzabile per studi successivi.

Ovviamente la bontà di tale procedura è dovuta alla capacità e all'esperienza dello sviluppatore che sarà così in grado, di avere un occhio critico riguardo ai valori in output.

Spesso infatti, per questi modelli viene inserito un frazionamento univoco per i diversi set di dati, quando nella realtà questo cambia anche nel giro di poche ore, quindi non è realisticamente possibile ottenere una totale sovrapposizione tra i dati modellati e i dati reali.

Perciò dovranno essere analizzati i vari andamenti e capire, in base alla quantità e qualità dei dati a disposizione, quali azioni correttive è possibile fare, anche in relazione al tempo a disposizione e alle risorse per eseguire la modellazione.

In tutto questo discorso va comunque tenuto conto che mentre alcuni processi sono noti, per altri ci sono ancora dei parametri di incertezza. Inoltre, i software di modellazione sono strumenti di supporto decisionale ma allo stesso tempo non sono assolutamente perfetti quindi sta a chi analizza i dati interpretarli e giustificarli al meglio, per individuare delle soluzioni e/o dei risultati il più possibile univoci.

6.2.3 DESCRIZIONE GENERALE DEL MODELLO ASM1

Per facilitare la rappresentazione matematica di un numero elevato di equazioni e per meglio rappresentare le relazioni tra le equazioni stesse (bilanci di massa, cinetiche, stechiometriche), i modelli ASM utilizzano un formato matriciale di rappresentazione proposto da Petersen nel 1965. Il vantaggio nell'utilizzo di una matrice consiste nel fatto che la condizione di continuità può essere verificata semplicemente muovendosi attraverso la matrice stessa, poiché se si sono usate unità di misura omogenee, la somma dei coefficienti stechiometrici di un processo deve essere zero. Nella figura sottostante è riportato come esempio lo schema tipico di una matrice di Petersen in cui si possono identificare i componenti che risultano rilevanti nel modello ipotizzato, i quali si dispongono orizzontalmente sulla parte superiore della matrice, è possibile inoltre, definire i principali processi biologici che risultano determinanti, intesi

come conversione e trasformazione subite dai vari componenti ed infine le velocità dei reazioni dei singoli processi sono elencate nell'ultima colonna a destra nella specifica sezione.

		Continuità →			
Bilanci di massa *	Componenti →	1	2	3	Velocità di reazione [ML ⁻³ T ⁻¹] _σ
	Processi ↓	X _B	S _S	S _O	
	1 Crescita		1	$-\frac{1}{Y}$	$-\frac{1-Y}{Y}$
2 Morte		-1		-1	bX _B
Parametri stechiometrici: Y: rendimento di crescita		Biomassa [M(COD) L ⁻³]	Substrato [M(COD) L ⁻³]	Ossigeno (COD negativo) [M(COD) L ⁻³]	Parametri cinetici $\hat{\mu}$: velocità max. di crescita K _S : costante di semi-saturazione b: tasso di respirazione endogena

Fig. 6.24: Rappresentazione della matrice alla base dei modelli ASM

Dalla rappresentazione matriciale possiamo dedurre quali siano le equazioni per la biomassa X_B:

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{\mu * S_S}{K_S + S_S} X_B - bX_B$$

Equazione per il substrato S_S:

$$\frac{dS_S}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{\mu * S_S}{K_S + S_S} X_B$$

Equazione per l'ossigeno disciolto, OD:

$$\frac{dS_O}{dt} = -\left(\frac{1-Y}{Y}\right) \frac{\mu * S_S}{K_S + S_S} X_B - bX_B$$

Inoltre, all'interno di questi modelli viene introdotta una "switch function" necessaria a variare le espressioni cinetiche al cambiare delle condizioni

ambientali, in particolare per quei processi che dipendono dal tipo di accettore di elettroni; ad esempio la variazione da processo aerobico a processo anossico.

Un esempio di switch function potrebbe essere quella per l'ossigeno disciolto:

$$\frac{S_0}{K_0 + S_0}$$

Dove S_0 è la concentrazione di ossigeno disciolto. Tale funzione tenderà ad 1 se l'OD è presente in concentrazioni elevate e a 0 per concentrazioni quasi nulle. [3]

Componenti $\rightarrow i^a$	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a	11 ^a	12 ^a	13 ^a	velocità del processo (μ_i) [ML ⁻³ T ⁻¹] ^a
j^a Processi \leftarrow	S_{p1}	S_{p2}	X_{p1}	X_{p2}	X_{p3}	X_{p4}	S_{p7}	S_{p8}	S_{p9}	S_{p10}	S_{p11}	X_{p12}	S_{p13}	μ
1 ^a Crescita aerobica eterotrofi ^b	μ	$-\frac{1}{Y_H}$	μ	μ	1μ	μ	μ	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	μ	-1_{12}	$Y_H \mu$	μ	$-\frac{1_{13}}{14}$	$\mu_{aer} \frac{S_0}{K_s + S_0} \frac{S_0}{K_{OH} + S_0} X_{aer} \mu$
2 ^a Crescita anossica eterotrofi ^b	μ	$-\frac{1}{Y_H}$	μ	μ	1μ	μ	μ	$-\frac{1-Y_H}{2.86 Y_H}$	μ	-1_{12}	$Y_H \mu$	μ	$\frac{1-Y_H}{14} - \frac{1_{13}}{14}$	$\mu_{an} \frac{S_0}{K_s + S_0} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_0} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_0} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_0} \eta_{12} X_{an} \mu$
3 ^a Crescita aerobica autotrofi ^b	μ	μ	μ	μ	1μ	μ	$-\frac{4.57 - Y_A}{Y_A}$	$-\frac{1}{Y_A}$	μ	-1_{12}	$-\frac{1}{Y_A}$	μ	$\frac{1_{13}}{14} - \frac{1}{7 Y_H}$	$\mu_{aer} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_0} \frac{S_0}{K_{O_2} + S_0} X_{aer} \mu$
4 ^a Morte eterotrofi ^b	μ	μ	μ	-1_{12}	-1_{12}	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	$b_H X_{aer} \mu$
5 ^a Morte autotrofi ^b	μ	μ	μ	-1_{12}	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	$b_A X_{aer} \mu$
6 ^a Ammonificazione azoto organico solubile ^b	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	1_{10}	-1_{11}	μ	$\frac{1}{14}$	$K_A S_{NH} X_{aer} \mu$
7 ^a Idrolisi del substrato lentamente biodegradabile ^b	μ	1μ	μ	-1_{12}	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	$K_1 \frac{X_0 X_{NH}}{K_1 + (X_0 X_{NH})} \left[\frac{S_0}{K_{OH} + S_0} + \mu \right. \\ \left. + \eta_{12} \frac{K_{NH}}{K_{NH} + S_0} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_0} \right] X_{NH} \mu$
8 ^a Idrolisi azoto organico-particolato ^b	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	1_{10}	-1_{11}	μ	$\rho \frac{X_{NO}}{X_s} \mu$
Parametri stechiometrici: μ Crescita eterotrofi: Y_H μ Crescita autotrofi: Y_A μ Frazione biomassa che genera residuo particolato: f_p μ Rapporto N/COD biomassa attiva: η_{12} μ Rapporto N/COD biomassa endogena: b_H	COD azoto solubile [M(COD)L ⁻³] COD nitrato biodegradabile [M(COD)L ⁻³] COD particolato azoto [M(COD)L ⁻³] COD lentamente biodegradabile [M(COD)L ⁻³] Biomassa attiva eterotrofi [M(COD)L ⁻³] Biomassa attiva autotrofi [M(COD)L ⁻³] Residuo-enzogeno particolato [M(COD)L ⁻³] Ossigeno [M(O ₂)L ⁻³] Nitrati e nitriti [M(N)L ⁻³] Azoto ammoniacale [M(N)L ⁻³] Azoto organico solubile biodegradabile [M(N)L ⁻³] Azoto organico particolato biodegradabile [M(N)L ⁻³] Alkalinità - Unità molare	Parametri cinetici: μ Crescita e scomparsa eterotrofi μ $\mu_{aer}, K_s, K_{OH}, K_{NO}, b_H$ μ Crescita e scomparsa autotrofi μ $\mu_{an}, K_s, K_{NH}, b_A$ μ Fattore di connessione per crescita anossica-eterotrofi: η_{12} μ Ammonificazione: K_A μ Idrolisi: K_1, K_2 μ Fattore di connessione per idrolisi anossica: η_{12}												

Fig. 6.25: Rappresentazione matrice del modello ASM1 per la rimozione del carbonio e dell'azoto

Nel riquadro in rosso vengono evidenziati i processi di crescita, morte e idrolisi, nel riquadro in verde vengono evidenziati i vari componenti: substrati (COD, N, O₂) mentre nel riquadro in blu sono evidenziate le velocità di processo.

Per determinare le variazioni nel tempo dei principali componenti basterà individuare nella prima riga della matrice del modello ASM1 il componente desiderato e seguire la colonna corrispondente, moltiplicando

eventuali fattori correttivi presenti nella colonna per la velocità di reazione corrispondente:

$$r_i = \sum_j v_{ij} * \rho_{ij}$$

[3]

6.3 ALTERNATIVA ALLA RESPIROMETRIA: METODO STOWA

Il metodo STOWA, elaborato dall'Università di Cape Town in Sud Africa, consente un frazionamento semplificato.

Un frazionamento di questo tipo richiede di avere a disposizione una sequenza di dati storici rappresentativi dell'impianto. Per ogni anno di vita dell'impianto sono quindi stati fatti dei campionamenti sia sul refluo in ingresso sia su quello in uscita. Da questi campioni sono state misurate le concentrazioni di NH₄, N-Tot, BOD₅, COD, P-Tot, SST e relativi rapporti (COD/N-Tot, BOD₅/N-Tot, COD/BOD₅, COD/P-Tot, COD/SST).

Pe i dati estratti si assume che COD biodegradabile derivi dalla conversione del relativo valore di BOD₅, in questo modo:

$$BOD_{\infty} = \frac{BOD_5}{1 - e^{-5 * k_{BOD}}} = 1.72 BOD_5$$

(con valore tipico k_{BOD} 0.23d⁻¹ a 20°C)

$$COD_b = \frac{BOD_{\infty}}{1 - f_{BOD}} \quad (\text{range tipico } f_{BOD} = 0.15 \div 0.20)$$

Il COD e il BOD₅ in ingresso all'impianto vengono determinati tramite analisi chimica (vedere cap. 3 parr. 3.2.1 e 3.2.2), lo stesso vale per il COD solubile, mentre la frazione di COD solubile non biodegradabile viene posta uguale al COD in uscita dall'impianto.

Di questi valori ottenuti dai vari campionamenti fatti è stata eseguita una media per ogni anno preso a riferimento.

La media è stata poi corretta eliminando quei prelievi dalle cui misure risultavano delle incongruenze (ad esempio un BOD più elevato del COD, oppure un quantitativo di SST di molto superiore al BOD₅).

ANNO 2017												
Range ottimali	8-12			4-7		2-2,5		35-45		0,8-1,3		
Data prelievo	NH4 [mg/L NH4]	COD/NH4	N-Tot [mgCOD/N-Tot]	BOD5 [mg BOD5/N-tot]	COD [mg/L O2]	COD/BOD5	P-Tot [mgCOD/P-Tot]	SST [mg/L]	COD/SST			
06/09/2017 00:00	28,2	7,80	25,8	8,53	145	5,62	220	1,52	3,3	66,67	90	2,44
20/09/2017 00:00	30,7	4,30	27,4	4,82	40	1,46	132	3,30	2,6	50,77	42	3,14
27/09/2017 00:00	40	9,50	60	6,33	170	2,83	380	2,24	6,7	56,72	140	2,71
13/09/2017 00:00	47,8	9,62	70	6,57	250	3,57	460	1,84	7,7	59,74	270	1,70
04/10/2017 00:00	45,3	6,05	43,8	6,26	100	2,28	274	2,74	4,6	59,57	84	3,26
11/10/2017 00:00	45,1	9,09	45	9,11	230	5,11	410	1,78	5,7	71,93	40	10,25
18/10/2017 00:00	48,7	13,06	43,5	14,62	160	3,68	636	3,98	7	90,86	426	1,49
25/10/2017 00:00	49,6	3,02	70	2,14	76	1,09	150	1,97	5,7	26,32	52	2,88
08/11/2017 00:00	25,9	7,88	24,2	8,43	80	3,31	204	2,55	2,7	75,56	126	1,62
22/11/2017 00:00	49,2	6,44	44,1	7,19	190	4,31	317	1,67	5,2	60,96	106	2,99
02/11/2017 00:00	51,5	3,30	60	2,83	70	1,17	170	2,43	5,5	30,91	72	2,36
15/11/2017 00:00	25,2	5,16	23	5,65	74	3,22	130	1,76	3,7	35,14	54	2,41
29/11/2017 00:00	44,6	6,73	60	5,00	150	2,50	300	2,00	6,5	46,15	140	2,14
06/12/2017 00:00	47,5	7,64	48,7	7,45	90	1,85	363	4,03	5,4	67,22	200	1,82
13/12/2017 00:00	65,6	4,88	94	3,40	160	1,70	320	2,00	8,2	39,02	340	0,94
20/12/2017 00:00	49,6	3,89	51,2	3,77	75	1,46	193	2,57	4,8	40,21	90	2,14
28/12/2017 00:00	49	7,96	54	7,22	140	2,59	390	2,79	8	48,75	150	2,60
MEDIA	43,7	6,8	49,7	6,4	129,4	2,8	297,0	2,4	5,3	54,5	143,5	2,8
MEDIA CORRETTA												

Fig. 6.26: Tabella dei valori misurati e mediati di vari campionamenti effettuati in un anno di riferimento, qui il 2017

ANNO 2017			
	BOD5 out [mg/L O2]	COD out [mg/L O2]	SST out [mg/L]
	10	23	5
	10	10	5
	10	18	5
	12	19	13
	10	81	5
	10	17	10
	5	48	8
	10	22	8
	10	24	8
	10	23	2
	10	34	10
	10	22	5
	10	22	5
	5	19	1
	5	71	2
	5	22	12
	10	24	5
	5	26	6
	10	17	5
	10	26	8
	5	25	2
MEDIA	10,67	28,4	6,19

Fig. 6.27: Tabella dei valori misurati e mediati in uscita dall'impianto in un anno di riferimento, qui il 2017

Per ciascun valore, avendo i dati a disposizione, si può procedere determinando le percentuali medie annue delle varie frazioni che costituiscono il COD.

Per calcolare le frazioni di S_s , X_s , X_I , S_I , S_{NI} , S_{NH} , S_{ND} , X_{ND} , X_{NI} , si sono usate le seguenti formule:

$$COD_b = (a * BOD_5)$$

$$S_{I,in} = COD_{out} - f_{cv,in} * f_{v,ox} * SST_{out}$$

$$S_{S,in} = COD_{IN} - f_{cv,in} * f_{v,in} * SST_{IN} - S_{IN}$$

$$X_{S,in} = a * COD_B - S_{S,IN}$$

$$f_{cv} = \frac{COD}{SSV} \quad f_v = \frac{SSV}{SST} \quad a = \frac{COD_b}{BOD_5}$$

Invece i parametri S_{ND} , X_{ND} , S_{NI} , X_{NI} , rappresentati la conversione tra le frazioni di COD e le frazioni di azoto organico, sono stati ottenuti moltiplicando i relativi valori di S_s , X_s , S_I , X_I con dei coefficienti correttivi:

		coefficiente	Valore tipico (g N/ g COD)	Range (g N/ g COD)
N solubile biodegradabile = S_{ND}	$= I_{NSS} * S_s$	I_{NSS}	0.02	-
N particolato biodegradabile = X_{ND}	$= I_{NXS} * X_s$	I_{NXS}	0.04	0.02-0.06
N solubile non biodegradabile = S_{NI}	$= I_{NSI} * S_I$	I_{NSI}	0.01	0.01-0.02
N particolato non biodegradabile = X_{NI}	$= I_{NXI} * X_I$	I_{NXI}	0.03	0.01-0.06

Tab. 6.1: Conversione tra frazioni di COD e frazioni di azoto organico

Queste formule sono state poi inserite in un foglio Excel, come in figura:

S_i	S_s	X_s	X_i	S_i	S_s	X_s	X_i		Tot
21,99	95,79	127,01	52,22	7%	32%	43%	18%	93%	100%

Fig. 6.28: Frazionamenti percentuali relativi ad un singolo anno

7. RISULTATI E DISCUSSIONI

Durante il periodo di sperimentazione la prima parte dell'esperienza si è concentrata sulla messa a punto delle metodiche respirometriche eseguendo dei test sull'impianto di depurazione acque reflue (IDAR) del comune di Bologna sul cui fango sono stati eseguiti un elevato numero di cicli di prove, ciascuno dei quali comprendeva i test sopracitati ad eccezione della curva di calibrazione in quanto la sua validità è all'incirca bimestrale, per un periodo che va dai mesi di marzo fino ad ottobre 2019; questo primo set di analisi come già anticipato è servito come addestramento al fine di eseguire con maggior consapevolezza le prove, però in numero inferiore, sull'impianto del comune di Forlì.

7.1 RISULTATI OTTENUTI PER L'IMPIANTO IDAR

7.1.1 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE CON NH_4Cl

I batteri nitrificanti sono quelli deputati alla rimozione dei substrati azotati degradabili per via aerobica. L'esecuzione di questo test consente di valutare le cinetiche di tali batteri; in particolare, in base alla soluzione aggiunta (cloruro d'ammonio o sodio nitrito), si possono valutare separatamente le cinetiche dei batteri nitrosanti e nitranti.

- Prova numero 52

<u>PARAMETRI OPERATIVI TEST</u>		
Data	11/10/2017	
Volume reattore	1,4	L
Soluzione aggiunta	35	mL
Conc. Soluzione	10	gCOD/L
Massa COD aggiunta	350	mgCOD
Conc. COD nel reattore	250,00	mgCOD/L
Analisi SST		gSST/L
Analisi SSV	2,50	gSSV/L
Temperatura di riferimento	20	°C
alpha_Arrhenius	1,03	-

<u>COLLEGARE LA CELLA DELLA COLONNA I [Tempo*]</u>	t[h]	OUR esogeno [mgO ₂ , L ⁻¹ h ⁻¹]
tempo primo endogena	0,2513	
tempo intermedio 1 (inizio esogena)	0,9012	0,000
tempo intermedio 2 (fine RBCOD)	36,8939	10,321
tempo intermedio 3 (ritorno respiraz. endogena)	183,7260	
tempo ultimo endogena	191,2110	
coeff. angolare curva accumulo	0,2868	
intercetta curva accumulo	-0,2584	
costante curva end.mod		
esponente curva end.mod		

Fig. 7.1: Tabella dei parametri operativi del test

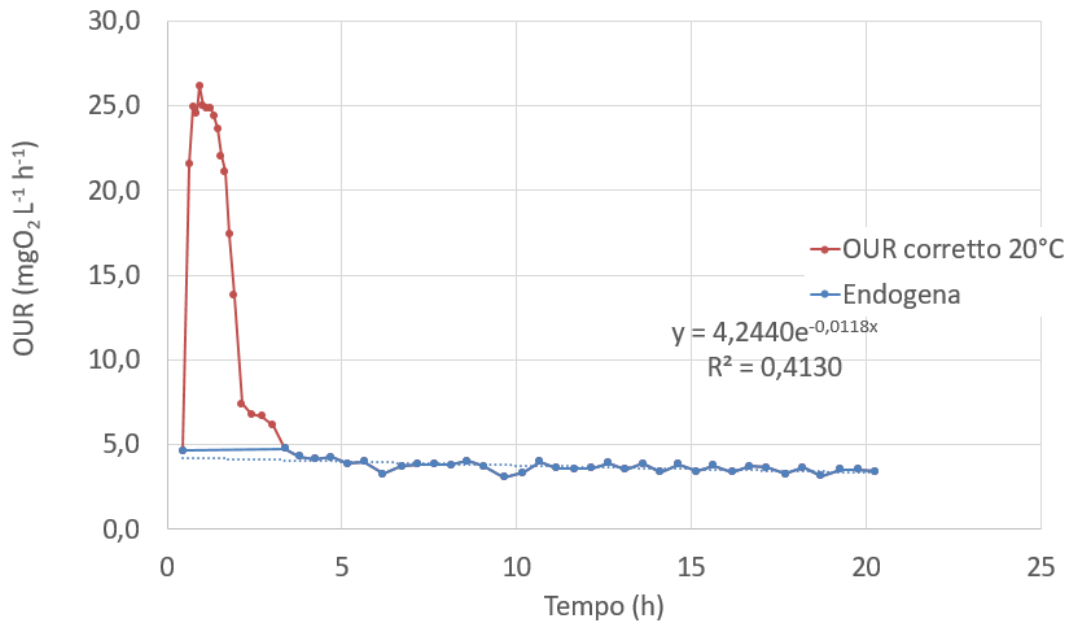


Fig. 7.2: Grafico dell'andamento dei punti di OUR

RISULTATI TEST		
$\Delta O_{2,STO}$	558,59	mgO ₂ L ⁻¹
ΔO_2	1630,33	mgO ₂ L ⁻¹
$Y_{H \text{ teorico}}$	0,67	-
Y_{STO}	-1,23	-
$Y_{H \text{ sperimentale}}$	-5,52	-
OUR_max	13,6	mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vCOD,max	6,07	mgCOD L ⁻¹ h ⁻¹
vCOD,max specifica	2,43	mgCOD gSSV ⁻¹ h ⁻¹

Fig. 7.3: Tabella dei risultati del test

7.1.2 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE CON NaNO_2

- Prova numero 50

PARAMETRI OPERATIVI TEST		
Data	07/10/2017	
Volume reattore	1,4	L
Soluzione aggiunta	4	mL
Conc. Soluzione	10	gN- NO_2 /L
Massa N- NO_2 aggiunta	40	mgN- NO_2
Conc. N- NO_2 nel reattore	28,6	mgN- NO_2 /L
Analisi SST		gSST/L
Analisi SSV	2,50	gSSV/L
Temperatura di riferimento	20	°C
alpha_Arrhenius	1,08	-
COLLEGARE LA CELLA DELLA COLONNA I (Tempo*)		
tempo primo endogena	0,4597	h
tempo intermedio 1 (inizio esogena)	0,7269	h
tempo intermedio 2 (ritorno respiraz. endogena)	2,8521	h
tempo ultimo endogena	5,2196	h
costante curva end.mod		
esponente curva end.mod		

Fig. 7.4: Tabella dei parametri operativi del test

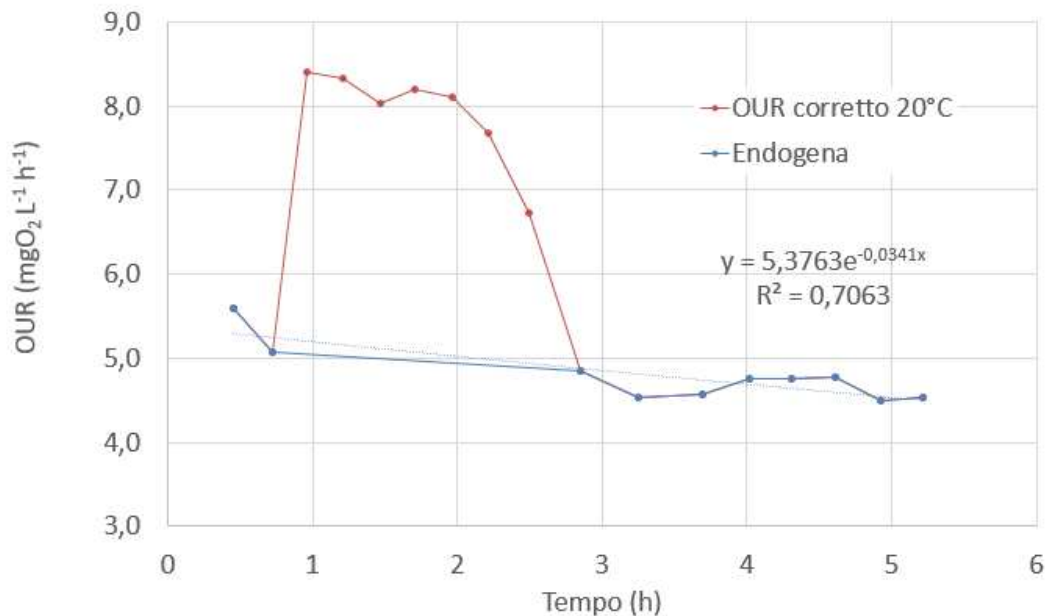


Fig. 7.5: Grafico dell'andamento dei punti di OUR

RISULTATI TEST		
OUR_max	7,9	mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
OURmax esogeno	2,85	mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vNO,max	2,50	mgN-NO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vNO,max specifica	1,00	mgN-NO ₂ gSSV ⁻¹ h ⁻¹

Fig. 7.6: Tabella dei risultati del test

In queste prove i tratti di endogena ed esogena sono ben delineati. Nel grafico relativo al processo di nitrificazione dovuto all'aggiunta di NH₄Cl è visibile tra i valori di OUR 5 e 10 mgO₂ L⁻¹ h⁻¹ la presenza di un gradino rappresentante un accumulo di nitriti che però viene smaltito in poco tempo.

Confrontando i due grafici notiamo come la trasformazione dell'azoto ammoniacale in nitriti avvenga con un tempo superiore della trasformazione dell'azoto nitroso in azoto nitrico, dovuto al fatto che le due popolazioni batteriche lavorano a velocità differenti; i Nitrosomonas che svolgono l'ossidazione dell'ammoniaca sono più lenti dei Nitrobacter che operano l'ossidazione de nitriti a nitrati.

7.1.3 BATTERI ETERTROFI

La frazione eterotrofa di biomassa attiva in un refluo è quella che si occupa della degradazione del substrato carbonioso.

Nel test si procede con lo scopo di valutare l'attività specifica di tali batteri

- Prova numero 51

PARAMETRI OPERATIVI TEST		
Data	11/10/2017	
Volume reattore	1,4	L
Soluzione aggiunta	35	mL
Conc. Soluzione	10	gCOD/L
Massa COD aggiunta	350	mgCOD
Conc. COD nel reattore	250,00	mgCOD/L
Analisi SST		gSST/L
Analisi SSV	2,50	gSSV/L
Temperatura di riferimento	20	°C
alpha_Arrhenius	1,03	-

COLLEGARE LA CELLA DELLA COLONNA I (Tempo*)	t[h]	OUR esogeno [mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹]
tempo primo endogena	0,2513	
tempo intermedio 1 (inizio esogena)	0,9012	0,000
tempo intermedio 2 (fine RBCOD)	36,8939	10,321
tempo intermedio 3 (ritorno respiraz. endogena)	183,7260	
tempo ultimo endogena	191,2110	
coeff. angolare curva accumulo	0,2868	
intercetta curva accumulo	-0,2584	
costante curva end.mod		
esponente curva end.mod		

Fig. 7.7: Tabella dei parametri operativi del test

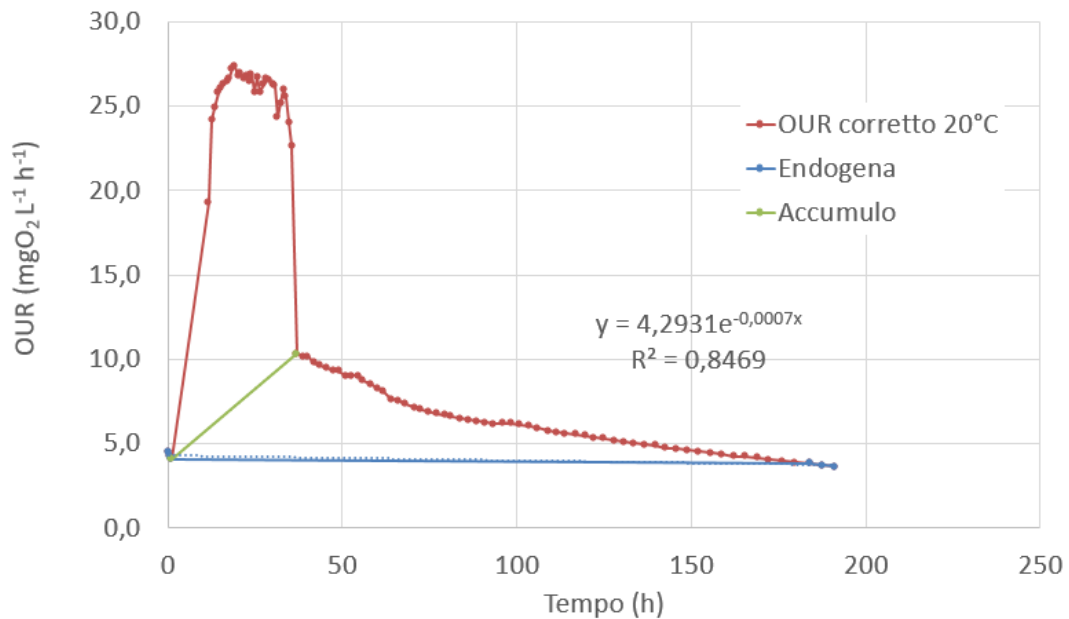


Fig. 7.8: Grafico dell'andamento dei punti di OUR

RISULTATI TEST		
$\Delta O_{2,STO}$	558,59	mgO ₂ L ⁻¹
ΔO_2	1630,33	mgO ₂ L ⁻¹
$Y_{H teorico}$	0,67	-
Y_{STO}	▼ -1,23	-
$Y_{H sperimentale}$	▼ -5,52	-
OUR_max	▼ 13,6	mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vCOD,max	▼ 6,07	mgCOD L ⁻¹ h ⁻¹
vCOD,max specifica	▼ 2,43	mgCOD gSSV ⁻¹ h ⁻¹

Fig. 7.9: Tabella dei risultati del test

Dalla prova possiamo notare un'elevata quantità di prodotti di accumulo i quali saranno poi utilizzati dalla biomassa per la sua crescita. In seguito a questo accumulo è evidente che il ritorno alla respirazione endogena si verifica solamente negli ultimi tre punti acquisiti durante la prova, perciò sarebbe stato opportuno proseguire ulteriormente con il test per assicurarsi il raggiungimento di tale condizione, nonostante fosse stata già fatta durare parecchie ore.

7.1.4 CURVA DI CALIBRAZIONE

La curva di calibrazione rappresenta la correlazione tra l'ossigeno consumato e il COD aggiunto come acetato di sodio. Dal grafico relativo alla variazione di O₂ possiamo notare che questa sarà maggior quando il dosaggio del substrato biodegradabile è più elevato; quindi a 14 mg COD/L di sodio acetato corrisponderà una variazione di ossigeno disciolto superiore rispetto a quando dosiamo 6 mg COD/L di acetato.

- Prova numero 32

Dosaggio[mgCOD]	Δ COD[mgCOD/L]	Δ OD [mgO ₂ /L]
6	4,286	1,03
8	5,690	1,53
10	7,072	1,50
12	8,427	2,16
14	9,749	2,45

Fig. 7.10: Tabella dei valori di Δ COD e Δ OD per ogni aliquota di acetato

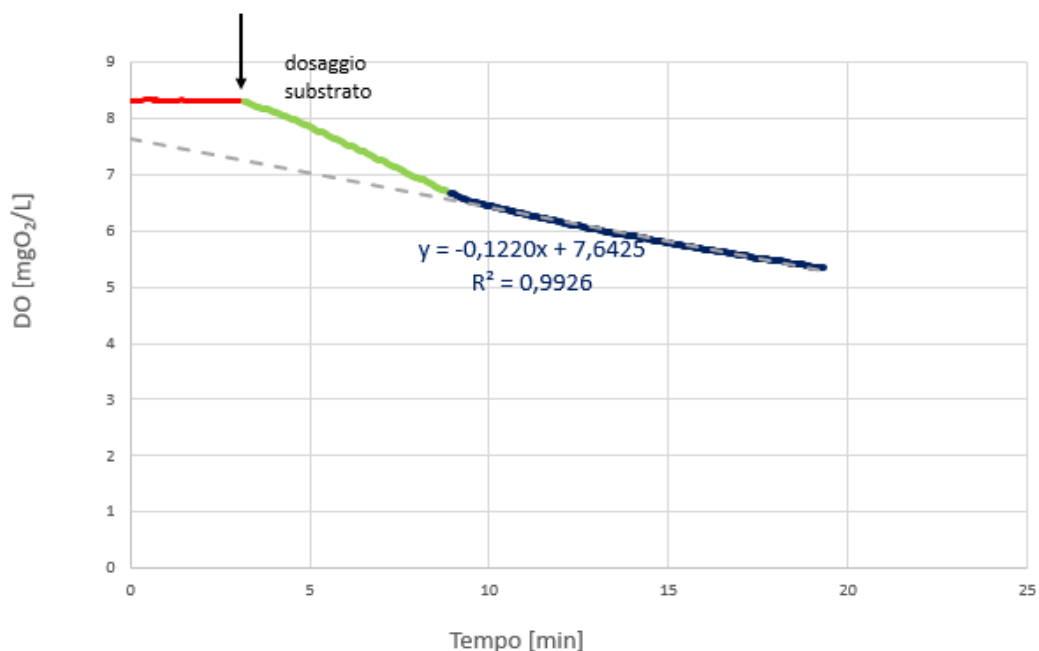


Fig. 7.12: Andamento del consumo di OD in seguito al dosaggio di 6 mg di acetato

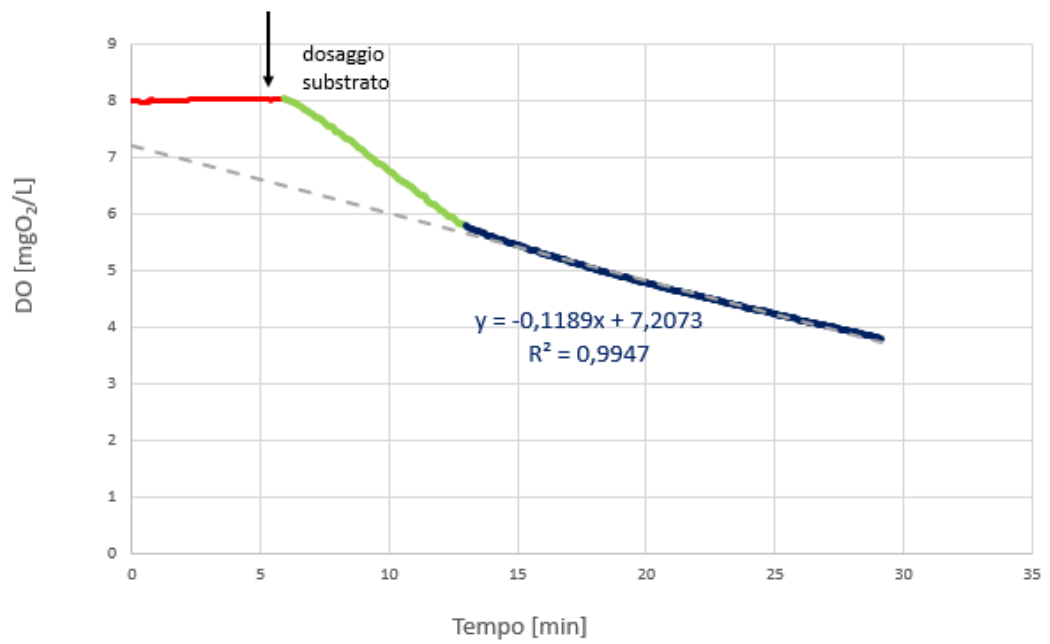


Fig. 7.13: Andamento del consumo di OD in seguito al dosaggio di 8 mg di acetato

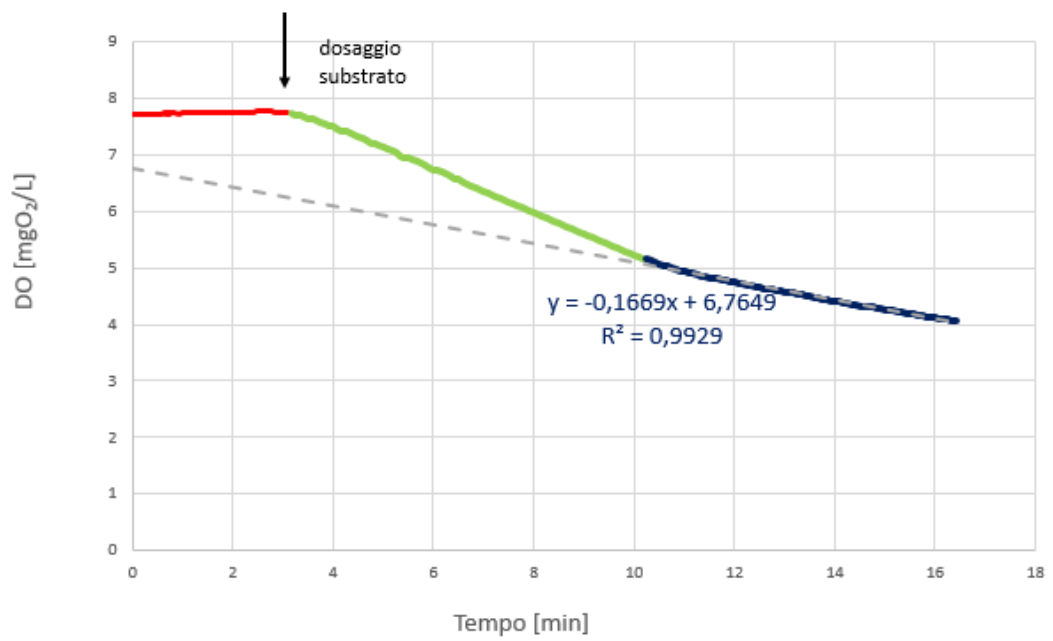


Fig. 7.14: Andamento del consumo di OD in seguito al dosaggio di 10 mg di acetato

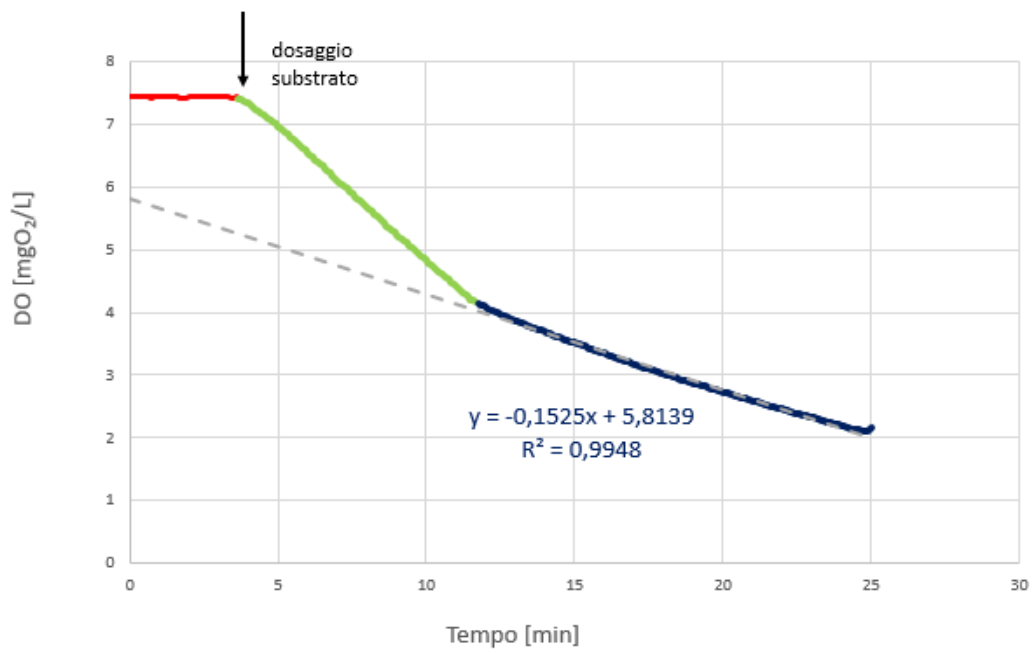


Fig. 7.15: Andamento del consumo di OD in seguito al dosaggio di 12 mg di acetato

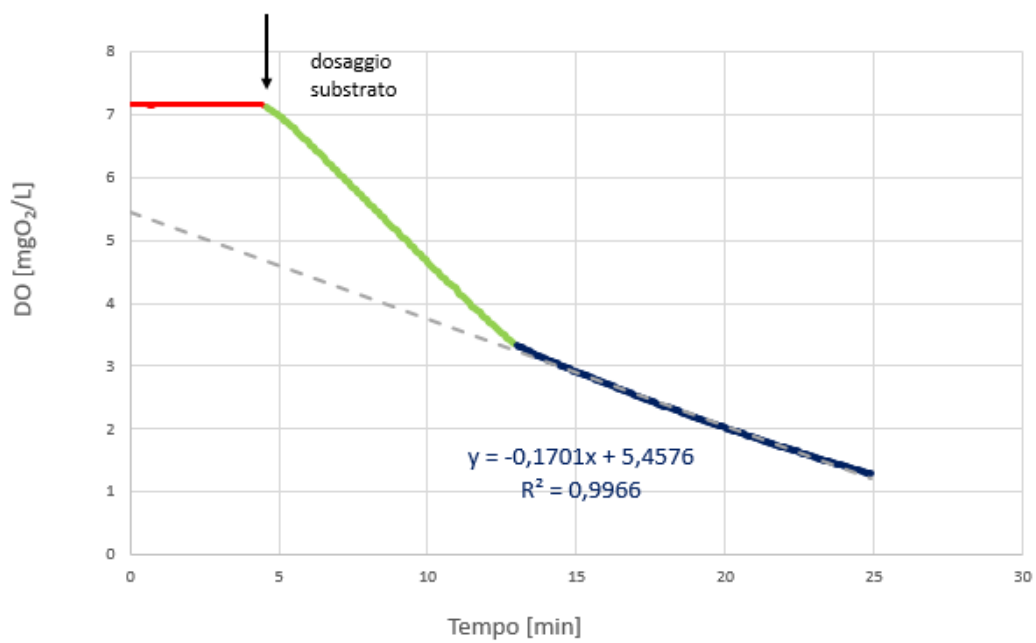


Fig. 7.16: Andamento del consumo di OD in seguito al dosaggio di 14 mg di acetato

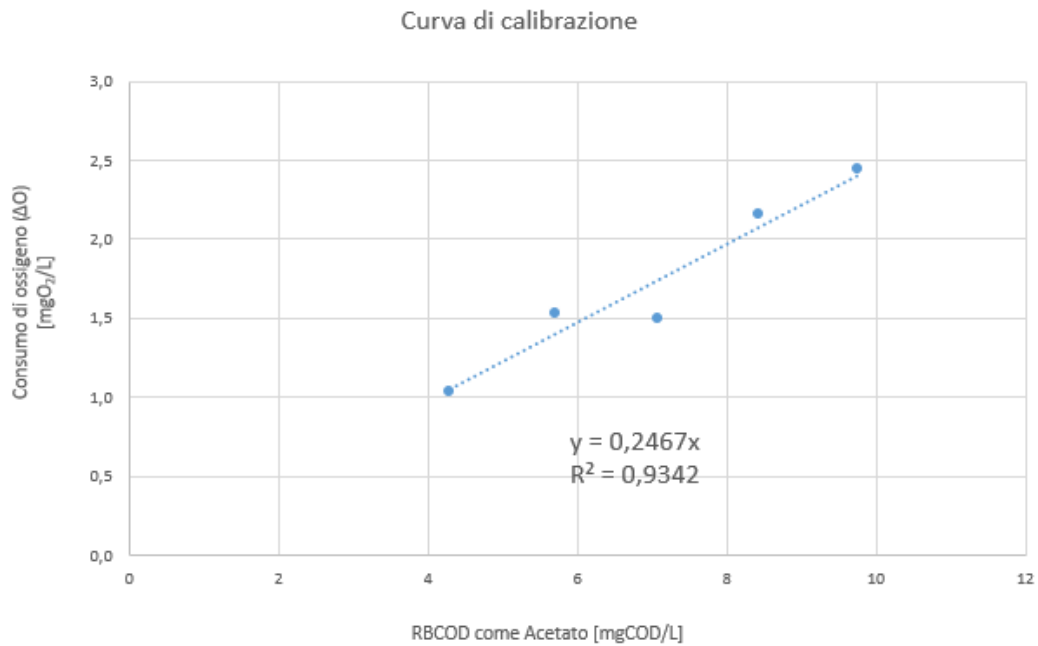


Fig. 7.11: Andamento della curva di calibrazione

Se consideriamo il grafico finale della curva di calibrazione, notiamo come i due punti relativi ai dosaggi di 8 e 10 mg COD/L, siano più distanti rispetto agli altri dalla retta di interpolazione lineare; evidenziato dall'indice R2 che è tanto più corretto quanto più ci si avvicina ad 1. Nel caso specifico è pari a 0.9341, quindi nonostante le difficoltà incontrate durante l'esecuzione delle prove con questi due dosaggi possiamo ritenere i test e la curva soddisfacenti.

7.1.4 FRAZIONAMENTO DEL COD

7.1.4.1 VALUTAZIONE DELL'RBCOD

Per la determinazione dell'RBCOD si fa l'ipotesi che la biomassa assimili la frazione rapidamente biodegradabile nello stesso modo in cui assimila l'acetato di sodio. Per la sua determinazione è sufficiente disporre di un solo tratto decrescente della concentrazione di O₂.

L'RBCOD è stato calcolato a partire dall'ossigeno disciolto consumato sulla base della curva di calibrazione costruita utilizzando come alimento proprio l'acetato di sodio.

- Prova numero 37

<u>Dosaggio refluo</u>	
Data prova	25/09/2019
refluo	210 mL
fango	1,4 L
volume fango+refluo	1,40 L
<u>Analisi chimiche</u>	
COD totale	190 mgCOD/L
cod filtrato	112 mgCOD/L
<u>Dati curva di calibrazione</u>	
	17/09/2019
pendenza	0,2467
Tempo - ultimo punto plateau	315 sec
OD a saturazione	8,26 mgO ₂ /L
<u>Retta endogena</u>	
pendenza	-0,0033 mgO ₂ /L/s
intercetta	8,0905 mgO ₂ /L
controllo pendenza endogena	11,8 mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
<u>Consumo di ossigeno</u>	
OD endogeno al tempo ultimo plateau	7,055597251 mgO ₂ /L
ΔOD	1,204402749 mgO ₂ /L
RBCOD aggiunto con il refluo	6,83 mgCOD
Concentrazione RBCOD nel refluo	32,55 mgCOD/L

Fig. 7.17: Tabella dei parametri operativi e dei risultati del test

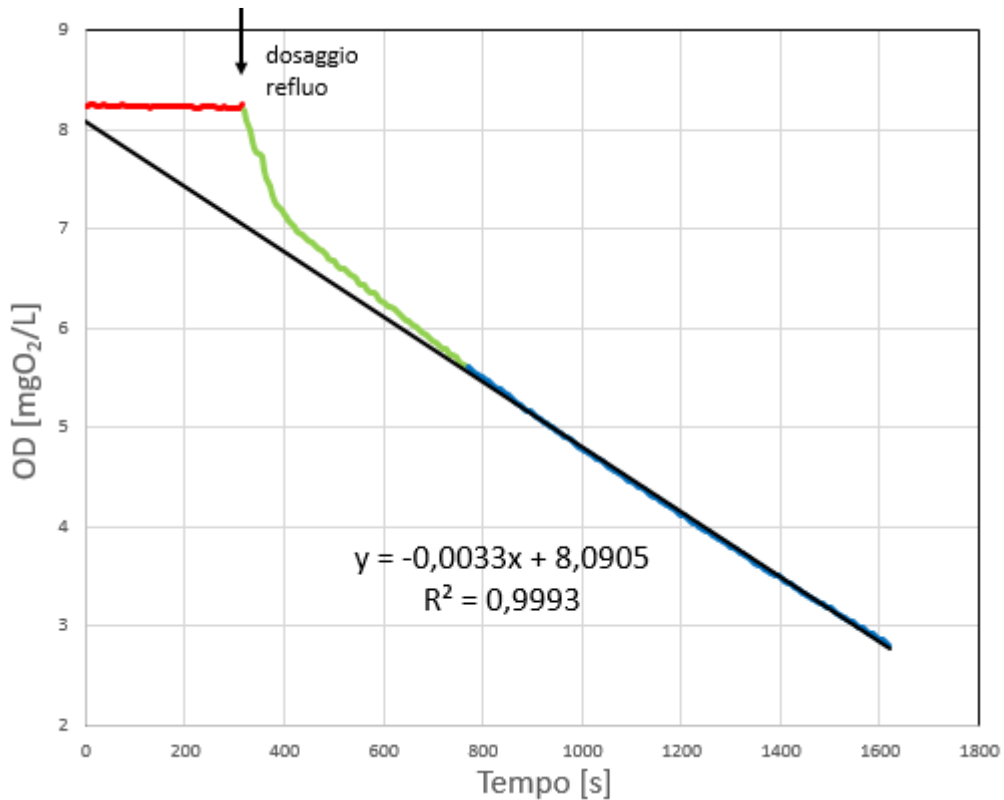


Fig. 7.18: Andamento dell'OD in seguito al dosaggio di refluo

Il test dell'RbCOD può ritenersi valido se la pendenza della retta di interpolazione è simile o leggermente superiore alla respirazione endogena. Facendo quindi un controllo proprio sulla pendenza della retta di interpolazione utilizzando la seguente formulazione [3]:

$$|m| * 3600 \frac{S}{h} = OUR_{endogeno}$$

Che nel nostro caso diventa:

$$0.0033 * 3600 = 11.88 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}\text{h}^{-1}$$

Di poco superiore alla respirazione endogena.

Notiamo anche un buon andamento della curva relativa al dosaggio di refluo, evidenziata in verde, con un rapido consumo di ossigeno al momento dell'aggiunta del substrato esterno.

7.1.4.2 VALUTAZIONE DEL COD_b

Con la misura del COD_b si va a quantificare il COD biodegradabile totale presente in un refluo, quindi rappresenta una frazione del COD totale determinato invece per via chimica.

- Prova numero 38

PARAMETRI OPERATIVI TEST	
Data	25/09/2019
Volume reattore	1,3 L
volume refluo	0,26 L
volume fango	1,3 L
Analisi COD _{TOT}	190 mgCOD/L
Analisi COD filtrato 0.45μ	112 mgCOD/L
Analisi COD solubile flocculato	mgCOD/L

Fig. 7.19: Tabella dei parametri operativi del test

RISULTATI TEST		
ΔO_2	3,35	mgO ₂ L ⁻¹
Y _H	0,67	-
ΔCOD_B	51	mgCOD L ⁻¹

Fig. 7.20: Tabella dei risultati del test

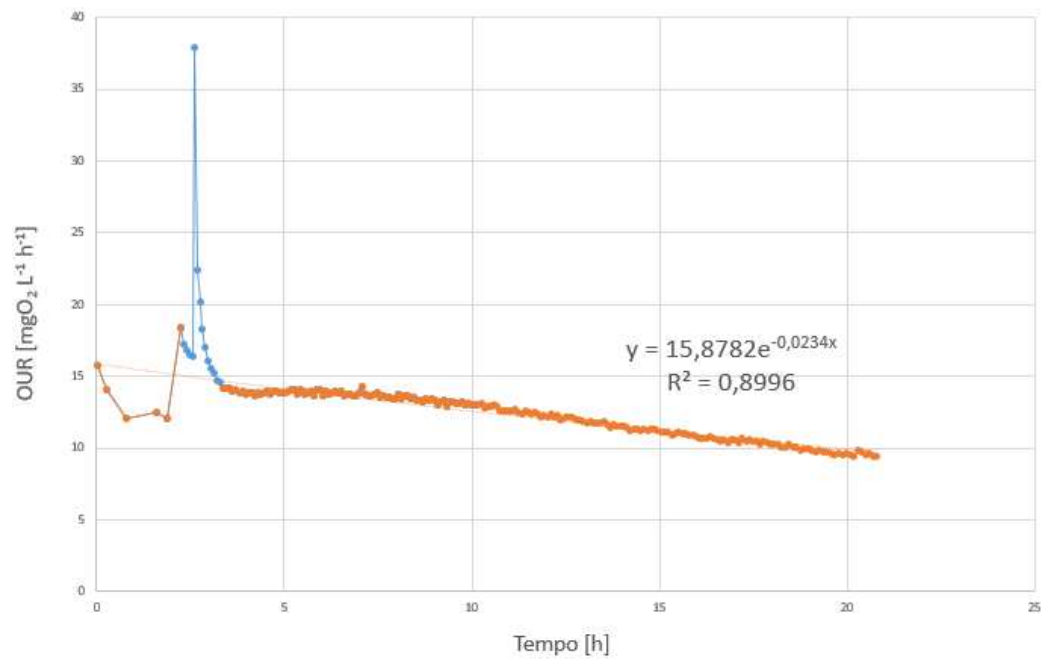


Fig. 7.21: Grafico dell'andamento dei punti di OUR

CON RESPIROMETRIA			
Parametro	Unità di misura	Valore	Note
COD _{TOT}	mgCOD/L	190	Analisi chimica
S	mgCOD/L	112	Analisi chimica
X	mgCOD/L	78	Calcolo
COD _B	mgCOD/L	51	Metodo respirometrico
S _S	mgCOD/L	32,55	Metodo respirometrico
X _S	mgCOD/L	18,45	Calcolo
S _I	mgCOD/L	79,45	Calcolo
X _I	mgCOD/L	59,55	Calcolo
X _{BH}	mgCOD/L	-	Metodo respirometrico
X _{BA}	mgCOD/L	-	Metodo respirometrico

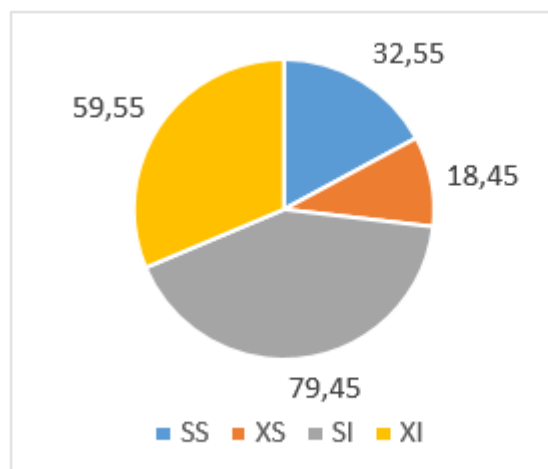


Fig. 7.22: Tabella e grafico delle frazioni di COD

Il dato calcolato nell'elaborazione della prova è il COD_B, considerando quindi anche la parte velocemente biodegradabile, questo significa che si è considerato anche il primo dato di OUR esogeno, più elevato rispetto agli altri. Dal grafico di fig. 7.21 si possono distinguere due differenti fasi: quella esogena in blu in cui si ha consumo del substrato aggiunto e quella endogena di color arancio.

Possiamo inoltre notare dal grafico a torta in cui vengono riportate le frazioni di COD che la frazione particolata risulta essere elevata rispetto a quella solubile e allo stesso modo la frazione inerte è di molto superiore a quella biodegradabile.

7.1 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO OGGETTO DI STUDIO: FORLÌ

L'impianto oggetto di studio, tratta acque reflue provenienti sia dalla città di Forlì sia dai comuni di Forlimpopoli, Bertinoro, Castrocaro Terme, Terra del Sole, Meldola e Predappio, i quali si collegano al depuratore tramite collettori fognari in parte in pressione e in parte a gravità.

Il sistema fognario è costituito sia da reti fognarie separate sia da reti miste.

L'impianto, inizialmente con potenzialità di 160.000 A.E., nel 2014 è stato sottoposto ad ampliamento, arrivando ad una potenzialità di 250.000 A.E. . Il refluo, che da fognatura pubblica arriva all'impianto, subisce una prima grigliatura grossolana, alla quale seguirà una grigliatura fine e un passaggio nelle vasche di dissabbiatura- disoleatura, che rappresentano l'ultimo stadio dei pretrattamenti.

A questo punto, la portata che verrà suddivisa con apposito ripartitore nelle due linee acque di cui è costituito l'impianto, arriva nelle vasche di sedimentazione primaria, una per ciascuna linea. Tali vasche sono caratterizzate da un volume di 2600 mc, un'area di 804 mq e 32 m di diametro.

Successivamente il refluo viene sollevato in vasche di pre - denitrificazione; quattro in totale, di cui due hanno un volume di 2200 mc e due di 2940 mc. Quest'ultime sono state aggiunte nella fase di ampliamento dell'impianto avvenuto nel 2014.

Utilizzando una pre - denitrificazione, la fonte di carbonio necessaria all'ossidazione in condizioni anossiche dei nitriti a nitrati, proviene dalla sostanza organica contenuta nel liquame grezzo, senza avere perciò necessità di attingere a fonti di carbonio esterno. I nitrati che vengono trasformati però, non sono normalmente presenti nel refluo grezzo, per cui vengono introdotti grazie al ricircolo di portate consistenti a valle della vasca di ossidazione.

A seguire appunto, ci sono sette vasche di ossidazione biologica, di cui due ormai non utilizzate perché al momento non necessarie. In questa

fase, l'aerazione inizialmente effettuata con ossigeno puro, viene oggi eseguita tramite insufflazione d'aria con micro bolle.

Dopo questa fase le portate vengono convogliate in sedimentatori secondari per poi essere inviate al trattamento finale di disinfezione con acido peracetico.

I sedimentatori secondari sono sei in totale e di cui due realizzati anch'essi in fase di ampliamento. I primi hanno un volume di 2270 mc, un'area di 907 mq e un diametro di 34 m, mentre gli ultimi due più recenti e ben più grandi, hanno un volume di 4647 mc, un'area di 1256 mq e un diametro di 40 m.

I fanghi di supero vengono invece inviati all'apposita linea fanghi costituita da un pre – ispessitore, una tavola piana per aumentare il livello di disidratazione dei fanghi, un post – ispessitore, due digestori anaerobici con conseguente stoccaggio di biogas per la produzione di energia elettrica con cogeneratore da 330 kW [10], un ulteriore post – ispessitore e una nastro pressa finale.



Fig. 7.23: Immagine dall'alto dell'impianto di Forlì

7.2 RISULTATI DEI TEST RESPIROMETRICI PER L'IMPIANTO DI FORLÌ

7.2.1 BATTERI ETEROTROFI

- Prova numero 63

PARAMETRI OPERATIVI TEST		
Data	29/10/2019	
Volume reattore	1.4	L
Soluzione aggiunta	35	mL
Conc. Soluzione	10	gCOD/L
Massa COD aggiunta	350	mgCOD
Conc. COD nel reattore	250.00	mgCOD/L
Analisi SST	1.74	gSST/L
Analisi SSV	1.22	gSSV/L
Temperatura di riferimento	20	°C
alpha_Arrhenius	1.03	-

COLLEGARE LA CELLA DELLA COLONNA I (Tempo*)	t[h]	OUR esogeno [mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹]
tempo primo endogena	0.1901	
tempo intermedio 1 (inizio esogena)	0.8726	0.000
tempo intermedio 2 (fine RBCOD)	4.2772	6.127
tempo intermedio 3 (ritorno respiraz. endogena)	17.7654	
tempo ultimo endogena	17.7654	
coeff. angolare curva accumulo	1.7996	
intercetta curva accumulo	-1.5703	
costante curva end.mod	1.9801	
esponente curva end.mod	0.0267	

Fig. 7.24: Dettaglio foglio di calcolo

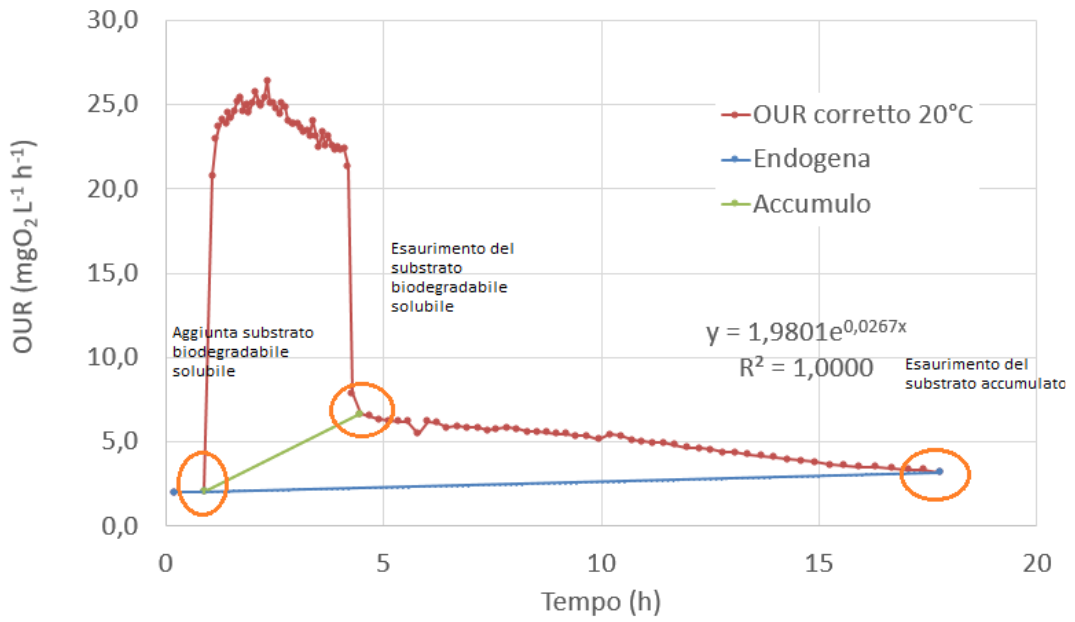


Fig. 7.25: Respirogramma ottenuto in seguito all'aggiunta di sodio acetato con presenza della fase di accumulo

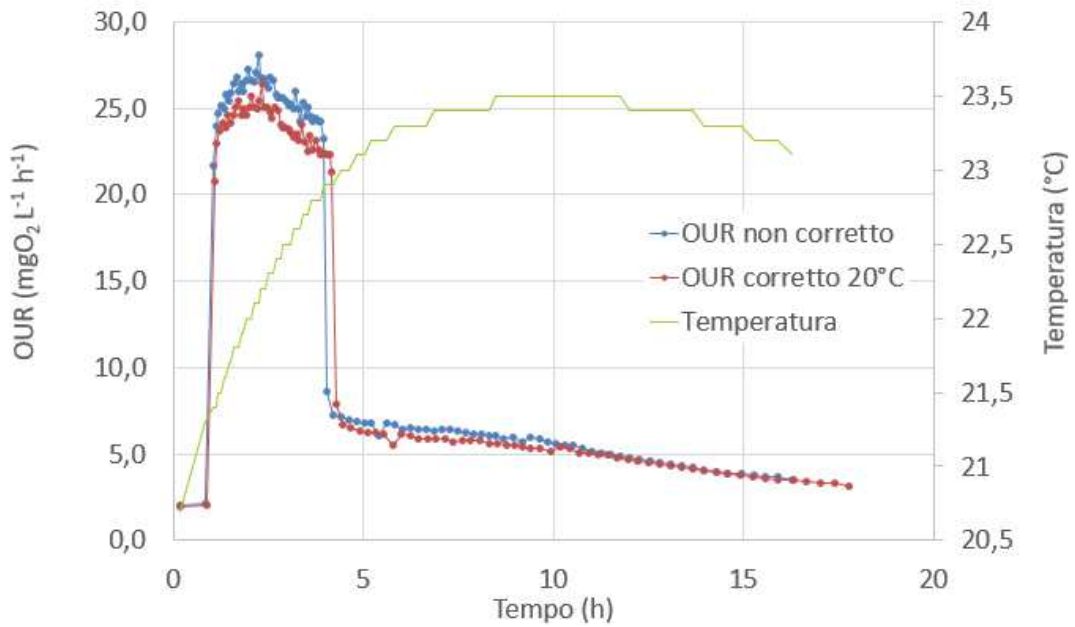


Fig. 7.26: Correzione della temperatura con la formula di Arrhenius

RISULTATI TEST		
$\Delta O_{2,STO}$	61.33	mgO ₂ L ⁻¹
ΔO_2	117.30	mgO ₂ L ⁻¹
$Y_{H \text{ teorico}}$	0.67	-
Y_{STO}	0.75	-
$Y_{H \text{ sperimentale}}$	0.53	-
OUR_max	18.9	mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vCOD,max	77.06	mgCOD L ⁻¹ h ⁻¹
vCOD,max specifica	63.16	mgCOD gSSV ⁻¹ h ⁻¹

Fig. 7.27: Risultati della prova

In questa prova possiamo notare come i valori di OUR endogeno siano molto bassi ($< 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$), quindi il sistema consuma substrato molto lentamente.

Possiamo inoltre notare che al momento dell'interruzione del test o valori di OUR endogeno non sono ritornati a quelli che si avevano inizialmente. Questo è dovuto alla presenza dell'accumulo e al suo non completo esaurimento nel momento in cui la prova è stata fatta terminare; inoltre il valore del coefficiente di resa cellulare Y_H risulta sottostimato proprio per questo motivo.

Sarebbe stato perciò opportuno far continuare con l'acquisizione dei dati per assicurarsi il raggiungimento delle condizioni endogene.

Essendoci accumulato la crescita della biomassa eterotrofa si verifica perlopiù a spese dei prodotti stoccati.

La prova inoltre, è stata eseguita cercando di mantenere la temperatura il più possibile prossima a quella di riferimento di 20°C, difatti la correzione, avvenuta con la formula di Arrhenius ha prodotto una curva, rappresentata in rosso, che si discosta ben poco da quella d partenza. (vedere fig. 7.4)

7.2.2 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE CON NH₄CL

- Prova numero 64

PARAMETRI OPERATIVI TEST		
Data	30/10/2019	
Volume reattore	1.3	L
Soluzione aggiunta	3	mL
Conc. Soluzione	5	gN-NH ₄ /L
Massa N-NH ₄ aggiunta	15	mgN-NH ₄
Conc. N-NH ₄ nel reattore	11.5	mgN-NH ₄ /L
Analisi SST	1.74	gSST/L
Analisi SSV	1.22	gSSV/L
Temperatura di riferimento	20	°C
alpha_Arrhenius	1.08	-

COLLEGARE LA CELLA DELLA COLONNA I (Tempo*)		
tempo primo endogena	0.3400	h
tempo intermedio 1 (inizio esogena)	1.28	h
tempo intermedio 2 (fine N-NH ₄)	2.87	h
tempo intermedio 3 (ritorno respiraz. endogena)	3.92	h
tempo ultimo endogena	5.72	h
costante curva end.mod	3.6889	
esponente curva end.mod	-0.0079	

Fig. 7.28: Tabella dei parametri della prova di NH₄Cl

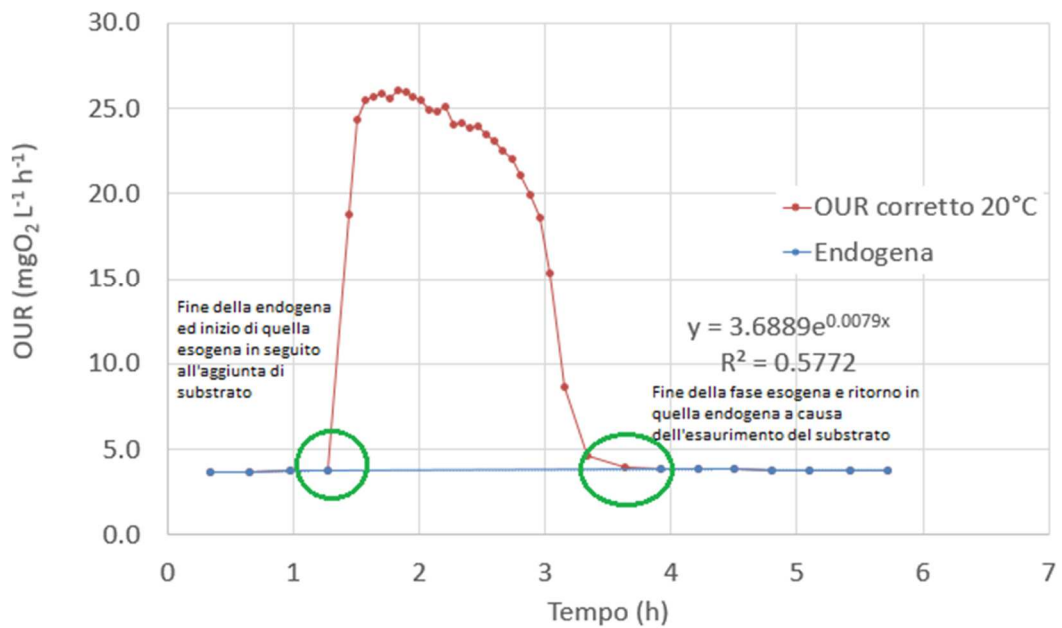


Fig. 7.29: Andamento dell'OUR a seguito dell'aggiunta di NH₄Cl

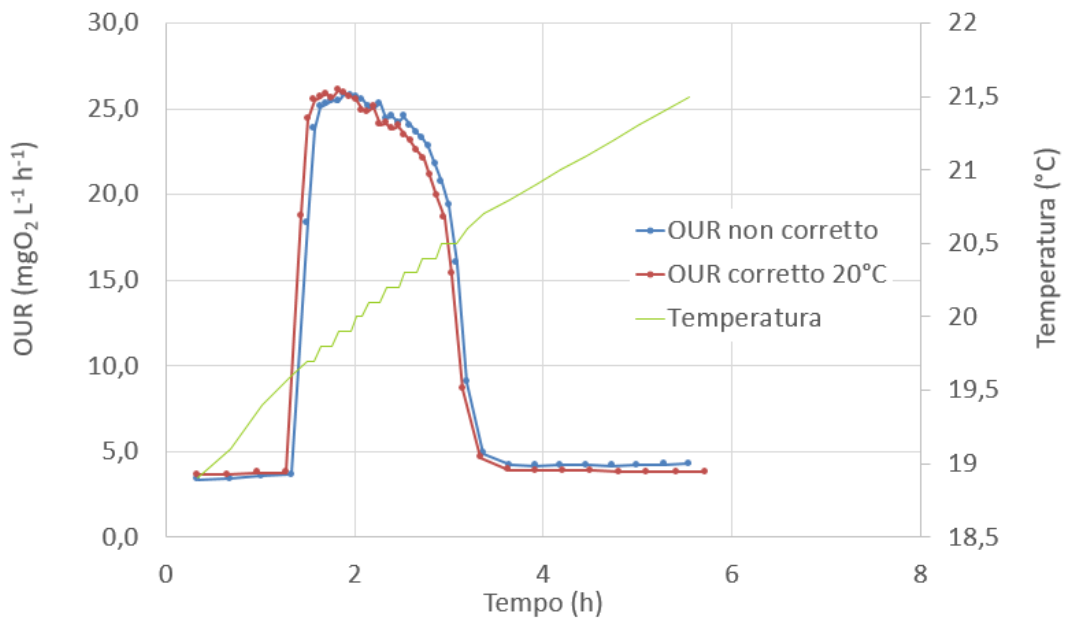


Fig. 7.30: Andamento dell'OUR con la temperatura corretto utilizzando la formula di Arrhenius

$$\text{Velocità volumetrica: } V_{N,max} = V_{AOB+NOB,max} = \frac{OUR_{max}}{4.57 \text{ mgO}_2/\text{mgN}}$$

$$\text{Velocità specifica: } V_{N,max} = V_{AOB+NOB,max} = \frac{OUR_{max}}{4.57 \text{ mgO}_2/\text{mgN}} \frac{1}{X_V}$$

RISULTATI TEST			
OUR_max	✔	20.6	mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vN,max	✔	4.50	mgN-NH ₄ L ⁻¹ h ⁻¹
vN,max specifica	✔	3.69	mgN-NH ₄ gSSV ⁻¹ h ⁻¹

Fig. 7.31: Risultati prova

7.2.3 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE CON NaNO₂

- Prova numero 65

Data	30/10/2019	
Volume reattore	1.3	L
Soluzione aggiunta	2	mL
Conc. Soluzione	10	gN-NO ₂ /L
Massa N-NO ₂ aggiunta	20	mgN-NO ₂
Conc. N-NO ₂ nel reattore	15.4	mgN-NO ₂ /L
Analisi SST	1.74	gSST/L
Analisi SSV	1.22	gSSV/L
Temperatura di riferimento	20	°C
alpha_Arrhenius	1.08	-
COLLEGARE LA CELLA DELLA COLONNA I (Tempo*)		
tempo primo endogena	0.3845	h
tempo intermedio 1 (inizio esogena)	1.3221	h
tempo intermedio 2 (ritorno respiraz. endogena)	4.1000	h
tempo ultimo endogena	5.6522	h
costante curva end.mod	3.7783	
esponente curva end.mod	-0.0187	

Fig. 7.32: Tabella dei parametri della prova dei NaNO₂

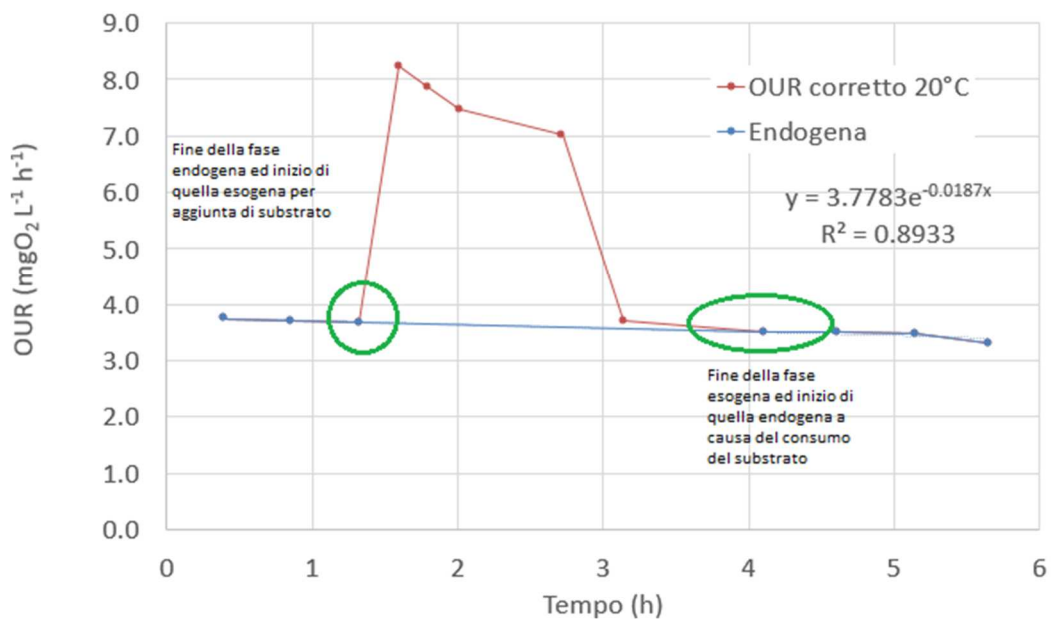


Figura 7.33: Andamento dell'OUR a seguito dell'aggiunta di NaNO₂

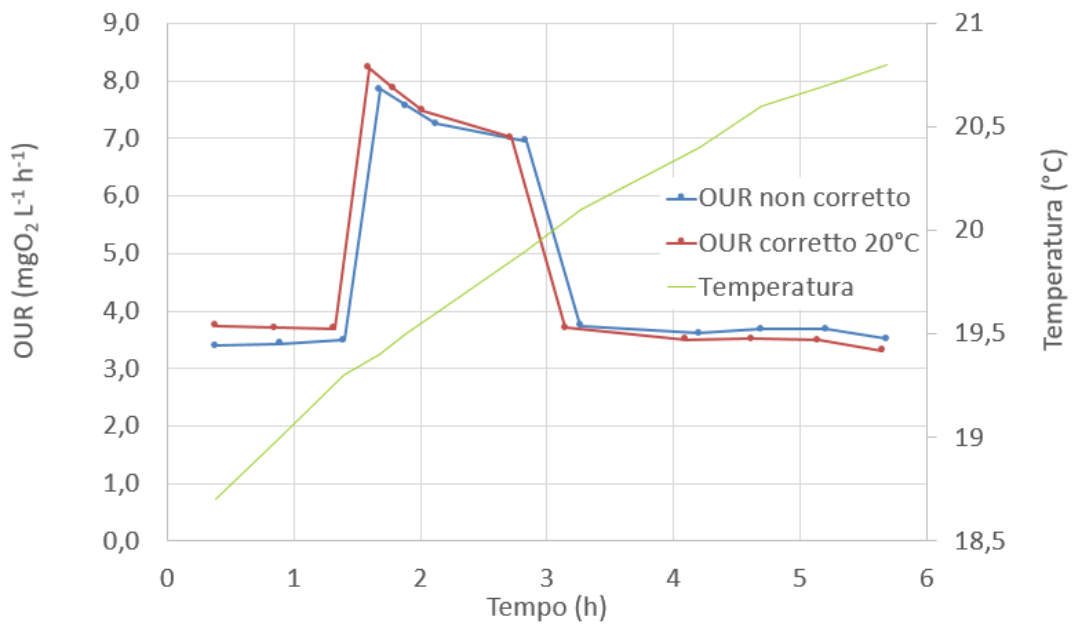


Fig. 7.34: Andamento dell'OUR con correzione della temperatura tramite la formula di Arrhenius

$$\text{Velocità volumetrica: } V_{NOB,max} = \frac{OUR_{max}}{1.14 \frac{mgO_2}{mgN}}$$

$$\text{Velocità specifica: } V_{NOB,max} = \frac{OUR_{max}}{1.14 \frac{mgO_2}{mgN}} \frac{1}{X_V}$$

RISULTATI TEST		
OUR_max	3.2	mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vNO,max	2.84	mgN-NO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
vNO,max specifica	2.33	mgN-NO ₂ gSSV ⁻¹ h ⁻¹

Fig. 7.35: Risultati prova

Da cui si ricava, per differenza: $V_{AOB,max} = V_{AOB+NOB,max} - V_{NOB,max}$

Possiamo notare anche in questo caso un basso valore di OUR endogena, con conseguenti tempi di rimozione del substrato elevati. In queste due prove i tratti di esogena ed endogena sono ben delineati, inoltre l'andamento delle due curve in seguito alla correzione apportata alla temperatura tramite la formula di Arrhenius non si discosta molto dall'originale.

Nella prova in cui è stato effettuato il dosaggio di NH₄CL notiamo l'assenza del fenomeno di accumulo, questo significa che non è avvenuto lo stoccaggio di nitriti da parte della biomassa la quale ha lavorato perciò come ci aspettavamo, essendo che l'ossidazione dell'ammoniaca a nitriti ad opera dei batteri Nitrosomonas è un processo che avviene molto più lentamente dell'ossidazione dei nitriti a nitrati ad opera dei batteri Nitrobacter.

Inoltre, la mancata formazione di un vero e proprio plateau potrebbe essere dovuta ad un abbassamento del pH causato dalla nitrificazione, in quanto questa comporta una produzione di acidità.

7.2.2 CURVA DI CALIBRAZIONE

- Prova numero 54

Dosaggio[mgCOD]	Δ COD[mgCOD/L]	Δ OD [mgO ₂ /L]
6	4,286	1,15
8	5,690	1,25
10	7,072	1,77
12	8,427	2,26
14	9,749	2,52

Fig. 7.36: Tabella dei valori di Δ COD e Δ OD per ogni aliquota di acetato

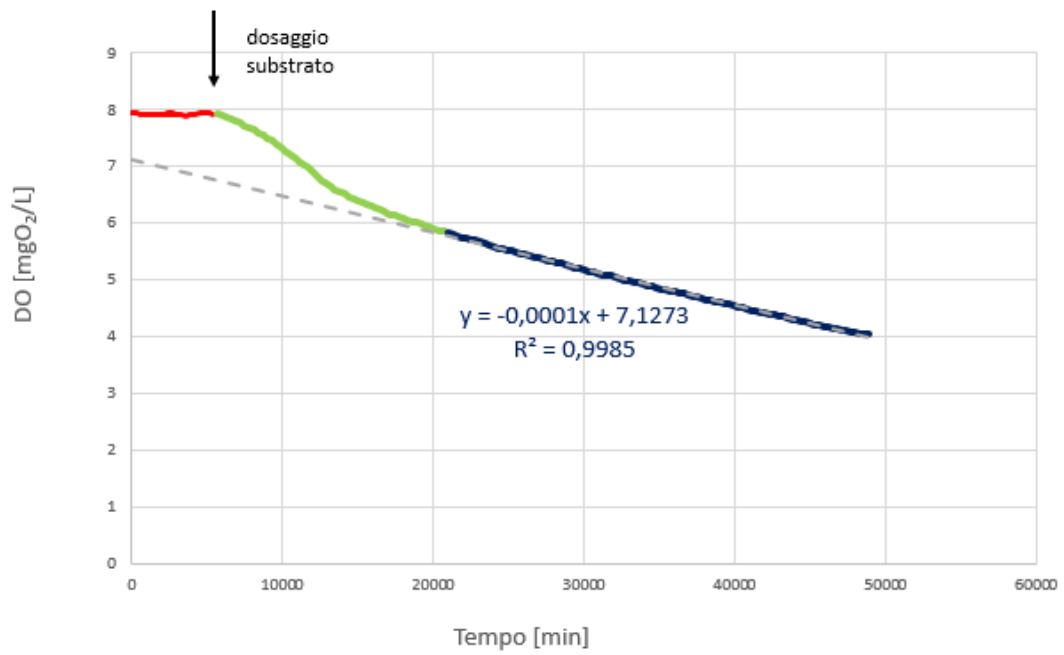


Fig. 7.37: Andamento del consumo di OD in seguito al dosaggio di 6 mg di acetato

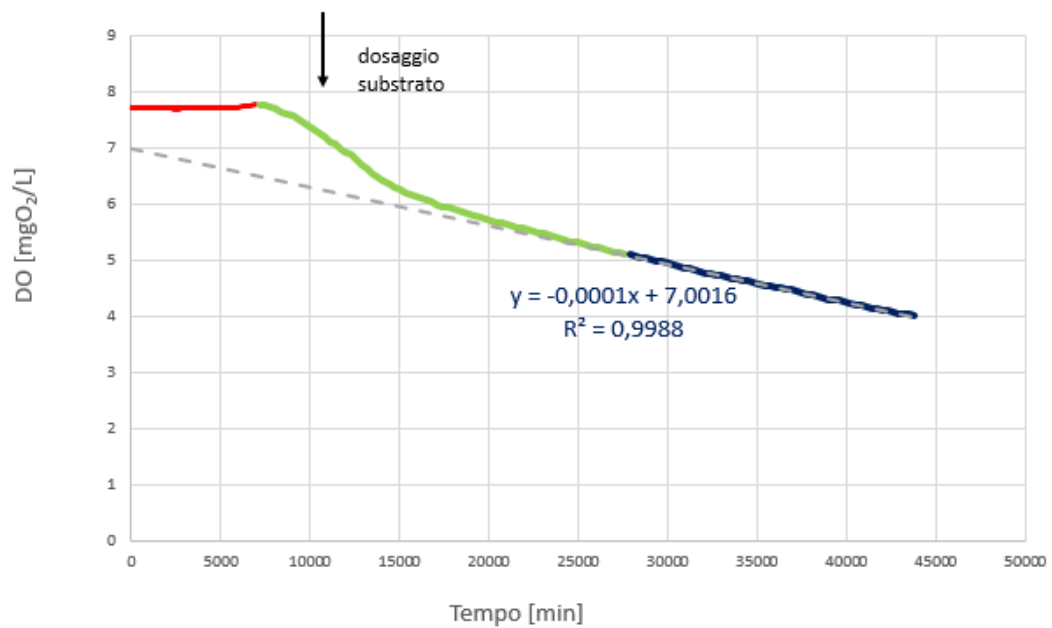


Fig. 7.38: Andamento del consumo di OD in seguito al dosaggio di 8 mg di acetato

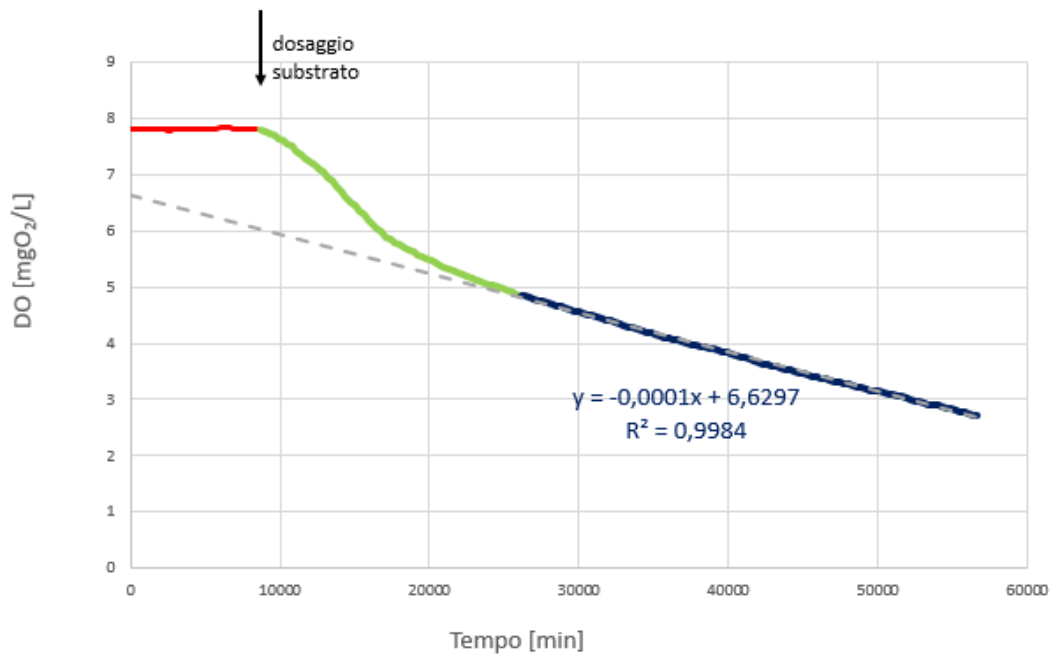


Fig. 7.39: Andamento del consumo di OD in seguito al dosaggio di 10 mg di acetato

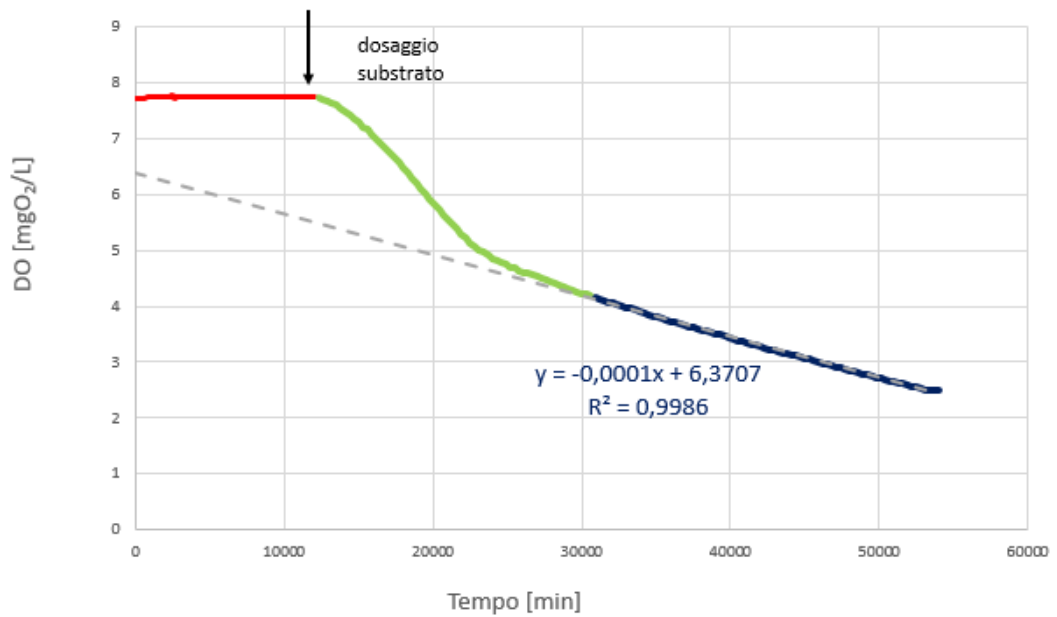


Fig. 7.40: Andamento del consumo di OD in seguito al dosaggio di 12 mg di acetato

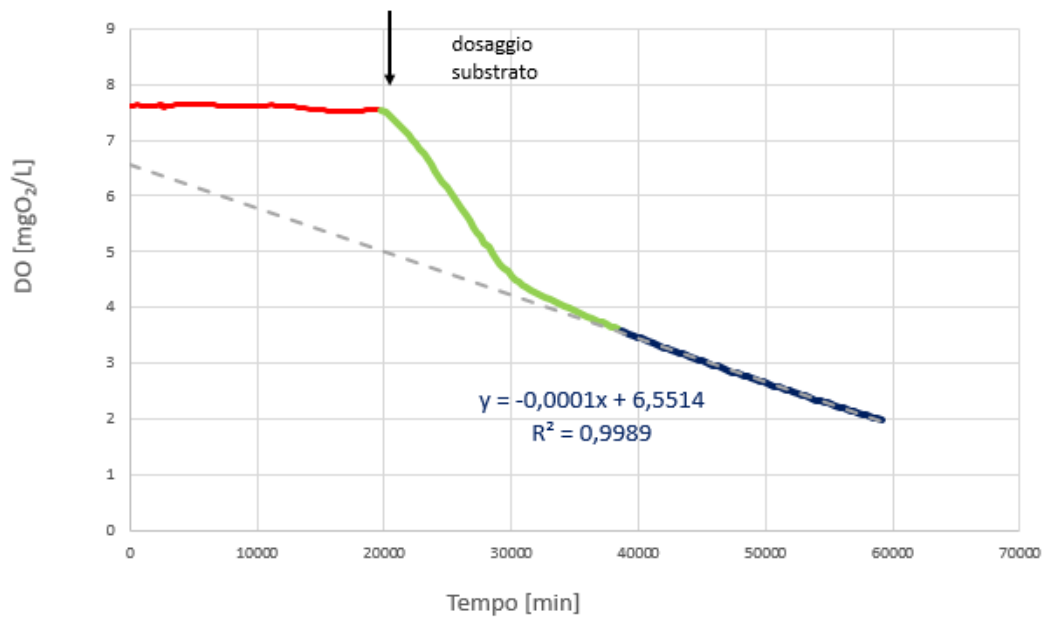


Fig. 7.41: Andamento del consumo di OD in seguito al dosaggio di 14 mg di acetato

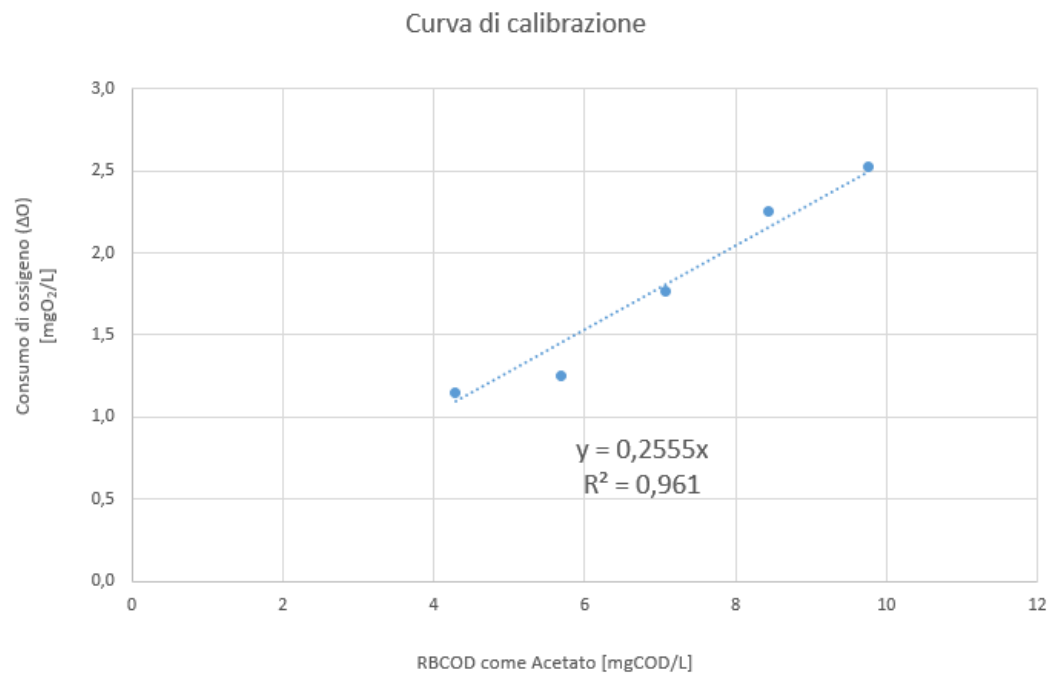


Fig. 7.42: Andamento della curva di calibrazione

Anche in questo caso, dal grafico relativo alla variazione OD possiamo notare che questa sarà maggior quando il dosaggio del substrato biodegradabile è più elevato, ovvero a 14 mg COD/L di sodio acetato. Se consideriamo il grafico finale della curva di calibrazione che i punti relativi ai vari dosaggi sono piuttosto vicini alla retta di interpolazione lineare; come evidente dall'indice R2 che è tanto più corretto quanto più ci si avvicina ad 1;(in questo caso è pari a 0.961).

7.2.3 FRAZIONAMENTO DEL COD_b

7.2.3.1 VALUTAZIONE DELL'RBCOD

- Prova numero 59

<u>Dati curva di calibrazione</u>	22/10/2019
pendenza	0,2876
Tempo - ultimo punto plateau	290 sec
OD a saturazione	8,29 mgO ₂ /L
<u>Retta endogena</u>	
pendenza	-0,0025 mgO ₂ /L/s
intercetta	5,7608 mgO ₂ /L
controllo pendenza endogena	8,9 mgO ₂ L ⁻¹ h ⁻¹
<u>Consumo di ossigeno</u>	
OD endogeno al tempo ultimo plateau	5,041705131 mgO ₂ /L
ΔOD	3,248294869 mgO ₂ /L
RBCOD aggiunto con il refluo	15,81 mgCOD
Concentrazione RBCOD nel refluo	79,06 mgCOD/L

Fig. 7.43: Tabella dei parametri e dei risultati del test

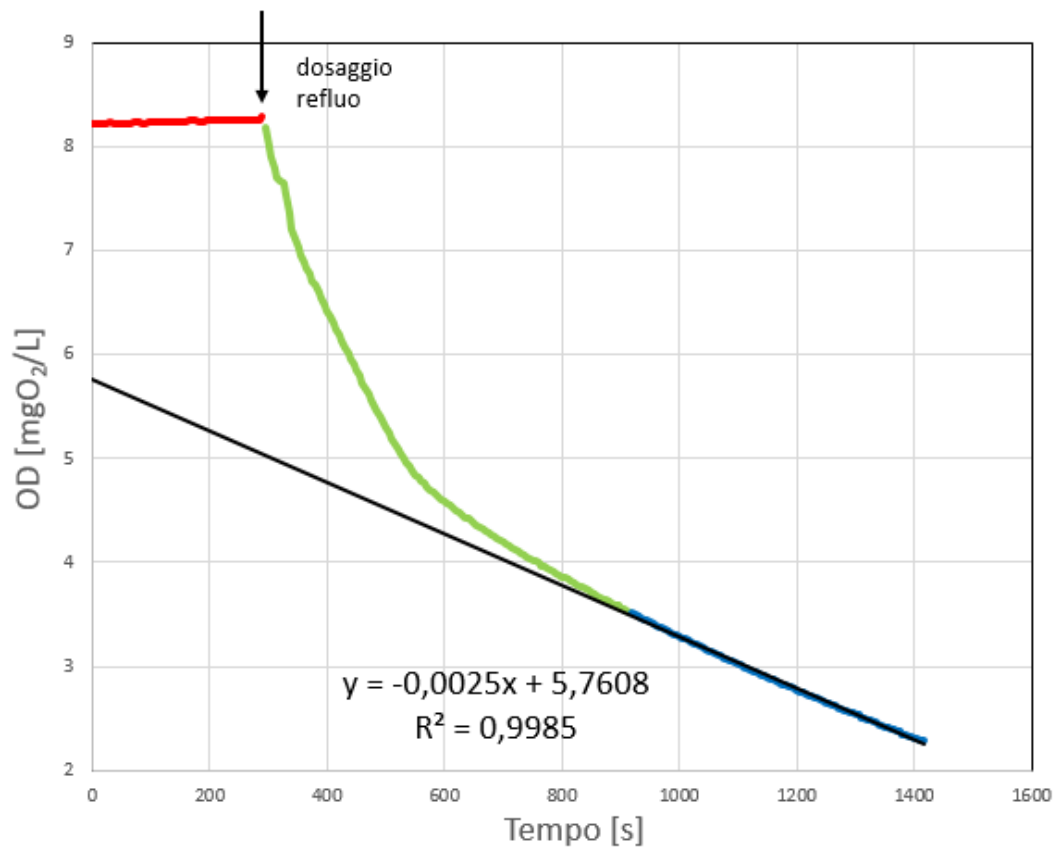


Fig. 7.44: Andamento dell'OD in seguito al dosaggio del refluo

7.2.3.2 VALUTAZIONE DEL COD_B

- Prova numero 57

PARAMETRI OPERATIVI TEST		
Data	22/10/2019	
Volume reattore	1,4 L	
volume refluo	0,28 L	
volume fango	1,12 L	
Analisi COD _{TOT}	455 mgCOD/L	
Analisi COD filtrato 0.45μ	80 mgCOD/L	
Analisi COD solubile flocculato	mgCOD/L	

RISULTATI TEST		
ΔO_2	10,67	mgO ₂ L ⁻¹
Y _H	0,67	-
ΔCOD_B	162	mgCOD L ⁻¹

Fig. 7.45: Tabella dei parametri e dei risultati del test

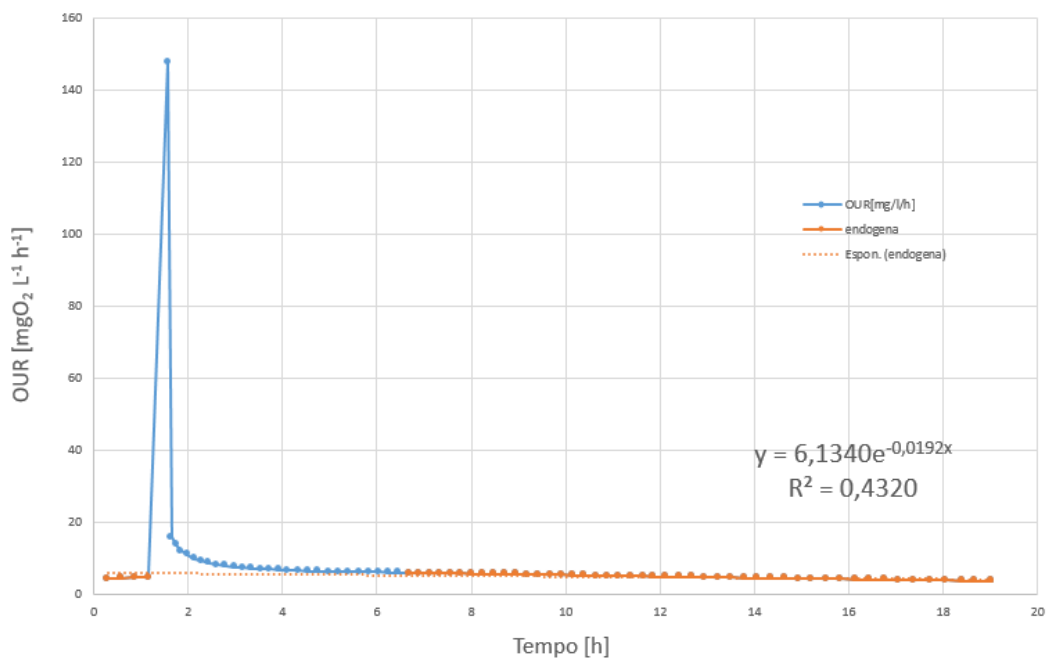


Fig. 7.46: Grafico dell'andamento dei punti di OUR

CON RESPIROMETRIA

Parametro	unità di misura	Valore	Note
COD _{TOT}	mgCOD/L	455	Analisi chimica
S	mgCOD/L	80	Analisi chimica
X	mgCOD/L	375	Calcolo
COD _B	mgCOD/L	162	Metodo respirometrico
S _S	mgCOD/L	79,06	Metodo respirometrico
X _S	mgCOD/L	82,94	Calcolo
S _I	mgCOD/L	0,94	Calcolo
X _I	mgCOD/L	292,06	Calcolo
X _{BH}	mgCOD/L	-	Metodo respirometrico
X _{BA}	mgCOD/L	-	Metodo respirometrico

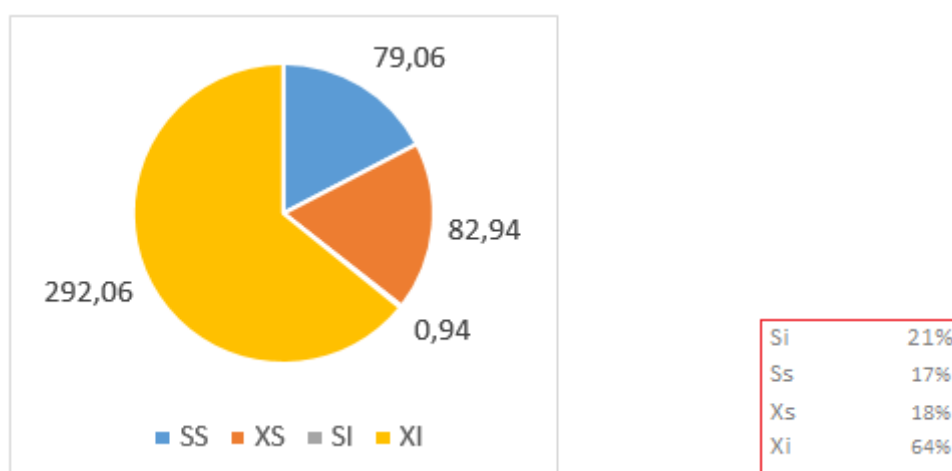


Fig. 7.47: Tabella, grafico e percentuali delle frazioni del COD

Relativamente alla determinazione delle frazioni del COD influente sul fango proveniente dall'impianto di Forlì, i dati che si sono ottenuti non sono coerenti con le tipiche percentuali di un refluo civile, pertanto sono stati scartati ai fini dell'utilizzo nel modello. Osservando i risultati, possiamo notare valori incompatibili con il normale funzionamento dell'impianto. In particolare:

- la frazione solubile biodegradabile (Ss), corrispondente all'RBCOD, risulta ridotta ma comunque rientrante nel range di valori tipico per un refluo civile, ovvero tra il 10-30% del COD totale;
- la frazione particolata biodegradabile (Xs), corrispondente all'SBCOD, è invece molto al di sotto del range tipico per liquami di civile abitazione il quale prevede che questa sia del 40-60% del COD totale;

- le frazioni solubile inerte (Si) e particolata inerte (Xi) con range rispettivamente del 5-10% e 10-20% del COD totale, risultano invece molto al di sopra.

Questi valori risultano incompatibili con il normale funzionamento dell'impianto, in quanto evidenzerebbero un'evidente difficoltà di denitrificazione per mancanza di substrato organico e una scarsa capacità di biodegradazione del refluo in ingresso con un conseguente quantitativo di inerte sia nell'effluente sia accumulato nei fanghi molto elevato, discorde sia con le caratteristiche tipiche di un refluo civile sia con l'effettiva efficienza dell'impianto in questione. Le motivazioni di tali risultati sono attualmente in fase di valutazione e probabilmente legate al malfunzionamento riscontrato durante le prove nei sensori di OD, pertanto si è proceduto con il metodo STOWA (vedere par. 6.3).

7.2.3.3 FRAZIONAMENTO CON METODO STOWA E SIMULAZIONE CON SOFTWARE WEST

In questo caso sono stati estratti tutti i dati in ingresso e in uscita dall'impianto per gli anni 2017, 2018 e 2019 ottenendo un set di tre anni di dati rappresentativo dell'impianto.

Nella figura sottostante è presente una rappresentazione di un file di calcolo, in cui vengono riassunti i valori delle varie componenti mediate per i vari anni e da cui sono state estratte le frazioni costituenti il COD in ingresso.

media tal	NH4 [mg/L NH4]	N-Tot [mg/L]	BOD5 [mg/L O2]	COD/BOD5	COD [mg/L O2]	P-Tot [mg/L P]	SST [mg/L]
2017	44	50	129	2	297	5	142
2018	34	41	117	3	303	4	150
2019	42	37	125	3	315	5	153
media cor	NH4 [mg/L NH4]	N-Tot [mg/L]	BOD5 [mg/L O2]	COD/BOD5	COD [mg/L O2]	P-Tot [mg/L P]	SST [mg/L]
2017	40	45	118	2	259	5	114
2018	37	38	108	2	252	4	135
2019	40	37	124	2	292	4	134

Fig. 7.48: Tabella riassuntiva dei valori mediati dei vari componenti in ingresso per i tre anni presi a riferimento.

media tal quale	Si	Ss	Xs	Xi
2017	21,99	95,79	127,01	52,22
2018	12,49	101,30	100,68	88,37
2019	24,42	97,96	117,20	75,31

media corretta	Si	Ss	Xs	Xi
2017	21,99	93,51	109,01	34,86
2018	16,86	73,74	122,30	57,40
2019	24,42	100,98	112,23	56,45

Fig. 7.49: Valore delle frazioni costituenti il COD

media tal quale	Si	Ss	Xs	Xi
2017	7%	32%	43%	18%
2018	4%	33%	33%	29%
2019	8%	31%	37%	24%

media corretta	Si	Ss	Xs	Xi
2017	8%	36%	42%	13%
2018	6%	27%	45%	21%
2019	8%	34%	38%	19%

Fig. 7.50: Frazioni costituenti il COD espresse in percentuale

Per la modellazione si è preso in considerazione l'anno 2018 e un valore di portata media oraria di 1935 m³ divisa nelle due linee in cui è diviso l'impianto, per un totale giornaliero di 46440 m³. I dati di portata insieme alle frazioni del COD sono stati inseriti in un foglio excel, utilizzando il seguente formato di input.

t	H2O	S_I	S_S	S_O	S_NO	S_NH	S_ND	S_ALK	X_I	X_S	X_BH	X_BA	X_P	X_ND
d	m3/d	g/m3	g/m3	g/m3	g/m3	g/m3	g/m3	g/m3	g/m3	g/m3	g/m3	g/m3	g/m3	g/m3

Fig. 7.51: File Excel per l'inserimento dei dati in input su WEST

Nella prima riga sono riportati i parametri del frazionamento da inserire nel modello, mentre nella seconda riga sono riportate le corrispondenti unità di misura.

A partire dalla terza riga, in ordine, andranno inseriti tutti i valori in ingresso frazionati e poiché si andrà ad eseguire una simulazione di tipo statico tali valori verranno mantenuti costanti per tutti gli istanti temporali.

Inoltre, si è inserito un valore costante di X_P, X_BA, S_O e S_NO di 0,001 g/m³ mentre per l'alcalinità S_ALK si è utilizzato un valore di 30 g/m³, mentre X_BH viene determinata come il 5% di S_S.

Nella figura sottostante è riportata una rappresentazione del layout della linea acque completa di tutti gli elementi dell'impianto in questione (fig. 7.51). Il lavoro di simulazione però, è stato svolto in riferimento ad una configurazione semplificata, non prevedendo perciò le sezioni che in condizioni di normale funzionamento restano inattive (fig. 7.52).

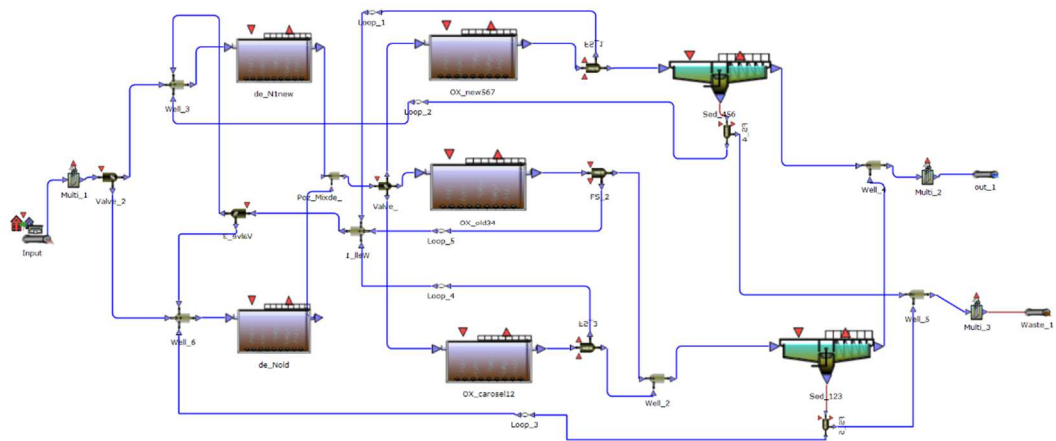


Fig. 7.50: Layout impianto di Forlì su software WEST

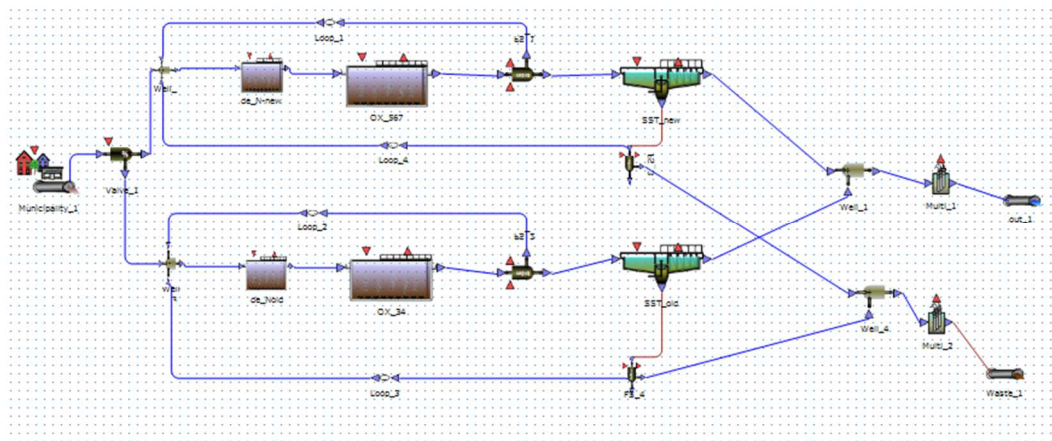


Fig. 7.52: Layout semplificato dell'impianto di Forlì su software WEST

Sono stati perciò inseriti i dati ottenuti dal frazionamento eseguito in precedenza, prendendo come riferimento i valori dell'anno 2018 i quali rientravano, per le varie frazioni costituenti il COD, nei range percentuali tipici di un refluo grezzo civile (fig. 7.50).

La simulazione è stata svolta dapprima, inserendo semplicemente i dati e lasciando andare il modello, così da poter individuare quali sarebbero stati gli andamenti dei principali composti in uscita verso l'effluente e sulla base di questi capire come eventualmente intervenire per il loro controllo, successivamente si sono invece valutate diverse possibilità proprio con lo scopo di assicurare il rispetto dei limiti normativi.

In questa seconda fase si è proceduto infatti, ad inserire degli elementi chiamati "controller" con i quali si impongono come costanti alcune variabili (es. SST, concentrazione di OD, ecc). Si è impostato inoltre, un ricircolo della miscela aerata pari a 1.

Nella figura sottostante è rappresentato il layout dell'impianto nel quale è stato aggiunto un controller per l'ossigeno disciolto in vasca di areazione, garantendo così una concentrazione di 2 mg O₂/l.

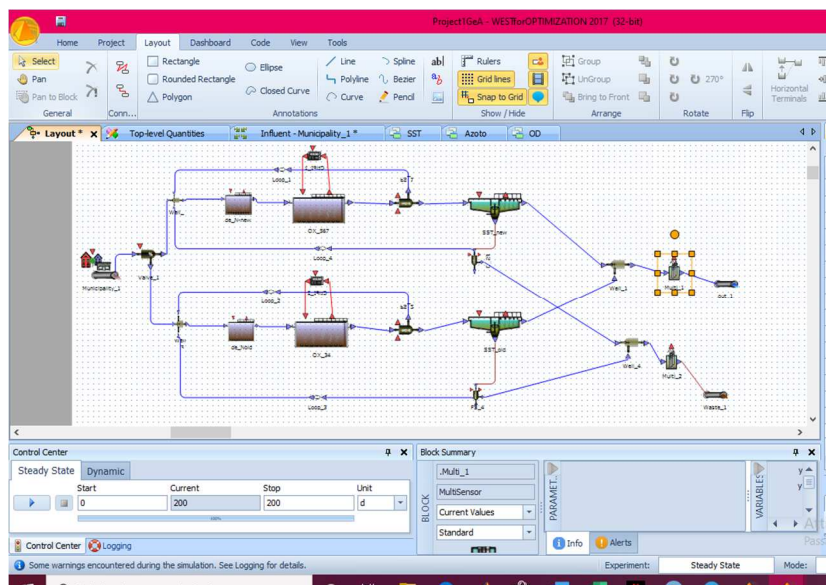


Fig. 7.53: Layout dell'impianto con controller sull'OD

Al termine del processo di simulazione è possibile notare come il livello di OD si sia mantenuto al valore imposto (vedi fig. successiva 7.54)

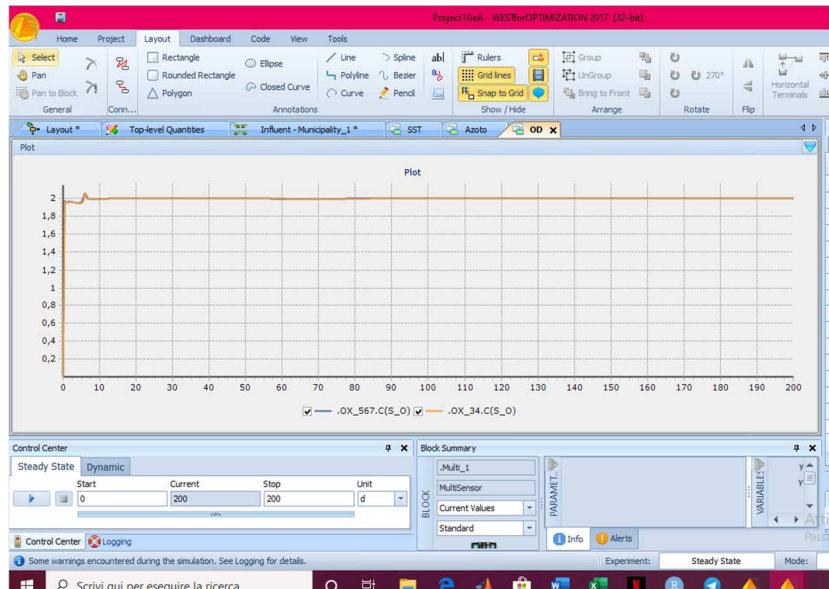


Fig. 7.54: Andamento del livello di OD in vasca di aerazione avendo imposto un valore di 2 mgO₂/l

Sulla base di questo valore di ossigeno, si hanno i seguenti andamenti per NH₄, NO₃ e TN (vedi fig. successiva 7.55)

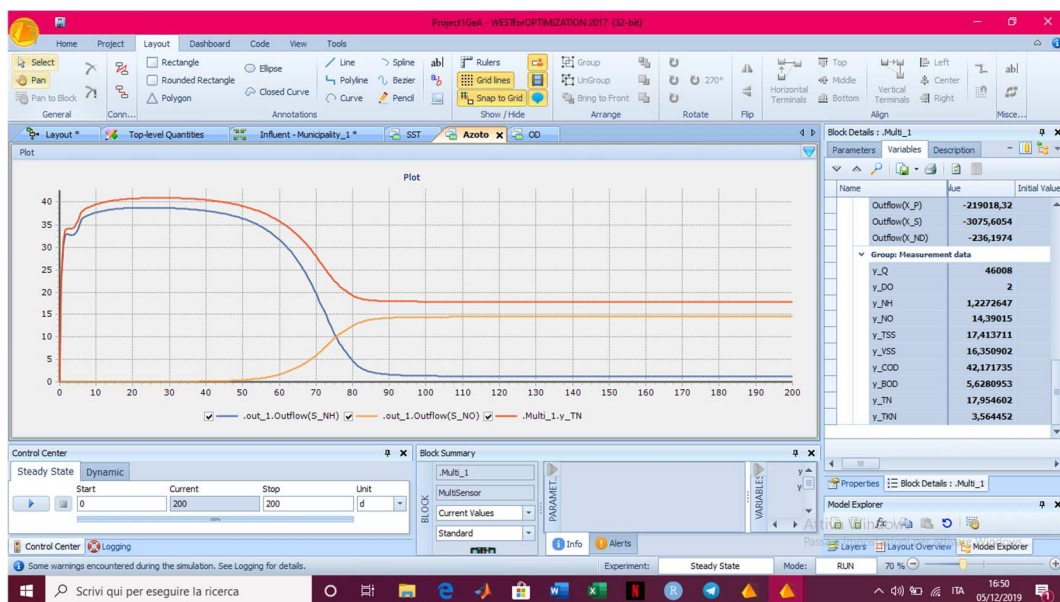


Fig. 7.55: Andamento dei livelli di azoto con imposizione di 2 mgO₂/l

Notiamo come ad una riduzione di ammoniaca (curva in blu) corrisponda un conseguente aumento di nitrati in vasca (curva in giallo), a segnalare l'avvenimento del processo di nitrificazione.

Successivamente si è proceduto ad inserire un controller in grado di regolare la presenza di solidi sospesi totali (SST) e uno per regolare la concentrazione di ammoniaca (NH_4) in vasca di ossidazione.

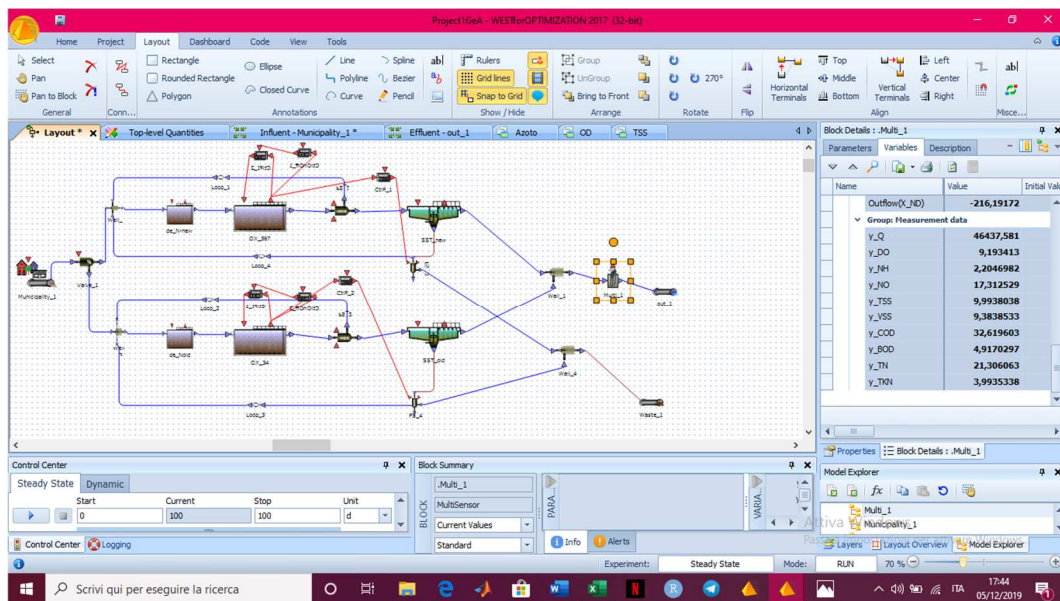


Fig. 7.56: Layout dell'impianto con i controller per OD, NH_4 e SST

Relativamente agli SST sono state eseguite varie prove variando il contenuto degli stessi fino ad arrivare al valore ottimale di 2000 mg/l.

Per quanto riguarda il contenuto di azoto ammoniacale, questo è stato imposto variabile tra 2 e 4 mg/l. Il suo controller è stato poi collegato a quello dell'ossigeno disciolto; così facendo non avremo più un valore di ossigeno costante ma piuttosto varierà in modo dinamico, garantendo il rispetto dei limiti imposti per l' NH_4 .

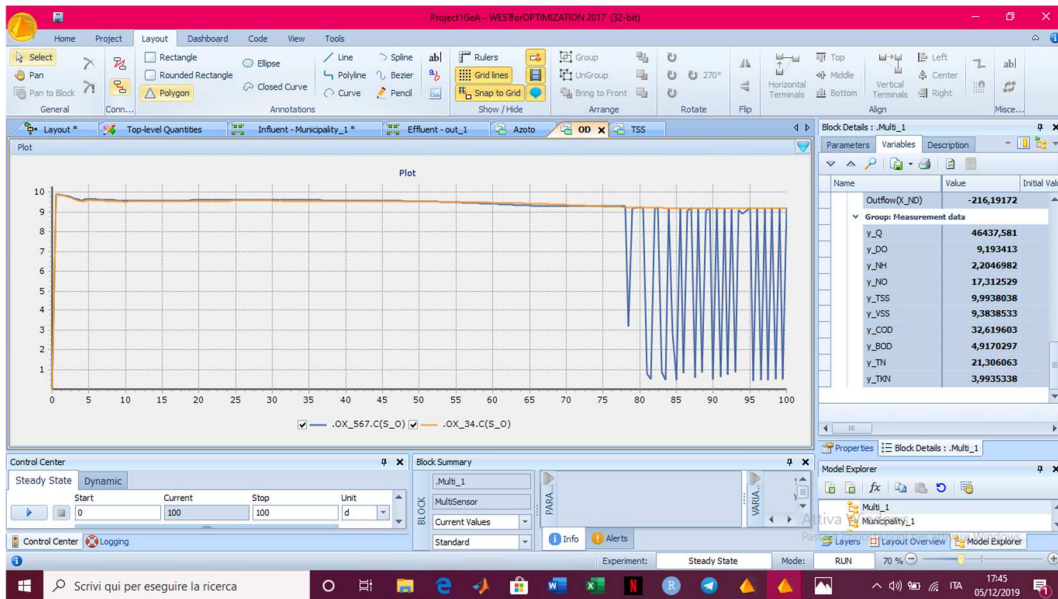


Fig. 7.57: Andamento dell'OD in funzione del contenuto di NH4

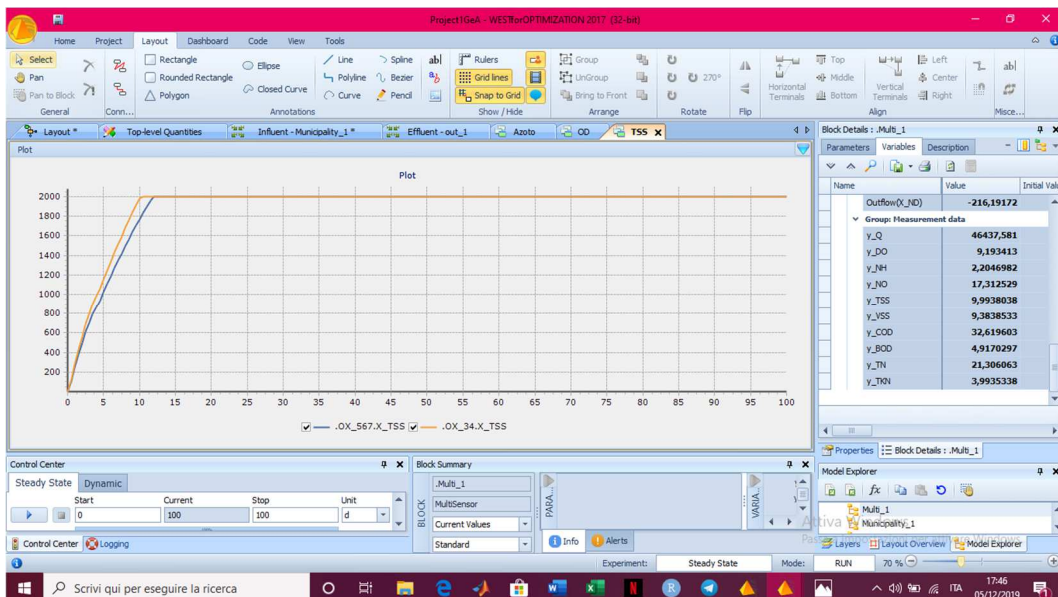


Fig. 7.58: Andamento degli SST imposti a 2000 mg/l

Nella figura sottostante possiamo notare come aumentando il ricircolo del mixer liquor fino a cinque volte la portata media entrante, l'azoto ammoniacale viene trasformato in azoto nitrico che a sua volta, pur mantenendo i ricircoli così alti, non viene del tutto rimosso quindi l'N-tot in uscita presenta dei valori sopra i 10 mg/L, contrariamente a quanto avviene nella realtà. Questa situazione anomala è probabilmente correlabile a due fattori, ovvero la calibrazione del modello che prevede la modica correzione dei parametri cinetici dei batteri autotrofi ed eterotrofi e un maggior approfondimento nel frazionamento semplificato del COD.

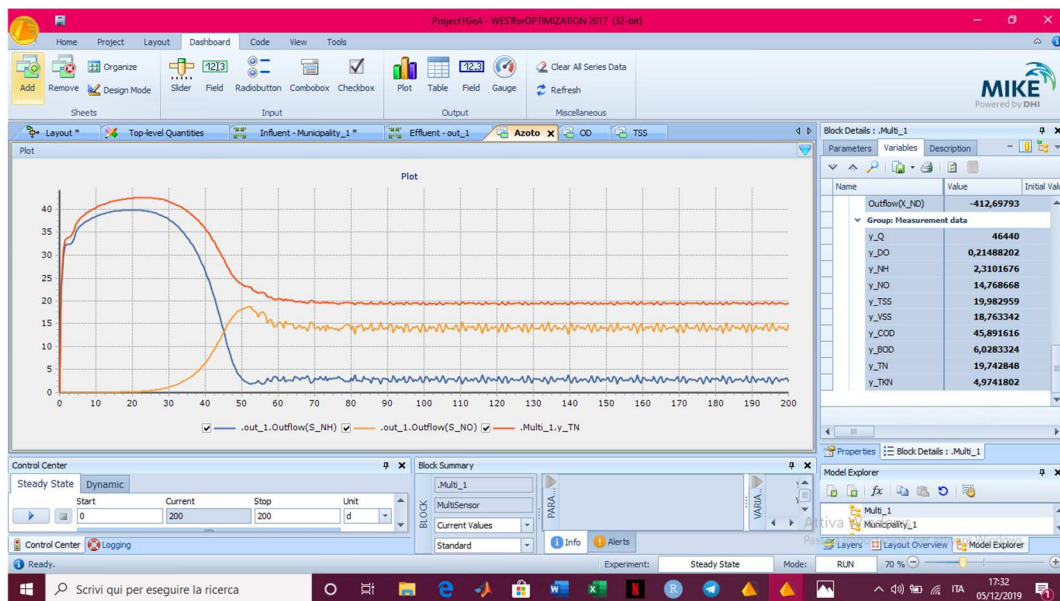


Fig. 7.59: Andamento dell'azoto con un aumento con un ricircolo pari a 5 volte la portata media entrante

Le metodiche delle cinetiche di reazione durante questa fase di elaborazione non sono state indagate e modificate, mentre si è cercato di agire sul ricircolo del ML e sull'utilizzo di un frazionamento più "spinto", il quale ha consentito di avere il completo abbattimento dell'azoto ed il rispetto normativo di tutti gli altri parametri.

Si	Ss	Xs	Xi
2%	43%	45%	10%

COD	Si	Ss	Xs	Xi	S _{ND}	X _{ND}	X _{BH}
252	5.04	108.36	113.4	25.2	1.87	4.54	12.6

Fig. 7.60: Valori adottati per le varie frazioni costituenti il COD nel frazionamento più "spinto"

8. CONCLUSIONI

La necessità di studiare il funzionamento e le cinetiche di ogni fango, ricopre un ruolo molto importante all'interno della gestione dell'impianto di depurazione. Le informazioni disponibili da letteratura rivestono sicuramente un ruolo fondamentale e devono servire come punto di partenza per lo studio di casi specifici.

Dal frazionamento risulta che delle quattro frazioni di cui si compone il COD, ovvero la frazione solubile inerte (Si), solubile biodegradabile (Ss), particolato inerte (Xi) e particolato biodegradabile (Xs), quella maggiormente presente è risultata essere componente biodegradabile, talvolta la solubile (Ss) e talvolta il particolato (Xs), che in accordo con il processo biologico, maggiore essa è, tanto più è efficiente la degradazione biologica.

Dalle analisi respirometriche effettuate per valutare le cinetiche dei batteri eterotrofi (coinvolti nella rimozione del carbonio) e dei batteri autotrofi (coinvolti nei processi di nitrificazione) è emerso che queste risultano elevate e compatibili con un fango attivo fresco (giovane) e ben strutturato.

Si precisa inoltre, che nella simulazione sono state utilizzate delle cinetiche standard del modello, con un coefficiente di crescita della biomassa Y_H pari a 0.67 rispetto allo 0.75 ottenuto dalle analisi respirometriche, considerando perciò una velocità di crescita più bassa.

Questi valori di Y_H più elevati, così come la modifica di altri parametri cinetici a carico della biomassa autotrofa ed eterotrofa, avrebbero potuto contribuire a migliorare i dati di output del modello.

Per concludere possiamo affermare che l'impianto lavora efficacemente garantendo una buona rimozione degli inquinanti contenuti nel refluo influente. Come suggerimento per ottimizzare il processo gestionale, si potrebbe proporre al gestore dell'impianto di agire sulla portante del ricircolo del ML; è stato osservato infatti, che agendo sull'aumento della portata di ML ricircolata aumenta anche la percentuale di rimozione di N-tot.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Depurazione e smaltimento degli scarichi urbani.
Bragadin G.L. Mancini M.L.
- [2] Depurazione biologica nei fanghi attivi.
Paolo Madoni. Università degli studi di Parma.
- [3] Slide meeting a cura di Paola Foladori. Università degli studi di Trento.
- [4] Il controllo dei sistemi di aerazione negli impianti a fanghi attivi finalizzato all'ottimizzazione dei consumi energetici e dei processi biologici.
Valentina Masi.
- [5] Respirimetria applicata alla depurazione delle acque, Principi e metodi.
G.Andreottola, P.Foladori, MFerrai, G.Ziglio.
- [6] <http://dcfagoi.uniud.it/public/eng/capitolo6DG.pdf>
- [7] https://worldwide.dhigroup.com/media/shared%20content/presence/s/emea/italy/flyers%20and%20pdf/mike_west_flyer.pdf
- [8] Manuali e Linee Guida 117/2014, ISPRA

RINGRAZIAMENTI

Mi sento in dovere di dedicare questa pagina del presente elaborato alle persone che mi hanno supportato nella redazione dello stesso e che mi sono state accanto in questi anni.

Innanzitutto, un ringraziamento speciale al mio relatore prof. Mancini Maurizio per i suoi indispensabili consigli e per le conoscenze trasmesse durante tutto il percorso di studi.

Un ringraziamento speciale va al mio Tutor Avolio Francesco che mi ha aiutato a condurre le ricerche, oggetto di studio, presso l'azienda Hera s.p.a. e per la sua pazienza, sempre pronto a darmi le giuste indicazioni in ogni fase della realizzazione dell'elaborato. Grazie a ciò ho accresciuto le mie conoscenze e competenze.

Ringrazio anche la mia correlatrice Paola Foladori per il tempo dedicatomi, i documenti forniti e la possibilità di partecipare alle sue lezioni per l'utilizzo del software WEST presso l'Università di Trento, in cui è docente.

Ringrazio tutto lo staff dell'impianto IDAR di Corticella, in cui ho svolto il tirocinio della durata di 9 mesi e complementare alla redazione della tesi, per l'ospitalità e l'assoluta gentilezza. In particolare, mi sentirei di ringraziare Claudio Salmi e Federico Montanari. Un ringraziamento speciale va a Giuliano e Oriano, cavalieri miei e della mia collega durante le nostre trasferte in mensa nell'ora di pranzo, consapevoli di quanto stessimo aspettando quel momento, già pronte con il menù quasi completamente chiaro in mente per poterci muovere rapidamente e agevolmente evitando di fare file di troppo. Li ringrazio soprattutto per essere stati un appoggio e un punto riferimento per ogni cosa.

Ringrazio inoltre Bibi, per il suo importantissimo contributo con la strumentazione chimica utilizzata in laboratorio.

Un ringraziamento va anche a Massimo Galeotti, gestore dell'impianto di Forlì, per la grande pazienza e disponibilità dimostrata in questo periodo.

Ringrazio la mia collega Giulia Codagnone per avermi fatto compagnia e aver condiviso con me questa esperienza.

Ringrazio il mio fidanzato Niccolò per il tempo, il sostegno e per la comprensione dimostratemi.

Ringrazio gli miei amici di sempre e soprattutto gli amici di oggi, di questi ultimi due anni con i quali ho stretto un bel rapporto e nonostante percorsi differenti rimarranno nel mio cuore.

Un profondo ringraziamento va a tutti i parenti e alla mia famiglia, in particolar modo i miei genitori per l'aiuto, l'infinito supporto, l'ascolto, la pazienza tra alti e bassi e per aver condiviso con me ogni emozione. Non smetterò mai di esservi grata per avermi concesso tutto ciò. Vorrei ringraziare inoltre la mia sorellona perché anche se i chilometri che ci dividono sono tanti resta sempre la mia parte migliore. Infine, dedico questa tesi a me stessa, ai miei sacrifici e alla mia tenacia che mi hanno permesso di arrivare fin qui.

