



Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile
Graduate School in Civil Engineering

Sede: Facoltà di Ingegneria - Università di Pavia - via Ferrata 1 – 27100 Pavia – Italy

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile IV Nuova serie (XVIII Ciclo)

**“Trattamento di rifiuti liquidi mediante
processi biologici aerobici termofili e
mesofili e processi avanzati di ossidazione
chimica in diversa sequenza”**

Tesi di Dottorato
Ing. Maria Cristina Collivignarelli

Relatore:
Prof. Ing. Giorgio Bertanza

Controrelatore:
Prof. Ing. Carlo Ciaponi

INDICE

INTRODUZIONE	1
---------------------------	----------

PARTE PRIMA STATO DELL'ARTE

1 – PROCESSI BIOLOGICI PER LA

DEPURAZIONE DEI LIQUAMI.....	5
1.1 – PRINCIPI GENERALI.....	5
1.2 – CINETICA DELLE REAZIONI BIOLOGICHE	9
1.3 – PROCESSI BIOLOGICI A BIOMASSA ADESA	10
1.3.1 – Sistemi stazionari.....	13
1.3.1.1 – Letti percolatori	13
1.3.1.2 – Reattori sommersi a letto fisso	14
1.3.2 – Sistemi non stazionari.....	17
1.3.2.1 – Biodischi	17
1.3.2.2 – Letti fluidizzati	19
1.4 – PROCESSI BIOLOGICI A BIOMASSA SOSPESA: PROCESSO A FANGHI ATTIVI	20
1.4.1 – Fattori che influenzano il processo	21
1.4.1.1 – Effetto dei nutrienti	22
1.4.1.2 – Effetto del pH.....	22
1.4.1.3 – Effetto del carico del fango	23
1.4.1.4 – Effetto dell'età del fango	24
1.4.1.5 – Effetto dell'ossigeno disciolto	25
1.4.1.6 – Effetto della temperatura.....	26
1.4.2 – Processi biologici termofili.....	27
1.4.2.1 – Aspetti generali	28
1.4.2.2 – Caratterizzazione della biomassa	33
1.4.2.3 – Requisiti per l'autoriscaldamento	33
1.4.3 – Sistemi biologici ad ossigeno puro	38

1.4.3.1 – Aspetti generali.....	38
1.4.3.2 – Legame tra ossigeno disciolto e temperatura.....	39
1.4.3.3 – Considerazioni pratiche di progetto.....	44
1.4.3.4 – Esempi di sistemi di aerazione ad ossigeno puro	45

2 – FATTIBILITÀ DELLA COMBINAZIONE DI PROCESSI BIOLOGICI MESOFILI E TERMOFILI: ESEMPI RIPORTATI IN LETTERATURA 49

2.1 – INTRODUZIONE	49
2.2 – ESEMPIO 1: "CONFRONTO TRA PROCESSI BIOLOGICI TERMOFILI INTEGRATI CON UN PROCESSO BIOLOGICO A FANGHI ATTIVI MESOFILO"	52
2.3 – ESEMPIO 2: "POST-TRATTAMENTO A FANGHI ATTIVI MESOFILO E TERMOFILO DI ACQUE PROVENIENTI DA PROCESSI DI CARTIERA".....	60
2.4 – ESEMPIO 3: "CONFRONTO TRA PROCESSI A FANGHI ATTIVI FUNZIONANTI A DIVERSE TEMPERATURE: 35 °C, 27-55 °C E 55 °C"	71
2.5 – CONSIDERAZIONI RIASSUNTIVE	75

3 – RASSEGNA DEI PRINCIPALI PROCESSI DI OSSIDAZIONE CHIMICA ED ESEMPI DI APPLICAZIONI DI PROCESSI CHIMICI E BIOLOGICI COMBINATI..... 79

3.1 – IL RUOLO DELL'OSSIDAZIONE CHIMICA NEL TRATTAMENTO DI REFLUI INDUSTRIALI	80
3.2 – PROCESSI DI OSSIDAZIONE CHIMICA CONVENZIONALI	83
3.2.1 – Ossidazione con ossigeno	84
3.2.2 – Ossidazione con ozono.....	86
3.2.3 – Ossidazione con perossido di idrogeno.....	86
3.2.4 – Ossidazione con permanganato di potassio.....	88
3.2.5 – Ossidazione con cloro e ipocloriti.....	88
3.2.6 – Ossidazione con biossido di cloro.....	89
3.3 – PROCESSI DI OSSIDAZIONE AVANZATI	90

3.3.1 – Radiazioni ultraviolette.....	91
3.3.2 – Ossidazione con ozono attivato con perossido di idrogeno..	93
3.3.3 – Ossidazione con ozono attivato con UV.....	95
3.3.4 – Ossidazione con ozono attivato con UV e perossido di idrogeno	95
3.3.5 – Ossidazione con perossido di idrogeno ed UV.....	96
3.3.6 – Ossidazione mediante processo Fenton.....	96
3.3.7 – Ossidazione mediante processo Photofenton.....	98
3.4 – APPLICAZIONI DI PROCESSI DI OSSIDAZIONE CHIMICA AVANZATA PER IL TRATTAMENTO DI REFLUI INDUSTRIALI.....	100
3.4.1 – Esempio 1: "Trattamento di reflui di origine farmaceutica contenenti antibiotici mediante O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂ ".....	100
3.4.2 – Esempio 2: "Trattamento di reflui industriali mediante O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂ ".....	109
3.5 – APPLICAZIONI DI PROCESSI DI OSSIDAZIONE CHIMICA AVANZATA COMBINATI A PROCESSI BIOLOGICI PER IL TRATTAMENTO DI REFLUI INDUSTRIALI.....	117
3.5.1 – Esempio 1: "Come combinare processi chimici e biologici per il trattamento di acque reflue".....	117
3.5.2 – Esempio 2: "Applicabilità dei trattamenti combinati chimico- biologici a reflui contenenti composti biorefrattari".....	125

4 – RESPIROMETRIA APPLICATA ALLA DEPURAZIONE DELLE ACQUE DI SCARICO..... 137

4.1 – PRINCIPI DELLA RESPIROMETRIA.....	139
4.1.1 – Consumo di ossigeno.....	139
4.1.2 – Il respirometro.....	140
4.2 – ESECUZIONE DEI TEST RESPIROMETRICI.....	144
4.2.1 – Preparazione del campione.....	144
4.2.2 – Misura del consumo di ossigeno e calcolo dell'OUR.....	145
4.2.3 – Il respirogramma.....	151

4.2.3.1 – Respirogramma del fango attivo.....	153
4.2.3.2 – Respirogramma del fango attivo in assenza di substrato esogeno	154
4.2.3.3 – Respirogramma del fango attivo in presenza di substrato	155
4.3 – ALTRI METODI PER LA MISURA DELLA VELOCITÀ DI RIMOZIONE DEI SUBSTRATI	156

PARTE SECONDA
RIFIUTI LIQUIDI INDUSTRIALI

5 – IMPIANTI DI SMALTIMENTO RIFIUTI LIQUIDI: ASPETTI NORMATIVI E CENSIMENTO DEGLI IMPIANTI PRESENTI IN LOMBARDIA E VENETO.....	159
5.1 – INTRODUZIONE	159
5.2 – ATTIVITÀ PRESENTI IN UNA PIATTAFORMA POLIFUNZIONALE..	160
5.3 – SOGGETTI COINVOLTI NELLA GESTIONE DEI RIFIUTI	162
5.3.1 – Il produttore.....	162
5.3.2 – Il trasportatore	163
5.3.3 – Il gestore.....	163
5.3.4 – L'ufficio accettazione	165
5.3.5 – Il laboratorio.....	166
5.3.6 – I controlli.....	166
5.4 – GLI SCARICHI	167
5.5 – MAPPATURA DELLA PRODUZIONE DI RIFIUTI LIQUIDI A LIVELLO NAZIONALE	167
5.6 – CENSIMENTO DEGLI IMPIANTI DI TRATTAMENTO DI RIFIUTI LIQUIDI PRESENTI IN LOMBARDIA E VENETO	175

PARTE TERZA
MONITORAGGIO DI UN TRATTAMENTO TERMOFILO SITUATO
IN UNA PIATTAFORMA CHE TRATTA RIFIUTI LIQUIDI
INDUSTRIALI

6 – DESCRIZIONE DELLA PIATTAFORMA POLIFUNZIONALE
IDROCLEAN E MONITORAGGIO DEI TRATTAMENTI ..185

6.1 – DESCRIZIONE DELLA PIATTAFORMA	185
6.2 – TIPOLOGIA DI RIFIUTI CONFERITI	186
6.3 – TRATTAMENTO PRELIMINARE DEI RIFIUTI.....	188
6.4 – TRATTAMENTI PREVISTI NELLA PIATTAFORMA	189
6.4.1 – Strippaggio e recupero dell’ammoniaca	190
6.4.1.1 – Descrizione del comparto.....	190
6.4.1.2 – Analisi dei dati gestionali.....	192
6.4.2 – Trattamento chimico-fisico 1.....	194
6.4.2.1 – Descrizione del comparto.....	194
6.4.2.2 – Analisi dei dati gestionali.....	196
6.4.3 – Trattamento chimico-fisico 2.....	197
6.4.3.1 – Descrizione del comparto.....	197
6.4.3.2 – Analisi dei dati gestionali.....	199
6.4.4 – Comparto biologico	208
6.4.4.1 – Descrizione del comparto.....	208
6.4.5– Trattamento chimico-fisico 3.....	216
6.4.5.1 – Descrizione del comparto.....	216
6.4.5.2 – Analisi dei dati gestionali.....	217

7 – MONITORAGGIO DEL COMPARTO BIOLOGICO TERMOFILO
ED EFFETTUAZIONE DI VERIFICHE IDRODINAMICHE227

7.1 – SIGNIFICATO E SCOPO DEL MONITORAGGIO	227
7.2 – ORGANIZZAZIONE DEI DATI RACCOLTI.....	228

7.3 – ANDAMENTO TEMPORALE DEL COD	233
7.4 – EFFETTO DEI PARAMETRI DI FUNZIONAMENTO SUL RENDIMENTO DI RIMOZIONE DEL COD	233
7.4.1 – Effetto del pH.....	236
7.4.2 – Effetto della temperatura.....	236
7.4.3 – Effetto del carico del fango	240
7.4.4 – Effetto dell’ossigeno immesso	240
7.5 – ANDAMENTO TEMPORALE DELL’AZOTO AMMONIACALE	245
7.6 – EFFETTO DEI PARAMETRI OPERATIVI SUL RENDIMENTO DI RIMOZIONE DELL’NH ₄ ⁺	247
7.6.1 – Effetto della temperatura.....	247
7.6.2 – Effetto del carico del fango	249
7.7 – INDIVIDUAZIONE DELLE CONDIZIONI OTTIMALI DI FUNZIONAMENTO	252
7.8 – BILANCIO DELL’AZOTO NEL COMPARTO BIOLOGICO TERMOFILO.....	254
7.8.1 – Elaborazione dei dati gestionali	255
7.8.2 – Calcolo dei carichi annuali.....	257
7.8.3 – Meccanismi di rimozione: ipotesi di comportamento.....	259
7.8.3.1 – Misure di BOD ₅ : valutazione dell’effetto dell’ATU	260
7.8.3.2 – Effettuazione dei tests di AUR (Ammonia Uptake Rate)	261
7.8.4 – Calcolo del fabbisogno di COD richiesto per il processo di denitrificazione	264
7.9 – EFFETTUAZIONE DI VERIFICHE IDRODINAMICHE SUL COMPARTO BIOLOGICO	265
7.9.1 – Metodo di verifica.....	265
7.9.2 – Criteri di scelta e preparazione del tracciante	267
7.9.3 – Elaborazione dei dati sperimentali	270
7.9.4 – Interpretazione dei risultati	274

PARTE QUARTA
STUDIO SPERIMENTALE DI PROCESSI BIOLOGICI E CHIMICI IN
DIVERSA SEQUENZA

8 – STUDIO ED OTTIMIZZAZIONE DELLA COMBINAZIONE DEL TRATTAMENTO TERMOFILO CON UN TRATTAMENTO MESOFILO.....	279
8.1 – OBIETTIVI DELLA SPERIMENTAZIONE.....	279
8.2 – MATERIALI E METODI.....	280
8.2.1 – Caratteristiche tecniche dell’impianto pilota	280
8.2.2 – Metodiche per l’effettuazione delle analisi.....	285
8.2.2.1 – Misura del COD	285
8.2.2.2 – Misura del BOD ₅	287
8.2.2.3 – Misura dell’ NH ₄ ⁺	288
8.2.2.4 – Misura dell’ N _{tot}	290
8.2.2.5 – Misura del P _{tot}	291
8.2.2.6 – Misura dei SST e SSV.....	291
8.2.2.7 – Misure di temperatura, pH, ossigeno disciolto, ORP e conducibilità elettrica	293
8.3 – AVVIAMENTO DELL’IMPIANTO PILOTA	295
8.3.1 – Confronto con i dati di funzionamento dell’impianto reale.....	300
8.4 – VALUTAZIONE DELL’EFFICACIA DELLA COMBINAZIONE DI PROCESSI TERMOFILI/MESOFILI: ORGANIZZAZIONE DEI DATI RACCOLTI	307
8.5 – ANDAMENTO TEMPORALE DEI PARAMETRI DI PROCESSO	318
8.5.1 – Andamento temporale del COD	318
8.5.2 – Andamento temporale dell’N-NH ₄ ⁺	319
8.5.3 – Andamento temporale dell’N _{tot}	320
8.5.4 – Andamento temporale del P _{tot}	321
8.5.5 – Andamento del BOD ₅	322
8.6 – VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI DEI PARAMETRI DI FUNZIONAMENTO SULLE RESE DEPURATIVE	325

8.6.1 – Effetto della temperatura.....	325
8.6.2 – Effetto degli SST e SSV.....	327
8.6.3 – Effetto del carico del fango.....	329
8.6.4 – Effetto del pH.....	330
8.6.5 – Effetto dell’ossigeno disciolto.....	332
8.7 – INDIVIDUAZIONE DELLE CONDIZIONI OTTIMALI DI FUNZIONAMENTO DELL’IMPIANTO PILOTA.....	333
8.8 – VALUTAZIONE DELLE CARATTERISTICHE DI SEDIMENTABILITÀ DEL FANGO MESOFILO.....	337
8.8.1 – Misura degli SST.....	337
8.8.2 – Prove di filtrazione e flocculazione.....	338
8.8.3 – Prove di sedimentabilità in cono Imhoff.....	340
8.9 – VALUTAZIONE DELLA TRATTABILITÀ BIOLOGICA IN CAMPO TERMOFILO E MESOFILO: TESTS RESPIROMETRICI CONVENZIONALI ED INNOVATIVI	342
8.9.1 – Metodica per l’effettuazione dei test di OUR.....	342
8.9.1.1 – Tests di OUR e misure di BOD ₅ in campo termofilo e mesofilo: risultati e discussione.....	344
8.9.1.1.1 – Tests effettuati sull’effluente del comparto termofilo	345
8.9.1.1.2 – Tests effettuati sull’effluente del comparto mesofilo	347
8.9.2 – Considerazioni riassuntive.....	349
9 – INTEGRAZIONE DI UN TRATTAMENTO CHIMICO AD OZONO CON UNO O PIÙ TRATTAMENTI BIOLOGICI.....	351
9.1 – OBIETTIVI E CRITERI DI IMPOSTAZIONE.....	351
9.2 – MATERIALI E METODI.....	352
9.2.1 – Caratteristiche tecniche degli impianti pilota ad ozono.....	352
9.2.1.1 – Impianto A.....	353
9.2.1.2 – Impianto B.....	355
9.2.2 – Caratteristiche dei reflui.....	357

9.2.3 – Metodiche per l’effettuazione delle analisi.....	358
9.2.3.1 – Misura dei tensioattivi non ionici (TAS).....	359
9.2.3.2 – Misura dei Fenoli	360
9.3 – ANALISI DEI DATI GESTIONALI	360
9.3.1 – Impianto A: schema N°1	361
9.3.1.1 – Effetto del dosaggio di ozono.....	361
9.3.1.2 – Effetto del tempo di reazione	363
9.3.1.3 – Effetto del dosaggio di perossido di idrogeno.....	364
9.3.1.4 – Effetto dell’ossidazione chimica sulla composizione della sostanza organica	365
9.3.1.5 – Effetto complessivo delle variabili di processo.....	370
9.3.1.6 – Monitoraggio dell’impianto pilota biologico	374
9.3.1.7 – Considerazioni riassuntive: impianto A	378
9.3.2 – Impianto B: schemi N°1 e N°2	379
9.3.2.1 – Effetto del dosaggio di ozono sulla rimozione del COD	380
9.3.2.2 – Effetto del dosaggio di ozono sulla rimozione dei Fenoli	381
9.3.2.3 – Considerazioni riassuntive: impianto B	386
CONCLUSIONI	389
BIBLIOGRAFIA	395

INTRODUZIONE

La presente tesi di dottorato ha riguardato lo studio delle nuove problematiche tecnico/gestionali relative al trattamento di rifiuti liquidi.

Tali rifiuti richiedono per il loro trattamento impianti specializzati usualmente definiti “Piattaforme Polifunzionali”.

Una piattaforma, si propone anzitutto di trasformare, attraverso idonei processi, i rifiuti che riceve in effluenti che rispettino opportuni standards di qualità.

Inoltre, deve conseguire altri obiettivi quali:

- 1.minimizzare le emissioni gassose;
- 2.ottimizzare il bilancio energetico;
- 3.contenere i costi di gestione;
- 4.garantire la sicurezza.

Negli ultimi anni, le severe normative che disciplinano il trattamento di tali rifiuti e l'elevata diversificazione raggiunta nei processi produttivi industriali hanno rese necessarie l'individuazione e la messa a punto di sistemi di depurazione sempre più efficaci.

Con questo obiettivo, nel corso di questo triennio di sperimentazioni, sono state studiate diverse sequenze di trattamento che prevedono la combinazione di processi biologici operanti in condizioni di temperatura differenti (termofilo e mesofilo) e di processi di ossidazione chimica avanzati in diversa sequenza; inoltre, allo scopo di ottimizzare la gestione della piattaforma attraverso la valutazione della trattabilità biologica dei liquami nelle diverse condizioni di processo, sono stati introdotti test respirometrici di tipo “non convenzionale”, adattando le prove respirometriche “tradizionali” (ben note) alle caratteristiche degli impianti oggetto della sperimentazione.

La fase sperimentale del lavoro è stata effettuata presso una piattaforma polifunzionale specializzata nel trattamento e lo smaltimento di rifiuti liquidi.

Il “cuore” dei trattamenti presenti nella piattaforma è rappresentato da un processo biologico aerobico a fanghi attivi funzionante in regime termofilo ad ossigeno puro, caratterizzato da elevate velocità di rimozione del substrato

organico, bassa produzione di fango, elevata stabilità di processo e dalla capacità di inibire gli agenti patogeni. Di contro, la scarsa sedimentabilità dei fanghi termofili rischia di compromettere in parte l'azione depurativa nella sua fase finale.

A questo proposito, tenendo presente le migliori caratteristiche di sedimentabilità dei fanghi mesofili, si è deciso di testare, a valle del trattamento termofilo, un trattamento biologico aerobico di tipo mesofilo.

L'opportunità del trattamento biologico aggiuntivo trova una motivazione ulteriore nel fatto che, nel refluo in uscita dal trattamento termofilo, si è rilevata una consistente concentrazione di sostanza organica biodegradabile residua. Per realizzare tale sperimentazione è stato allestito un impianto pilota.

Al fine di verificare la possibilità di incrementare la biodegradabilità dei liquami e superare il problema dell'eventuale inibizione della biomassa, è stato inserito un trattamento di ossidazione chimica ad ozono tra i due processi biologici ed a valle di entrambi.

Il principale campo di utilizzo dell'ossidazione chimica riguarda infatti il trattamento di liquami contenenti sostanze organiche disciolte, non biodegradabili e/o inibenti/tossiche.

L'ossidazione chimica ha spesso la capacità di "rompere" le molecole organiche in frammenti più piccoli aumentandone la biodegradabilità: essa, dunque, viene molto spesso seguita da un trattamento biologico dal momento che le caratteristiche di biodegradabilità di un refluo possono essere sensibilmente migliorate a valle di un trattamento di ossidazione chimica.

Poiché, poi, l'ossidazione biologica è in genere più conveniente di quella chimica, si capisce come, anche sotto il profilo dei costi di gestione, è conveniente, appena possibile, adottare la combinazione ossidazione chimica/processo biologico.

La tesi è strutturata in quattro parti distinte:

- I. **prima parte** (capp. 1, 2, 3 e 4): fornisce un quadro teorico sui processi biologici (facendo riferimento in particolare ai processi termofili) e sui

processi di ossidazione chimica convenzionali ed avanzati. Si riportano, inoltre, i principi alla base delle tecniche respirometriche;

II. **seconda parte** (cap. 5): è riportato il quadro normativo che regola lo smaltimento dei rifiuti liquidi, le problematiche tecnico-gestionali connesse con il trattamento di tali rifiuti ed è infine descritta un'indagine territoriale riguardante le piattaforme di trattamento dei rifiuti liquidi presenti in Lombardia ed in Veneto;

III. **terza parte** (capp. 6 e 7): è dedicata, dopo una descrizione della piattaforma Idroclean, all'analisi dei dati gestionali riguardanti il reattore biologico termofilo, al fine di verificare l'andamento dei parametri di processo e la resa depurativa del comparto. A completamento di quest'analisi è stata condotta una verifica del comportamento idrodinamico con l'obiettivo di fare luce sull'origine di malfunzionamenti riscontrati nell'analisi gestionale; in tal modo si sono ricavate informazioni utili per eventuali interventi correttivi finalizzati al miglioramento della funzionalità del comparto;

IV. **quarta parte** (capp. 8 e 9): è dedicata allo studio sperimentale, attraverso l'utilizzo di impianti pilota, della combinazione di processi di ossidazione biologica (funzionanti in condizioni di temperatura differenti) e chimica (mediante ozono e con ozono combinato con perossido di idrogeno). Le prove condotte hanno avuto due finalità: chiarire anzitutto quali sono i principali fattori che influenzano i processi, e, poi, valutare l'inserimento, all'interno della struttura della piattaforma Idroclean, di nuovi comparti (quali un sistema di ossidazione ad ozono o un ulteriore reattore biologico a sostegno di quello esistente) con il fine di incrementare il rendimento di rimozione della sostanza organica.

CONCLUSIONI

La presente tesi di dottorato, ha riguardato, in estrema sintesi:

- la valutazione dell'efficienza del processo biologico termofilo ad ossigeno puro esistente nell'impianto oggetto di studio, individuandone il campo di funzionalità ottimale;
- l'approfondimento dei meccanismi di reazione che intervengono nei processi di ossidazione biologica e chimica (anche in combinazione tra loro) al fine di stabilire le condizioni in grado di ottimizzare i trattamenti stessi;
- la messa a punto di test respirometrici di tipo non convenzionale, al fine di migliorare il controllo del processo.

Essa ha fornito i seguenti risultati principali:

1. dal monitoraggio dei diversi trattamenti presenti nella piattaforma è emerso che il trattamento di strippaggio dell'ammoniaca realizza rendimenti elevati (in media pari a circa l'80% nell'anno 2003 e al 95% nel primo semestre del 2004).

Il trattamento denominato *chimico-fisico 1*, che rimuove i solidi sospesi e mediante filtropressatura produce fanghi disidratati, destina l'80% dei fanghi prodotti al recupero in agricoltura e la restante parte li smaltisce in discarica.

Il comparto *chimico-fisico 2*, dedicato alla rimozione dei metalli rimuove rame, ferro e zinco con rendimenti medi di rimozione rispettivamente pari al 24%, 18% e 15%.

La rimozione del COD è a carico soprattutto del comparto *biologico* nel quale si verifica il maggior abbattimento: durante il primo anno di monitoraggio, il rendimento medio di rimozione del COD è stato del 65%, mentre nel secondo anno di monitoraggio, l'efficienza di

rimozione media è stata del 69% con valori medi all'interno di ciascun periodo compresi tra il 57% ed il 79%.

Dal confronto con i dati relativi ai parametri operativi misurati in vasca, è emerso un campo di funzionalità ottimale in corrispondenza di temperature in vasca di 49 [°C], un carico del fango di 0,12 [kgCOD/kgSSVd] ed una concentrazione di ossigeno disciolto pari a 3,5 [mg/L]. Viceversa, sono stati registrati rendimenti più bassi in corrispondenza di valori più bassi di temperatura (43 [°C]), valori più elevati di carico del fango (0,23 [kgCOD/kgSSVd]) ed una più elevata concentrazione di ossigeno disciolto pari a 4,1 [mg/L].

Nel corso del primo anno di monitoraggio è stata riscontrata una forte dipendenza delle rese depurative dalla temperatura del liquame in vasca; è stato infatti osservato come i periodi caratterizzati da basse temperature, siano coincisi con bassi rendimenti di rimozione del COD. Nel corso del secondo anno, invece, questo effetto è stato notevolmente attenuato dalla forte riduzione del carico del fango, dovuta all'aumento della concentrazione di biomassa all'interno del mixed liquor, che ha permesso di ottenere elevate rese depurative anche nei periodi caratterizzati da basse temperature.

Diverso è invece il comportamento dell'impianto per quanto riguarda i rendimenti di rimozione dell' NH_4^+ nei due periodi di studio: l'impianto ha infatti fornito rese depurative comprese tra il 5% ed il 40% nel primo anno e tra il 25% ed il 70% nel secondo anno.

Al fine di pervenire al bilancio completo dell'azoto in tale comparto, sono stati effettuati tests respirometrici di AUR (Ammonia Uptake Rate), NUR (Nitrate Uptake Rate) e misure di BOD_5 che hanno permesso l'individuazione di un possibile scenario in cui l'azoto risulta rimosso per strippaggio (6%) e per denitrificazione (31%) escludendo la presenza del processo di nitrificazione.

Infine, il trattamento *chimico-fisico 3*, che svolge un ruolo di rifinitura prima dello scarico in fognatura, rimuove i metalli quali il ferro ed il

cromo totale con abbattimenti percentuali medi rispettivamente pari al 18% e al 37%.

2. dall'analisi dei risultati delle prove idrodinamiche effettuate sul reattore termofilo si è individuato come modello interpretativo più idoneo quello di un reattore a miscelazione completa con presenza di un volume morto pari al 30 % del volume totale.

La prova idrodinamica ha permesso così di determinare l'effettivo tempo di permanenza, ridotto del 30 % rispetto a quello teorico.

L'individuazione dell'effettiva posizione di questo volume all'interno del reattore biologico richiede tuttavia indagini più dettagliate (mediante modellazione matematica dei moti turbolenti), tuttora in corso, che consentiranno di combinare l'idrodinamica del reattore con gli aspetti cinetico/biologici permettendo una comprensione dei fenomeni più completa.

3. la combinazione dei trattamenti biologici termofilo e mesofilo ha permesso di ottenere effluenti di elevata qualità. Il refluo in uscita dal processo termofilo è caratterizzato non solo da una elevata concentrazione di sostanza secca dovuta alla scarsa sedimentabilità dei fanghi termofili, ma anche da una elevata concentrazione di sostanza organica in buona parte biodegradabile (COD = 3.000 ÷ 12.000 mg/L, BOD₅ = 2.000 ÷ 4.500 mg/L). Il processo mesofilo, situato a valle di quest'ultimo, ha permesso un'ulteriore riduzione dei suddetti parametri con rese depurative medie rispettivamente del 40% e dell' 80% circa. L'individuazione del campo di funzionalità ottimale è stato individuato in corrispondenza di temperature in vasca comprese fra i 25°C ed i 29°C, valori di pH pari a 8,5, concentrazioni di ossigeno disciolto intorno ai 2,3 mg/L e valori di carico del fango pari a 0,35 [kgCOD/kgSSV*d].

Le prove di sedimentabilità hanno permesso di verificare la migliore e la maggiore velocità di sedimentazione della biomassa mesofila rispetto a quella termofila, con conseguente minore presenza di solidi sospesi nel surnatante migliorando la qualità dell'effluente.

4. i test respirometrici a 25°C effettuati sui reflui in ingresso ed in uscita dall'impianto pilota, con aria e con ossigeno puro, hanno dimostrato che gli OUR con ossigeno puro sono maggiori degli OUR con aria. Questo risultato (da approfondire) indica che l'ossigeno puro favorirebbe le cinetiche di degradazione del substrato. Dal confronto degli OUR a 25°C (con biomassa mesofila) con quelli a 45°C (con biomassa termofila) si osserva che gli OUR a 25°C con aria presentano valori superiori a quelli a 45°C con ossigeno puro; questo risultato evidenzia come il liquame in uscita dal trattamento termofilo sia caratterizzato dalla presenza di sostanza organica residua che risulta ben biodegradabile da parte di una biomassa mesofila, essendo però refrattaria alla degradazione in campo termofilo. Le misure di BOD₅ sul refluo in ingresso all'impianto pilota hanno confermato i risultati delle prove di OUR (infatti i BOD₅ a 25 °C sono risultati in generale maggiori di quelli a 45 °C); questi risultati hanno fatto ipotizzare, da un lato, che nel trattamento termofilo è presente biomassa non solo termofila (dal momento che le misure di BOD₅ sono state effettuate senza inoculo di fango); dall'altro lato conferma i benefici ottenibili dall'impiego di un trattamento biologico mesofilo a valle.

Anche in uscita da quest'ultimo trattamento sono state effettuate misure di BOD₅ alle due diverse temperature: in questo caso, se si suppone che l'effetto della temperatura sia quello di incrementare la velocità di reazione (con questa ipotesi viene trascurato il possibile ruolo della biomassa termofila presente), le misure di BOD₅ a 45 °C possono essere assunte come "indicatori" della sostanza organica che potrebbe essere degradata con un tempo di ritenzione idraulica maggiore.

Di conseguenza, nel caso in cui i BOD₅ a 25 °C risultassero molto minori dei BOD₅ a 45 °C significherebbe che vi è ancora sostanza organica biodegradabile residua e si può supporre che un aumento del tempo di permanenza potrebbe avere effetti positivi, mentre se le due misure risultassero simili significherebbe che, anche in condizioni più favorevoli (tempo di ritenzione idraulica o temperatura più elevati), non si potrebbe incrementare il rendimento di rimozione della sostanza organica.

5. l'ossidazione chimica, applicata all'effluente dell'impianto biologico reale in condizioni "blande" (dosaggi di ozono attorno ai 400 mg/L), può favorire la trasformazione della sostanza organica, incrementando la frazione biodegradabile. Il trattamento in impianto biologico di liquami sottoposti ad ossidazione chimica ha consentito infatti un ulteriore abbattimento del contenuto di COD, attestabile attorno al 30 %, per conseguire un rendimento totale (dovuto al processo biologico + chimico (IMPIANTO A) + biologico) dell'80 % circa;

I risultati ottenuti hanno già indotto l'Azienda a prendere alcuni provvedimenti che riguardano la struttura e la gestione della piattaforma; in particolare:

1. è stata preventivata la realizzazione di uno stadio biologico finale (di tipo mesofilo ad aria), con l'obiettivo di migliorare le rese di rimozione della sostanza organica, dei solidi sospesi e dell'ammoniaca;
2. si stanno gradualmente implementando, a livello gestionale, alcune delle tecniche respirometriche "non convenzionali" introdotte nel corso della ricerca, che porterebbero a sensibili vantaggi in sede di gestione (miglior "selezione" e classificazione dei liquami in arrivo al comparto biologico, definizione di parametri operativi idonei nel trattamento biologico, utilizzo di nitrati come accettori di elettroni al fine di ridurre il consumo di ossigeno puro, etc.....);

3. a seguito delle prove idrodinamiche si è proceduto ad un intervento di manutenzione sul reattore biologico (rimozione dei depositi sul fondo) e si è modificato il sistema di immissione dell'ossigeno puro.

Sul fronte della ricerca, grazie alla sinergia tra la stessa e le procedure gestionali, sono stati individuati interessanti spunti per futuri sviluppi (peraltro già in corso):

- a) l'approfondimento della conoscenza delle potenzialità del processo biologico termofilo (per la rimozione sia della sostanza organica sia dell'azoto) e della sua proficua integrazione con il processo mesofilo;
- b) la messa a punto di protocolli che sfruttino al meglio i diversi metodi di verifica della trattabilità biologica, soprattutto di tipo non convenzionale;
- c) l'approfondimento della conoscenza dei fenomeni idrodinamici, attraverso lo studio dei moti turbolenti all'interno della vasca.