UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

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

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE

TESI DI LAUREA
IN

TRATTAMENTO DELLA FRAZIONE AZOTATA IN REFLUI AD ALTA CONCENTRAZIONE DI AMMONIACA ATTRAVERSO PROCESSO MBBR

RELATORE

PROF. ING. MASSIMILIANO FABBRICINO

CORRELATORE

DR. ING. CHRISTOPH OHLROGGE

CANDIDATO

GIOVANNI NAPOLANO
MATR. M67/211

ANNO ACCADEMICO 2015 - 2016

Università degli Studi di Napoli Federico II

Technische Universität Hamburg-Harburg

Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz

Technische Universität Hamburg-Harburg

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Tesi di Laurea

In

TRATTAMENTO DELLA FRAZIONE AZOTATA IN REFLUI AD ALTA CONCENTRAZIONE DI AMMONIACA ATTRAVERSO PROCESSO MBBR

Relatore

Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

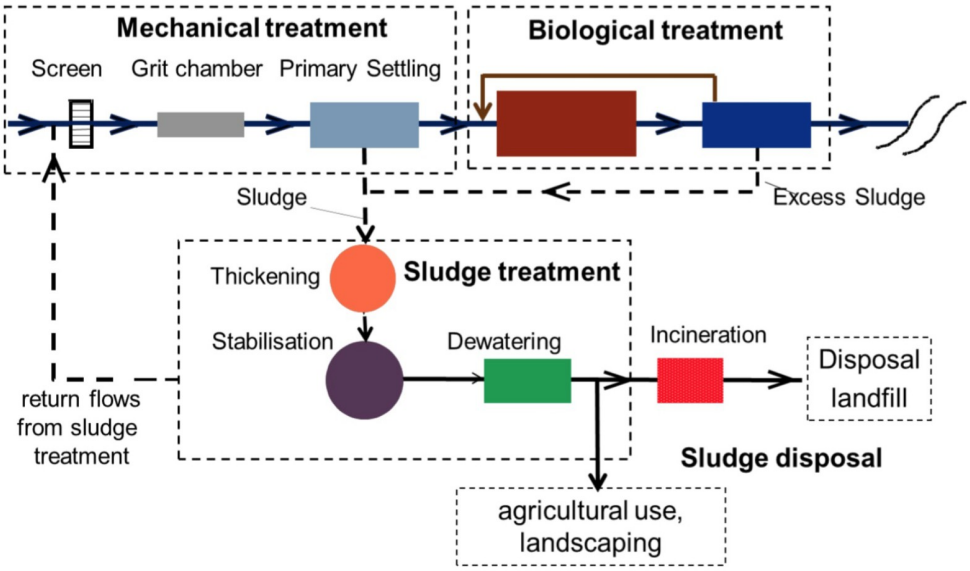
Correlatore

Dr. Ing. Christoph Ohlrogge

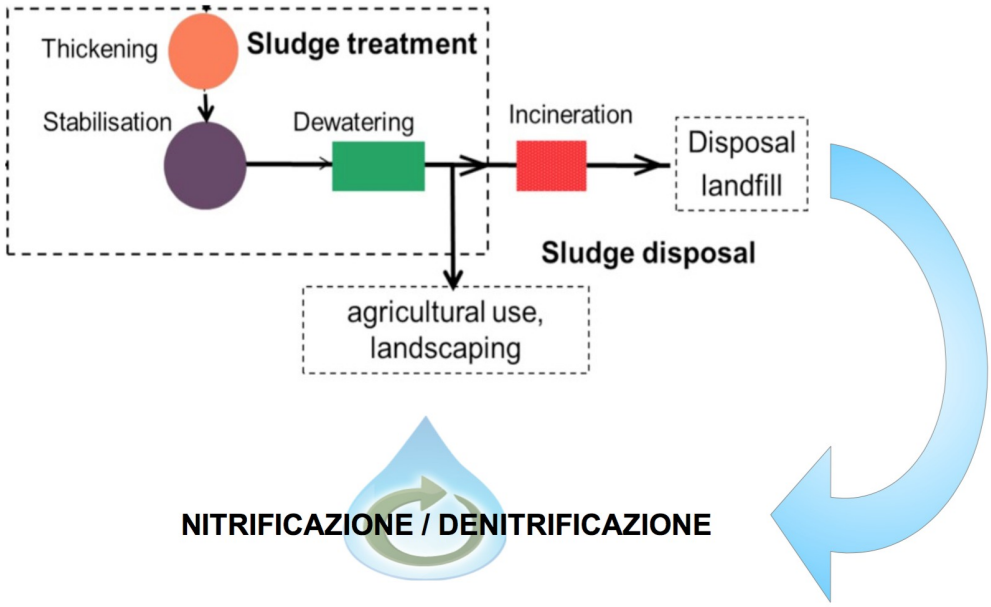
Candidato

Giovanni Napolano
Matr. M67/211

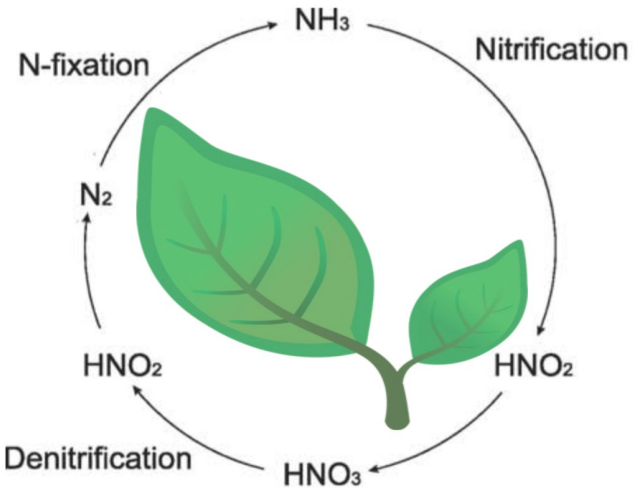
TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE



REFLUI AD ALTA CONCENTRAZIONE DI AMMONIACA



CICLO DELL' AZOTO



- L' azoto è il quinto elemento più abbondante nell'universo, il primo elemento per abbondanza nell'aria (di cui costituisce il 78,09%) ed è il quarto elemento più abbondante del corpo umano (di cui costituisce il 3%).
- L' azoto rappresenta il nutriente più importante per la crescita delle piante.
- L' eccesso di azoto nei corpi idrici è una delle cause dell' eutrofizzazione (algal bloom).

NITRIFICAZIONE

Reazioni cataboliche di Nitrificazione:

AOB $NH_4^+ + 3/2O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$

$+$

NOB $NO_2^+ + 1/2O_2 \rightarrow NO_3^-$

$=$ $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$

Reazione anabolica di nitrificazione:

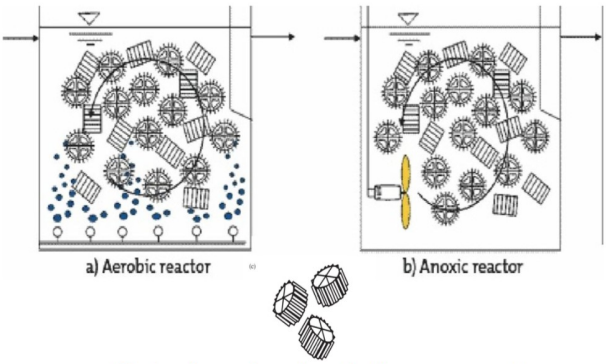
$$4CO_2 + HCO_3^- + NH_4^+ + H_2O \rightarrow C_5H_7O_2N + 5O_2$$

Reazione di Nitrificazione:

$$\mathbf{1{,}83O_2 + 1{,}98HCO_3^- + NH_4^+ \rightarrow 0{,}021C_5H_7O_2N + 1{,}041H_2O + 0{,}98NO_3 + 1{,}88H_2CO_3}$$

PROCESSO MBBR

Il processo MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) è stato inventato dalla compagnia Norvegese KTM verso la fine degli anni 80 (Shahot et al., 2014). Nel periodo 1985 – 1995 tra i Paesi del Mar del Nord ci fu un accordo politico per una sostanziale riduzione (intorno al 50%) dello scarico di nutrienti in mare (Second International Conference on the Protection of the North Sea, 1987).

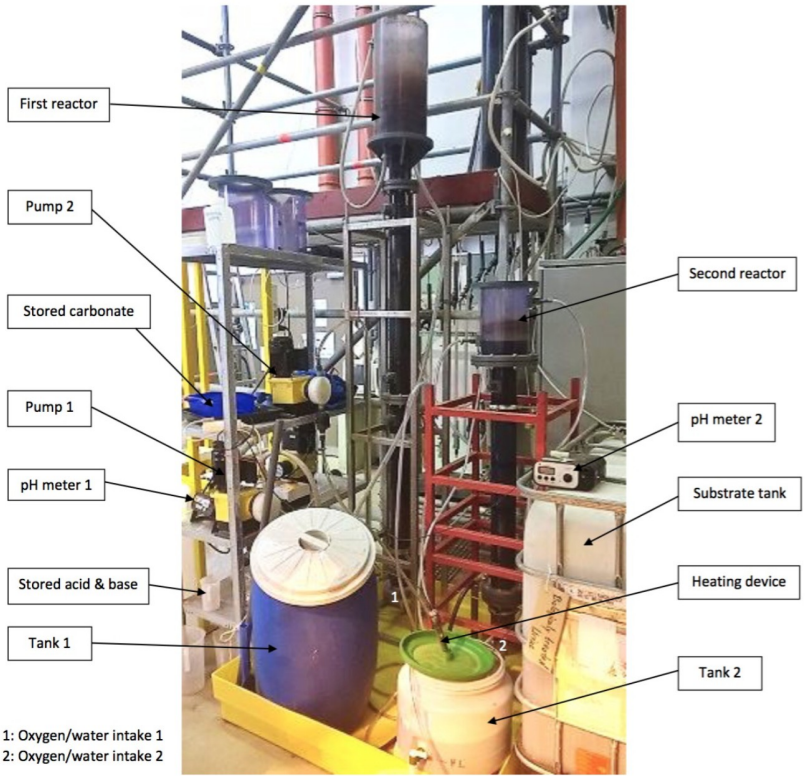


- Soluzione impiantistica compatta
- Flessibilità
- Riduzione del fango di supero
- Utilizzo dell'intero volume del reattore

PARAMETRI CHE INFLUENZANO IL PROCESSO

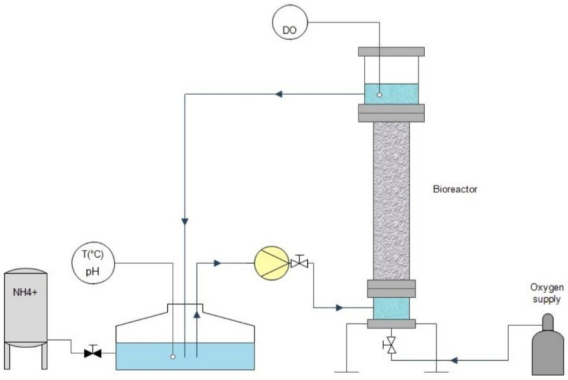
- Percentuale di riempimento
- Superficie specifica dei materiali inerti
- Concentrazione di ossigeno disciolto
- Condizioni di miscelazione nel reattore
- Temperatura e pH

IMPIANTO



1: Oxygen/water intake 1
2: Oxygen/water intake 2

CARATTERISTICHE IMPIANTO



800 m^2/m^3
10.0 * 10.0 * 10.0 mm^3

% di riempimento colonna grande: **57%**

% di riempimento colonna piccola: **57%**

Volume colonna grande: **19 L (13 L inerte)**

Volume colonna piccola: **9 L (6 L inerte)**

Portata colonna grande: **17,3 L/h**

Portata colonna piccola: **41,9 L/h**

HRT colonna grande: **27,2 min**

HRT colonna piccola: **31,2 min**

Area specifica di inerte colonna piccola: **457,14 m2/m3**

Area specifica di inerte colonna grande: **472,72 m2/m3**

Regolazione del pH con: **NaHCO3**

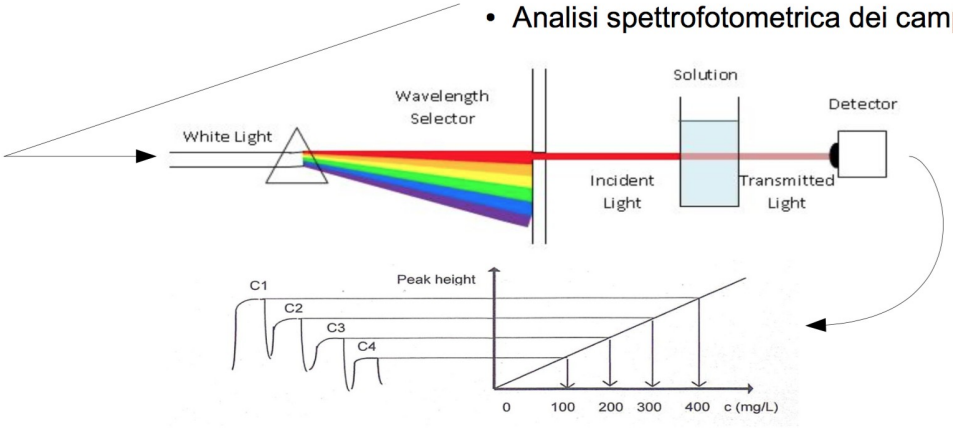
ATTIVITA' EFFETTUATA E METODOLOGIE

Periodo di attività: 18/02 – 24/06

Periodo di osservazione: 18/05 – 24/06

- Periodo 1 - 18/05 – 02/06
- Periodo 2 - 03/06 – 14/06
- Periodo 3 - 15/06 – 24/06

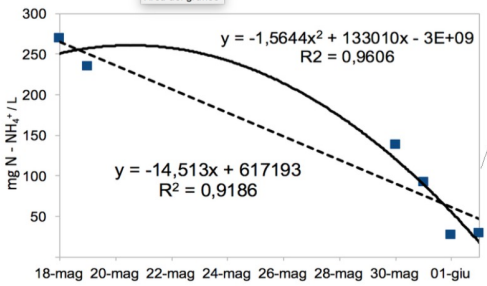
- Campionamento quasi giornaliero da entrambe le colonne per la determinazione della concentrazione di azoto ammoniacale, nitriti e nitrati
- Controllo del pH e della temperatura
- Analisi spettrofotometrica dei campioni



CONCENTRAZIONE DI AZOTO AMMONIACALE IN COLONNA PICCOLA

N - NH4⁺ = f(t)

6° Feeding 18/05 - 02/06



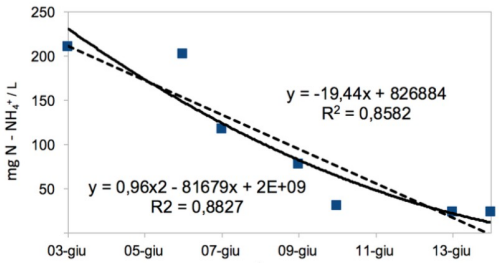
16 gg

Da 270 mg/L a 28 mg/L

15,1 mgN–NH_4^+/Ld

N - NH_4^+ = f(t)

7° Feeding 03/06 - 14/06



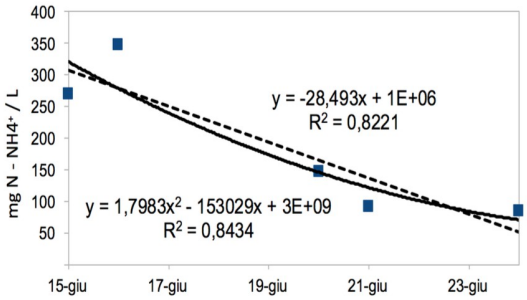
12 gg

Da 210 mg/l a 23 mg/L

15,6 mgN–NH_4^+/Ld

N - NH_4^+ = f(t)

8° Feeding 15/06 - 24/06



10 gg

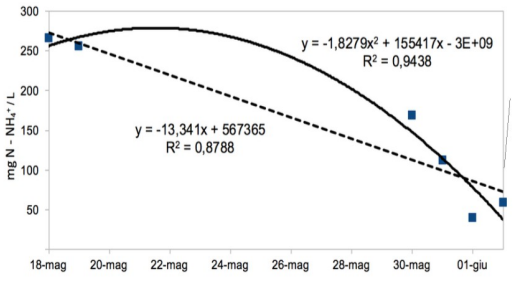
Da 269 mg/L a 83 mg/L

18,6 mgN–NH_4^+/Ld

CONCENTRAZIONE DI AZOTO AMMONIACALE IN COLONNA GRANDE

N - NH_4^+ = f(t)

3° Feeding 18/05 - 02/06



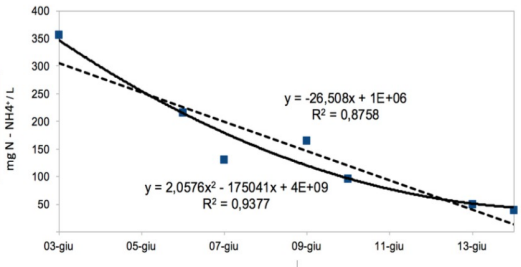
16 gg

Da 269 mg/L a 59 mg/L

13 mgN–NH_4^+/Ld

N - NH4⁺ = f(t)

4° Feeding 03/06 - 14/06



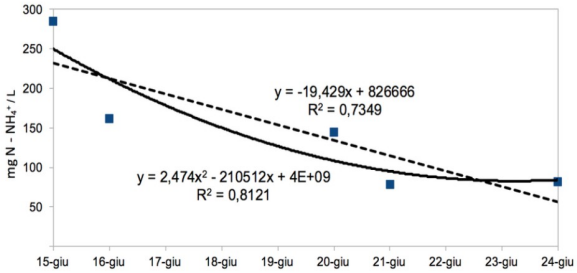
12 gg

Da 356 mg/L a 38 mg/L

26,5 mgN–NH_4^+/Ld

N - NH_4^+ = f(t)

5° Feeding 15/06 - 24/06



10 gg

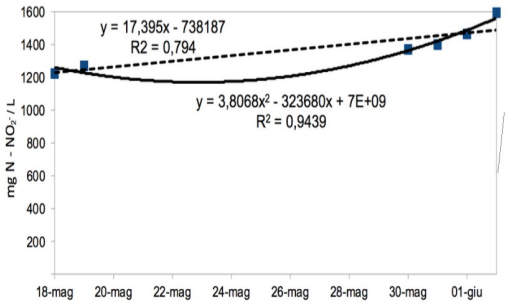
Da 284 mg/L a 82 mg/L

20,2 mgN–NH_4^+/Ld

CONCENTRAZIONE DI NITRITI IN COLONNA PICCOLA

N - NO_2^- = f(t)

6° Feeding 18/05 - 02/06



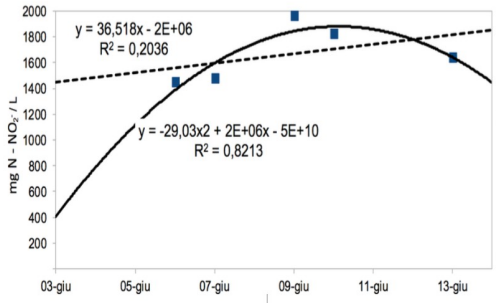
16 gg

Da 1226 mg/L a 1591 mg/L

+22,8 mgN–NO_2^-/Ld

N - NO_2^- = f(t)

7° Feeding 03/06 - 14/06



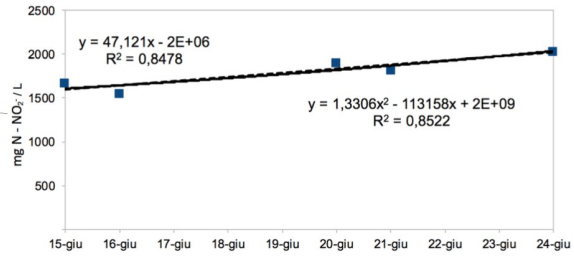
12 gg

Da 1445 mg/L a 1641 mg/L

+16,3 mgN–NO_2^-/Ld

N - NO_2^- = f(t)

8° Feeding 15/06 - 24/06



10 gg

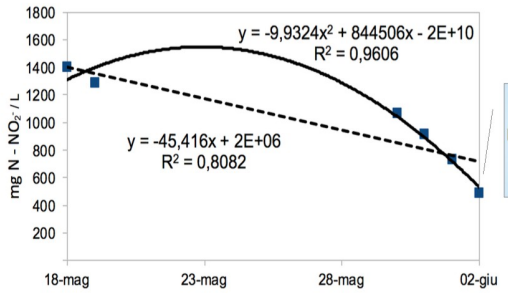
Da 1666 mg/L a 2035 mg/L

+36,9 mgN–NO_2^-/Ld

CONCENTRAZIONE DI NITRITI IN COLONNA GRANDE

N - NO_2^- = f(t)

3° Feeding 18/05 - 02/06



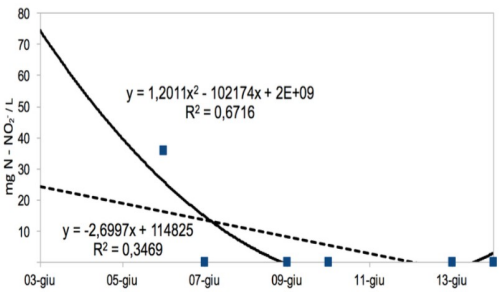
16 gg

Da 1405 mg/L a 491 mg/L

-57,12 mgN–NO_2^-/Ld

N - NO_2^- = f(t)

4° Feeding 03/06 - 14/06

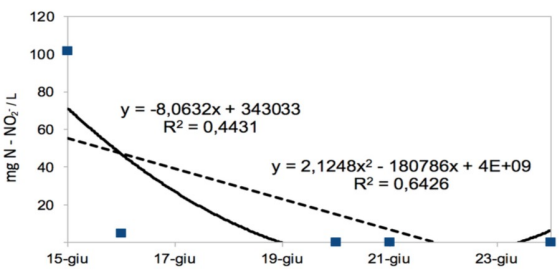


12 gg

Da 36 mg/L a 0 mg/L

N - NO2- = f(t)

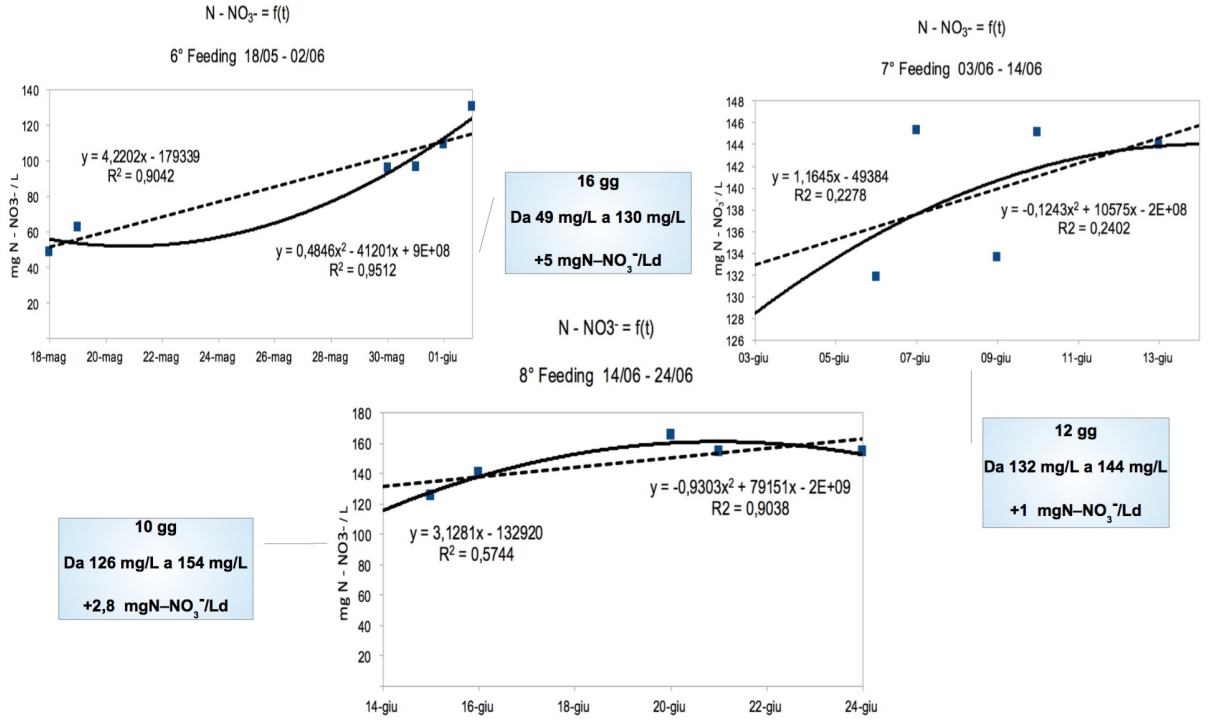
5° Feeding 15/06 - 24/06



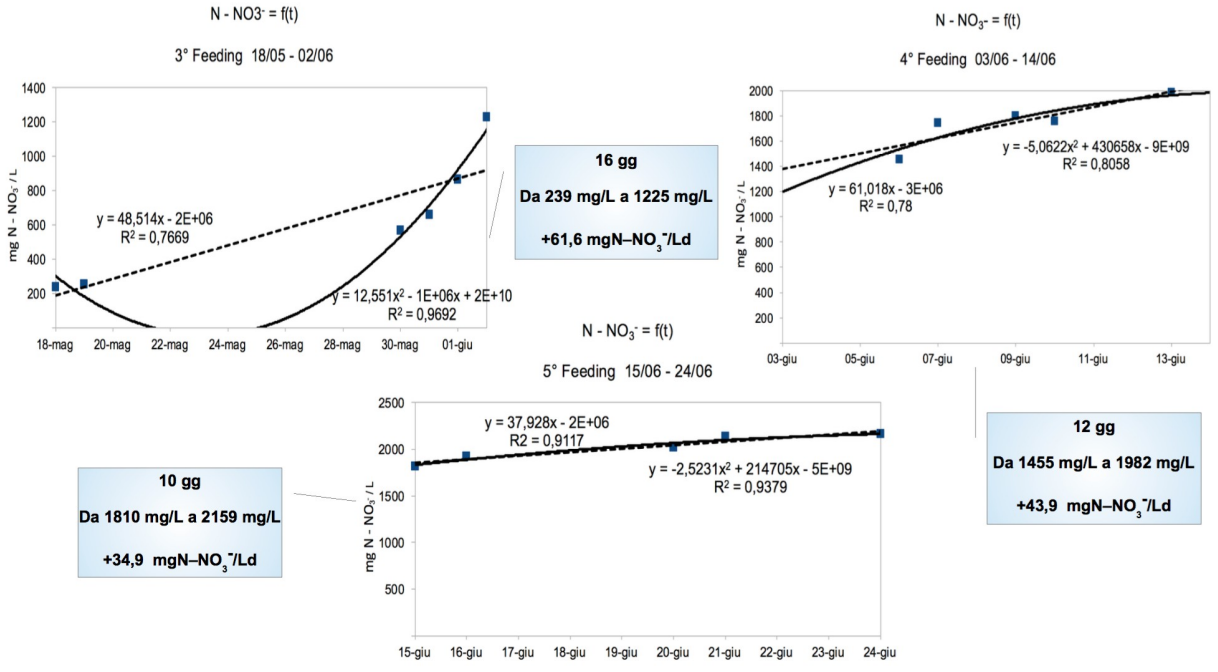
10 gg

Da 101 mg/L a 0 mg/L

CONCENTRAZIONE DI NITRATI IN COLONNA PICCOLA



CONCENTRAZIONE DI NITRATI IN COLONNA GRANDE



DISCUSSIONE DEI RISULTATI: COMPORTAMENTO AOB

Evoluzione [N–NH_4^+] in colonna piccola:

Period	Days	mg N – NH_4^+ /Ld
1	18/05 – 02/06	15,1
2	03/06 – 14/06	15,6
3	15/06 – 24/06	18,6

Period	Days	mg N - NH_4^+ /L Consumed	mg N - NH_4^+ /Ld
1	16/06 - 20/06	201	40,2
2	20/06 - 21/06	56	28,0
3	21/06 - 24/06	7	1,8

Range di concentrazione ottimale: 300 – 500 mg$_{N–NH_4^+}$/L

Evoluzione [N–NH_4^+] in colonna grande:

Period	Days	mg N – NH_4^+ /Ld
1	18/05 – 02/06	13
2	03/06 – 14/06	26,5
3	15/06 – 24/06	20,2

Period	Days	mg N - NH_4^+ /L Consumed	mg N - NH_4^+ /Ld
1	03/06 - 06/06	140	35,0
2	07/06 - 10/06	34	8,5
3	13/06 - 14/06	12	6,0

DISCUSSIONE DEI RISULTATI: COMPORTAMENTO NOB

Il comportamento degli NOB è stato differente nei due reattori

In **colonna piccola** la concentrazione di nitriti è passata da 1226 mg/L a 2035 mg/L

In **colonna grande** la concentrazione di nitriti è passata da 1405 mg/L a 0 mg/L

→ **Parziale inibizione dei microrganismi**

FATTORI DI INIBIZIONE IN COLONNA PICCOLA

Così come riportato in Anthonisen et al. (1976) ed in Ho-Joon et al. (2003), l'attività microbica degli NOB in un processo di nitrificazione può essere influenzata da diversi parametri tra i quali: temperatura, pH, concentrazione di ammoniaca e concentrazione di ossigeno disciolto.

$$NH3 - N = NH4 - N * 10^{\wedge pH} / [\exp(6344/(273+T)) + 10^{\wedge pH}]$$

Range di inibizione > 0,1 – 1 mg/L

Altro parametro influenzante l'attività microbica degli NOB è la concentrazione di acido nitroso.

$$HNO_2 = N - NO_2^- / [\exp(-2300/(273+T))*10^{\wedge pH}]$$

Range di inibizione > 0,5 mg/L

CONCENTRAZIONE DI AMMONIACA IN COLONNA PICCOLA

Range di inibizione > 0,1 – 1 mg/L

Day	$N - NH_3$ [mg/L]	$N - NH_4^+$ [mg/L]	$N - NO_2^-$ [mg/L]	$N - NO_3^-$ [mg/L]	T [°C]	pH
18/05	20,133	270	1226	49	30	8
19/05	5,588	235	1267	62	30	7,48
30/05	0,32	138	1373	96	30	6,46
31/05	0,182	92	1400	96	30	6,39
01/06	0,064	26	1462	109	30	6,48
02/06	0,112	28	1591	130	30	6,69

Day	$N - NH_3$ [mg/L]	$N - NH_4^+$ [mg/L]	$N - NO_2^-$ [mg/L]	$N - NO_3^-$ [mg/L]	T [°C]	pH
03/06	1,685	210	-	-	30	7
06/06	0,348	202	1445	132	30	6,33
07/06	0,226	117	1477	145	30	6,38
09/06	0,212	78	1961	134	30	6,53
10/06	0,124	30	1821	145	30	6,71
13/06	0,112	23	1641	144	30	6,78
14/06	0,117	23	-	-	30	6,8

Day	$N - NH_3$ [mg/L]	$N - NH_4^+$ [mg/L]	$N - NO_2^-$ [mg/L]	$N - NO_3^-$ [mg/L]	T [°C]	pH
15/06	25,897	269	1666	126	30	8,12
16/06	22,31	347	1555	140	30	7,93
20/06	0,372	146	1902	165	30	6,5
21/06	0,21	90	1815	154	30	6,46
24/06	0,222	83	2035	154	30	6,52

CONCENTRAZIONE DI AMMONIACA IN COLONNA GRANDE

Range di inibizione > 0,1 – 1 mg/L

Day	N – NH_3 [mg/L]	N – NH_4^+ [mg/L]	N – NO_2^- [mg/L]	N – NO_3^- [mg/L]	T [°C]	pH
03/06	2,013	356	-	-	25	7
06/06	0,154	216	36	1455	25,3	6,09
07/06	0,078	130	0	1746	25	6,02
09/06	0,109	165	0	1798	23,9	6,1
10/06	0,049	96	0	1760	22,8	6,02
13/06	0,032	50	0	1982	22,1	6,14
14/06	0,017	38	-	-	22	6

Day	N – NH_3 [mg/L]	N – NH_4^+ [mg/L]	N – NO_2^- [mg/L]	N – NO_3^- [mg/L]	T [°C]	pH
15/06	6,264	284	101	1810	22,7	7,67
16/06	0,156	161	5	1918	22,5	6,31
20/06	0,099	144	0	2016	21,9	6,18
21/06	0,045	78	0	2137	22,5	6,09
24/06	0,06	82	0	2159	26,1	6,08

CONCENTRAZIONE DI ACIDO NITROSO IN COLONNA PICCOLA

Range di inibizione > 0,5 mg/L

Day	N – NO_2^- [mg/L]	HNO_2 [mg/L]	T [°C]	pH
18/05	1226	0,024	30	8
19/05	1267	0,083	30	7,48
30/05	1373	0,943	30	6,46
31/05	1400	1,129	30	6,39
01/06	1462	0,958	30	6,48
02/06	1591	0,643	30	6,69

Day	N – NO_2^- [mg/L]	HNO_2 [mg/L]	T [°C]	pH
03/06	-	-	30	7
06/06	1445	1,338	30	6,33
07/06	1477	1,219	30	6,38
09/06	1961	1,146	30	6,53
10/06	1821	0,703	30	6,71
13/06	1641	0,539	30	6,78
14/06	-	-	30	6,8

Day	N – NO_2^- [mg/L]	HNO_2 [mg/L]	T [°C]	pH
15/06	1666	0,025	30	8,12
16/06	1555	0,036	30	7,93
20/06	1902	1,191	30	6,5
21/06	1815	1,246	30	6,46
24/06	2035	1,217	30	6,52

CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Quanto emerso dai dati sperimentali del lavoro effettuato in questa tesi e quanto riportato nella letteratura utilizzata per lo studio del processo e per l'acquisizione delle conoscenze adeguate alla sua comprensione portano a concludere che il processo MBBR risulta essere sicuramente uno dei processi biologici che si presta meglio al trattamento della frazione azotata in reflui ad alta concentrazione di ammoniaca.

Range di concentrazione ottimale: 300 – 500 mgN–NH_4^+/L

Range di temperatura ottimale: 22 – 26 °C

Il comportamento dissimile tra AOB ed NOB nelle due colonne è stato attribuito in questo studio ad una potenziale inibizione dei batteri NOB dovuta ad elevate concentrazioni nel reattore di ammoniaca ed acido nitroso dipendenti da temperature di esercizio troppo elevate

Al fine di ottenere dei dati più significativi che possano quindi descrivere al meglio lo sviluppo del processo biologico di nitrificazione attraverso il comportamento delle due famiglie microbiche agenti in esso risulta essenziale in una futura sperimentazione sull'impianto monitorare anche i parametri che non è stato possibile monitorare in questo lavoro. Nel dettaglio sarebbe auspicabile proseguire la sperimentazione sulle due colonne per stabilire con esattezza se le ipotesi effettuate sull'inibizione dei batteri NOB e sulle temperature di esercizio risultino essere avvalorate o meno.

Adottare una configurazione impiantistica differente per ottenere anche un processo di denitrificazione.