

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI

“FEDERICO II”



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER

L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA TRIENNALE

**Utilizzo di fonti esterne di carbonio in processi di
denitrificazione biologica**

Relatore:

Chiar.mo prof. Amedeo Lancia

Correlatore:

Ing. Alessandro Erto

Candidata:

Elisabetta Punzo N49 / 120

ANNO ACCADEMICO 2013 / 2014

Abstract

L'inquinamento dei corpi idrici rappresenta un problema di pressante attualità. Nell'ambito delle tecnologie comunemente utilizzate per la depurazione delle acque reflue, i processi biologici sono frequentemente adottati per l'eliminazione di sostanze biodegradabili allo stato disciolto. Le principali applicazioni dei processi di trattamento biologico sono la rimozione delle sostanze organiche (BOD, COD), la rimozione dell'azoto (N) e la rimozione del fosforo (P). Sulla base della specifica applicazione, tali processi possono essere condotti in condizioni aerobiche, anaerobiche o anossiche, quest'ultime caratterizzate dall'assenza di ossigeno nella sua sola forma molecolare.

La rimozione biologica dell'azoto avviene attraverso una combinazione di processi aerobici ed anossici e mediante una serie di reazioni che conducono dapprima all'ossidazione dell'ammoniaca fino a nitrato (nitrificazione) e in un secondo tempo alla riduzione di questo ad azoto elementare (denitrificazione).

In Figura 1 sono illustrate le principali fasi con cui si attua la rimozione biologica dell'azoto dalle acque.

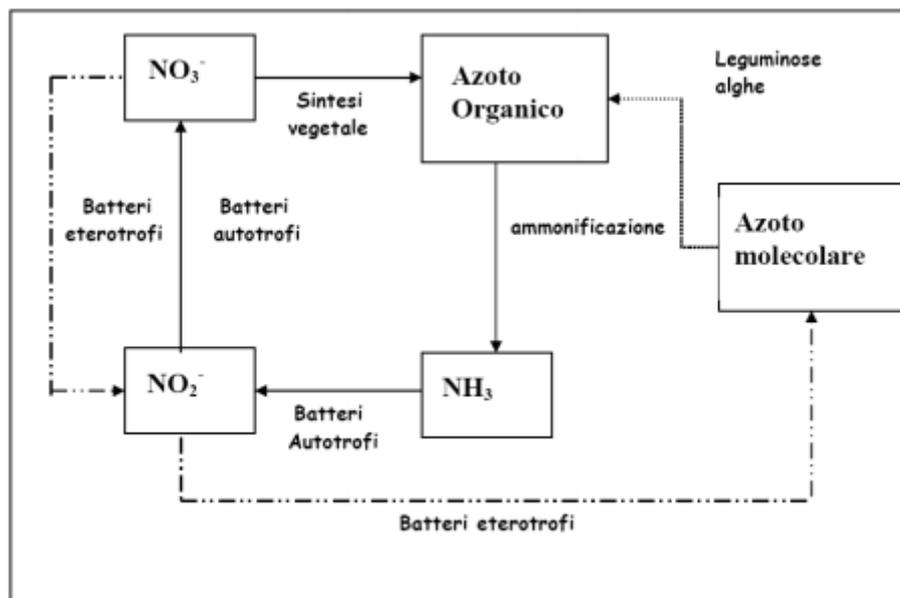


Figura 1 – Schema della rimozione biologica di azoto da reflui liquidi

La tecnologia denitro/nitro viene da anni applicata con efficacia negli impianti per il trattamento delle acque reflue domestiche ed è considerata il metodo convenzionale migliore per il trattamento dell'azoto presente nei reflui, in quanto garantisce un'alta efficienza di rimozione, un'elevata

stabilità e affidabilità del processo, una relativa facilità di controllo dell'operazione e una bassa superficie necessaria. In particolare, Il processo di denitrificazione biologica permette la rimozione dei composti dell'azoto presenti in soluzione sotto forma di NO_3^- (e in parte di NO_2^-) ad opera di batteri eterotrofi facoltativi denitrificanti che sono in grado di convertire queste sostanze ad azoto gassoso che si libera quindi nell'atmosfera. La rimozione di NO_3^- e di NO_2^- dai liquami di scarico è un obiettivo fondamentale; sia per evitare fenomeni di eutrofizzazione delle acque che per preservarne il suo utilizzo idropotabile.

I batteri utilizzati in questi processi sono classificati come denitrificanti. Tali batteri, in condizioni di mancanza di ossigeno libero nell'ambiente (condizioni di anossia), sono in grado di utilizzare l'ossigeno del nitrato come accettore di elettroni. La velocità di denitrificazione può essere descritta attraverso un'espressione cinetica di Monod; indicando con μ_T il tasso di crescita batterica (massa di nuovi batteri sintetizzate per unità di biomassa presente nell'unità di tempo) alla temperatura di esercizio, si può scrivere:

$$\frac{\mu_T}{Y_D} = (v_D)_T = (\widehat{vD})_{20} \frac{NO_3}{K_D + NO_3} \frac{S}{K_S + S} \vartheta^{(T-20)} \quad (15)$$

dove:

$(v_D)_T$ =velocità di degradazione dei nitrati alla generica temperatura T espressa come massa di nitrati degradati nell'unità di tempo, per unità di massa di batteri ($\text{mg NO}_3/(\text{gSS}\cdot\text{d})$);

$(\widehat{vD})_{20}$ =massima velocità di degradazione dei nitrati alla temperatura di 20 °C ($\text{mg NO}_3/(\text{gSS}\cdot\text{d})$);

Y_D =coefficiente di crescita cellulare, espresso come massa di batteri prodotti per massa di nitrati consumati ($\text{mgSS}/\text{mg NO}_3$);

K_D =costante di semisaturazione della reazione di denitrificazione (pari a 0,1 mgNO_3/L);

S=concentrazione di substrato organico (mgS/L);

K_S =costante di semisaturazione del substrato organico (pari a 0,1 mgS/L sia nel caso si utilizzi metanolo sia con altre sostanze a base di carbonio);

ϑ = Coefficiente di correzione relativo alla temperatura, pari a 1,12 (per metanolo).

Poiché la K_D è molto bassa (pari a circa 0,06÷1 mgNO_3/L) il sistema riesce a realizzare una velocità prossima a quella massima con concentrazioni di nitrati veramente esigue, dell'ordine di alcuni mg/L . Nella pratica, quindi, è lecito considerare la cinetica di denitrificazione come una reazione di ordine zero rispetto alla concentrazione di nitrati.

Se condotta in condizioni chimico fisiche ottimali (cioè pH compreso tra 7-8,5, ossigeno disciolto inferiore a 0,2 mg/l, assenza di composti tossici o inibenti i batteri eterotrofi), la reazione di denitrificazione è limitata solo dalla concentrazione di nitrati presenti (NO_3^-) e dalla disponibilità di substrato carbonioso biodegradabile (S). In generale, quindi, La velocità di denitrificazione può essere considerata poco dipendente sia dalla concentrazione di nitrati che da quella della sostanza organica, sviluppandosi sempre secondo una cinetica prossima a quella di ordine zero. I principali fattori che influenzano il processo di denitrificazione sono legati sia al substrato utilizzato nella reazione biologica, sia alle condizioni fisico-ambientali in cui la trasformazione si sviluppa tra cui temperatura, pH, concentrazione di ossigeno disciolto e natura del substrato carbonioso alimentato. La presenza di un substrato carbonioso è essenziale e, qualora il liquame non contiene una quantità sufficiente di carbonio endogeno, è necessario aggiungere una fonte esterna di carbonio, senza la quale le cinetiche di denitrificazione si riducono drasticamente. Molteplici sono le sostanze che possono essere scelte come fonte di carbonio esterno per la reazione di denitrificazione; la scelta preliminare va effettuata in base ad una serie di parametri quali facilità di reperimento, disponibilità della risorsa nel tempo, convenienza economica, eventuali rischi associati alla gestione (trasporto, stoccaggio) della sostanza, volumi confrontabili con quelli del liquame da trattare, solubilità e miscibilità con il liquame, rendimenti adeguati in termini di velocità di denitrificazione ottenuta. Le tipologie di substrati possono essere classificate in funzione della fase in cui si trovano e in cui vengono somministrate. La maggior parte delle fonti carboniose vengono somministrate in forma liquida (metanolo, etanolo, acido acetico ecc.), ma possono presentarsi anche in forma gassosa (metano e monossido di carbonio) e solida (melassa, scarti di lavorazione solidi, ecc.).

Per poter utilizzare una determinata fonte di carbonio all'interno di processi di denitrificazione è necessario effettuare dei test specifici preliminari, in scala da laboratorio, al fine di determinare i parametri caratteristici della denitrificazione quali la quantità totale di carbonio necessario per unità di nitrati da ridurre (espressa come COD/N), il tasso specifico denitrificazione, espresso come tasso di riduzione dei nitrati/nitriti per unità di biomassa, la produzione di biomassa (fango), principalmente in termini di Resa (Y_D) e altri parametri cinetici, tra cui la costante di semi-saturazione (per il substrato carbonioso).

I metodi di prova attualmente disponibili per la determinazione di questi parametri sono basati su prove batch in condizioni anossiche controllate. Il test più comunemente utilizzato è il Nitrate Utilization Rate (NUR). Tale test è condotto in un reattore in scala da laboratorio in condizioni di perfetta miscelazione. La miscela di nitrati, microrganismi e fonte di carbonio è analizzata nel tempo stimando i valori di COD (parte solubile), N, SSV, T e pH.

La miscela così composta viene monitorata nel tempo e, ad intervalli regolari, si valuta la la

concentrazione dei nitrati al suo interno. Dalla pendenza della curva così determinata si possono determinare i vari parametri di interesse, tra cui la velocità di denitrificazione specifica (v_{D_T}).

L'andamento tipico della concentrazione di nitrati in funzione del tempo durante la fase anossica è rappresentato in Figura 2.

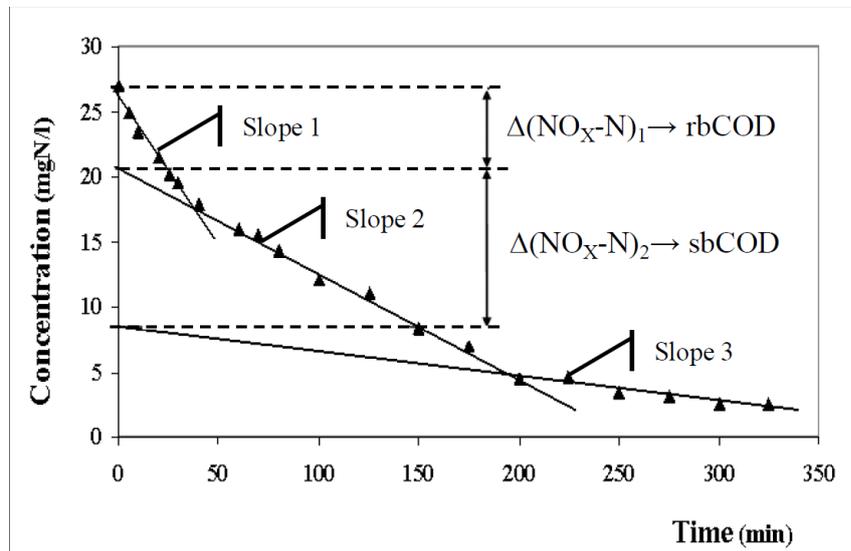


Figura 2 Andamento tipico della concentrazione di nitrati in funzione del tempo durante la fase anossica

Sono individuabili tre fasi di denitrificazione, legate ai due tratti lineari a diversa pendenza:

1. una prima fase di denitrificazione veloce e di breve durata (alcune decine di minuti nel caso di un refluo urbano) legata all'utilizzazione del COD immediatamente biodegradabile (RBCOD) presente nell'influenza, e relativamente alla quale si può assumere una velocità pari a $(\Delta\text{NO}_x)_1/\Delta t/X_a = K_1/X_D$ (dove X_D rappresenta la concentrazione di microrganismi);
2. una seconda fase di denitrificazione con velocità inferiore (anche di un ordine di grandezza di quella del punto 1) associata all'utilizzo di COD lentamente biodegradabile (SBCOD). La velocità della seconda fase di denitrificazione, più lenta e pari a $(\Delta\text{NO}_x)_2/\Delta t/X_a = K_2/X_D$;
3. una terza fase di denitrificazione associata all'utilizzo di carbonio endogeno (microorganismi a fine ciclo di vita).

Il rapporto COD/N può essere determinato dalla pendenza del sCOD (COD solubile) residuo, misurato durante il test NUR, in funzione della concentrazione di nitrato residua come illustrato nella figura 3.

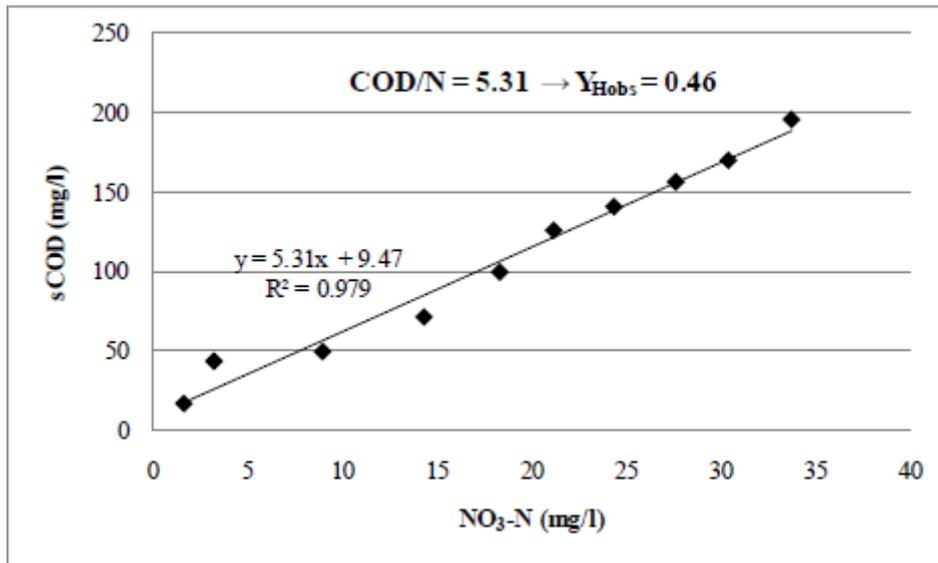


Figura 3 Esempio di andamento di sCOD al variare della concentrazione residua di nitrato

Una volta determinati i parametri fondamentali del processo di nitrificazione utilizzando la fonte di carbonio da testare in prove batch da laboratorio, è possibile trasferire i risultati nella scala reale d'impianto, definendo il valore del dosaggio del carbonio (parametro ricercato).