

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
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE EDILE E AMBIENTALE

DENITRIFICAZIONE AUTOTROFA DI ACQUE DESTINATE ALL'USO IDROPOTABILE IN BIOREATTORI CON LETTO DI PIRITE

RELATORE

Prof. Ing. Giovanni Esposito

CORRELATORE

Dott. Ing. Francesco Di Capua

CANDIDATO

Gennaro Mucerino

M67/455

INQUINAMENTO DA AZOTO



Fertilizzanti



Acque reflue



Attività estrattive



Processi industriali



Allevamento intensivo del bestiame

CONSEGUENZE



Inquinamento delle fonti di
acqua potabile



Eutrofizzazione



Rischi per la salute umana e animale

LIMITI NORMATIVI

Concentrazioni limite per acque minerali e acque destinate al consumo umano

	DM 29/12/2000 (Italia) Acque minerali	D.L. 31/2001 (Italia) Acque destinate al consumo umano	Direttiva JE 2003/40/EC Acque minerali	Direttiva UE 1998/83/EC Acque destinate al consumo umano	EPA (Stati Uniti) Valori guida	Valori guida OMS
Es: (µS/cm)	-	2500 (g.v.)	-	2500 (g.v.)	-	-
pH	-	≥ 6,5 - ≤ 8,5 (g.v.)	-	≥ 6,5 - ≤ 8,5 (g.v.)	≥ 6,5 - ≤ 8,5	-
Alluminio (µg/L)	-	200 (g.v.)	-	200 (g.v.)	-	100
Ammonio (mg/L)	-	0,5 (g.v.)	-	0,5 (g.v.)	-	-
Antimonio (µg/L)	5	5	5	5	6	20
Arsenico (µg/L)	10	10	10	10	10	10
Bario (µg/L)	1000	-	1000	-	2000	100
Berillio (µg/L)	-	-	-	-	4	-
Boro (µg/L)	5000	1000	-	1000	-	500
Cadmio (µg/L)	3	5	3	5	5	3
Cloruri (mg/L)	-	250 (g.v.)	-	250 (g.v.)	-	250
Cromo (µg/L)	50	50	50	50	100	50
Ferro (µg/L)	-	200 (g.v.)	-	200 (g.v.)	200	-
Fluoruri (mg/L)	5 (1,5*)	1,5	5	1,5	4	1,5
Fosforo (mg/L)	-	-	-	5	-	-
Piombo (µg/L)	10	10	10	10	10	10
Manganese (µg/L)	500	50 (g.v.)	500	50 (g.v.)	-	400
Mercurio (µg/L)	1	1	1	1	2	6
Nitriti (µg/L)	-	-	-	-	-	70
Nickel (µg/L)	20	-	20	20	-	70
Nitriti (mg/L)	45 (10*)	50	50	50	10	50
Nitro (µg/L)	0,02	0,02	0,1	0,2	1	3
Piombo (µg/L)	1000	1000	1000	2000	1000	2000
Selenio (µg/L)	10	10	10	10	50	10
Sodio (mg/L)	-	200 (g.v.)	-	200 (g.v.)	-	200
Solfati (mg/L)	-	250 (g.v.)	-	250 (g.v.)	-	500
Tallio (µg/L)	-	-	-	-	0,5 / 2	-
Uranio (µg/L)	-	-	-	-	30	15
Vanadio (µg/L)	-	50	-	-	-	-
Zinco (µg/L)	-	-	-	-	-	3000

(* Limite di legge per le acque destinate al consumo da parte dei neonati; (g.v.) valori guida

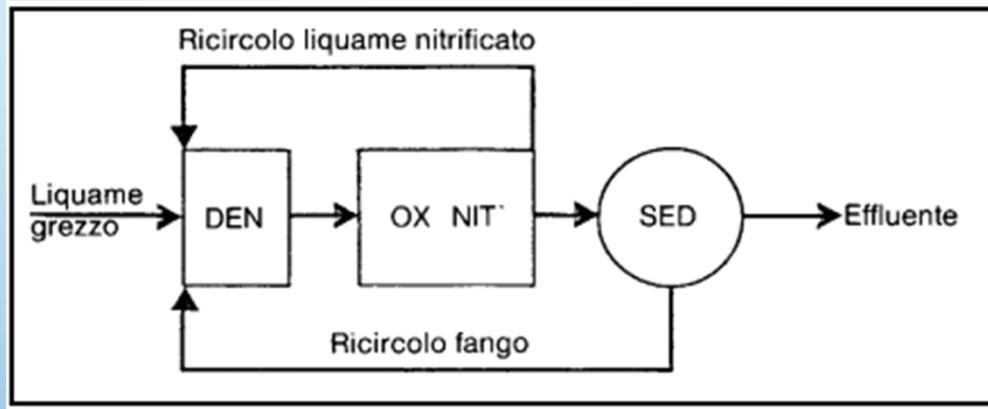
**CONCENTRAZIONI
LIMITE NELLE ACQUE POTABILI (DL 31/2001):**

NO_3^- 50 mg/L

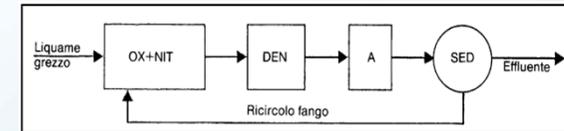
NO_2^- 0.5 mg/L

PROCESSI DI RIMOZIONE DELL'AZOTO DALLE ACQUE

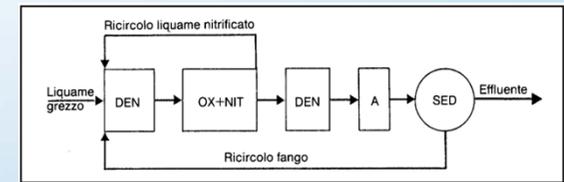
PROCESSI BIOLOGICI CONVENZIONALI



Schema di pre-denitrificazione



Schema di post-denitrificazione

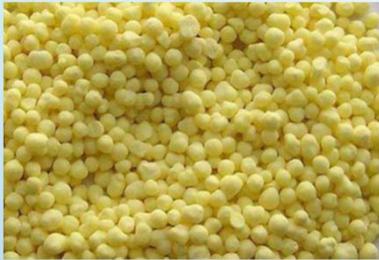


Schema di denitrificazione completa

PROCESSI BIOLOGICI INNOVATIVI

- PROCESSO SHARON (**S**ingle reactor system for **H**igh activity **A**mmonium **R**emoval **O**ver **N**itrite)
- PROCESSO ANAMMOX (**A**naerobic **A**MMonium **O**Xidation)
- PROCESSO CANON (**C**ompletely **A**utotrophic **N**itrogen **R**emoval **O**ver **N**itrite)
- PROCESSO DEMON (**D**Eam**M**ONification)
- PROCESSO SNAD (**S**imultaneous partial **N**itrification **A**namnox **D**enitrification)

DENITRIFICAZIONE AUTOTROFA



Zolfo elementare



Pirite



Ferro



Idrogeno



Arsenito



Ferro ferroso

VANTAGGI

- Non è richiesta sostanza organica esterna
- Costi operativi inferiori
- Minore produzione di fango

Reaction	Biomass yield (g cells/g N-NO ₃ ⁻)
$\text{CH}_3\text{COOH} + 1.18 \text{NO}_3^- + 1.18\text{H}^+ \rightarrow 0.12 \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 1.4 \text{CO}_2 + 2.5 \text{H}_2\text{O} + 0.53 \text{N}_2$	0.82
$\text{CH}_3\text{OH} + 0.926 \text{NO}_3^- + 0.926\text{H}^+ \rightarrow 0.060 \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.703 \text{CO}_2 + 2.26 \text{H}_2\text{O} + 0.432 \text{N}_2$	0.52
$\text{H}_2 + 0.355 \text{NO}_3^- + 0.049 \text{CO}_2 + 0.355\text{H}^+ \rightarrow 0.010 \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.172 \text{N}_2 + 1.143 \text{H}_2\text{O}$	0.23, 0.51 ^a
$\text{S}^0 + 0.876 \text{NO}_3^- + 0.343 \text{H}_2\text{O} + 0.379 \text{HCO}_3^- + 0.023 \text{CO}_2 + 0.080 \text{NH}_4^+ \rightarrow 0.080 \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.824\text{H}^+ + 0.44 \text{N}_2 + \text{SO}_4^{2-}$	0.74
$\text{HS}^- + 1.23 \text{NO}_3^- + 0.573\text{H}^+ + 0.438 \text{HCO}_3^- + 0.027 \text{CO}_2 + 0.093 \text{NH}_4^+ \rightarrow 0.093 \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.866 \text{H}_2\text{O} + 0.614 \text{N}_2 + \text{SO}_4^{2-}$	0.61
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 1.24 \text{NO}_3^- + 0.45 \text{HCO}_3^- + 0.09 \text{NH}_4^+ + 0.11 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.09 \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.40\text{H}^+ + 0.62 \text{N}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$	0.59
$\text{SCN}^- + 1.6 \text{NO}_3^- + 0.2 \text{H}_2\text{O} + 1.6\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_3 + 2 \text{CO}_2 + 0.8 \text{N}_2$	0.19 ^b
$\text{Fe}^0 + 0.4 \text{NO}_3^- + 1.2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 0.2 \text{N}_2 + 2.4 \text{OH}^-$	n.a.
$\text{Fe}^{2+} + 0.2 \text{NO}_3^- + 2.4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 0.1 \text{N}_2 + 1.8\text{H}^+$	n.a.
$\text{FeS}_2 + 3 \text{NO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 1.5 \text{N}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	n.a.
$\text{H}_2\text{AsO}_3 + 0.4 \text{NO}_3^- \rightarrow 1.6\text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-} + 0.2 \text{N}_2 + 0.2 \text{H}_2\text{O}$	n.a.
$\text{Mn}^{2+} + 0.4 \text{NO}_3^- + 0.8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 0.2 \text{N}_2 + 1.6\text{H}^+$	n.a.

DENITRIFICAZIONE CON PIRITE

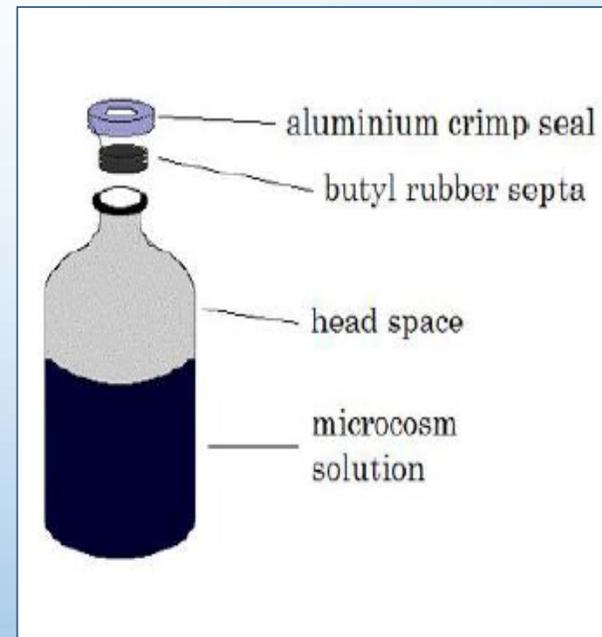


OBIETTIVI

- STUDIO DELLA FATTIBILITA' DI UN PROCESSO DI DENITRIFICAZIONE AUTOTROFA MEDIANTE PIRITE IN REATTORI A LETTO FISSO (PBR)
- STUDIO DELL'EFFETTO DELL'HRT SULLE PERFORMANCES DEI REATTORI
- STUDIO DEL COMPORTAMENTO IDRODINAMICO DEI REATTORI

MATERIALI E METODI

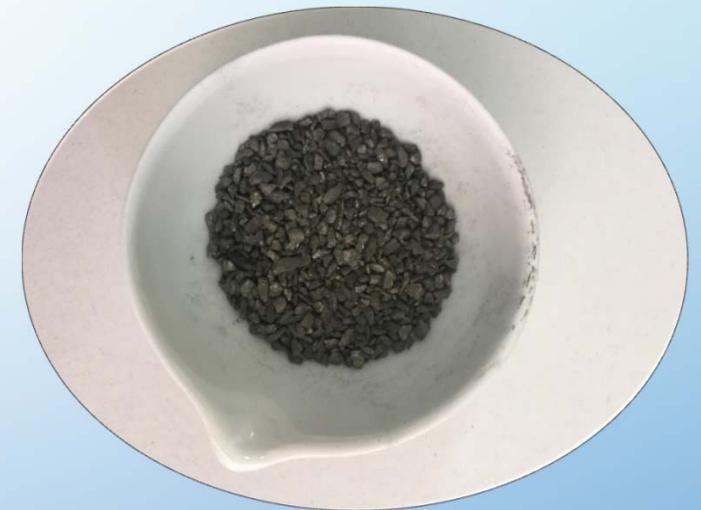
COLTIVAZIONE DELLA BIOMASSA DENITRIFICANTE



MATERIALI E METODI

OPERAZIONI PRELIMINARI

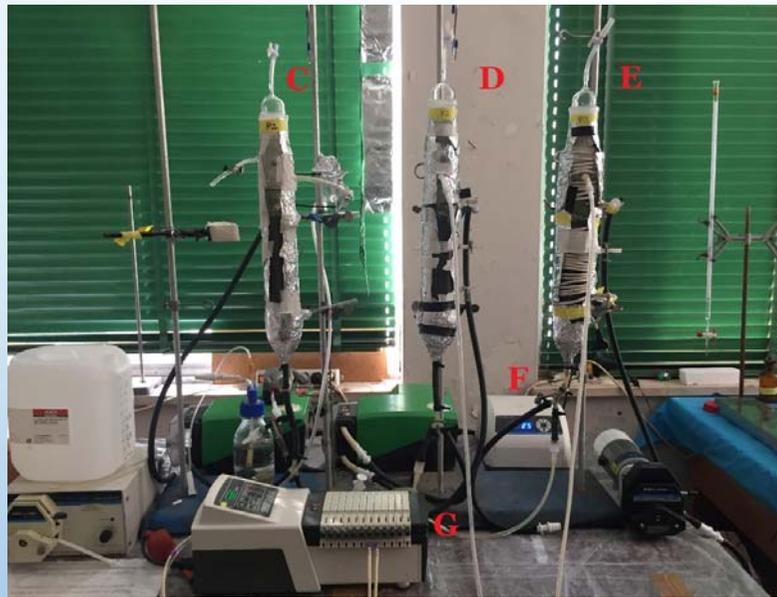
STACCIATURA



Dimensioni = 1-2 mm

MATERIALI E METODI

CONFIGURAZIONE DEI BIOREATTORI



A tanica infuente **B** tanica effluente

C reattore P1 **D** reattore P2 **E** reattore P3

F pompa di ricircolo **G** pompa influente

Volume utile = 730 mL

Volume letto pirite = 600 mL

Portata di ricircolo = 120 mL/min

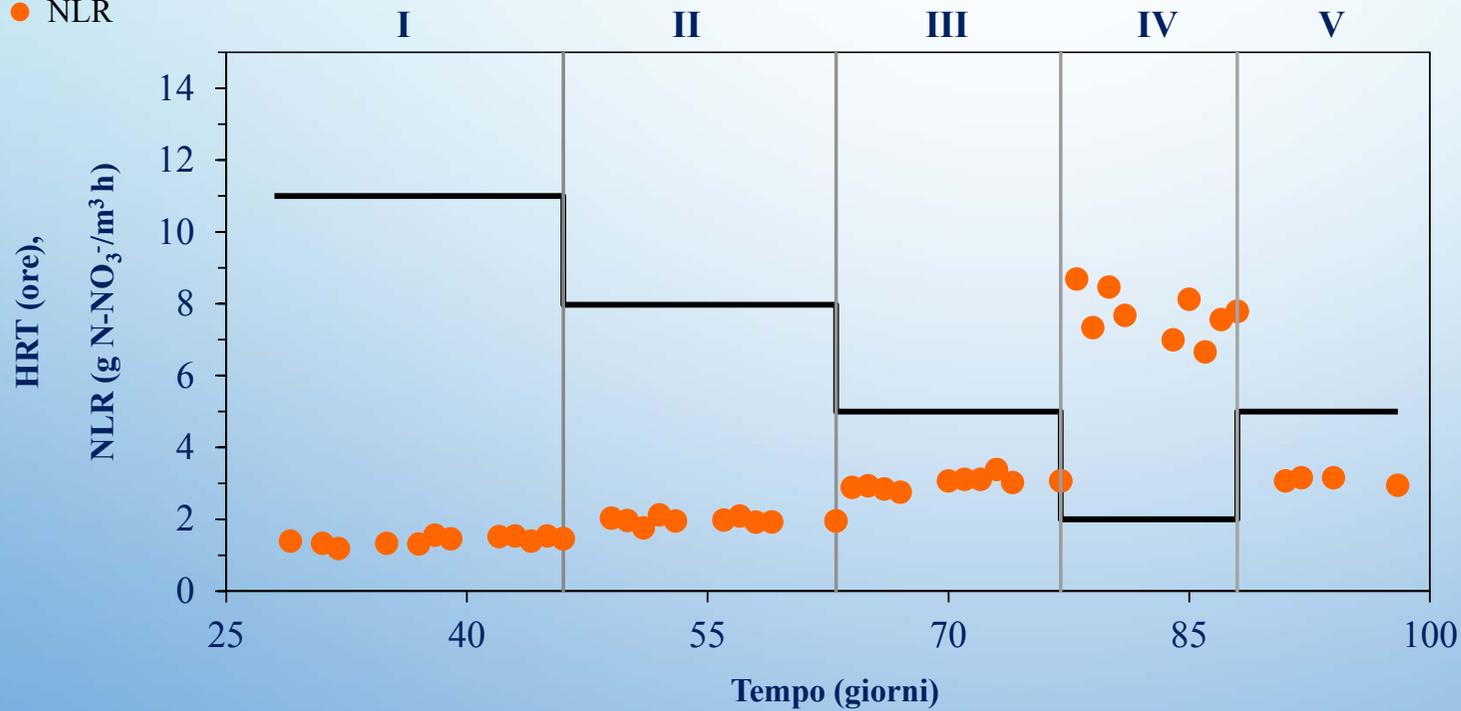
HRT = 2 – 11 ore

Q = 0.5 – 2.75 mL/min

MATERIALI E METODI

CONDIZIONI OPERATIVE DEI BIOREATTORI

— HRT
● NLR



$$NLR = \frac{g \text{ NO}_3^- \frac{PM_N}{PM_{NO_3}}}{HRT}$$

Periodo	HRT [h]	NLR [g N-NO ₃ ⁻ /m ³ h]
I	11	1.4
II	8	2
III	5	3
IV	2	7.7
V	5	3

METODI ANALITICI



Ossimetro



pH-metro



Cromatografo
ionico



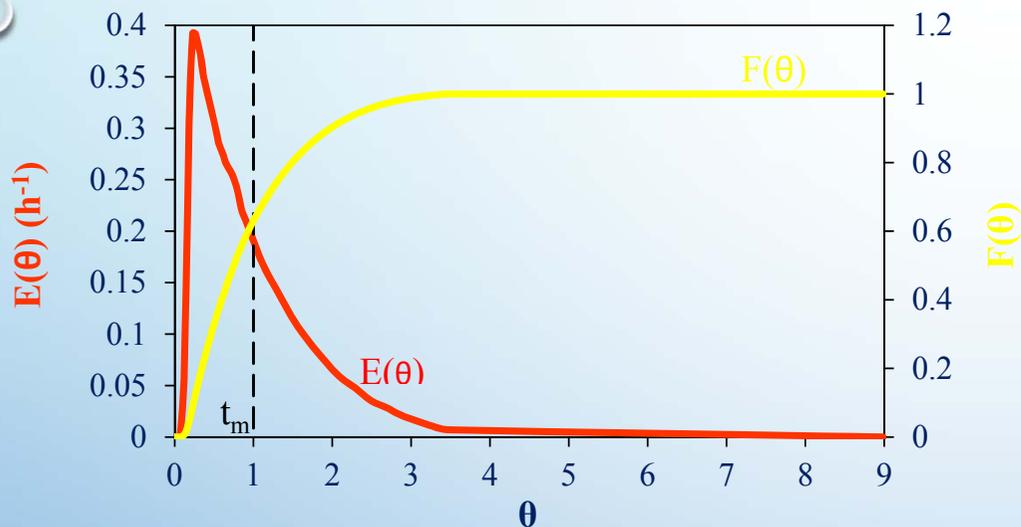
TOC
Analyzer



Assorbimento
atomico



COMPORTAMENTO IDRODINAMICO DEI REATTORI



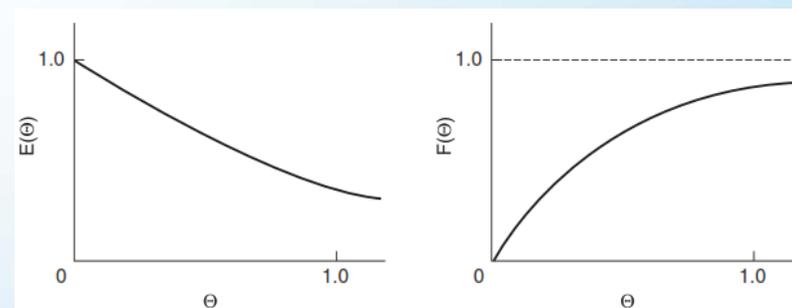
Tracciante: KCl 1M

Metodo: Iniezione ad impulso

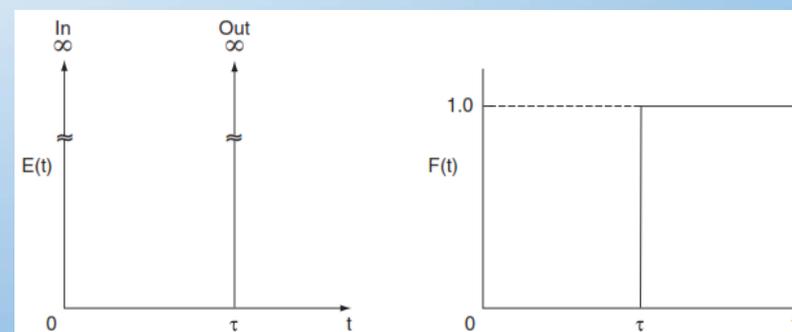
Morril Dispersion Index (MDI) = 9

Numero di Peclet (Pe) = 2.3

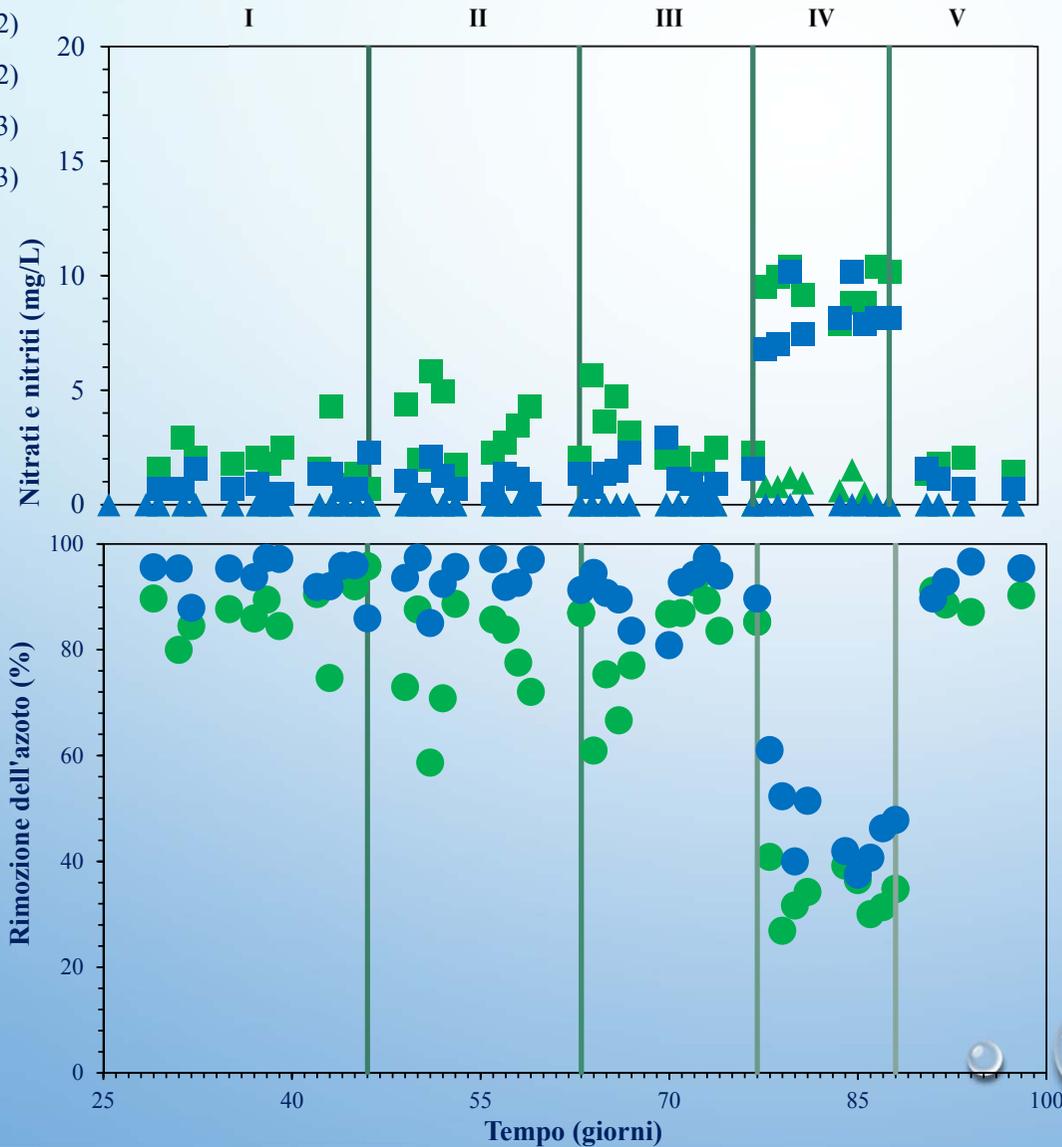
CSTR ideale



PLUG FLOW ideale



RISULTATI



Concentrazioni di NO₃⁻ e NO₂⁻ nel tempo all'interno dei due reattori

		I	II	III	IV	V
P2	NO ₃ ⁻ [g/m ³ h]	2	3.4	2.9	9.4	1.7
	NO ₂ ⁻ [g/m ³ h]	0	0	0	1.5	0
P3	NO ₃ ⁻ [g/m ³ h]	1.2	1	1.4	8.2	1
	NO ₂ ⁻ [g/m ³ h]	0	0	0	0	0

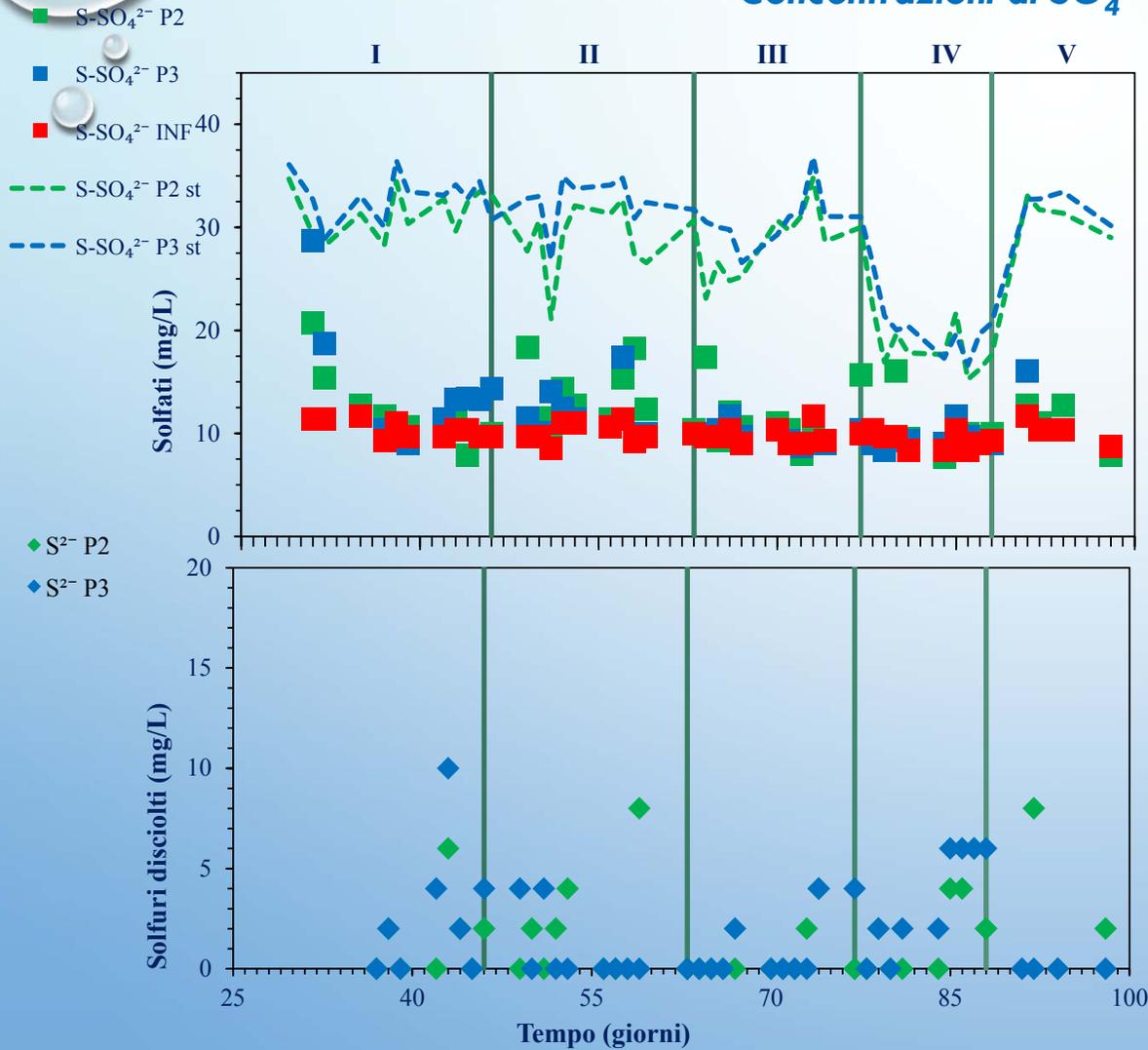
Efficienze di rimozione dell'azoto durante lo studio.

		I	II	III	IV	V
P2	%	87	78	80	34	89

		I	II	III	IV	V
P3	%	93	92	91	47	94

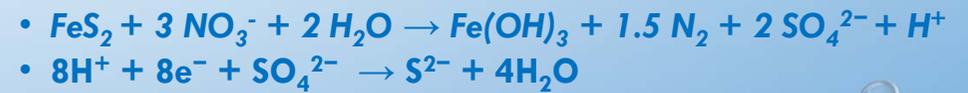
RISULTATI

Concentrazioni di SO_4^{2-} e solfuri disciolti



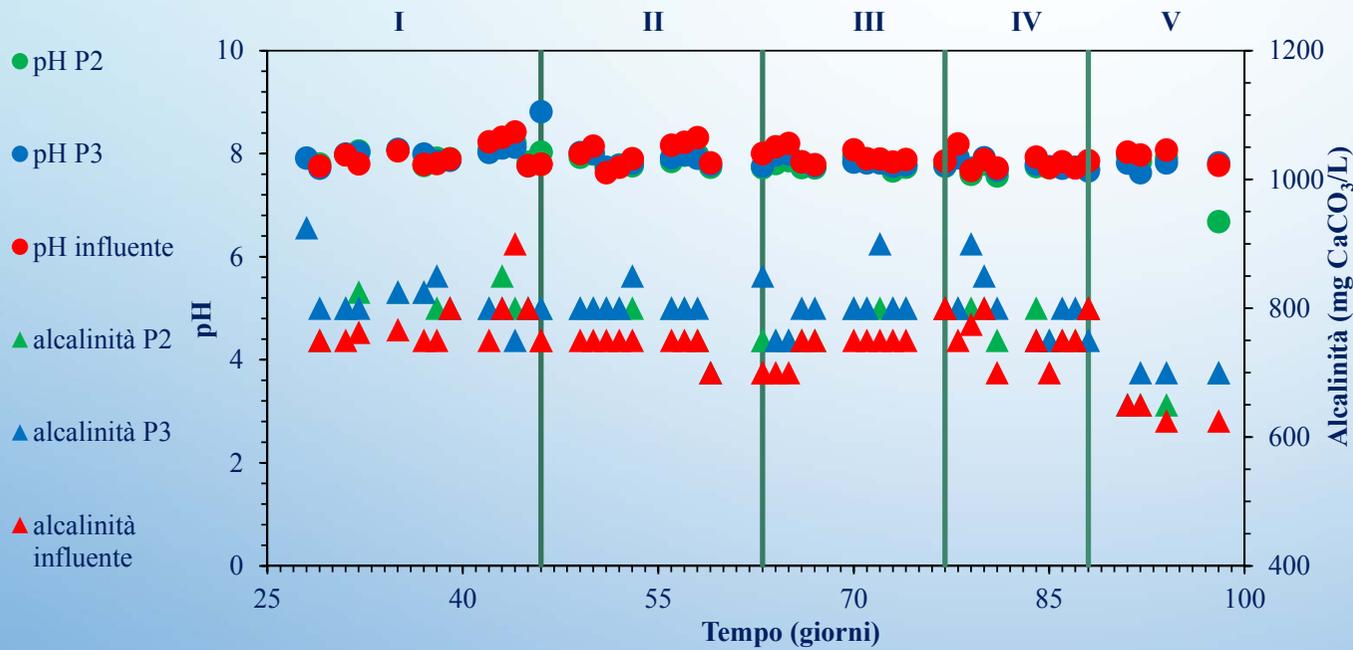
		I	II	III	IV	V
P2	Solfati [mg/l]	26	14	11	10	11

		I	II	III	IV	V
P3	Solfati [mg/l]	85	12	10	9	12



RISULTATI

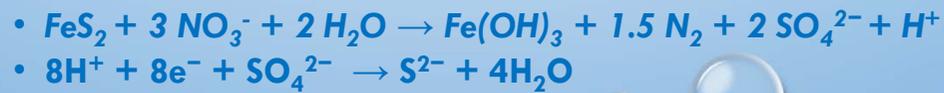
Andamento dei parametri pH ed alcalinità nell'influente ed effluente dei due reattori



INFLUENTE	pH	Alcalinità [mgCaCO ₃ /L]
	7.9	754

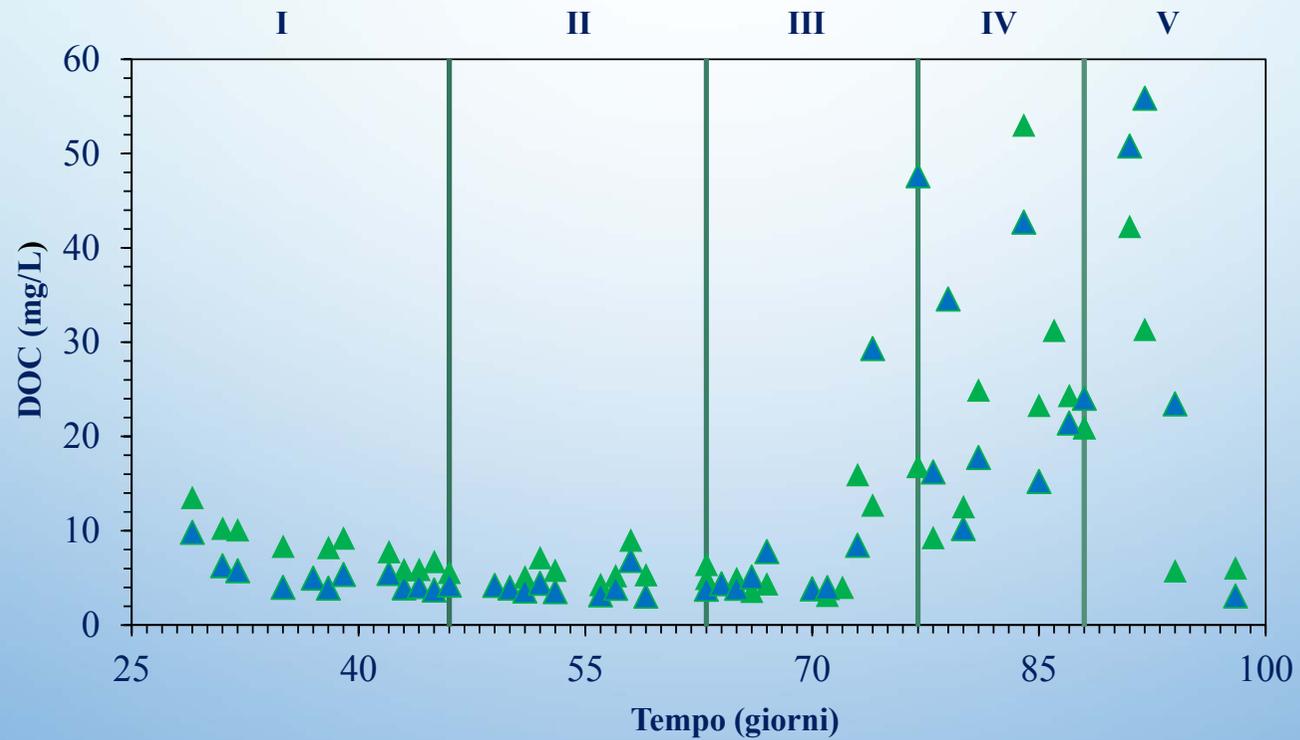
P2	pH	Alcalinità [mgCaCO ₃ /L]
	7.8	785

P2	pH	Alcalinità [mgCaCO ₃ /L]
	7.9	800



RISULTATI

Profilo temporale del carbonio organico disciolto (DOC) nei due reattori



CONCLUSIONI

- IL PROCESSO DI DENITRIFICAZIONE AUTOTROFA CON PIRITE QUALE DONATORE DI ELETTRONI È STATO SVOLTO CON SUCCESSO IN ENTRAMBI I BIOREATTORI.
- LE VARIAZIONI DI HRT HANNO NOTEVOLMENTE INFLUENZATO I RENDIMENTI DEI DUE REATTORI. $HRT \geq 5$ ORE SONO CONSIGLIABILI PER AVERE EFFICIENZE SUPERIORI AL 90%.
- LO SVILUPPO DEL PROCESSO DI SOLFATO-RIDUZIONE ALL'INTERNO DEI BIOREATTORI HA RIDOTTO CONSIDEREVOLMENTE LE CONCENTRAZIONI DI SOLFATO NELL'EFFLUENTE E AUMENTATO L'ALCALINITÀ DEL SISTEMA.
- LE ELEVATE CONCENTRAZIONI DI DOC OSSERVATE A BASSI HRT POSSONO ESSERE ATTRIBUITE A FENOMENI DI DISTACCO/RICAMBIO DEL BIOFILM BATTERICO DOVUTI AD ECCESSIVA CRESCITA E/O SFORZI DI TAGLIO ALLE ELEVATE PORTATE APPLICATE.
- I REATTORI HANNO DIMOSTRATO UN COMPORTAMENTO IDRODINAMICO DI SEMICOMPLETA MISCELAZIONE, SIMILE A QUELLO DI UN REATTORE CSTR IDEALE.

The background is a light blue gradient with several realistic water droplets of various sizes scattered across the top and bottom edges. The droplets have highlights and shadows, giving them a three-dimensional appearance.

GRAZIE PER L'ATTENZIONE