

*Alla mia famiglia,
la mia unica certezza,
il mio più grande e Vero Amore.*

INDICE

Abbreviazioni	5
Abstract	7
Riassunto	8
1. INTRODUZIONE	9
2. INQUADRAMENTO GENERALE E STATO DELL'ARTE	13
2.1 Economia Circolare.....	13
2.2 Progetto SMART-Plant.....	16
2.3 Produzione ed emissione di N ₂ O da impianti di trattamento acque reflue	19
2.4 Impianti biologici di trattamento delle acque reflue.....	20
2.4.1 Sistemi a fanghi attivi per il trattamento biologico delle acque reflue	20
2.4.2 L'azoto nelle acque reflue	21
2.4.3 Processi biologici per la rimozione dell'azoto	22
2.5 Misura dell'ossido nitroso nei processi di trattamento delle acque reflue.....	25
2.5.1 Misura del protossido di azoto in fase gassosa.....	25
2.5.2 Misura di protossido d'azoto in fase liquida	27
2.6 Dati di emissione sul piena scala	28
2.7 Percorsi di produzione di protossido di azoto	31
2.7.1 Denitrificazione dei nitrificanti.....	32
2.7.2 Ossidazione autotrofica dell'ammoniaca	33
2.7.3 Denitrificazione eterotrofa.....	35
2.8 Principali condizioni di processo che causano le emissioni di protossido di azoto	36
2.8.1 Stripping a causa di aerazione	36
2.8.2 Transizione tra condizioni anossiche e aerobiche	36
2.8.2.1 Imposizione di anossia su batteri nitrificanti.....	37
2.8.2.2 Recupero di batteri nitrificanti dalla condizione anossica.....	37
2.8.2.3 Riduzione di ossido nitroso mediante batteri denitrificanti durante condizioni aerobiche e anaerobiche transitorie.....	38
2.8.3 Effetti di nitrito, acido nitroso libero e pH	39
2.8.3.1 Batteri nitrificanti.....	39
2.8.3.2 Batteri denitrificanti	39

2.8.4 Effetto delle fonti di carbonio	40
2.8.4.1 Disponibilità di fonte di carbonio.....	40
2.8.4.2 Tipi di fonti di carbonio	41
2.8.4.3 Consumo di composti di stoccaggio interni	41
2.8.4.4 Disponibilità di ioni di rame	42
2.9 Possibili strategie di mitigazione.....	42
3. MATERIALI E METODI.....	45
3.1 Descrizione impianto di Carbonera	45
3.2 SCENA (Short-Cut Enhanced Nutrients Abatement) – SMARTech4a	49
3.2.1 Filiera di produzione del carbonio	49
3.2.2 Filiera di trattamento del surnatante	50
3.3 Impianto pilota SCEPPHAR – SMARTech 5	52
3.4 Campionamento surnatante della digestione anaerobica	57
3.5 Analisi di laboratorio	58
3.5.1 Azoto ammoniacale (N-NH ₄ ⁺) - Metodo colorimetrico con reattivo di Nessler ...	58
3.5.2 Ortofosfato (P-PO ₄ ³⁻)	62
3.5.3 COD solubile (sCOD)	64
3.5.4 Mixed Liquor Suspended Solids (MLSS) e Mixed Liquor Volatile Suspended Solids (MLVSS).....	66
3.5.5 Nitriti (NO ₂ ⁻)	69
3.6 Test <i>in situ</i>	70
Processo di nitrificazione nel reattore N-SBR (Nitrification-Sequencing Batch Reactor)...	70
3.7 Analisi dei cicli di lavoro dell'SBR	70
3.7.1 Campionamento	70
3.7.2 Analisi di laboratorio eseguite sui campioni	71
3.7.3 Trattamento dei dati	72
3.8 Strumentazione N ₂ O Wastewater System	73
3.8.1 N ₂ O Wastewater Controller	73
3.8.2 N ₂ O Wastewater Sensor.....	75
3.8.3 Relazioni fornite dalla Unisense Environment per la stima delle emissioni N ₂ O .	78
3.8.3.1 Calcolo del coefficiente di trasferimento di massa N ₂ O.....	78
3.8.3.2 Formula emissione N ₂ O.....	79
3.9 Bilanci di massa.....	82

3.9.1 Carichi di massa protossido di azoto disciolto	82
3.9.2 Carichi di massa protossido di azoto emesso	83
3.9.3 Formule utilizzate per i bilanci di massa.....	84
3.9.4 Calcoli per la stima della carbon footprint	85
4. RISULTATI E DISCUSSIONI	86
4.1 CONDIZIONI OPERATIVE DEL REATTORE DI NITRITAZIONE.....	86
4.2 CARATTERISTICHE SURNATANTE ALIMENTATO.....	87
4.3 ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DEI SOLIDI SOSPESI TOTALI E VOLATILI.....	89
4.3 sAUR VIA-AMMONIO e sAUR VIA-NITRITO	92
4.4 PERFORMANCE DI NITRITAZIONE	94
4.5 CARATTERISTICHE DELL'EFFLUENTE TRATTATO	95
4.6 CARICHI DI MASSA.....	97
4.6.1 Bilanci di materia sull' azoto ammoniacale	97
4.6.2 Analisi cicli di nitrificazione e correlazione con le emissioni di protossido di azoto	98
4.6.3 Carichi di massa del protossido di azoto emesso in forma disciolta ed in forma gassosa	104
4.6.4 Rapporti tra le fasi di protossido di azoto rispetto al carico di azoto ossidato ..	106
4.7 CALCOLO DELLA CARBON FOOTPRINT	109
5. CONCLUSIONI.....	111
BIBLIOGRAFIA	114
INDICE DELLE TABELLE.....	117
INDICE DELLE FIGURE	118

Abbreviazioni

AMO: Ammonia Monooxygenase

AE: Abitante Equivalente

AOB: Ammonium Oxydizing Bacteria

AUR: Ammonium Utilization Rate

BNR: Biological Nutrient Removal

BOD: Biological Oxygen Demand

F/M: Food/Microorganism

COD: Chemical Oxygen Demand

CPS: Cellulosic Primary Sludge

CSR: Continuously Sequencing Reactor

GHG: Greenhouse Gases

HAO: Hydroxylamine Oxidoreductasi

HDN: Heterotrophic Denitrifiers

HRT: Hydraulic Retention Time

MLE: Modified Ludzack-Ettinger

MLSS: Mixed Liquor Suspended Solids

NIR: Gene che codifica NO_2^- reduttasi

NLR: Nitrogen Loading Rate

NOB: Nitrate Oxydizing Bacteria

NOR: Gene che codifica NO^- reduttasi

NUR: Nitrate Utilization Rate

OD: Oxygen Demand

OUR: Oxygen Utilization Rate

SRT: Sludge Retention Time

SVI: Sludge Volume Index

TS: Total Solids

TSS: Total Suspended Solids

VSS: Volatile Suspended Solids

WWTP: Waste Water Treatment Plant

Abstract

Direct nitrous oxide (N₂O) emissions during the biological nitrogen removal (BNR) processes can significantly increase the carbon footprint of wastewater treatment plant (WWTP) operations. Recent onsite measurement of N₂O emissions at WWTPs have been used as an alternative to the controversial theoretical methods for the N₂O calculation. The N₂O monitoring campaigns help to expand our knowledge on the N₂O production pathways and the triggering operational conditions of processes. The accurate N₂O monitoring could help to find better process control solutions to mitigate N₂O emissions of wastewater treatment systems. However, quantifying the emissions and understanding the long-term behaviour of N₂O fluxes in WWTPs remains challenging and costly. The aim of the current study was to investigate and calculate N₂O emission and production mechanisms in a pilot-scale nitrification SBR of the partial oxidation of the ammonia to nitrite. The present study demonstrated that key operational parameter like solid retention time (SRT), volumetric nitrogen loading rates (vNLR) and temperature, could strongly affect direct N₂O emission and thus, the global carbon footprint of the wastewater treatment plant.

Riassunto

Le dirette emissioni di N₂O durante i processi di rimozione biologica di azoto possono aumentare significativamente la carbon footprint degli impianti di depurazione. Recenti misurazioni *in situ* delle emissioni di N₂O presso gli impianti di depurazione sono state utilizzate come alternativa ai controversi metodi teorici per il calcolo degli N₂O. Le campagne di monitoraggio sugli N₂O aiutano ad espandere la nostra conoscenza sui pathway di produzione di N₂O e le condizioni scatenanti dei diversi processi. Un accurato monitoraggio di N₂O potrebbe aiutare nel trovare migliori soluzioni di controllo del processo per mitigare le emissioni di N₂O dai sistemi di trattamento delle acque reflue. Tuttavia, la quantificazione delle emissioni e la comprensione nel lungo termine del comportamento dei flussi di N₂O negli impianti di depurazione rimane difficile e costosa. Lo scopo del presente studio era di investigare e calcolare le emissioni di N₂O ed i relativi meccanismi implicati nella produzione in un reattore SBR di nitrificazione su scala pilota dove l'ammoniaca viene parzialmente ossidata a nitrito. Il presente studio ha dimostrato che parametri operativi chiave come il tempo di ritenzione dei solidi (SRT), i carichi di azoto volumetrici (vNLR) e la temperatura, possono influenzare profondamente le dirette emissioni di N₂O e quindi, la carbon footprint globale dell'impianto di depurazione.

1. INTRODUZIONE

Le attività umane, quali produttive, ricreative, sociali, soprattutto in ambito urbano, richiedono l'utilizzo di una grande quantità di acqua. Tale utilizzo di acqua ha come conseguenza principale la produzione di scarichi che, per poter essere restituiti all'ambiente, devono obbligatoriamente essere sottoposti ad un trattamento di tipo depurativo. Nel passato, le acque di scarico urbane, presentavano un contenuto quasi esclusivamente caratterizzato da sostanze biodegradabili e quindi venivano smaltite molto semplicemente e in maniera del tutto naturale senza subire alcun tipo di trattamento depurativo. Allo stato attuale, invece, lo smaltimento delle acque di scarico presenta maggiori problematiche a causa della presenza sempre più massiccia di composti chimici di origine sintetica derivanti principalmente dal settore industriale. I corpi idrici recettori degli scarichi, quali mari, fiumi, laghi possiedono una loro propria capacità autodepurativa e non possono dunque ricevere una quantità di sostanze inquinanti che sia superiore a tale capacità altrimenti verrebbero compromesse la qualità delle proprie acque ed i normali equilibri dell'ecosistema. Gli impianti di trattamento delle acque reflue nascono proprio dalla necessità di soddisfare l'esigenza di depurazione delle acque di scarico generate dalle attività umane. I sistemi di trattamento imitano i processi biologici che avvengono naturalmente nei corpi idrici (la resa depurativa in termini di velocità è però molto maggiore negli impianti rispetto ai corsi d'acqua, grazie alla tecnologia e all'energia impiegata). Il trattamento del refluo è tanto più spinto quanto più i corpi idrici recettori (mari, fiumi, laghi, etc.) risultano a rischio di inquinamento permanente.

È stato stimato che circa il 30% dei costi di gestione di un impianto di acque reflue è imputabile ai consumi energetici. La quantità di energia necessaria per il funzionamento dell'impianto dipende dalla potenzialità e dalla tipologia dei trattamenti adottati, circa il 55% dei consumi è addebitabile all'aerazione del fango attivo e generalmente il comparto biologico è il comparto più energivoro di tutto l'impianto.

I consumi di energia connessi alla gestione dei servizi idrici sono in continuo aumento. Per ridurre tali consumi sono state sviluppate nuove tecnologie di processo come ad esempio l'ottimizzazione dei sistemi di aerazione dei fanghi attivi nei comparti biologici tramite l'implementazione di processi innovativi.

Le nuove tecnologie adottate, se da un lato sono in grado di ottimizzare i processi desiderati riducendo i consumi energetici, aumentando le cinetiche e le rese depurative e riducendo le volumetrie reattoristiche e/o le quantità di substrato carbonioso richieste, dall'altro potrebbero andare incontro ad una sovrapproduzione di emissioni di gas clima alteranti in atmosfera altamente nocive e a forte impatto ambientale.

Gli impianti di trattamento acque reflue consumano energia e sono responsabili della produzione ed emissione diretta ed indiretta di gas serra GHGs (greenhouse gases) quali principalmente: anidride carbonica (CO₂), protossido di azoto (N₂O) e metano (CH₄).

Ciascuno di questi gas serra è definito da un Global Warming Potential (GWP), potenziale di riscaldamento globale, che esprime il contributo all'effetto serra di tale gas relativamente all'effetto della CO₂, il cui potenziale di riferimento è pari a 1.

Secondo l'EPA il protossido di azoto (N₂O) ha un potenziale effetto serra su 100 anni pari a circa 310 volte quello della CO₂ e quindi di oltre un ordine di grandezza superiore a quello del metano (che è pari a circa 25 volte la CO₂). Inoltre l'N₂O è una fonte di NO e NO₂ che partecipano al ciclo catalitico di distruzione dell'ozono.

Nonostante ciò i dati derivanti da studi sulle emissioni di N₂O dagli impianti di trattamento acque reflue non sono attualmente del tutto accertati e completi. L'EPA (Environmental Protection Agency) indica il settore della gestione delle acque reflue come la VI maggiore fonte antropogenica di protossido di azoto (95 Mt CO₂ equivalenti/anno).

Lo studio condotto nella seguente tesi riguarda il monitoraggio della produzione ed emissione di protossido di azoto su scala pilota di un reattore di nitrificazione SBR dedicato, facente parte della tecnologia SCEPPHAR (Short-Cut Enhanced Phosphorus and PHA Recovery), SMARTech 5 nell'ambito del progetto internazionale SMART-Plant, situata presso il depuratore di Carbonera, sito di innovazione, gestito da Alto Trevigiano Servizi, unica water utility italiana partner del progetto.

Le unità di processo principali di cui è composta la tecnologia SCEPPHAR sono:

- Unità di filtrazione dinamica delle acque reflue
- Fermentazione e separazione solido/liquido
- Nitrificazione

- Selezione di biomassa PHA accumulante
- Reattore di accumulo

Per quanto riguarda l'unità di nitrificazione, ogni giorno fino a 3,5m³ di surnatanti anaerobici vengono alimentati in un reattore sequenziale batch (N-SBR) di volumetria utile pari a 1,4 m³. Nel reattore di ossidazione dell'ammoniaca non avviene la completa nitrificazione con conseguente produzione di nitrato. L'ossidazione dell'ammoniaca a nitrato da parte dei batteri nitrito ossidanti (NOB) viene soppressa per inibizione degli NOB per mezzo di elevate concentrazioni di FREE AMMONIA (ammoniaca libera) garantite dall'applicazione operativa di un carico di azoto volumetrico relativamente elevato (vNLR da 1,4 a 1,6 KgN/(m³ d)) e di un pH nel range di 7,8-8 per mezzo dell'aggiunta di NaOH (30%).

Il reattore è dunque detto di nitrificazione poiché di fatto avviene una nitrificazione parziale dell'ammoniaca che porta alla sua completa conversione a nitrito garantendo così (stechiometricamente) una riduzione del 25% delle richieste ossigeniche, che si traduce in un risparmio del 25% dei costi di aereazione per la nitrificazione ed inoltre, in fase poi di denitrificazione, un ulteriore risparmio del 40% di substrato carbonioso che sarebbe stato necessario per la conversione da nitrati a nitriti nel caso di un processo di denitrificazione classica via-nitrato.

Diversi studi sperimentali condotti nel campo hanno dimostrato come i maggiori responsabili della produzione di protossido di azoto (N₂O) sono i batteri nitrificanti AOB e di come questo gas venga prodotto principalmente in condizioni anossiche in fase di denitrificazione.

La problematica che può nascere in un processo via-nitrito è correlata alla ben più elevata presenza di nitriti prodotti rispetto ad un processo di nitrificazione via-nitrato, che causerà una maggiore produzione di N₂O.

L'obiettivo svolto nel seguente lavoro di tesi sarà dunque quello di investigare e quantificare la produzione ed emissione di N₂O al fine di valutare se la tecnologia implementata sia in grado di realizzare il processo depurativo innovativo in modo sostenibile e nel rispetto dell'ambiente.

La tecnologia SCEPPHAR mira a dimostrare la fattibilità dell'integrazione del trattamento dei surnatanti derivanti dalla disidratazione dei fanghi dopo digestione anaerobica con il recupero di polioidrossialcanoati (PHA) attraverso un innovativo processo via-nitrito. Il trattamento side-stream delle acque di ritorno dalla digestione, permette infatti di ridurre i costi di trattamento nella linea acque principale dell'impianto ed allo stesso tempo la riduzione del sovraccarico della stessa che può raggiungere valori di circa 15-30% per quanto riguarda l'azoto e 20-40% per quanto riguarda il fosforo (Inc. Metcalf & Eddy, 2013).

Presso l'impianto di Manresa, nella Catalogna, in Spagna, vi è una tecnologia gemella che tratta flussi main-stream della linea acque.

Il progetto SMART-Plant, con un budget complessivo di 9,6 milioni di euro, è un'azione di innovazione finanziata nell'ambito del programma Horizon 2020 che riguarda la gestione circolare delle acque reflue municipali. Il progetto coinvolge 25 partner europei ed è coordinato dal professor Francesco Fatone dell'Università Politecnica delle Marche.

SMART-Plant prevede la ristrutturazione degli impianti di depurazione esistenti con tecnologie innovative che consentono il recupero di materia rinnovabile, quale cellulosa, biopolimeri, fertilizzanti, acqua, e la successiva lavorazione di questi materiali fino alla produzione di beni di consumo ad alto valore aggiunto. L'obiettivo è la chiusura della catena del valore, con una conversione della tradizionale economia lineare ad una di tipo circolare.

2. INQUADRAMENTO GENERALE E STATO DELL'ARTE

2.1 Economia Circolare

Il 4 luglio 2018 l'Unione Europea ha adottato 4 direttive definite con il nome di "Pacchetto Economia Circolare" che dovranno essere percepite dai rispettivi paesi membri entro il 5 luglio 2020.

Le nuove direttive sono una modifica di altre 6 direttive precedenti in materia di rifiuti (2008/98/Ce), imballaggi (1994/62/Ce), discariche (1999/31/Ce), rifiuti elettrici ed elettronici (2012/19/Ue), veicoli fuori uso (2000/53/Ce) e pile(2006/66/Ce).

La CEE ha un obiettivo ben chiaro: portare il riciclo dei rifiuti urbani ad almeno il 55% entro il 2025 (60% entro il 2030 e 65% entro il 2035). In parallelo è stimata una riduzione dell'utilizzo delle discariche che entro il 2035 dovrà essere inferiore al 10%.

L'economia circolare voluta e promossa dall'UE non interessa solo chi direttamente si occupa di gestione degli scarti ma prevede anche il coinvolgimento delle aziende per la realizzazione di prodotti con materiali nuovi e riutilizzabili.

In Italia il recepimento delle direttive comunitarie comporterà la modifica dei seguenti provvedimenti:

- Dlgs 3 aprile 2006, n. 152 (cd. "Codice ambientale", recante norme, tra le altre, in materia di acque, imballaggi e rifiuti);
- Dlgs 13 gennaio 2003 n. 36 (attuazione direttiva 1999/31/Ce in materia di discariche di rifiuti);
- Dlgs 24 giugno 2003 n. 209 (attuazione direttiva 2000/53/Ce in materia di veicoli fuori uso);
- Dlgs 20 novembre 2008 n. 188 (attuazione direttiva 2006/66/Ce in materia di pile);
- Dlgs 14 marzo 2014 n. 49 (attuazione direttiva 2012/19/Ue in materia di Raee).

L'economia circolare si basa su un nuovo modello sostenibile, competitivo e a bassa carbon footprint su cui si sta puntando e investendo in maniera considerevole. L'obiettivo principale è quello di massimizzare il recupero e il riciclo minimizzando le discariche.



Figura 1 Schema economia circolare

L'acqua gioca un ruolo fondamentale nell'economia circolare. L'Unione Europea, per quanto riguarda la gestione dei servizi idrici, ha stabilito una serie di azioni in materia di riutilizzo delle acque. L'IWA (International Water Association) ha individuato diverse fasi da compiere per realizzare il percorso di transizione verso l'economia circolare.

Occorre quindi evitare gli sprechi di acqua, diversificare le fonti e favorire usi multipli, favorire il riutilizzo in agricoltura, recuperare materia come nutrienti (azoto e fosforo) o come chemicals (biopolimeri, cellulosa, ecc..) e infine attuare un risparmio di energia ed una produzione di biocarburanti.

Esistono soluzioni eco innovative mature ed affidabili con cui l'economia circolare può essere sviluppata. Il Fosforo, ad esempio, è una risorsa in via di esaurimento, definita come "critical raw material", sia in Italia che in tutta Europa. Bisogna dunque puntare al suo recupero e riutilizzo dalle acque di scarico. Lo stesso discorso vale ad esempio anche per il recupero di Biometano. Il progetto internazionale Horizon 2020 è stato lanciato dall'Unione Europea per accreditare la sostenibilità tecnica, economica e ambientale del recupero e riutilizzo circolare di materia.

Il concetto di economia circolare applicato alla gestione del servizio idrico permette di puntare oltre al semplice recupero e riutilizzo delle acque reflue trattate. Tale approccio consente di creare modelli di business circolari e intersettoriali per l'azienda di gestione

idrica centralizzando il ruolo nel contesto urbano e promuovendo un'interazione con settori affini, come quello energetico, agricolo e dei materiali da costruzione, consentendo così la chiusura di nuove catene del valore.

Proprio qui si pensa vi sia il nodo della catena del valore, ovvero di come passare da rifiuto a risorsa che abbia un mercato. Le nuove tecnologie sono pronte per essere implementate e per dimostrarne la validità.

Le barriere che si presentano e che bisogna affrontare, a livello europeo, a livello nazionale, a livello locale, per realizzare percorsi di bioeconomia circolare urbana sono relative ad aspetti economici, sociali e legislativi.

Innanzitutto gli aspetti economici riguardano il mercato, ovvero: bisogna essere in grado di creare nuovi prodotti, non si può pretendere di produrre gli stessi prodotti ad un prezzo vantaggioso. Nuovi prodotti con nuove caratteristiche, che abbiano quindi un mercato, un settore industriale che possa recepirli con una certa economia di scala.

Ma le barriere sono anche sociali, barriere sociali significa accettabilità di questi prodotti nel mercato stesso e quindi pensare a un sistema che possa stare insieme senza incentivazioni economiche ma nel contesto di un'incentivazione della sostenibilità.

Le barriere sono anche legislative, si deve passare a standardizzazione delle materie che vengono recuperate, ad analisi dei possibili impatti sull'ambiente, sulla salute umana, considerando quelli positivi ed i rischi che questi possono avere, per arrivare attraverso normative come ad esempio "End of Waste" ad avere materie standard che sono prodotte in scala industriale nei depuratori e recepite nella stessa scala industriale da altri settori affini come quello delle costruzioni ad esempio.

Proprio sulle tecnologie, esistono in ambito tecnologico numerose soluzioni eco-innovative già affidabili, infatti il recupero di Fosforo è già molto diffuso, il recupero energetico è stato fortemente implementato, arrivando a risultati in cui la produzione energetica era superiore ai consumi. Sempre di più in via di sviluppo anche le tecnologie che puntano al recupero di materia a più alto valore come ad esempio cellulosa o biopolimeri.

2.2 Progetto SMART-Plant

SMART-Plant, acronimo di “Scale-up of low-carbon footprint MAterial Recovery Techniques in existing wastewater treatment PLANTs”, è un progetto finanziato dalla Comunità europea nel contesto del prestigioso programma europeo di di ricerca, sviluppo e innovazione Horizon 2020 coordinato dal professor Francesco Fatone dell’Università Politecnica delle Marche.

Il progetto Smart Plant ha un budget complessivo di circa 10 milioni di euro, comprende 25 partner ed ha come obiettivo il recupero di risorse da acque reflue municipali.

Tra i partner partecipanti al progetto, 8 sono Università o Centri di Ricerca, 17 le piccole o grandi aziende di cui 7 Water Utilities.

Coordinare una partnership costituita da aziende ed università, vuol dire mettere insieme quello che deve essere il trasferimento tecnologico e quindi andare a far convergere gli interessi del mercato con l’innovazione scientifica.

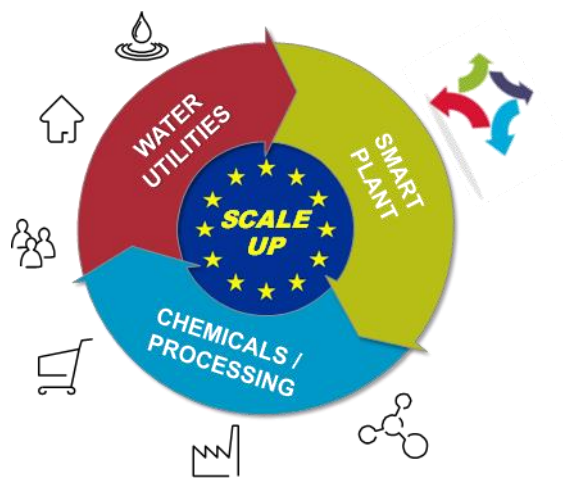


Figura 2 SMART-Plant Project

L’università di Ancona è fortemente lieta ma anche sovraccarica di lavoro per questo impegno che dimostra come il lavoro dei ricercatori e degli scienziati porta ad uno sviluppo economico e/o innovativo.

Il progetto SMART Plants prevede il rinnovamento degli impianti di depurazione esistenti con tecnologie innovative, sempre di più in via di sviluppo tra gli enti partner, che permettono il recupero di materia rinnovabile, come cellulosa, biopolimeri, fertilizzante, e la successiva lavorazione di questi materiali con il fine di produrre beni di consumo recuperati. Essendo un'azione di innovazione, tende a portare le idee dal laboratorio al mercato, questo con l'obiettivo di arrivare alla commercializzazione subito dopo la fine del progetto. Tutto quanto con una forte tendenza alla replicabilità che è quanto l'Unione Europea richiede.

L'obiettivo è quello di chiudere la catena del valore. Lavorare dunque sempre di più verso un'ottica di economia circolare per superare il tradizionale concetto di "produzione-smaltimento".

Gli obiettivi di SMART-Plant mirano quindi a raggiungere una qualità delle acque riducendo i consumi energetici dei processi, a ridurre le quantità dei fanghi da smaltire e a recuperare risorse come nutrienti, in particolare fosforo, ma anche cellulosa e biopolimeri.

Nel particolare il progetto ha tra le sue caratteristiche innovative e tra i suoi risultati:

- Riduzione di quasi il 50% dell'ossigeno necessario ai processi biologici sviluppando i processi via nitrito.
- Produzione di energia attraverso l'utilizzo di digestione anaerobica (c/a 60%) con conseguente minor produzione di fanghi da smaltire (10% in meno).
- Valutazione e riduzione delle emissioni di GHG (c/a 80%).
- Riduzioni concentrazioni allo scarico dei contaminanti emergenti (25% in meno).

Smart-PLANT offre quindi un pacchetto di tecnologie già disponibili, la cui efficacia è stata dimostrata in laboratorio o su impianti pilota. Tali tecnologie sono attualmente in fase di rodaggio in diversi impianti in Europa al fine di valutare le performance e le condizioni impiantistiche. Grazie alla collaborazione tra ATS (Alto Trevigiano Servizi), unica water utility italiana partner di questo progetto, e le università di Verona e Politecnica delle Marche, due di queste tecnologie sono oggetto di studio presso l'impianto di Carbonera (TV).

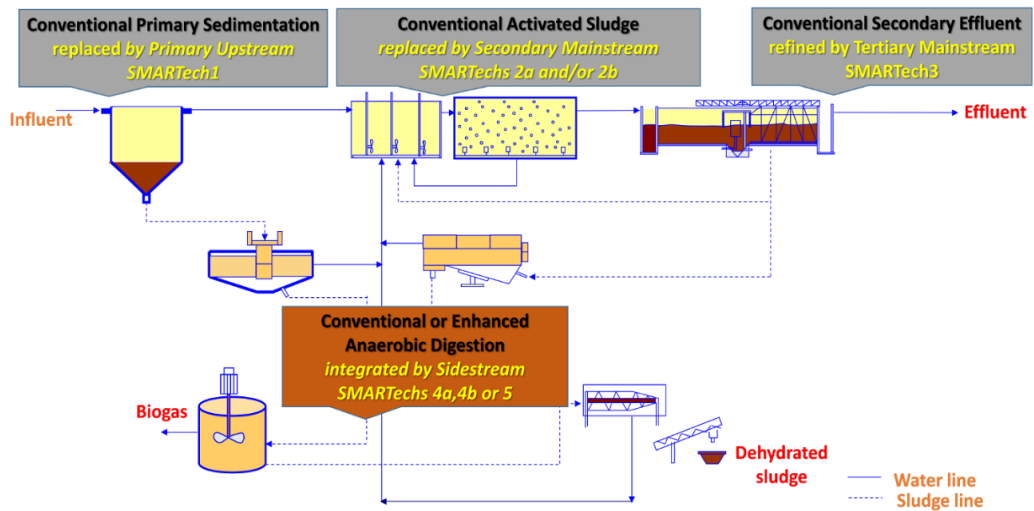


Figura 3 SMART-Plant Technologies

L'approccio di SMART-Plant non è solamente tecnologico ma prevede la validazione di un modello di business circolare fondato su sinergie intersettoriali.

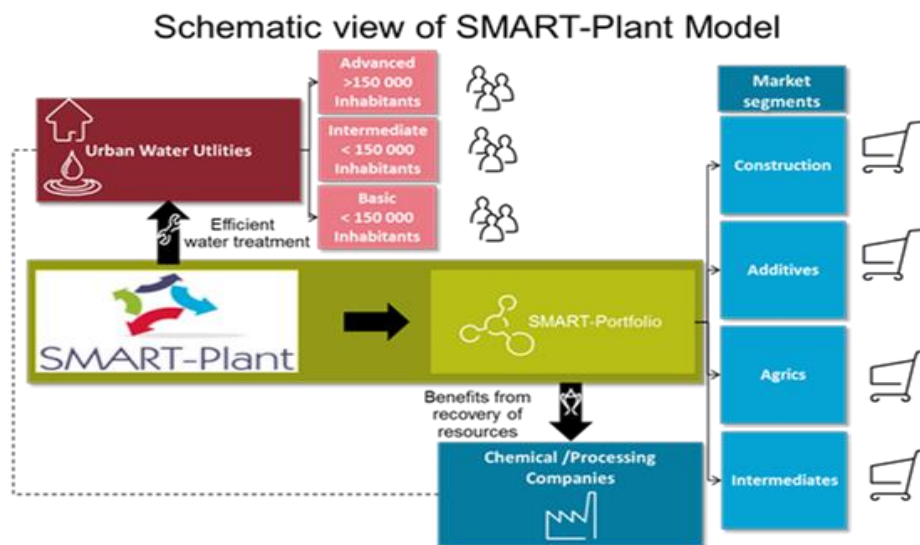


Figura 4 SMART-Plant model

Non a caso, il progetto coinvolge diversi istituti di ricerca ma anche molti gestori del servizio idrico, produttori di tecnologie e servizi di ingegneria, produttori di materiali da costruzione, aziende chimiche e consulenti economico-finanziari.

2.3 Produzione ed emissione di N₂O da impianti di trattamento acque reflue

Il protossido d'azoto (N₂O) è un potente gas a effetto serra, che rappresenta il 7,9 per cento delle emissioni globali di gas serra antropogeniche nel 2004 (IPCC 2007). Si prevede inoltre che sarà la sostanza maggiormente responsabile della riduzione dello strato di ozono nel ventunesimo secolo. Dal 1750, la concentrazione atmosferica di N₂O è aumentata di circa il 16%, da circa 270 ppb a 319 ppb nel 2005 (IPCC 2007). L'attività umana è stata responsabile del 40-50% dell'aumento annuale delle emissioni di N₂O rispetto ai livelli preindustriali. Attualmente l'agricoltura è il principale responsabile poichè rappresenta l'80% della fonte antropogenica di N₂O, altri contributi includono la combustione di biomassa e fossili, la gestione del letame, la produzione di acido adipico e acido nitrico e la gestione dei rifiuti. Le emissioni di N₂O possono contribuire fino al 26% dell'impronta GHG dell'intero ciclo antropico delle acque e fino all'83% dell'impronta operativa di CO₂ di un impianto BNR (Desloover et al.).

Sin dai primi dati pubblicati da Czepiel et al., riportanti le emissioni di N₂O da un impianto di trattamento delle acque reflue, la consapevolezza e la preoccupazione delle emissioni di N₂O durante il trattamento delle acque reflue sono cresciute significativamente tra le autorità idriche urbane. A causa della complessità della misurazione delle emissioni di N₂O da impianti in piena scala e della mancanza di metodi di misurazione standardizzati, le emissioni di N₂O per il settore delle acque reflue sono state stimate sulla base di modelli senza input di dati misurati. L'Environmental Protection Agency degli Stati Uniti ha riferito che l'N₂O proveniente dal settore delle acque reflue rappresenta circa il 3% sul totale di tutte le fonti di emissione N₂O rappresentando il sesto più grande contributore. Allo stesso modo, l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), il gruppo intergovernativo sui cambiamenti climatici, riferisce che le emissioni di N₂O dalle acque reflue rappresentano circa il 2,8% delle fonti antropogeniche totali.

L'N₂O viene rilasciato principalmente durante la rimozione biologica dell'azoto negli impianti di rimozione biologica dei nutrienti (BNR). Esistono varie configurazioni di impianti BNR che possono raggiungere elevati livelli di rimozione dell'azoto dalle acque reflue per mezzo di nitrificazione e denitrificazione. L'N₂O è un prodotto intermedio noto e obbligatorio nel percorso di denitrificazione eterotrofica ma allo stesso tempo è anche prodotto da batteri nitrificanti autotrofi, principalmente batteri ammonio-ossidanti (AOB), come sottoprodotto.

I processi biologici di trasformazione dell'azoto in un impianto di trattamento delle acque reflue sono fondamentalmente gli stessi processi che a livello microbiologico avvengono in altri ambienti come il suolo, gli habitat marini e quelli di acqua dolce. Tuttavia, a differenza della maggior parte degli altri ambienti, gli impianti di trattamento delle acque reflue sono sistemi progettati per ottenere elevati tassi di conversione dell'azoto. Ci sono diverse caratteristiche chiave che distinguono questi impianti dagli altri ambienti:

- Le acque reflue domestiche di solito contengono concentrazioni di azoto relativamente elevate, circa 20-70 mg/l di azoto totale. Al fine di ottenere una rimozione quasi completa dell'azoto entro 3-8 ore, si applicano elevati NLRs (Nitrogen Loading Rates), che comportano delle corrispettive velocità di nitrificazione e denitrificazione elevate. Ci si aspetta che queste abbiano un impatto sul tasso di produzione di N_2O .

- Le comunità batteriche negli impianti sono soggette a rapidi cambiamenti delle condizioni di processo appositamente applicate per promuovere reazioni microbiche in presenza o assenza di ossigeno. Tali rapidi cambiamenti nelle condizioni operative sono probabilmente causa di stress fisiologico sia per le comunità nitrificanti che per quelle denitrificanti, con la possibilità di indurre comportamenti transitori indesiderati.

- L'aerazione attiva viene utilizzata per indurre condizioni aerobiche. I sistemi di aerazione sono progettati per fornire efficacemente ossigeno al bioreattore, che consente anche un trasferimento efficiente di N_2O dalla fase liquida alla fase gassosa (effetto di "stripping"). Pertanto, qualsiasi squilibrio temporaneo tra produzione e consumo di N_2O potrebbe provocare accumulo e quindi stripping di N_2O durante l'aerazione.

- Dato che i sistemi di trattamento delle acque reflue sono sistemi altamente ingegnerizzati, vi sono opportunità per attenuare le emissioni di N_2O migliorando la progettazione del processo e/o le condizioni operative.

2.4 Impianti biologici di trattamento delle acque reflue

2.4.1 Sistemi a fanghi attivi per il trattamento biologico delle acque reflue

Il processo a fanghi attivi è quello più utilizzato per il trattamento biologico delle acque reflue. Tale processo utilizza una biomassa sospesa per metabolizzare la sostanza organica

biodegradabile e le componenti inorganiche presenti nel refluo. La biomassa di solito si raggruppa formando aggregati o fiocchi tridimensionali, e prende il nome di fango attivo. La miscela di fanghi e acque reflue è chiamata mixed liquor e il processo di trattamento avviene in una vasca di reazione biologica (bioreattore). Al termine del processo di trattamento biologico, il mixed liquor viene convogliato nel sedimentatore secondario dove il fango è depositato e separato dal refluo trattato (figura 4 (a)) che viene poi scaricato come effluente. Una quota del fango sedimentato viene ricircolato nel bioreattore, con una portata idraulica paragonabile a quella del flusso influente. Un'altra quota invece, chiamata WAS (Waste Activated Sludge), viene rimossa e smaltita dopo diverse fasi di trattamento dei fanghi. La velocità di spurgo dei fanghi determina il tempo medio in cui il fango viene trattenuto all'interno del sistema e viene definito tempo di ritenzione dei solidi SRT (Sludge Retention Time). I componenti chiave tipicamente rimossi durante il processo di trattamento dei fanghi attivi sono solidi sospesi, composti organici, azoto e fosforo.

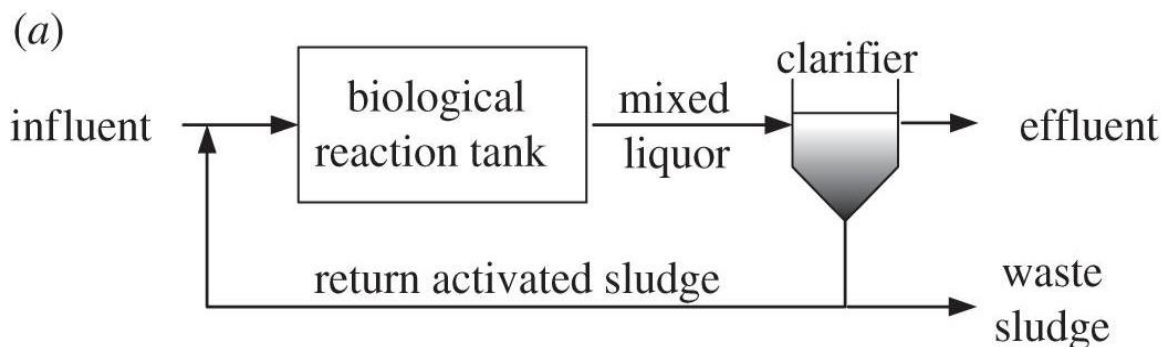


Figura 5 (a) Sistema a fanghi attivi

2.4.2 L'azoto nelle acque reflue

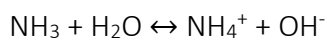
L'azoto è presente nelle acque reflue in diverse forme:

- Azoto organico N_{org}
- Azoto ammoniacale $N-NH_4$
- Nitriti $N-NO_2$
- Nitrati $N-NO_3$

Per determinare l'azoto organico si utilizza il metodo Kjeldhal, ovvero la digestione del campione con trasformazione di azoto organico in ammonio e successiva titolazione. L'azoto organico e l'azoto ammoniacale forniscono l'azoto Kjeldahl (TKN), che è sostanzialmente la forma non ossidata:

$$\text{TKN} = \text{N}_{\text{org}} + \text{N-NH}_4$$

L'azoto ammoniacale è presente in soluzione in due forme: lo ione ammonio (NH_4^+) e l'ammoniaca libera (NH_3). Il pH della soluzione determina la prevalenza di una delle due forme rispetto all'altra:



I nitriti e i nitrati rappresentano l'azoto in forma ossidata e sono in concentrazioni molto minori rispetto al TKN. Essendo facilmente ossidabili a nitrati, i nitriti sono relativamente instabili. La loro concentrazione viene determinata colorimetricamente ed è un'analisi che riveste un ruolo molto importante per via della loro elevata tossicità nei confronti degli organismi acquatici anche se presenti in concentrazioni molto basse. I nitrati sono determinabili sia tramite misure spettrofotometriche, sia tramite cromatografia ionica; questo secondo metodo è da preferire al precedente per via della sua maggiore affidabilità e precisione di misurazione. L'azoto totale N_{tot} è la somma dell'Azoto Kjeldahl, dei nitriti e dei nitrati.

$$\text{N}_{\text{tot}} = \text{TKN} + \text{N-NO}_2 + \text{N-NO}_3$$

2.4.3 Processi biologici per la rimozione dell'azoto

MLE (Modified Ludzack-Ettinger)

Il bioreattore utilizzato per la rimozione dell'azoto fornisce condizioni che consentono sia la nitrificazione che la denitrificazione. Sono richieste condizioni aerobiche per la nitrificazione, mentre una quantità sufficiente di composto di carbonio organico è necessaria per supportare la denitrificazione in condizioni anossiche. Per ottenere ciò, gli impianti BNR convenzionali sono solitamente configurati come sistemi continui in cui le acque reflue fluiscono attraverso i processi di denitrificazione e nitrificazione, che sono separati in zone o compartimenti differenti.

In una tipica configurazione MLE (Modified Ludzack-Ettinger), un compartimento anossico precede il compartimento aerobico (figura 13(b)). Alla fine del compartimento aerobico, l'acqua di scarico nitrificata contenente NO_3^- viene ricircolata nel compartimento anossico con una portata che è 3-4 volte quella dell'influente. Le acque reflue vengono alimentate solo nel compartimento anossico, che fornisce il carbonio organico necessario per la denitrificazione. È possibile applicare un'ampia gamma di tempi di ritenzione dei solidi (SRT=10-30 giorni) a seconda delle esigenze di trattamento. Ci sono molte varianti di questa configurazione. Ad esempio, un'altra coppia di compartimenti anossico e aerobico può essere aggiunta all'estremità del bioreattore mostrato in figura 5 (b), per formare un processo anossico-aerobico-anossico-aerobico a quattro stadi. Con questa configurazione, le acque reflue vengono spesso alimentate sia al primo sia al secondo comparto anossico, dando così luogo a un processo di alimentazione a gradini (a gradiente). In tutti i casi, il fango, dove risiedono i microrganismi, passa frequentemente da condizioni anossiche a condizioni aerobiche (in periodi di tempo che vanno dall'arco di ore e in molti casi anche inferiori all'ora). La concentrazione di ossigeno disciolto (DO) nel compartimento aerobico è tipicamente compresa nell'intervallo 0,5-2 mg/l. Tuttavia, in alcuni casi, potrebbe essere al di fuori di questo intervallo, in particolare quando il DO non viene controllato in maniera automatizzata. Di contro, il DO nel compartimento anossico non è solitamente rilevabile. Tuttavia, una quantità limitata di ossigeno viene introdotta nel compartimento anossico attraverso il flusso di ricircolo e attraverso il trasferimento diffusivo dell'ossigeno dalla superficie.

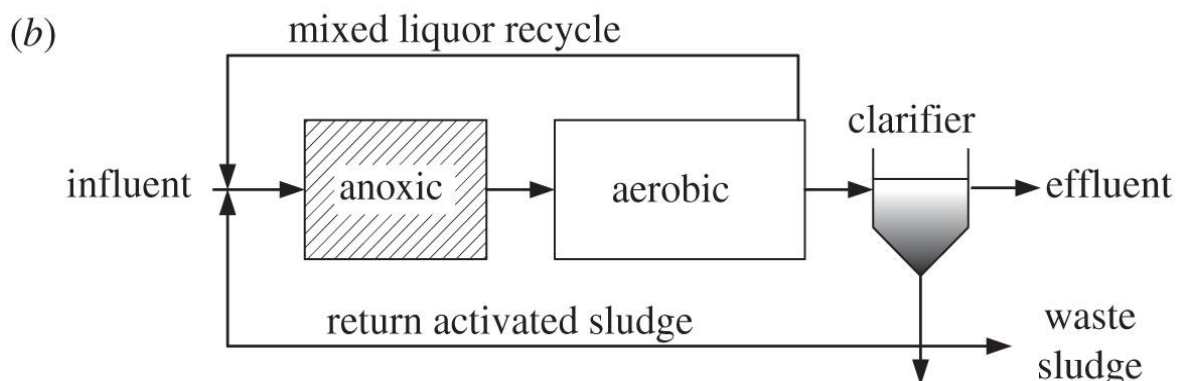


Figura 6 (b) sistema Ludzack-Ettinger modificato (MLE)

Oxydation ditch

La figura c mostra un sistema oxydation ditch, che è anche comunemente usato come BNR. I sistemi oxidation ditch sono solitamente dotati di sistemi di aereazione a spazzola orizzontale per fornire aerazione e anche per muovere il liquido miscelato lungo la vasca di ossidazione ad una velocità relativamente elevata (0,25-0,35 m/s). Ogni passaggio di mixed liquor nella vasca dura in genere diversi minuti. Una concentrazione DO relativamente elevata si ottiene in corrispondenza o in prossimità dell'aeratore mentre le condizioni anossiche si sviluppano più lontano dallo stesso. L'elevata portata di ricircolo e l'ampio volume del serbatoio smorzano le variazioni di carico, dando origine a condizioni operative più stabili rispetto alla configurazione modificata di Ludzack-Ettinger. Un'ulteriore caratteristica di un oxydation ditch è che il DO è tipicamente basso (ad esempio intorno a 0,5 mg/l), favorendo simultaneamente la nitrificazione e la denitrificazione. Condizioni di DO basse consentono di accumulare un gradiente di concentrazione di ossigeno all'interno dei fiocchi microbici come risultato di una diffusione limitata. I batteri nitrificanti risiedono allo strato esterno dei fiocchi dove c'è sufficiente apporto di ossigeno, mentre i denitrificanti possono rimanere attivi nella zona anossica più interna dei fiocchi consentendo che la nitrificazione e la denitrificazione avvengano simultaneamente.

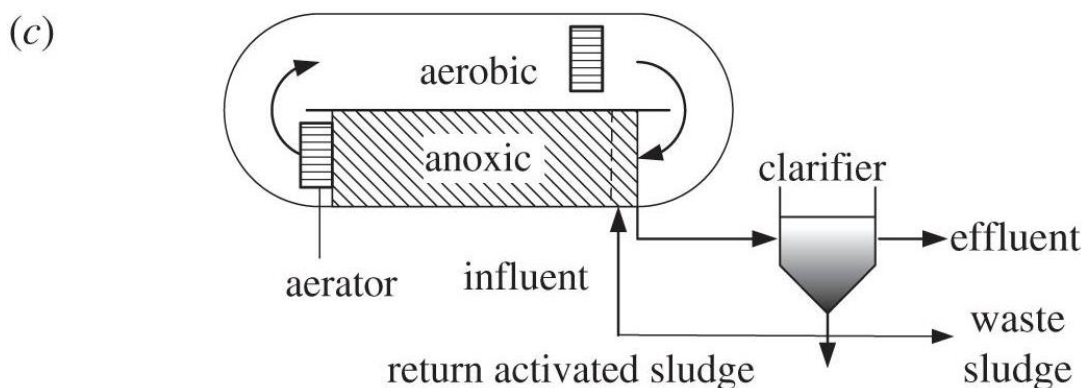


Figura 7 (c) oxidation ditch

SBR

A differenza dei sistemi a flusso continuo sopra delineati, è anche possibile utilizzare reattori batch a cariche sequenziali (SBR = Sequencing Batch Reactor) per ottenere la rimozione di nutrienti. Le condizioni aerobiche e anossiche sono separate dal tempo invece che dallo spazio (figura d). Tutte le fasi che nei sistemi continui sono spazialmente separate in questi sistemi sono fornite in un singolo reattore. Un reattore SBR imita un sistema continuo di tipo plug-flow che produce significativi gradienti di concentrazione di substrati e di prodotti con il tempo. Questo chiaramente contrasta con le condizioni operative che si trovano in un oxydation ditch. Quando viene fornito un DO basso (ad esempio 0,5 mg/l) durante la fase aerobica di un ciclo SBR, la nitrificazione e la denitrificazione sono contemporaneamente favorite.

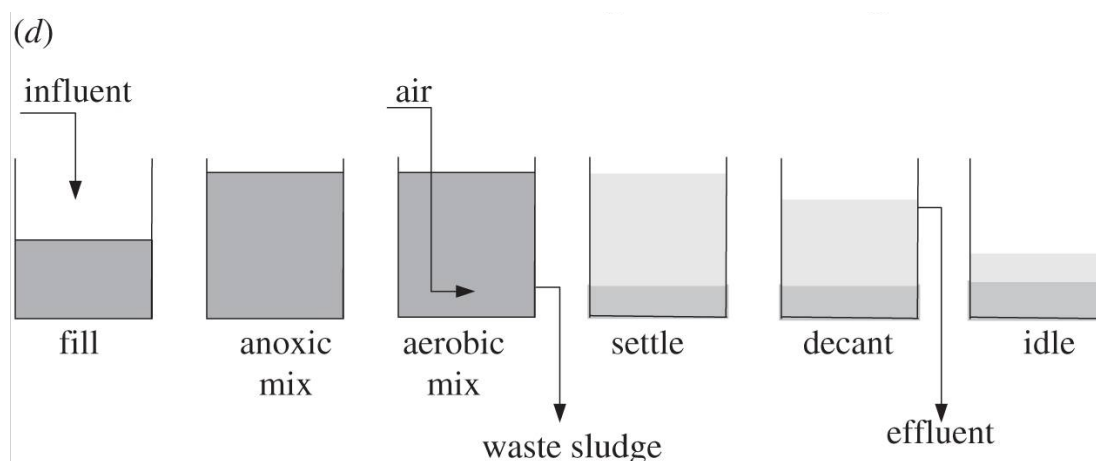


Figura 8 (d) sistema SBR (sequencing batch reactor)

2.5 Misura dell'ossido nitroso nei processi di trattamento delle acque reflue

2.5.1 Misura del protossido di azoto in fase gassosa

Negli impianti di trattamento delle acque reflue, l' N_2O emesso dai reattori dei fanghi attivi viene solitamente catturato utilizzando una camera galleggiante chiusa (cappa). Questa tecnica è stata originariamente adattata per le misurazioni di emissione da superfici solide. È stata utilizzata per la prima volta per misurare il flusso di N_2O da superfici liquide in un impianto di trattamento delle acque reflue situato a Durham, New Hampshire, negli USA (Czepiel et al). Durante l'aerazione, l' N_2O disciolto è stato strappato dalla fase liquida alla fase gassosa; durante le fasi non aerate l'aria è stata insufflata nello spazio di testa della camera

per il campionamento. A causa della mancanza della misurazione online di N_2O in quel momento, i campioni sono stati prelevati dallo spazio di testa della camera tramite campionamenti da 20 ml per mezzo di siringhe di nylon a intervalli di tempo specifici. L'analisi per N_2O è stata eseguita utilizzando un gascromatografo (GC) con un rilevatore di cattura di elettroni. Un approccio simile è stato applicato negli studi in piena scala di un processo a fanghi attivi intermittenti in Giappone (Kimochi et al.). Una pompa ad aria è stata utilizzata per raccogliere parte del gas emesso da una camera di cattura in un sacchetto di campionamento di gas. Durante il periodo anossico, l'argon veniva fornito nella camera come gas spazzante (pulente).

Sebbene l' N_2O emesso possa essere catturato attraverso la camera mobile, il campionamento off-line (campioni di prelievo) non cattura i cambiamenti dinamici nei profili di emissione N_2O . Ciò può comportare una sovra o sottostima delle emissioni di N_2O . Pertanto, negli ultimi anni è stato impiegato il monitoraggio online di N_2O per la quantificazione accurata delle emissioni di N_2O dai sistemi di trattamento delle acque reflue. I tipi di sensori online includono un analizzatore a infrarossi, chemiluminescenza, un analizzatore a infrarossi a trasformata di Fourier e spettrometria di massa. Tra questi, l'analizzatore a infrarossi con un ampio intervallo di misurazione N_2O fino a 2000 ppm è il metodo più comunemente utilizzato. Tuttavia, la chemiluminescenza ha una sensibilità più elevata con un limite di rilevazione a livelli di parti per trilione.

Oltre alle variazioni temporali, devono essere considerate anche variazioni spaziali nelle emissioni di N_2O , specialmente per i processi continui. Idealmente, dovrebbero essere usate cappe multiple per misurare le emissioni di N_2O su tutta la superficie del bioreattore contemporaneamente. Sebbene non desiderabili, le variazioni possono anche essere ragionevolmente catturate spostando la cappa singola tra le zone. Per i sistemi SBR, un singolo posizionamento è teoricamente adeguato, anche se in alcuni casi sono preferibili posizionamenti multipli per coprire possibili variazioni spaziali dei flussi.

2.5.1.2 Fattore di emissione di N_2O

Il fattore di emissione N_2O è tipicamente rappresentato come il rapporto tra la massa di N_2O -N emessa (kgN/d) ed il carico totale di azoto Kjeldahl influente (kgTKN/d). In alcuni casi, i fattori di emissione sono rappresentati come il rapporto tra la massa di N_2O -N emessa e la

quantità di N rimossa attraverso la nitrificazione e la denitrificazione nell'impianto di trattamento. L' N_2O -N emesso in condizioni anossiche viene calcolato dalla concentrazione di N_2O misurata dal flusso di gas in uscita dalla camera e dall'area della sezione trasversale coperta. Per le zone aerate, il flusso di gas in uscita dalla camera è uguale al flusso d'aria per l'aerazione e viene solitamente registrato da ciascuna sezione. Per le zone non aerate, il flusso di gas attraverso la camera può essere registrato con un rotometro.

2.5.2 Misura di protossido d'azoto in fase liquida

La misurazione di N_2O in fase liquida utilizzando campioni di prelievo seguiti dall'analisi GC (gas cromatografo) è stata utilizzata sia in reattori su scala di laboratorio che in impianti su scala reale. Un campione liquido contenente N_2O viene iniettato in una fiala sottovuoto e ne viene fatto raggiungere l'equilibrio gas-liquido. La concentrazione di N_2O in fase gassosa (C_{gas}) nella fiala viene quindi misurata e la concentrazione di N_2O (C_{liquid}) in fase liquida viene calcolata in base alla legge di Henry. La concentrazione totale di N_2O nel campione si ottiene dividendo la quantità totale di N_2O in entrambe le fasi del gas e del liquido per il volume totale del liquido.

Il monitoraggio continuo della concentrazione di N_2O disciolto può essere effettuato utilizzando microsensori N_2O . Kampschreur et al. hanno utilizzato un elettrodo di Clark modificato (Unisense, Danimarca) per misurare l' N_2O in fase liquida in due reattori su scala di laboratorio. Foley et al. hanno misurato l' N_2O in fase liquida in sette impianti su larga scala in Australia utilizzando lo stesso tipo di sensore. Il sensore di tipo Clark ha un riferimento interno e un catodo di guardia. Durante la misurazione, N_2O penetra attraverso la membrana dalla punta del sensore e viene ridotto sulla superficie del catodo metallico. Il sensore è collegato a un pico-amperometro ad alta sensibilità, che converte la corrente di riduzione risultante in un segnale. Il segnale online può essere registrato su un laptop. La risposta del sensore elettrochimico è nota per essere lineare nell'intervallo 0-1,2 mM.

Siccome i microsensori N_2O hanno un limite di rilevamento basso, l'alta sensibilità può renderlo suscettibile alle interferenze, specialmente nelle misurazioni su impianti in piena scala. La combinazione delle analisi di entrambi i metodi, il sensore e la gas cromatografia, aumenta significativamente l'affidabilità dei dati.

Analogamente all'analisi della fase gas, è necessario rilevare la concentrazione nella fase liquida in più posizioni per catturare la variazione spaziale della concentrazione di N_2O .

Il flusso di N_2O viene determinato indirettamente utilizzando la concentrazione rilevata nella fase liquida. Ciò richiede la stima del coefficiente di trasferimento di massa tra le fasi liquida e gassosa, che non è un compito semplice negli impianti in piena scala.

Altri parametri come pH, DO, temperatura, solidi sospesi totali e solidi sospesi volatili (VSS) vengono spesso misurati nei punti di campionamento e sull'influyente delle acque reflue per il bilancio di massa, per la correlazione delle analisi dei flussi di emissione di N_2O e per lo sviluppo del modello.

2.6 Dati di emissione sul piena scala

Il fattore di emissione N_2O (quantità di N_2O -N emesso rispetto al carico di azoto) riportato finora per gli impianti in piena scala varia in modo sostanziale, compreso tra lo 0 e il 25% (tabella sottostante). Va osservato che un fattore di emissione dell'1 per cento aumenterebbe l'impronta di carbonio di un impianto di trattamento di acque reflue già del 30 per cento circa (De Haas et al.). La grande variazione delle emissioni di N_2O tra gli impianti investigati è probabilmente dovuta alle diverse configurazioni e condizioni operative applicate così come i diversi metodi di monitoraggio e di quantificazione utilizzati. Tale grande variazione però implica anche che le emissioni di N_2O da un impianto di trattamento possano essere ridotte attraverso una corretta progettazione e funzionamento di quest'ultimo. Foley et al. hanno concluso che gli impianti che ottengono un alto carico di rimozione dell'azoto emettono anche meno N_2O rispetto agli impianti di nitrificazione che raggiungono livelli bassi o nulli di rimozione dell'azoto. Ciò significa che una migliore qualità dell'acqua e una riduzione delle emissioni di N_2O possono essere raggiunte contemporaneamente.

Tabella 1 Fattori di emissione di protossido di azoto (N₂O) riportati per diversi impianti di trattamento delle acque di scarico in piena scala.

Tipo di impianto	Emissione N ₂ O (% di N- influyente)	Metodo di campionamento	osservazioni	Riferimento
Impianto a fanghi attivi— trattamento primario e secondario (solo aereazione)	0.035–0.05	Campioni settimanali per 15 settimane	N ₂ O veniva emesso dalle zone aerate, basso flusso N ₂ O nelle zone non- aerate	New Hampshire, USA (Czepiel et al.)
Impianto a fanghi attivi	0.001	Campioni a settimane alterne per 1 anno	Le emissioni di N ₂ O aumentavano con le concentrazioni di nitriti e nitrati	Germania (Sümer et al.)
Impianto a fanghi attivi anossico- aerobico	0.001–0.04	Prelievo campioni	Le emissioni di N ₂ O dipendevano dal rapporto COD/N	Germania (Benckiser et al.)
Impianto a fanghi attivi intermittente	0.01–0.08	Campionamento di campioni gassosi di N ₂ O utilizzando air bags durante quattro cicli di aereazione (2 h)	Le emissioni di N ₂ O diminuivano con piccoli periodi di aereazione	Giappone (Kimochi et al.)
Impianto a fanghi attivi intermittente di acque reflue municipali	0.47 (0.01)	—	—	Francia (Peu et al.)

Nitritazione con fango anammox da digestato	2.3	Misurazioni online durante 4 giorni	Le emissioni di N ₂ O aumentano con la riduzione della concentrazione di ossigeno disciolto (comparto aerato) e con l'aumento della concentrazione di nitriti (comparto anossico)	Olanda (Kampschreur et al.)
Sette impianti BNR	0.6–25 (3.5 + 2.7% di media)	Prelievo campioni	Correlazione tra le emissioni di N ₂ O e l'accumulo di nitriti è stata osservata	Australia (Foley et al.)
Quattro impianti di trattamento (completamente miscelato, plug-flow, bioreattore a membrane)	0–0.3	Misurazioni online	NH ₄ -N and DO ha influenzato le emissioni di N ₂ O	Francia (Foley et al.)
Nitritazione parziale anammox Sequencing Batch Reactors (tre impianti, cinque reattori)	0.4–0.6	Misurazioni online	Le emissioni N ₂ O erano leggermente superiori rispetto ai convenzionali sistemi di rimozione dell'azoto	Svizzera (Joss et al.)

12 impianti BNR	0.003–2.59	Misurazioni online	le zone aerobiche hanno contribuito in misura sostanziale al flusso di N ₂ O rispetto alle zone anossiche	USA (Ahn et al.)
Quattro stadi biomassa adesa nitritazione parziale e processi anammox	5.1–6.6	Misurazioni online	Elevate emissioni di N ₂ O potrebbero essere correlate ad una fase di nitritazione separata	Belgio (Desloover et al.)

Molti studi dimostrano che l’N₂O viene principalmente emesso dalle zone aerate. Sebbene questo composto sia un intermedio obbligatorio nella fase di denitrificazione, l’N₂O formato in zone anossiche sarà in gran parte disciolto nella fase liquida e questo verrà convertito in N₂ attraverso la riduzione di N₂O prima di essere trasferito nella fase gassosa. Al contrario, l’N₂O formatosi in condizioni aerobiche è stato scoperto essere rapidamente strappato a causa dell'aerazione intensa, costituendo la fonte primaria di N₂O emesso in atmosfera dai sistemi.

2.7 Percorsi di produzione di protossido di azoto

L’N₂O è prodotto nei sistemi BNR durante la nitrificazione autotrofa e la denitrificazione eterotrofica. Sebbene la fase di nitrificazione coinvolga sia gli AOB (Ammonia Oxidizing Bacteria) che i batteri nitrito-ossidanti (NOB), è ampiamente accertato che gli NOB non contribuiscano alla produzione di N₂O. In questa sezione vengono esaminate le principali vie metaboliche coinvolte nella produzione di N₂O da parte degli AOB e dei batteri denitrificanti nei sistemi BNR.

2.7.1 Denitrificazione dei nitrificanti

La denitrificazione dei nitrificanti comporta la riduzione di NO_2^- ad NO , N_2O e N_2 mediante gli AOB autotrofi. Tuttavia, solo i geni che codificano NO_2^- ed NO reductasi (NIR e NOR) si trovano nel genoma di AOB ma non codificano N_2O reductasi. Ciò suggerisce che l' N_2O piuttosto che N_2 è il prodotto finale del percorso di denitrificazione dei nitrificanti. L'idrossilammina (NH_2OH), l'idrogeno (H_2) e l'ammoniaca (NH_3) possono fungere da donatori di elettroni per la riduzione di NO_2^- e NO da parte degli AOB.

Il percorso di denitrificazione dei nitrificanti svolge un ruolo chiave nella produzione di N_2O da parte degli AOB, specialmente in condizioni che vanno da anossiche a subossiche. Gli esperimenti condotti con i fanghi su impianti in piena scala mostrano che la denitrificazione dei nitrificanti può contribuire fino all'83% delle emissioni di N_2O e ciò dipende dal livello di DO (ossigeno disciolto). Kim et al. riportano anche che l'attività di denitrificazione degli AOB è la fonte predominante di produzione N_2O in un fango attivo in condizioni nitrificanti e hanno rilevato l'espressione simultanea di nirK da parte degli AOB.

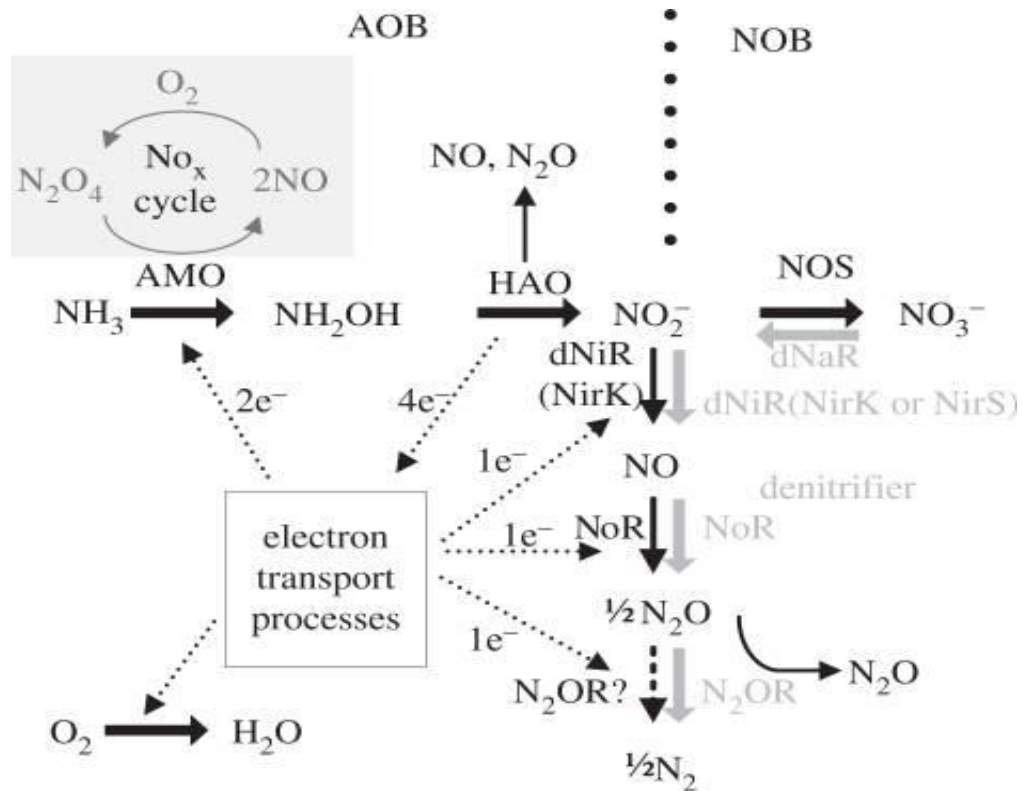


Figura 9 Percorsi di trasformazione dell'azoto dei batteri AOB, batteri NOB e batteri denitrificanti (Kim et al.). Percorsi AOB e NOB divise da una grande linea tratteggiata e da un pathway di denitrificazione mostrato in grigio

2.7.2 Ossidazione autotrofica dell'ammoniaca

NH_3 piuttosto che NH_4^+ è dimostrato essere il vero substrato per gli AOB. L'ossidazione aerobica di NH_3 a NO_2^- è un processo che avviene in due fasi. L' NH_3 viene prima convertita in NH_2OH catalizzato dalla ammoniaca mono-ossigenasi legata alla membrana (AMO). Questo primo passo richiede ossigeno molecolare e una coppia di elettroni. Il passaggio successivo viene effettuato dall'idrossilammina ossidoreduttasi (HAO) nel periplasma per formare NO_2^- , generando due coppie di elettroni. Una coppia viene utilizzata per supportare la prima fase dell'ossidazione dell' NH_3 e la coppia rimanente viene utilizzata per la generazione di energia.

Studi estesi di Igarashi et al., per caratterizzare la struttura e la funzione di HAO, suggeriscono che l'ossidazione di NH_2OH è ulteriormente suddivisa in due reazioni per consentire l'accettazione e il trasferimento simultaneo di due elettroni. La reazione concomitante comporta:

- (i) conversione di NH_2OH in radicale nitrosilico (NOH)
- (ii) conversione di NOH in NO_2^-

N_2O e NO possono formarsi dall'attività di HAO attraverso l'intermedio NOH instabile. NO è generato come intermedio durante la scissione enzimatica di NOH in NO_2^- , mentre N_2O è prodotto attraverso la rottura instabile di NOH.

Nonostante il fatto che questa via sia stata proposta da molto tempo, la sua rilevanza per i processi di trattamento delle acque reflue non è stata pienamente confermata. Tuttavia, sta emergendo una forte evidenza che dimostra il contributo potenzialmente significativo di questo percorso per la produzione di N_2O durante la nitrificazione. L'aumento della produzione di N_2O indotta dalla transizione da condizioni anossiche a condizioni aerobiche e pH elevato è attribuito ad un aumento del tasso di ossidazione di NH_3 da parte degli AOB. La relazione tra il tasso di ossidazione di NH_3 e il tasso di produzione di N_2O degli AOB è stata ulteriormente caratterizzata da Law et al., per cui è stato dimostrato che il tasso di produzione di N_2O era correlato esponenzialmente al tasso di ossidazione dell' NH_3 . Questa correlazione esponenziale potrebbe essere rappresentata da un modello metabolico basato sulla produzione di N_2O attraverso la degradazione chimica del NOH. Ciò fornisce la prova

che N_2O è prodotto durante l'aumento dei tassi di ossidazione di NH_3 ed è molto probabilmente prodotto dalla rottura instabile di NOH durante l'ossidazione di NH_2OH . Questo suggerimento richiede una conferma con ulteriori studi sperimentali.

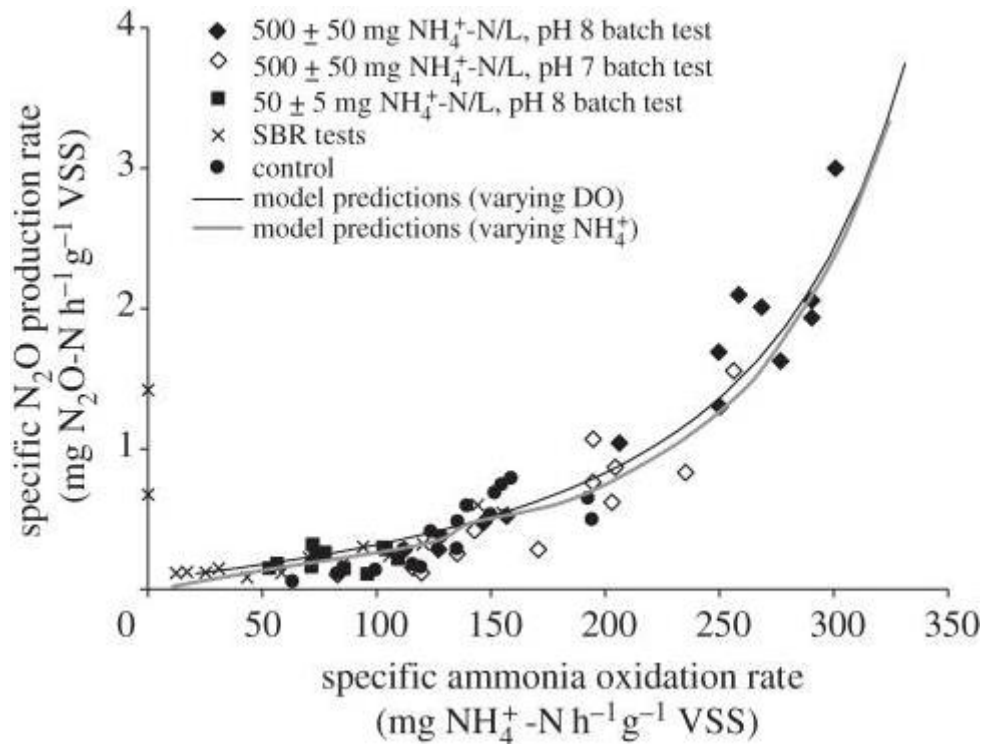


Figura 10 Correlazione tra il tasso di produzione specifico di N_2O e la velocità specifica di ossidazione dell'ammoniaca. I simboli rappresentano dati sperimentali in varie condizioni.

Oltre alla decomposizione chimica di NOH , la riduzione biologica dell' NO generato durante l'ossidazione di NH_2OH potrebbe anche essere una potenziale fonte di N_2O . Due molecole di citocromo c sono espresse negli AOB per il trasferimento di elettroni durante l'ossidazione di NH_2OH alla catena di trasporto degli elettroni. Uno dei due citocromi, c554, può anche agire come un NO reduttasi in vitro e si suggerisce di produrre N_2O da NO generato dall'enzima HAO. NO generato durante l'ossidazione di NH_2OH potrebbe anche essere ridotto dall'omologo NO reduttasi (NOR). Infatti, i geni che codificano NOR sono rilevati nel genoma della maggior parte degli AOB.

Poiché i sistemi di trattamento delle acque reflue presentano un'elevata conversione dell'azoto e un elevato carico di azoto, la produzione di N_2O durante l'ossidazione di NH_2OH attraverso la decomposizione diretta di NOH o la successiva riduzione del NO generato potrebbe svolgere un ruolo cruciale nei sistemi in piena scala. Inoltre, improvvise

perturbazioni del processo che portano ad aumentare transitoriamente le velocità di ossidazione dell' NH_3 possono potenzialmente causare un aumento della produzione di N_2O . Tuttavia, la rilevanza di questo percorso per l'ambiente naturale deve ancora essere verificata.

2.7.3 Denitrificazione eterotrofa

La denitrificazione eterotrofa è una riduzione sequenziale da NO_3^- a N_2 mediata da un'enzima e accoppiata all'ossidazione di substrati organici. N_2O è un intermedio obbligato della denitrificazione eterotrofa. Nelle tipiche condizioni di denitrificazione riscontrate in un processo biologico di trattamento delle acque reflue, le NO -reduttasi e N_2O -reduttasi hanno un turnover di azoto massimo superiore rispetto alle NO_3 -reduttasi e NO_2 -reduttasi. Wicht stima che il tasso massimo di riduzione di N_2O sia quasi quattro volte più veloce dei tassi di riduzione di NO_3 e NO_2 . Ciò indica che N_2O potrebbe essere completamente ridotto in condizioni anossiche/anaerobiche senza che si verifichi il suo accumulo o emissione.

Tuttavia, è stato scoperto che le fluttuazioni delle condizioni ambientali portano all'inibizione dell' N_2O reduttasi e all'accumulo di N_2O . Inoltre, gli enzimi di denitrificazione sono indotti durante l'esposizione a condizioni anaerobiche. Nella maggior parte dei casi, l'induzione della N_2O reduttasi sembra essere in ritardo rispetto agli altri con conseguente accumulo transitorio di N_2O . Inoltre, N_2O è risultato essere il prodotto principale per alcuni denitrificanti in quanto vi è solo una differenza del 20% circa nella perdita di energia se la denitrificazione non procede al completamento.

Si è riscontrato che l'accumulo di N_2O non determina emissioni significative di N_2O a causa della mancanza di aerazione attiva nelle zone anossiche. In tali condizioni, l'interfaccia aria-liquido è limitata alla superficie del reattore, il che porterebbe ad una limitata emissione di N_2O data la sua solubilità relativamente elevata. Tuttavia, l' N_2O accumulato che viene trasferito nella zona aerobica verrà rapidamente eliminato. Questa emissione può essere minimizzata fornendo abbastanza tempo anossico per consentire la rimozione del N_2O temporaneamente accumulato.

Un'altra importante fonte di produzione biologica di N_2O in un impianto di trattamento BNR è dovuta alla denitrificazione incompleta dei denitrificanti eterotrofi (HDN) dato che l' N_2O è l'ultimo dei prodotti intermedi nel percorso di denitrificazione.

Gli HDN possono anche rimuovere una rilevante riduzione di N_2O nel caso in cui l' N_2O -reduzzasi (*NOS*), codificata dai geni *NOSz*, sia espresso e attivo.

Tuttavia, l'anossia e tutte le forme ossidate di azoto derivate dal percorso di denitrificazione è stato mostrato come esse regolino la trascrizione del gene *NOSz*.

2.8 Principali condizioni di processo che causano le emissioni di protossido di azoto

Le principali condizioni di processo che influenzano la produzione di N_2O dagli impianti di trattamento delle acque reflue in piena scala sono di seguito riassunte:

2.8.1 Stripping a causa di aerazione

Rispetto agli ambienti di acqua dolce, marina o del suolo, l'emissione di N_2O dagli impianti di trattamento delle acque reflue è notevolmente superiore a causa dello stripping provocato dall'aerazione attiva. N_2O è un gas relativamente solubile in acqua con una costante di legge di Henry di 24 mM/atm (a 25 ° C e 0% di salinità) rispetto a 1,3 mM/atm (a 25 ° C e 0% di salinità) per l'ossigeno. Ciò implica che N_2O potrebbe accumularsi a livelli relativamente alti nella fase liquida in assenza di stripping attivo. Ad esempio, Law et al. hanno osservato un'emissione N_2O trascurabile da un reattore di nitrificazione durante le fasi non aerate nonostante il suo accumulo a 0,5 mg N/l nella fase liquida. Al contrario, la fase liquida N_2O era nell'intervallo 0,01-0,03 mg N/l nei periodi aerati. Qui, l'aerazione vigorosa impiegata per promuovere l'attività dei batteri nitrificanti ha portato allo stripping dell' N_2O disciolto. Le misurazioni di N_2O in fase gassosa in impianti in piena scala mostrano anche che le emissioni sono superiori di due o tre ordini di grandezza nelle zone aerate rispetto alle zone non areate. L' N_2O emesso può essere prodotto in condizioni aerobiche o accumulato durante condizioni anossiche precedenti l'aerazione.

2.8.2 Transizione tra condizioni anossiche e aerobiche

I comparti aerobici e anossici sono progettati in un sistema di trattamento delle acque reflue per ottenere rispettivamente nitrificazione e denitrificazione. Tuttavia, generalmente viene impiegato un processo a biomassa unica costituito da batteri nitrificanti e denitrificanti. Il fango attivo viene ricircolato tra i compartimenti anossici e aerobici e ciò comporta un'esposizione della comunità batterica mista a condizioni che cambiano ripetutamente. Possono verificarsi anche fluttuazioni all'interno di un compartimento, per esempio, la

concentrazione di DO può diminuire a causa di un maggiore carico o limitazione della capacità di aerazione. I cambiamenti transitori nella concentrazione di DO hanno dimostrato causare un immediato aumento della produzione di N₂O soprattutto da parte degli AOB.

2.8.2.1 Imposizione di anossia su batteri nitrificanti

È stato ampiamente riportato che la produzione di N₂O da colture nitrificanti aumenta significativamente durante la limitazione dell'ossigeno. Si osservano massimi tassi di produzione di N₂O tra le concentrazioni di DO di 0,1 e 0,3 mg O₂/l. La risposta di una coltura nitrificante alla transizione da condizioni aerobiche ad anossiche è stata dimostrata da Kampschreur et al. I tassi di produzione di N₂O e NO aumentarono istantaneamente dopo l'imposizione di anossia da precedente condizione completamente aerobica. La produzione di NO aumentava anche immediatamente quando veniva testata con impulsi di NO₂⁻ e NH₄⁺ in condizioni sia aerobiche che anossiche. Si suggerisce che la denitrificazione dei nitrificanti da parte degli AOB sia la via principale che contribuisce alla produzione di N₂O e NO, purché sia necessario che siano presenti sia NH₄⁺ che NO₂⁻.

Yu & Chandran hanno ulteriormente studiato la risposta degli AOB a basso DO abbinato all'accumulo di NO₂⁻ a livello di espressione genica e di trascrizione. Durante la fase di crescita esponenziale della coltura discontinua *Nitrosomonas europaea*, le concentrazioni di mRNA per ammoniaca monoossigenasi (*amoA*) e idrossilammina ossidoreduttasi (*hao*) erano più elevate nelle colture coltivate a DO inferiore. Inoltre, la presenza di 280 mg di NO₂⁻-N/l ha portato ad elevate concentrazioni di nirK e norB mRNA rispettivamente per NO₂⁻-reduttasi e NO reduttasi. Hanno dunque concluso che la coltura *N. europaea* aumenta l'efficienza di metabolizzare NH₃ e NH₂OH in condizioni di ossigeno limitante ed inoltre promuove la riduzione di NO₂⁻ per scopi di disintossicazione quando si accumula NO₂⁻. Tuttavia, tali risposte non sono state osservate nelle fasi stazionarie delle cellule suggerendo dunque che l'efficienza per la metabolizzazione del substrato e per la disintossicazione dipende probabilmente dallo stato di crescita fisiologica della coltura *N. europaea*.

2.8.2.2 Recupero di batteri nitrificanti dalla condizione anossica

In contrasto con lo studio precedente, Yu et al. riferiscono che è il recupero dell'anossia piuttosto che la transizione verso l'anossia che causa la produzione di N₂O da parte degli

AOB. Tale osservazione è stata riportata anche in vari impianti di trattamento delle acque reflue in piena scala. In una coltura pura di *N. europaea* cresciuta in un chemiostato, NO veniva accumulato in condizioni anossiche, tuttavia N₂O è stato prodotto solo durante il recupero da condizioni anossiche a condizioni aerobiche. La produzione di N₂O durante il transitorio periodo di recupero è stata correlata positivamente all'accumulo di NH₄⁺ durante l'anossia e alla concentrazione di ossigeno al momento del recupero. Inoltre, l'aumento della produzione di N₂O durante il periodo di recupero non era correlato con i cambiamenti a livello di espressione genica. Si è quindi concluso che la tendenza delle colture nitrificanti a produrre N₂O è dovuta a uno spostamento del metabolismo da un'attività bassa specifica verso l'attività specifica massima.

Vari altri studi riportano anche una maggiore produzione di N₂O durante l'aumento della velocità di aerazione. Sümer et al. hanno rilevato che l'aumento della produzione di N₂O coincide con l'aumento della concentrazione di ossigeno nel processo a fanghi attivi. Kampschreur et al. osservarono anche che la produzione di N₂O da parte degli AOB in un processo di nitrificazione-anammox diminuiva con la diminuzione delle concentrazioni di DO. Tuttavia, i meccanismi che portano a queste osservazioni non sono stati identificati.

2.8.2.3 Riduzione di ossido nitroso mediante batteri denitrificanti durante condizioni aerobiche e anaerobiche transitorie

Analogamente alla nitrificazione dei denitrificanti, anche l'emissione di N₂O da denitrificazione eterotrofica è stato dimostrato aumentare a concentrazioni di DO basse di circa 0,1-0,3 mg O₂/l. Pertanto, le condizioni aerobiche e anaerobiche transitorie e dinamiche aumenterebbero probabilmente l'emissione di N₂O dalla denitrificazione eterotrofica. L'ossigeno inibisce sia la sintesi che l'attività degli enzimi denitrificanti di *Alcaligenes faecalis*, in particolare la N₂O-reduttasi. La sintesi della N₂O-reduttasi ha una fase di latenza più lunga rispetto alla sintesi di NO₂-reduttasi dopo il passaggio da condizioni aerobiche a condizioni anaerobiche. Inoltre, l'attività N₂O reduttasi si interrompe immediatamente durante la transizione da condizioni anaerobiche a condizioni aerobiche, mentre l'attività della NO₂-reduttasi continua ad una velocità inferiore per diverse ore.

2.8.3 Effetti di nitrito, acido nitroso libero e pH

2.8.3.1 Batteri nitrificanti

Hynes & Knowles dimostrano che l'aggiunta di NO_2^- esogeno non provoca un aumento della produzione di N_2O da una coltura di *N. europaea* completamente aerobica. Inoltre, il pH ottimale per la produzione di NO_2^- e N_2O è di circa 8,5, nell'intervallo di pH studiato di 5,4-9,5, suggerendo inoltre che un'alta concentrazione di acido nitroso libero (HNO_2), il vero substrato per la riduzione di NO_2^- , non è richiesto per una maggiore produzione di N_2O . Poiché la produzione aerobica di N_2O è completamente inibita dall'acetilene (C_2H_2), gli autori suggeriscono che N_2O è prodotto prevalentemente attraverso la degradazione di NOH in condizioni aerobiche. L'aumento del tasso di produzione di N_2O di una coltura arricchita di AOB a pH 8,0 rispetto a pH 6,0 è anche riportato da Law et al.

Tuttavia, prove contraddittorie sono state prodotte in alcuni studi recenti che riportano elevati tassi di produzione di N_2O da parte degli AOB in presenza di NO_2^- . La correlazione tra la produzione di N_2O e l'alta concentrazione di NO_2^- negli AOB è riportata in diversi studi su piena scala. In studi su scala di laboratorio, aggiunte di NO_2^- di 10 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ mostrano un aumento della produzione di N_2O da parte di una coltura mista nitrificante, specialmente a concentrazioni più elevate di DO, con aumenti di otto volte e quattro volte a concentrazioni di DO di 1,0 e 0,1 mg O_2/l , rispettivamente. Kampschreur et al. rivelano anche che l'aggiunta di NO_2^- aumenta la produzione di N_2O mediante una coltura arricchita di AOB in condizioni aerobiche. Le osservazioni contrastanti sull'effetto di NO_2^- sulla produzione di N_2O da parte degli AOB devono ancora essere chiarite.

2.8.3.2 Batteri denitrificanti

La presenza di NO_2^- ha dimostrato influenzare l'attività della N_2O riduttasi in una coltura batterica denitrificante portando ad una maggiore emissione di N_2O . L'accumulo di NO_2^- fino a 10 mg di $\text{NO}_2\text{-N/l}$ è stato identificato come possibile causa della produzione di N_2O nel fango denitrificante. Tuttavia, l'effetto dell'aggiunta di NO_2^- sull'accumulo di N_2O è considerato altamente incoerente. Schulthess et al. suggeriscono che NO piuttosto che NO_2^- , che si accumula sull'aggiunta di NO_2^- , è il vero inibitore della N_2O riduttasi.

Zhou et al. mostrano che l' HNO_2 piuttosto che l' NO_2^- è responsabile dell'inibizione della N_2O reduttasi in un sistema di rimozione del fosforo biologico arricchito con denitrificanti. L'attività di N_2O reduttasi è stata inibita del 50% a una concentrazione di HNO_2 di 0,0007-0,001 mg $\text{HNO}_2\text{-N/l}$ (equivalente a 3-4 mg di $\text{NO}_2\text{-N/l}$ a pH 7). Tuttavia, un polimero di stoccaggio interno era l'unica fonte di carbonio disponibile come mostrato nello studio di Zhou et al., che è suggerito possa essere un fattore che influenza la produzione di N_2O . Poiché la concentrazione di NO nello studio non è stata riportata, non è chiaro se l' HNO_2 possa aver attivato l'accumulo di NO transiente per influenzare l'attività della reduttasi N_2O . L'elevata sensibilità della N_2O reduttasi a pH basso (<6.5) rende anche difficile distinguere l'effetto del pH e dell' HNO_2 nelle colture denitrificanti.

2.8.4 Effetto delle fonti di carbonio

2.8.4.1 Disponibilità di fonte di carbonio

La mancanza di carbonio organico biodegradabile è un fattore importante per la produzione di N_2O durante la denitrificazione. La disponibilità di carbonio organico viene in genere misurata come richiesta chimica di ossigeno (COD). Per la denitrificazione completa è necessario un rapporto COD/N superiore a 4. In condizioni di fonti di carbonio limitate, i vari enzimi di denitrificazione (NO_3 -reduttasi, NO_2 -reduttasi, NO reduttasi e N_2O reduttasi) competono per gli elettroni, potenzialmente con conseguente denitrificazione incompleta.

In un reattore a scala di laboratorio ad aerazione intermittente, circa il 20-30% di N influente è stato emesso come N_2O quando il rapporto COD in N era inferiore a 3,5. Osservazioni simili sono state riportate anche da Kishida et al.. Uno studio sulla coltura pura con *A. faecalis* mostra che quando le fonti di carbonio sono limitanti, la formazione di N_2O aumenta del 32-64%, mentre la produzione di N_2 diminuisce significativamente. Quando è stato fornito un eccesso di carbonio per rimuovere la competizione degli elettroni, la formazione di N_2O è diminuita immediatamente. Al contrario, è stato riportato in studi su vasta scala che si osserva solo una piccola generazione di N_2O ed emissioni, indipendentemente dalla carenza o dalla sufficiente presenza di carbonio nelle zone anossiche o nelle zone aerobiche. Lo sparging di azoto o di elio usati per indurre l'anossia negli studi su scala di laboratorio possono aver contribuito alla discrepanza tra l'osservazione in scala di laboratorio e studi in

piena scala. Lo sparging continuo può essere stato rimosso dall' N_2O disciolto per renderlo non disponibile per un'ulteriore riduzione a N_2 . Ciò richiede ulteriori indagini e verifiche.

In teoria, si prevede che N_2O e NO si accumulino durante la denitrificazione limitata al COD poiché le reduttasi NO_3 e NO_2 hanno un'affinità relativamente più elevata per gli elettroni rispetto alla reduttasi NO e N_2O . Tuttavia, questo non può essere generalizzato per tutti i tipi di fonti di carbonio poiché vengono utilizzate diverse vie metaboliche per diverse fonti di carbonio.

2.8.4.2 Tipi di fonti di carbonio

La disponibilità di diversi tipi di fonti di carbonio può arricchire diversi gruppi di batteri e avere impatti diversi sull'efficienza di denitrificazione. Il metanolo, l'etanolo e l'acetato e, in misura minore, i gliceroli o i fanghi fermentati, sono ampiamente usati come fonti di carbonio supplementari per migliorare la denitrificazione negli impianti BNR. Mentre un rapporto COD/N inferiore a 1,5 ha portato alla produzione di N_2O in una coltura denitrificante alimentata con acetato ed estratto di lievito, una limitazione di COD non ha avuto un impatto evidente sulle colture denitrificanti alimentate con etanolo e metanolo. Inoltre, i denitrificanti alimentati con metanolo hanno mostrato una maggiore suscettibilità all'inibizione dell'ossigeno rispetto ai denitrificanti alimentati con etanolo.

Al contrario, studi di coltura pura con *A. faecalis* indicano che la produzione di N_2O è indipendente dall'energetica del substrato o dai tassi di turnover degli enzimi. Il tipo di fonte di carbonio integrata (acetato versus butirato) e il tasso di crescita dei batteri non hanno alcun impatto sulla produzione complessiva di N_2O . La discrepanza tra i diversi studi può essere attribuita all'arricchimento di diverse popolazioni denitrificanti. Pertanto, le tipologie di fonti di carbonio utilizzate influenzerebbero i tipi di denitrificanti arricchiti che potenzialmente hanno diversa suscettibilità ad altre variabili operative (ad esempio inibizione di NO_2 e O_2).

2.8.4.3 Consumo di composti di stoccaggio interni

I sistemi utilizzati per ottenere contemporaneamente nitrificazione, denitrificazione e rimozione del fosforo possono promuovere la crescita di denitrificanti, come organismi che

accumulano polifosfati e organismi che accumulano glicogeno e sono in grado di immagazzinare carbonio organico sotto forma di poliidrossibutirrato (PHB). Studi su scala di laboratorio su tali sistemi dimostrano che la denitrificazione da parte di organismi che accumulano glicogeno porta ad un aumento dell'emissione di N_2O . Durante i periodi anaerobici, questi microrganismi accumulano carbonio organico per la conservazione e successivamente degradano il PHB immagazzinato durante periodi aerobici/anossici. Poiché il consumo di PHB è lo step limitante della velocità in questi organismi, un'elevata emissione di N_2O è possibile da parte degli organismi che crescono tramite i composti di stoccaggio interno a causa di un lento apporto di elettroni, con conseguente competizione per gli elettroni tra gli enzimi denitrificanti. Schalk-Otte et al. osservarono che l'accumulo di N_2O coincide con l'inizio dell'utilizzo di composti di stoccaggio dopo l'esaurimento di COD.

Al contrario, in una coltura pura denitrificante PHB-degradante, non è stato rilevato alcun accumulo di N_2O o nitrito quando il PHB è stato utilizzato come unica fonte di carbonio. Un'ulteriore conferma della relazione tra i composti di stoccaggio interno e la produzione di N_2O è essenziale in quanto le condizioni dinamiche utilizzate negli impianti di trattamento, come nei processi di rimozione P e nei bioselettori, vengono utilizzate per selezionare organismi che sono in grado di immagazzinare fonti di carbonio.

2.8.4.4 Disponibilità di ioni di rame

Il rame è essenziale per la biosintesi della N_2O reductasi e la sua disponibilità influenza la produzione di N_2O in ambienti terrestri e marini. La carenza di approvvigionamento di rame provoca uno spostamento del prodotto finale della denitrificazione eterotrofa da N_2 a N_2O , mentre il rifornimento di rame riduce la produzione di N_2O e incrementa la produzione di N_2 . Sebbene sia dimostrato che il rame aumenta l'attività della N_2O reductasi e riduce la produzione di N_2O in un fango attivo, la disponibilità di rame nei sistemi di acque reflue e il suo conseguente effetto sulla produzione di N_2O non è stata finora studiata.

2.9 Possibili strategie di mitigazione

Sebbene i trigger (condizioni di innesco) esatti per la produzione di N_2O da parte dei fanghi contenenti nitrificanti e denitrificanti debbano ancora essere rivelati completamente, e il

percorso predominante relativo alla produzione di N_2O da parte degli AOB resta da chiarire, si osserva generalmente che improvvise perturbazioni di processo come rapidi cambiamenti di pH nel reattore, i picchi di DO e di NH_4^+ o gli spikes di NO_2 portano ad aumenti immediati delle emissioni di N_2O . In effetti, l'emissione di N_2O è stata raccomandata per essere utilizzata come indice di fallimento della nitrificazione biologica a causa di carichi di shock tossici o aerazione insufficiente.

Si ipotizza che gli impianti in piena scala progettati e configurati per operare in condizioni di processo più stabili, come gli oxidation ditch con concentrazioni di DO uniformi, producano meno N_2O rispetto a quelli soggetti a frequenti transizioni (come un impianto Ludzack-Ettinger modificato). Studi su impianti in piena scala riportano inoltre che gli impianti di trattamento progettati e gestiti per ottenere un basso azoto totale nei loro effluenti sono dotati di caratteristiche progettuali che determinano livelli di emissione di N_2O relativamente bassi. Queste caratteristiche di progettazione includono un bilanciamento del flusso influente, alti rapporti di ricircolo, grandi volumi dei bioreattori e tempi di ritenzione dei solidi lunghi. Grandi volumi di bioreattori e bilanciati flussi influenti consentono al sistema un certo buffer dei carichi e la riduzione del rischio di esaurimento transitorio dell'ossigeno. Gli alti rapporti di ricircolo tendono anche a diluire le concentrazioni di NH_4^+ e degli intermedi dell'azoto che attenuano gli effetti della nitrificazione e della denitrificazione, prevenendo l'accumulo di NO_2^- e NH_4^+ a livelli che possono aumentare la produzione di N_2O .

Diverse strategie di mitigazione sono state sperimentate in studi su scala di laboratorio per ridurre al minimo le emissioni di N_2O . Yang et al. dimostrano che le concentrazioni di NH_4^+ e NO_2 nel reattore possono essere mantenute a basse concentrazioni attraverso l'alimentazione a gradini, con conseguente riduzione del 50% nella produzione di N_2O . È stato dimostrato che evitare variazioni transitorie del pH in condizioni aerobiche mediante alimentazione lenta anziché alimentazione a impulsi riduce significativamente la produzione di N_2O da parte di una coltura AOB arricchita. Si propone inoltre di applicare un tempo di ritenzione dei solidi più lungo per aumentare la concentrazione di biomassa AOB (superiore a 5 giorni) e DO ($> 0,5 \text{ mg } O_2/l$) più elevato per ridurre al minimo la produzione di N_2O dalla nitrificazione. Pellicer-Nàcher et al. dimostrano la possibilità di ridurre al minimo le emissioni di N_2O attraverso l'aerazione sequenziale in un reattore con biofilm a membrana areato.

Qui, l' N_2O prodotto dagli AOB all'interno delle membrane viene consumato da batteri eterotrofi al di fuori delle stesse. Per minimizzare la produzione di N_2O durante la denitrificazione, l'aggiunta di metanolo previene l'accumulo di N_2O eliminando la competizione elettronica da altri enzimi denitrificanti.

Queste strategie di mitigazione sono state finora dimostrate solo in sistemi di scala di laboratorio. La loro efficacia deve ancora essere verificata attraverso prove sul piena scala. La comunità di ricerca sta facendo progressi costanti nella comprensione dei meccanismi coinvolti nell'emissione di N_2O nei sistemi di trattamento delle acque reflue, che consentirà lo sviluppo di efficaci strategie di mitigazione.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Descrizione impianto di Carbonera

L'impianto di trattamento acque reflue di Carbonera (Treviso) è dotato di una potenzialità autorizzativa, espressa in termini di abitanti equivalenti, di 40.000 AE. L'impianto tratta le acque reflue urbane provenienti da fognatura nera dei comuni della cintura nord di Treviso. Il corpo idrico recettore dell'effluente scaricato al termine dell'intera filiera di trattamento è il fiume Melma.

Attualmente sono in corso i lavori per l'ampliamento della potenzialità dell'impianto da 40.000 a 60.000 AE, così da rispondere all'allargamento del servizio di fognatura nei comuni dell'Alto Trevigiano. I lavori prevedono il raddoppio della linea dei pretrattamenti; la realizzazione di un ripartitore di portata con tre soglie di sfioro; la costruzione di un nuovo sedimentatore a funzione multipla; la realizzazione di nuove vasche biologiche con volume pari a quello del reattore esistente. Contestualmente verranno realizzate delle opere di mitigazione ambientale, quali il potenziamento delle fasce tampone boscate, il ripristino e riqualificazione di due risorgive ubicate all'interno dell'area di pertinenza dell'impianto, l'infittimento della vegetazione delle rive del Melma.

L'impianto di depurazione di Carbonera è gestito da Alto Trevigiano Servizi, unica water utility italiana partner del progetto SMART-Plant.

FASI DI TRATTAMENTO:

➤ Linea acque:

- grigliatura grossolana
- sollevamento iniziale
- grigliatura fine
- dissabbiatura e disoleatura dinamica
- decantazione primaria
- ossidazione/nitrificazione/denitrificazione Sistema Schreiber
- 2 sedimentazione finale
- disinfezione finale
- filtrazione finale a tela

➤ Linea fanghi:

- sollevamento fanghi di ricircolo
- sollevamento fanghi di supero
- sollevamento fanghi freschi (primari e di supero)
- pre-ispessimento
- sollevamento fanghi alla digestione
- digestione anaerobica (Il biogas prodotto è stoccato in un gasometro; il biogas in esubero è inviato ad una torcia)
- post-ispessimento
- disidratazione fanghi con estrattore centrifugo
- Fermentatore (50m³)
- Separazione solido/liquido del liquido di fermentazione
- Accumulo surnatanti anaerobici (90 m³)
- SBR via nitrito per trattamento surnatanti (70 m³)

➤ Linea deodorizzazione aria esausta:

- scrubber a doppio stadio
- biofiltro

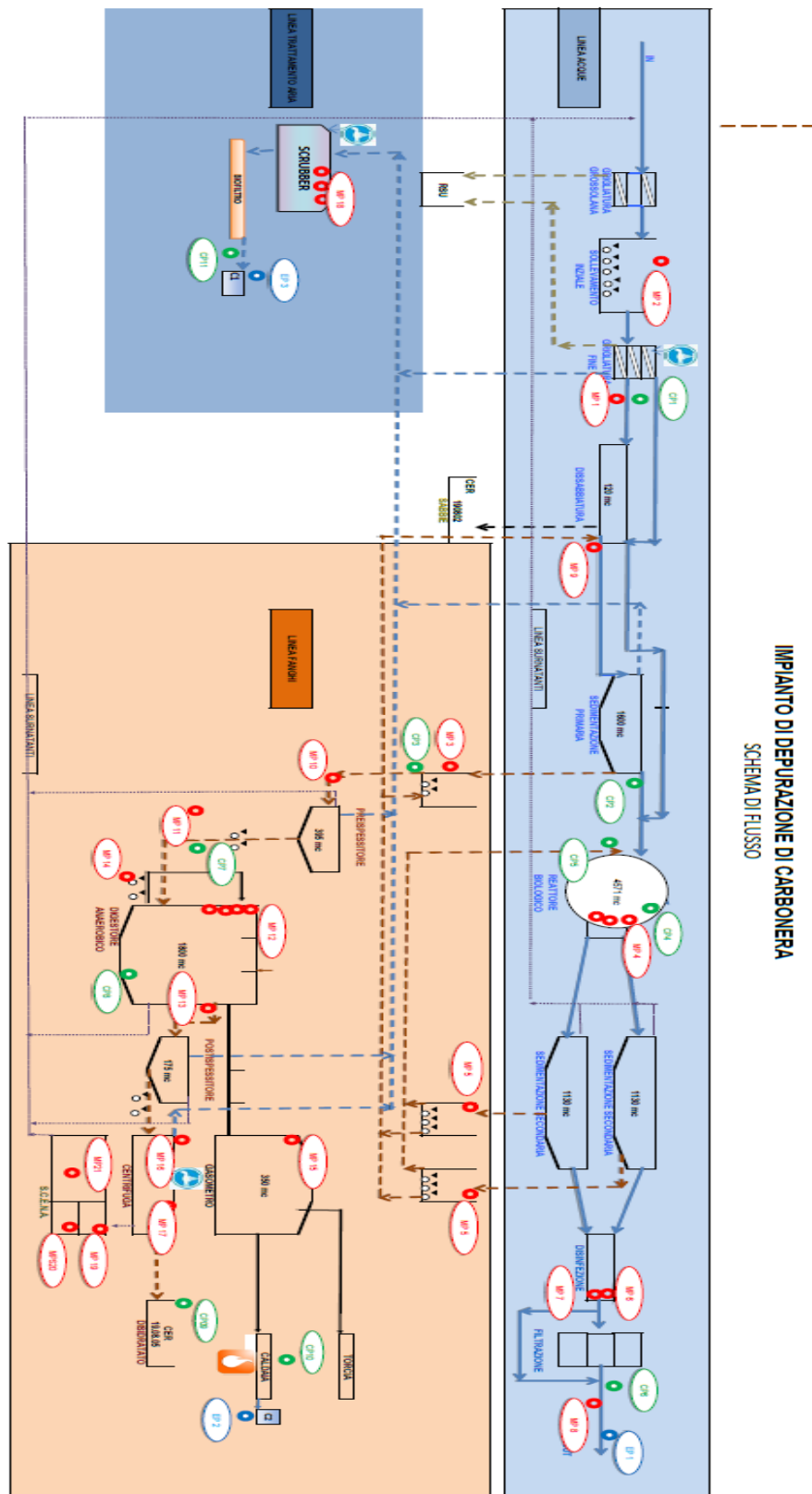


Figura 11 Schema di flusso impianto di Carbonera

Per quanto riguarda la linea acque, non vi è un reattore biologico convenzionale bensì è stato implementato un processo innovativo e all'avanguardia ovvero lo Schreiber

Continuously Sequencing Reactor, anche noto semplicemente come CSR. Il CSR è un sistema di rimozione biologica dei nutrienti (BNR) caratterizzato dalla presenza di un unico bacino di reazione.

All'interno del reattore, di forma circolare, avvengono entrambe le tre fasi necessarie per l'espletamento del processo BNR: ossidazione (aerobiosi), anossia e anaerobiosi eseguite sequenzialmente e ripetutamente nel tempo.

L'aerazione è sempre attiva e, grazie alla rotazione del carroponete si creano delle zone anossiche/anaerobiche. Tali zone saranno verosimilmente presenti nei punti più distanti dall'asse di aerazione rappresentato dal carroponete in movimento.

Il design unico di questa tecnologia consente una completa separazione tra l'aerazione e la miscelazione poiché grazie alla sua capacità di turndown di aerazione del 100% disattiva l'aerazione mentre il CSR applica miscelazione a basso contenuto energetico, biologicamente compatibile e senza aggiunta di aria.

Il processo Schreiber può permettere il raggiungimento di concentrazioni inferiori ad 1 mg/l per il fosforo biologico ed inferiori a 3 mg/l per l'azoto.

La linea fanghi è costituita da un ispessimento di fanghi misti con l'ausilio di un ispessitore dinamico composto da un telaio, un tamburo costituito a sua volta da una rete filtrante e una coclea fissa di trasporto del fango, una tramoggia di scarico e un motovariatore. Il fango ispessito viene pompato direttamente al fermentatore oppure a una vasca di equalizzazione prima di essere inviato al digestore anaerobico. I flussi sono gestiti mediante delle valvole di livello che permettono la deviazione del flusso o al digestore o al fermentatore (50 m³) funzionale alla produzione di substrato carbonioso per la rimozione dell'azoto e del fosforo nell'SBR via nitrito. La separazione solido/liquido del fermentato è operata con una pressa a vite, la frazione liquida è raccolta in una cisterna da 20 m³ mentre quella più ricca in solidi viene alimentata al digestore. Il digestore (1800-2000 m³ utili) opera in condizioni mesofile con un HRT medio di 35-40 giorni. Il surnatante anaerobico ottenuto dalla separazione solido/liquido mediante centrifuga viene stoccato in una vasca interrata ed è attualmente trattato tramite processo SCENA (Short-Cut Enhanced Nutrients Abatement), mentre la frazione solida viene inviata a smaltimento.

3.2 SCENA (Short-Cut Enhanced Nutrients Abatement) – SMARTech4a

Uno dei problemi principali degli impianti in cui avviene un processo di digestione anaerobica è il ritorno delle cosiddette “acque madri” ovvero i surnatanti anaerobici, quindi a seguito di disidratazione del fango stabilizzato, la frazione liquida molto ricca in nutrienti, quali ammoniaca (azoto) e fosforo viene normalmente ricircolata in testa all’impianto portando però a un sovraccarico dell’impianto anche fino al 30% (Metcalf).

Essendo l’impianto di Carbonera già sofferente di suo sia idraulicamente che a livello di carico organico, l’idea di trattare separatamente i surnatanti della digestione anaerobica è stata una scelta pressochè obbligata.

SCENA, sviluppata da ATS in collaborazione con l’Università di Verona nell’ambito del progetto SMART-Plant, è una tecnologia in piena scala che attualmente tratta il 100% dei surnatanti della digestione anaerobica prodotti nell’impianto di Carbonera.

La tecnologia SCENA è costituita da due filiere di processo:

1. Filiera di produzione del carbonio
2. Filiera di trattamento del surnatante

3.2.1 Filiera di produzione del carbonio

Vi è una vasca di accumulo dei fanghi ispessiti prodotti dall’impianto in linea fanghi di cui ogni giorno circa $\frac{1}{4}$ del volume di questi fanghi viene convogliato al fermentatore mentre i restanti $\frac{3}{4}$ vanno ad alimentare il digestore anaerobico.

L’unità di fermentazione di fanghi misti in regime mesofilico serve per la produzione del substrato carbonioso. Il fermentatore ha un volume di 50 m^3 e lavora in regime di mesofilia ad una temperatura di 37°C con pH non controllato; il tempo di ritenzione idraulica è di 5 giorni, quindi di fatto ogni giorno 10 m^3 vengono estratti e separati tramite una pressa a vite.

La frazione solida viene inviata nella vasca di accumulo dei fanghi ispessiti e quindi successivamente a digestione anaerobica; in questo modo si riesce ad ottenere una maggiore valorizzazione del fango tramite lo sfruttamento del potenziale di biometanazione residuo che presenta un valore di circa il 20-25% inferiore rispetto ai valori precedenti il processo di fermentazione.

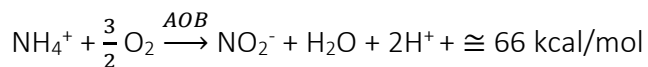
La frazione liquida, invece, viene pompata in un tank di stoccaggio del volume di 20 m³, dove verrà poi utilizzata per sostenere i processi di denitrificazione e rimozione biologica del fosforo all'interno del reattore SBR.

3.2.2 Filiera di trattamento del surnatante

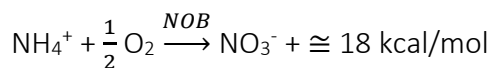
Vi è una vasca di equalizzazione del surnatante in cui la frazione liquida, ricca di nutrienti, viene stoccata in una vasca di 90 m³ che funge da polmone. Successivamente, il surnatante viene pompato all'interno del reattore SBR dove viene trattato.

Nel reattore SBR avviene la rimozione dell'azoto e del fosforo non in maniera convenzionale (via-nitrato), bensì via-nitrito. Il reattore opera in determinate condizioni operative che permettono l'inibizione dei batteri nitrito-ossidanti (NOB) e di ottenere quindi una parziale nitrificazione dell'ammoniaca a stato di nitrito e poi successiva denitrificazione ad azoto gassoso.

Stechiometria via-nitrito



Stechiometria via-nitrato



I maggiori VANTAGGI di un processo via-nitrito sono:

- riduzione (da stechiometria) del 25% delle necessità ossigeniche che si traduce nella riduzione del 25% dei consumi di aereazione;
- riduzione del 40% delle necessità di substrato carbonioso in fase di denitrificazione

Quindi si va a risparmiare sia per quanto riguarda i consumi elettrici (costi di aereazione) sia per quanto riguarda il substrato necessario per la denitrificazione che molto spesso deve essere acquistato.

Inoltre, in questi reattori vi sono cinetiche dell'ordine di circa 10-15 volte maggiori rispetto a quelle che si possono generalmente osservare in un impianto di depurazione convenzionale e ciò permette quindi una riduzione dei volumi necessari al trattamento.

Minori volumi indicano minori costi di costruzione, minori costi di mantenimento e di manutenzione.

Il reattore SBR del volume di 70m³ lavora con i cicli con una sequenza anaerobica/aerobica/anossica, seguita da una fase di sedimentazione in cui il fango viene fatto sedimentare e da una successiva fase di scarico dell'effluente trattato.

La fase anaerobica in testa al ciclo è essenziale per la crescita dei batteri fosforo-accumulanti, poiché la tecnologia SCENA oltre all'azoto, permette la rimozione biologica anche del fosforo.

All'inizio della fase anaerobica viene dosato il carbonio per permettere l'uptake di VFA ed il rilascio di fosforo, dopodichè può avvenire il cosiddetto luxury uptake di fosforo nella successiva fase aerobica ed anossica. In questo modo, circa l'80% del fosforo viene rimosso biologicamente dai surnatanti ed accumulato nel fango che raggiunge un contenuto pari a circa 40-60gP/kgTS.

Il processo è monitorato in continuo da 6 sonde (pH, ORP, DO, conducibilità, solidi sospesi, temperatura) e una logica con un algoritmo che in base ai valori di conducibilità riesce indirettamente a calcolare le efficienze di nitrificazione, quindi la quota di ammoniaca ossidata, e quindi regola anche la lunghezza dei cicli in base a un set-point impostato da un operatore. Sulla base della quota nitrificata, la logica è in grado di determinare inoltre la quota di carbonio necessaria ad ogni ciclo per il processo di denitrificazione sulla base di un rapporto $C/NO_2-N_{prodotti}$. Attualmente, la tecnologia SCENA è in grado di rimuovere via-nitrito circa l'81% ed il 78% dell'azoto e del fosforo totale in ingresso.

L'effluente trattato viene scaricato in testa alla linea acque principale con un impatto pressoché trascurabile, dal momento che la quota di N e P residui contenuti nell'effluente rappresentano circa il 20% rispetto a quella del surnatante in ingresso al reattore SBR.

Essendo interrato, il reattore opera ad una temperatura compresa tra i 25 ed i 35°C durante tutto l'anno, garantendo quindi condizioni ideali per lo svolgimento dei processi di nitrificazione.

3.3 Impianto pilota SCEPPHAR – SMARTech 5

L'impianto pilota è collocato adiacente la tecnologia SCENA per permettere il trattamento del surnatante anaerobico reale ed è costituito da diverse unità operative come illustrato nel seguente schema semplificato:

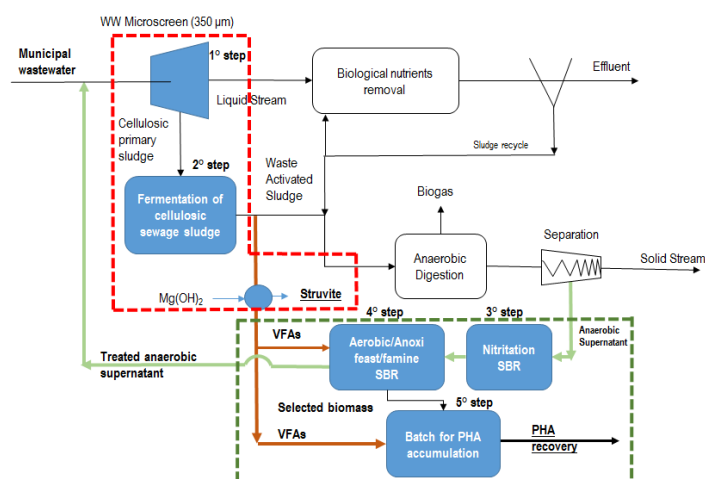


Figura 12 Schema semplificato dell'impianto pilota

Il target della tecnologia integrare il trattamento surnatanti via-nitrito, con il recupero di biopolimeri e di sali di fosforo tramite un processo side-stream dedicato.

La configurazione in esame della tecnologia SCEPPHAR inoltre mira alla valorizzazione del materiale celluloso contenuto nelle acque reflue tramite fermentazione di fango primario celluloso (Cellulosic Primary Sludge, CPS), ottenuto tramite filtrazione rotativa dinamica, per la produzione di acidi grassi volatili.

Le unità principali del processo SCEPPHAR (Short-Cut Enhanced Phosphorus and PHA Recovery) sono le seguenti:

- **Unità di filtrazione dinamica delle acque reflue.**

A valle della dissabbiatura e disoleatura, il refluo municipale viene pompato con una portata di circa 30 m³/h (range 30-54 m³/h), in un filtro dinamico rotativo (modello SF1000, Salsnes – Norvegia). Il filtro presenta una porosità nominale pari a 350 µm. La setacciatura delle acque reflue avviene in 10-15 ore operative durante le quali il fango primario celluloso

ottenuto (CPS) viene pompato all'unità di fermentazione con una concentrazione di circa 48-55 gTSS/l. L'acqua reflua filtrata effluente viene scaricata e ricircolata nella linea principale di trattamento delle acque reflue.



Figura 13 Salsnes Filter SF1000 per la filtrazione dell'acqua reflua

- **Fermentazione e separazione solido/liquido.**

L'unità di fermentazione è costituita da un reattore sequenziale batch di volumetria pari a 2,6 m³ di volume utile ed alimentato giornalmente con circa 650 l di CPS. La temperatura di processo è mantenuta a 37°C tramite un sistema di fasce riscaldanti sulla superficie laterale del reattore, alimentate elettricamente (1,5 kW). L'unità di fermentazione è accoppiata con una membrana ceramica (Septra, Italia) per l'ultrafiltrazione a 0,2 µm. Dall'unità di ultrafiltrazione si ottengono circa 550-600 l/d di permeato, mentre la frazione ritenuta viene ricircolata all'unità di fermentazione. Dopo circa 5 ore di ultrafiltrazione, il volume di ritenuto ricircolato viene scaricato, al fine di mantenere un tempo di ritenzione idraulica (HRT) di circa 4 giorni e un tempo di ritenzione dei solidi (SRT) fino a 10 giorni. Nella frazione permeata, vengono dosati Sali di idrossido di magnesio al fine di consentire la precipitazione dell'ortofosfato (PO₄³⁻) sotto forma di sali P;



Figura 14 Unità di fermentazione del fango cellulosico e produzione di VFAs



Figura 15 Unità di filtrazione con membrane ceramiche per la separazione solido/liquido e cristallizzatore per produzione di Sali di fosforo

- **Nitritazione.**

Il surnatante anaerobico viene alimentato in un reattore sequenziale batch N-SBR (Nitritation-Sequencing Batch Reactor) di volumetria utile pari a $1,4 \text{ m}^3$ costruito in acciaio inossidabile (TA, Vicenza). L'alimentazione avviene attraverso una pompa monovite (Sydex, Lonigo, Italia) con una potenza installata pari a $2,2 \text{ kW}$ ed una portata di circa $2,4 \text{ m}^3/\text{h}$. Alla base del reattore sono presenti nr. 4 diffusori a bolle ultrafini (INVENT, Germania) in grado di sopportare una portata massima di aria pari a $6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ciascuno. L'ossigeno viene fornito grazie ad una soffiante (Mapro, Nova Milanese) con una potenza installata di $0,78 \text{ kW}$ ed una portata d'aria pari a $17 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Lo scarico dell'effluente avviene grazie ad una pompa centrifuga a girante aperta (Lowara, Vicenza) con una portata pari a $6 \text{ m}^3/\text{h}$. All'interno del reattore sono presenti 3 sonde (Hach-Lange, Germania), che monitorano online i profili di OD, pH e conducibilità. Il tutto è collegato ad un PLC (Siemens SIMATIC S7-1200) che registra in continuo tutti i profili provenienti dalle diverse sonde. Il pH viene controllato nel range di valori compreso tra 7,6-8 tramite il dosaggio automatico di una soluzione di NaOH 30% (w/v) per mezzo di una pompa peristaltica (Mapro, Nova Milanese) con una portata di $5 \text{ L}/\text{h}$. L'ossigeno è controllato a valori compresi tra $1,5-2 \text{ mgO}_2/\text{L}$ mediante una valvola manuale presente sulla tubazione di mandata dell'aria. Il fango viene spurgato mediante l'apertura di una valvola manuale presente alla base del reattore.

- **Selezione di biomassa PHA accumulante.**

La selezione della biomassa PHA accumulante viene effettuata in un reattore sequenziale batch (S-SBR) di volume utile pari a 2,9 m³. L'S-SBR (Selection-Sequencing Batch Reactor) opera in regime feast/famine rispettivamente aerobica/anossica ed SRT di 5-7 giorni. In condizioni aerobiche (feast), i VFA contenuti nel permeato (CPS) vengono assimilati e convertiti a PHA dalla biomassa presente. All'inizio della fase anossica (famine), l'effluente dell'SBR di nitrificazione, ricco in nitrito, viene dosato all'interno del reattore SBR di selezione: qui, il nitrito fungerà da accettore di elettroni, consentendo la crescita batterica grazie all'utilizzo degli stessi PHA stoccati in fase "feast" come fonte di carbonio per la denitrificazione. L'effluente trattato viene scaricato in un pozzetto di drenaggio che confluisce in testa alla linea principale dell'impianto.

- **Reattore di accumulo.**

Il fango di supero del reattore S-SBR è utilizzato come inoculo nel reattore di accumulo (A-SBR) di volume utile pari a 1 m³. Il massimo contenuto di PHA nella biomassa viene ottenuto tramite l'aggiunta intervallata di substrato carbonioso, in modo che la concentrazione di VFA nel reattore A-SBR per ogni dosaggio sia pari a circa 1 gCOD_{VFA} /l. Dopo 5-6 ore di reazione, l'attività della biomassa viene inibita chimicamente portando il mezzo a pH 2 mediante l'aggiunta acido solforico concentrato (98%) al fine di bloccare la degradazione biologica del PHA prodotto.



Figura 16 Moduli N-SBR (Nitritazione), S-SBR (Selezione), A-SBR (accumulo)

3.4 Campionamento surnatante della digestione anaerobica

Lungo il corso dell'intero periodo di monitoraggio, da inizio settembre a fine dicembre 2018, sono stati prelevati campioni di surnatante anaerobico con cadenza bi/trisettimanale utilizzando un campionatore manuale. Prima della raccolta di ogni campione il campionatore è stato avvinato per 2-3 volte, al fine di evitare interferenze di diversi parametri chimico-fisici, data la diversa natura dei campioni analizzati.

Un' aliquota del campione prelevato veniva versata in una provetta falcon da 50 ml (previo avvinamento), etichettata con la data di prelievo e posta all'interno di un apposito frigorifero (procedura di conservazione temporanea al fine di garantirne l'intatto mantenimento delle proprietà chimico-fisiche presentate al momento del prelievo). Nell'arco di poche ore il campione veniva trasportato ed infine sottoposto alla determinazione dei parametri chimico-fisici di interesse presso il laboratorio dell'impianto di depurazione delle acque reflue di Treviso sito in via Cesare Pavese n. 18. (ATS S.r.l., Alto Trevigiano Servizi).

Le metodiche analitiche sono state effettuate in accordo con gli Standard Methods e il Manuale dell'IRSA-CNR.

3.5 Analisi di laboratorio

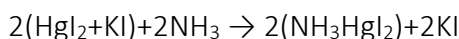
Nello specifico, sul campione del surnatante della digestione anaerobica che alimenta il reattore SBR di nitrificazione, sono state eseguite le seguenti analisi:

- Azoto ammoniacale N-NH₄ [mgN-NH₄/l];
- Ortofosfato (P-PO₄) [mgP-PO₄/l];
- sCOD [mg sCOD/l]

3.5.1 Azoto ammoniacale (N-NH₄⁺) - Metodo colorimetrico con reattivo di Nessler

Principio del metodo

L'ammoniaca, (libera o idrolizzata) presente in un'acqua, reagisce con una soluzione alcalina di iodo-mercurio di potassio (reattivo di Nessler) per formare un complesso colorato secondo la reazione:



L'assorbanza del complesso colorato viene misurata alla lunghezza d'onda di 420 nm.

Reattivi

- Soda 35%: pesare 700 g di NaOH e portare a volume in 2 litri di acqua distillata. La dissoluzione provoca il riscaldamento della soluzione, quindi la soda o l'acqua devono essere aggiunte man mano e con cautela, gestendo l'innalzamento della temperatura.
- Soluzione di acido borico 20 g/l: sciogliere 20 g di acido borico in polvere in 1 l di acqua. Portare a volume il matraccio e inserire un'ancoretta per favorire la dissoluzione del sale.
- Soluzione di sali di Seignette: sciogliere 50 g di tartrato di sodio e potassio tetraidrato (NaKC₄H₄O₆·4H₂O) in 100 ml di acqua distillata. Si può partire da una soluzione madre di sale e poi operare le diluizioni successive, ad esempio si può preparare una

soluzione madre da 1g/l (3.82 di NH_4Cl seccato a 105°C in un matraccio da 1 l). L'ammoniaca generalmente presente nel sale di Seignette può essere allontanata portando all' ebollizione 30 ml di soluzione; dopo raffreddamento a temperatura ambiente riportare la soluzione a 100 ml con acqua

Apparecchiature

- distillatore automatico in corrente di vapore della VELP SCIENTIFICA, mod. UDK 127 Distillation Unit, completo di provettone per il campione e matraccio per la raccolta del distillato
- Spettrofotometro per misure nel campo del visibile dotato di celle con cammino ottico di 1 cm
- Vetreria di laboratorio



Figura 17: Distillatore VELP Scientifica UDK127 Distillation Unit

Procedimento

Per i campioni con elevati contenuti di solidi si cerca di separare la frazione solida da quella liquida mediante:

- centrifugazione a 4000 giri al minuto per almeno 5 minuti. La durata della centrifugazione dipende dal contenuto di solidi;
- filtrazione su filtro fascia nera.

Qualora il campione non presenti un evidente contenuto di solidi sospesi, il refluo può essere distillato tal quale.

Porre un'aliquota di surnatante nel provettone VELP e inserirlo nel distillatore. L'aliquota utilizzata è generalmente di 25 ml, ma tale quantità può essere modulata in funzione della diluizione finale che si vuole ottenere sul campione da analizzare in modo tale da poter poi rientrare nell'intervallo di misura della retta di calibrazione.

Trasferire 50 ml di soluzione di acido borico in un matraccio da 250 ml di raccolta del distillato, settare un'aggiunta di soluzione di NaOH di 25-30 ml nel distillatore e regolare il tempo di distillazione in un intervallo compreso tra i 5 e i 6 min. Chiudere lo schermo trasparente di sicurezza.

Premere il tasto avvio del ciclo di distillazione.

Portare a volume il matraccio da 250 ml contenente il campione distillato ottenendo così un primo rapporto di diluizione 1: X_1 sulla base del volume di liquido messo nel provettone, dove:

$$X_1 = \frac{250}{VOL_{surnatante\ nel\ provettone} [ml]} \text{ con } VOL_{surnatante\ nel\ provettone} [ml] < 250\ ml$$

Eeguire successivamente un'ulteriore opportuna diluizione trasferendo un'aliquota del distillato in un matraccio da 50 ml attuando un secondo rapporto di diluizione 1: X_2 , dove:

$$X_2 = \frac{50}{VOL_{aliquota\ distillata} [ml]} \text{ con } VOL_{aliquota\ distillata} [ml] < 50\ ml$$

Il rapporto di diluizione finale ottenuto sarà dato dal prodotto tra i due, ovvero sarà pari a:

$$\text{rapporto diluizione finale} = \frac{1}{X_1 \cdot X_2}$$

Preparare un "bianco", ovvero un matraccio da 50 ml in cui viene inserita sola acqua distillata e sali di Seignette aggiunti prima di portare a volume.

Nel matraccio da 50 ml contenente il campione distillato aggiungere 2 gocce di soluzione di sali di Seignette (aggiunti prima di portare a volume). Infine aggiungere 1 ml di Reattivo di Nessler in ogni matraccio da 50 ml (compreso il bianco), solo dopo aver portato a volume (50 + 1 ml). Attendere che il reattivo reagisca per 10 minuti.

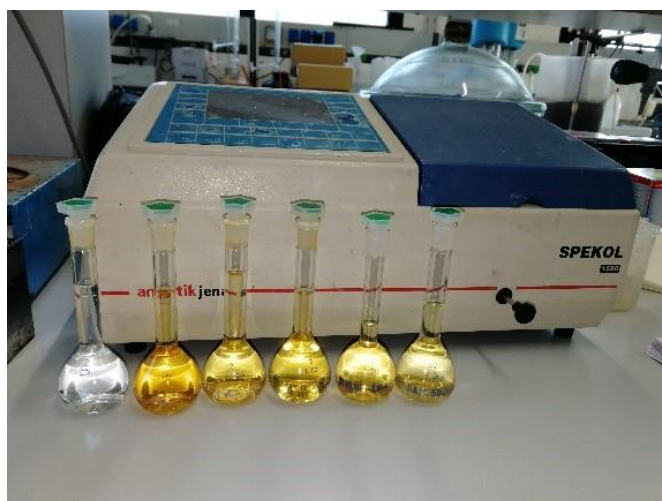


Figura 18: Azoto ammoniacale con reattivo di Nessler

Nel frattempo accendere lo spettrofotometro e impostare la lunghezza d'onda a 420 nm. Trascorsi 10 min, inserire il bianco in una cuvetta e avviare l'analisi (MEASURE/START): l'assorbanza del bianco deve essere 0.000.

Successivamente porre il campione nella cuvetta eseguendo prima una procedura di avvinamento, dopodichè leggere il valore di assorbanza sul display dello spettrofotometro.

La concentrazione di azoto ammoniacale si calcola inserendo nella retta di calibrazione il valore di assorbanza ottenuto:

$$conc (mg/l) = 5,6009 \cdot abs$$

La risposta è lineare nel range di assorbanza compreso tra 0,092 e 0,535, ciò implica che se il campione non rientra nel range bisogna variare la diluizione.

La concentrazione di azoto ammoniacale nel refluo sarà infine pari a:

$$\frac{mg}{l} N - NH_4^+ = \frac{conc (mg/l)}{(rapporto diluizione finale)} = conc \cdot X_1 \cdot X_2$$

3.5.2 Ortofosfato (P-PO43-)

Principio del metodo

Gli ioni ortofosfato vengono fatti reagire con il molibdato di ammonio e il potassio antimonil tartrato, in ambiente acido, formando un eteropoliacido che viene ridotto con acido ascorbico a blu di molibdeno, intensamente colorato, la cui assorbanza viene misurata alla lunghezza d'onda di 710 nm per mezzo di metodi spettrofotometrici.

Reattivi

- Soluzione di eptamolibdato di ammonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 15 g di sale in 500 ml di acqua distillata
- Soluzione di acido solforico 2.5 M: 140 ml di acido solforico concentrato in 900 ml di acqua
- Soluzione di acido ascorbico: 27 g di sale in 500 ml di acqua distillata
- Soluzione di potassio antimonitartarato $(\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$: 0.34 g di sale in 250 ml di acqua distillata
- Soluzione di soda 12 N: 480 g di NaOH in 1 litro d'acqua distillata

Apparecchiature

- Spettrofotometro per misure nel campo del visibile dotato di celle con cammino ottico di 1 cm
- Normale attrezzatura di laboratorio. La vetreria deve essere lavata con detersivi esenti da fosforo, oppure con acido solforico concentrato.

Procedimento

Prima di eseguire l'analisi procedere con la filtrazione dei campioni, prima con filtro a fascia nera e successivamente con filtro per siringa del diametro 0,2 μm .

Successivamente, per mezzo di matracci o provette falcon, eseguire opportune diluizioni del campione in esame con acqua distillata.

Trasferire un' aliquota del campione in un matraccio da 100 ml, versare poca acqua sul fondo, aggiungere 2-3 gocce di fenoftaleina e soda 12N fino al viraggio al colore rosa-fucsia. Quindi portare a volume.

Preparare 100 ml di acqua distillata in un matraccio per il "bianco"

Preparare il reagente misto. Il volume da preparare dipende dal numero di campioni considerando che sono necessari 10 ml per ciascun campione, 10 ml per il bianco e meno di 10 ml per avvinare la pipetta.

Per la preparazione di 50 ml di reagente misto bisogna mettere in questo ordine:

1. 10 ml di molibdato di ammonio;
2. 25 ml di acido solforico 2.5 M;
3. 10 ml di acido ascorbico;
4. 5 ml di tartrati di antimonio

Il reagente misto deve avere un colore giallo paglierino carico e resta stabile per circa 6 ore, dunque necessita di essere preparato al momento.

Aggiungere per ciascun campione 10 ml di reagente misto con una pipetta iniziando dal bianco. Se il bianco assume una colorazione azzurra rifare il bianco, se la colorazione persiste rifare il reagente misto.

Dopo il bianco mettere 10 ml di reagente misto anche nei campioni. Lasciare reagire per 10 minuti, i campioni devono colorarsi di blu più o meno carico.

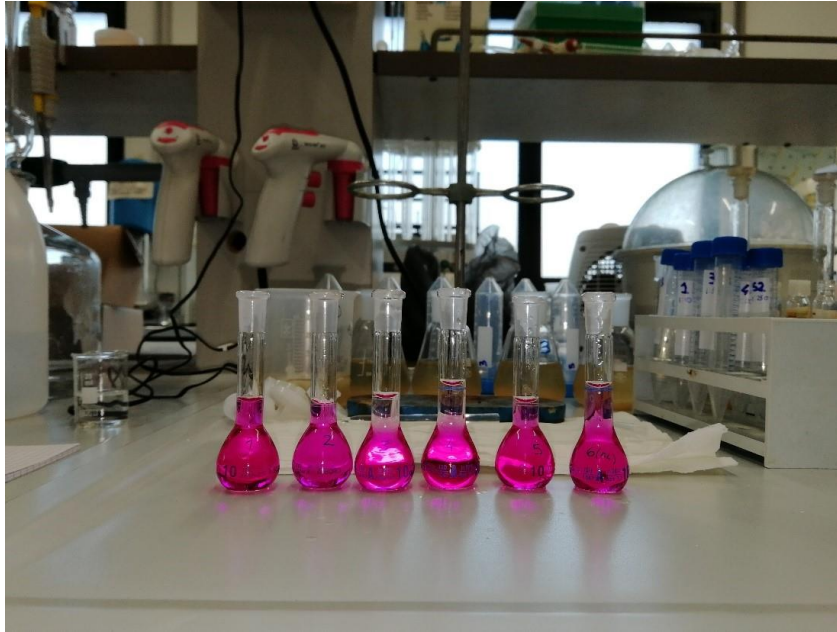


Figura 19: Ortofosfato con reagente misto

Nel frattempo, accendere lo spettro-fotometro e impostare la lunghezza d'onda a 710 nm. Trascorsi i 10 minuti, inserire il bianco nella cuvetta pulita e iniziare l'analisi (MEASURE/START): l'assorbanza del bianco deve essere 0.000! Poi porre il campione nella cuvetta e leggere l'assorbanza.

Calcolare la concentrazione inserendo l'assorbanza nella retta di calibrazione:

$$conc (mg/l) = 2,0105 \cdot abs$$

La risposta è lineare nel range di assorbanza compreso tra 0,054 e 0,319, ciò implica che se il campione non rientra nel range bisogna variare la diluizione.

La concentrazione di ortofosfato nel refluo sarà infine pari a:

$$\frac{mg}{l} P - PO_4^{3-} = conc (mg/l) \cdot \Delta F$$

dove ΔF = fattore di diluizione finale.

3.5.3 COD solubile (sCOD)

Il COD solubile (sCOD) comprende sia il COD non biodegradabile (nbCOD) che la frazione di COD rapidamente biodegradabile (rbCOD). Questo tipo di analisi viene effettuata su campioni con basso contenuto di solidi sospesi. L'analisi viene effettuata ponendo in una

provetta con tappo a vite una concentrazione nota di campione e aggiungendo prima una soluzione ossidante e poi una soluzione catalizzante (vedi figura sottostante).



Figura 20: Provette con soluzione catalizzante (trasparente) e soluzione ossidante (rossa)

Dopo una digestione di 2 ore a 150°C nel termoreattore ECO 16 VELP Scientifica e opportuno raffreddamento a temperatura ambiente, si procede con la lettura spettrofotometrica alla lunghezza d'onda di 600nm.



Figura 21: Termoreattore ECO 16 VELP scientifica

3.5.4 Mixed Liquor Suspended Solids (MLSS) e Mixed Liquor Volatile Suspended Solids (MLVSS)

Generalità

I Solidi Sospesi Totali (TSS) sono una frazione dei TS (Solidi Totali) e nello specifico sono costituiti dalle sostanze trattenute da un filtro a porosità nota e che vengono determinati dopo essiccamento a $T = 105^{\circ}\text{C}$. Il filtro utilizzato per ottenere la completa separazione di tutti i solidi sospesi presenti nel campione è un filtro in microfibra di vetro o un filtro con porosità di $0,45\ \mu\text{m}$ (per considerare anche i solidi di natura colloidale). I Solidi Sospesi Volatili (VSS) sono i solidi che volatilizzano dopo la combustione dei TSS alla temperatura di $550\text{-}600^{\circ}\text{C}$.

Quando si fa riferimento ai TSS contenuti all'interno di un fango attivo si parla di MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids) e analogamente di MLVSS (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids) per fare riferimento alla sostanza volatile, legata alla componente organica del fango e che rappresenta una stima della biomassa presente nel composto.

Apparecchiature

- Apparato per filtrazione sottovuoto
- Beuta da vuoto
- Bilancia analitica elettronica di precisione, divisione $0,1\ \text{mg}$
- Stufa a circolazione d'aria funzionante a 105°C
- Forno muffola a 550°C



Figura 22: Apparato di filtrazione con pompa per filtrazione sottovuoto



Figura 23: Muffola per incenerimento a 550°C (a sinistra) e stufa per essiccamento a 105°C (a destra)

Procedimento

- Utilizzare filtri di peso noto e annotarne la tara come P_1
- Porre il filtro all'interno dell'apposito apparato di filtrazione

- Omogeneizzare il campione e filtrarne un'aliquota registrando il volume filtrato utilizzato. Generalmente si filtrano 5-10 ml per i fanghi, 25-50 ml per le acque. Nel caso del campione prelevato dalla vasca di nitrificazione generalmente si utilizzava un volume $V = 10$ ml. Per velocizzare la procedura di filtrazione ci si serve dell'ausilio di una pompa per filtrazione sottovuoto
- Al termine della filtrazione trasferire il filtro con il suo contenuto all'interno di un crogiolo in ceramica ed annotarne sul fondo con una matita un simbolo per identificarne il campione (la grafite di cui è composta la punta della matita sarà in seguito resistente alle alte temperature del forno muffola)
- Porre il crogiolo contenente il filtro ed il relativo contenuto (campione filtrato) in stufa alla temperatura di 105°C per un periodo di tempo di circa 12-24 h (generalmente è sufficiente overnight)
- Estrarre il crogiolo dalla stufa con cautela per mezzo di apposita pinza e lasciarlo raffreddare alcuni minuti
- Estrarre dal crogiolo il filtro con il relativo contenuto per mezzo di apposita pinzetta
- Pesare il filtro con il relativo contenuto sulla bilancia elettronica, previa taratura di quest'ultima, annotando il peso come P_2
- Piegare il filtro e porlo all'interno del crogiolo avendo cura di non far fuoriuscire gli angoli verso l'esterno per evitare il contatto diretto con le pareti del forno in cui verrà presto inserito
- Per mezzo di guanti e pinze apposite e con molta cautela per via delle elevate temperature porre il crogiolo contenente il filtro all'interno del forno muffola a 550°C per circa 3-4 ore
- Fuoriuscire il crogiolo dalla muffola e lasciarlo stemperare nella stufa a 105°C per circa 30 minuti, successivamente fuoriuscirlo dalla stufa per portarlo a temperatura ambiente
- Estrarre le ceneri dal crogiolo, pesarle sulla bilancia elettronica di precisione ed annotarne il peso come P_3 . Tale pesata è relativa alle sostanze inerti contenute nel campione in quanto a 550°C le sostanze volatili vengono eliminate. Quello ottenuto è dunque il peso lordo degli MLFSS (Mixed Liquor Fixed Suspended Solids).

Calcoli

$$MLSS \text{ (mg/l)} = \frac{(P_2 - P_1)}{\text{ml di campione filtrato}} * 1000$$

$$MLVSS \text{ (mg/l)} = \frac{(P_3 - P_2)}{\text{ml di campione filtrato}} * 1000$$

dove:

- P_1 = peso tara [mg]
- P_2 = peso filtro + peso campione essiccato a 105°C [mg]
- P_3 = peso campione mineralizzato a 550°C [mg]
- $P_{MLSS} = P_2 - P_1$ = peso netto degli MLSS nell'unità di volume di campione filtrato [mg]
- $P_{MLVSS} = P_3 - P_2$ = peso netto degli MLVSS nell'unità di volume di campione filtrato [mg]

3.5.5 Nitriti (NO_2^-)

Kit LCK a lettura spettrofotometrica, test in cuvetta per nitrito HACH-Lange LCK 342.

Principio del metodo: diazotazione

Il dosaggio dei reagenti è comodo e privo di errori poiché avviene senza l'uso di pipette ma tramite gli appositi cap dosatori contenenti una quantità precisa e pre-dispensata di reagente liofilizzato.

I nitriti presenti nel campione (opportunitamente diluito con acqua distillata al fine di rientrare nell'intervallo di misura rilevato dal test) reagiscono con ammine aromatiche primarie in soluzione acida per formare sali di diazonio.

Questi si combinano con composti aromatici che contengono un gruppo amminico o un gruppo idrossile per formare composti azotati intensamente colorati.

L'intensità della colorazione rosa sarà direttamente proporzionale alla concentrazione di nitrito rilevata. Tramite lettura spettrofotometrica del campione in cuvetta si ottiene la concentrazione di nitrito in $\text{mgN-NO}_2^-/\text{l}$.

3.6 Test *in situ*

Processo di nitrificazione nel reattore N-SBR (Nitritation-Sequencing Batch Reactor)

In un ciclo del reattore N-SBR si distinguono 4 diverse fasi di processo, che si svolgono in sequenza temporale e vengono periodicamente e ciclicamente ripetute nel tempo:

1. Carico statico
2. Aereazione della miscela
3. Sedimentazione
4. Scarico

Lo spurgo dei fanghi avviene solitamente al termine della fase aerata.

Per ogni ciclo viene alimentato all'interno della vasca un volume di surnatante di $0,2625 \text{ m}^3$, rappresentando un volume di scambio di circa il 25% sul volume totale di reazione.

3.7 Analisi dei cicli di lavoro dell'SBR

3.7.1 Campionamento

L'obiettivo è stato quello di monitorare nel tempo, il processo di nitrificazione ovvero di ossidazione dell'ammoniaca a nitrito ed allo stesso tempo di investigare la produzione di protossido di azoto disciolto ai fini di poterne stimare la relativa emissione ed eventuali correlazioni con l'andamento del ciclo di lavoro dell'SBR.

Per ottenere tale scopo si prelevavano dei campioni direttamente dalla vasca di nitrificazione tramite campionamento manuale. Prima della raccolta di ogni campione il campionatore è stato avvinato per 2-3 volte, al fine di evitare interferenze di diversi parametri chimico-fisici, data la diversa natura dei campioni analizzati.

Per ogni campione si attendeva poi un tempo di sedimentazione di circa 10 min per ottenere la separazione in superficie del chiarificato. Il chiarificato subiva poi una filtrazione su filtro

a fascia nera e di quest'ultimo ne veniva poi conservata solo un'aliquota di circa 50 ml all'interno di una provetta falcon. Tale procedura veniva eseguita per ognuno dei campioni prelevati durante la fase di aereazione di uno specifico ciclo.

Il numero di campioni da prelevare dipendeva dalla durata della fase di aereazione, nello specifico: partendo dall'istante iniziale di avvio dell'aereazione (minuto 0), per le prime due ore di aereazione, si prelevava un campione ogni 30 min, dopodichè, passate le prime due ore, si prelevava un campione ogni ora, ed infine, si prelevava un campione in corrispondenza dell'ultimo minuto di aereazione.

Si prelevava inoltre un ulteriore campione (senza successive sedimentazione e filtrazione) per la determinazione dei solidi in vasca.

Ogni campione prelevato veniva poi etichettato con la data di prelievo ed il relativo minuto di aereazione del ciclo e posto poi all'interno di un apposito frigorifero (procedura di conservazione temporanea al fine di garantirne l'intatto mantenimento delle proprietà chimico-fisiche presentate al momento del prelievo). Nell'arco di poche ore i campioni venivano trasportati ed infine sottoposti alla determinazione dei parametri chimico-fisici di interesse presso il laboratorio dell'impianto di depurazione delle acque reflue di Treviso sito in via Cesare Pavese n. 18. (ATS S.r.l., Alto Trevigiano Servizi).

Le metodiche analitiche sono state effettuate in accordo con gli Standard Methods e il Manuale dell'IRSA-CNR.

3.7.2 Analisi di laboratorio eseguite sui campioni

Su ognuno dei campioni prelevati durante la fase di aereazione (nitritazione), sono stati determinati:

- AZOTO AMMONIACALE [mg N-NH₄/l]
- NITRITI [mgN-NO₂⁻/l]

Sul campione prelevato in vasca sono stati determinati:

- MLSS [gMLSS/l]
- MLVSS [gMLVSS/l]

3.7.3 Trattamento dei dati

Nel corso dell'intera campagna di monitoraggio del processo di nitrificazione, iniziata il 10 settembre e terminata il 20 dicembre, sono stati campionati ed analizzati 18 cicli ognuno dei quali identificato con un numero progressivo e con la corrispondente data. AUR (Ammonium Utilization Rate)

Per ogni ciclo si è determinata la cinetica del processo di nitrificazione AUR (Ammonium Utilization Rate), ovvero la velocità di utilizzo dell'ammonio (velocità di ossidazione dell'ammoniaca a nitrito), espressa come la pendenza della retta della curva che esprime la variazione nel tempo (riduzione durante il tempo di aereazione) dell'azoto ammoniacale.

La misurazione dell'AUR viene determinata sia via-azoto ammoniacale che via-nitrito; la prima sovrastima leggermente il dato rispetto alla seconda ed è quella più comunemente utilizzata ai fini della gestione e delle analisi dei processi biologici di rimozione dell'azoto. Il calcolo di entrambi i due tipi di AUR può essere eseguito per avere una controverifica del risultato determinato.

Dove:

- $sAUR = \frac{AUR}{MLVSS}$ [mgN/(g VSS h)]

specific AUR: AUR specifico, ovvero in relazione alla concentrazione di biomassa (MLVSS=2,26 g/l in questo esempio) presente nella vasca di nitrificazione;

- $sAUR (20^{\circ}C) = \frac{sAUR}{\theta^{T-20}}$ con $\theta=1,056$ [mgN/(g VSS h)]

specific AUR standardizzato con la legge di Arrhenius alla T = Temperatura media di processo (T=25,86°C in questo esempio).

3.8 Strumentazione N₂O Wastewater System

N₂O Wastewater System, prodotto dalla Unisense Environment, è l'unico sistema di sensori al mondo per la misurazione diretta di N₂O disciolto nelle acque reflue.

L'attenzione di oggi al risparmio energetico e alla riduzione dei costi di un impianto di trattamento acque reflue viene effettuata principalmente riducendo al minimo l'aerazione ed è ben noto come ciò porti ad un aumento della produzione e delle emissioni di N₂O.

N₂O Wastewater System è uno strumento prezioso per comprendere i processi biologici che portano alla formazione e all'emissione di N₂O.

L'utilizzo di N₂O Wastewater System per bilanciare il risparmio di aerazione e la produzione di N₂O consente di risparmiare energia in combinazione con un impatto ambientale positivo documentato.

La strumentazione N₂O Wastewater System si compone di 2 elementi:

- N₂O Wastewater Controller
- N₂O Wastewater Sensor

3.8.1 N₂O Wastewater Controller

Il controller N₂O Wastewater viene gestito tramite il touch screen TFT e può ricevere i dati in input ricevuti da due differenti N₂O Wastewater Sensors. Il controller permette di visualizzare i livelli N₂O normalizzati alla temperatura, le velocità di emissione e le temperature di processo ricevuti in input da entrambi i sensori. Il controller può essere fornito con un data logger USB opzionale, rendendo disponibile la raccolta di dati senza collegarsi al sistema PLC/SCADA.

I livelli di emissione sono calcolati nel controller con l'utilizzo di parametri di modello fissi standard. Per valori di emissione più precisi, è possibile utilizzare i parametri in ingresso dinamici attraverso un modulo di emissione aggiuntivo. La calibrazione bimestrale del sensore consigliata viene eseguita in loco attraverso il menu di sistema del controller e seguendo il manuale di calibrazione fornito all'interno del kit di calibrazione. Insieme al controller è fornita di serie una piastra di montaggio e può essere inoltre ordinato un kit di montaggio di tubi aggiuntivi ed un tettuccio di protezione dagli eventi meteorici.



Figura 24: N2O Wastewater Controller

Tabella 2 Specifiche tecniche N₂O Wastewater Controller

	N₂O Wastewater Controller
Controller	TFT-touch screen controller
Box size	301.5 x 283.2 x 120.5mm, 3.2 kg
Housing	Surface-mounted case made of plastic (ABC) IP67
Mounting	Multiple holes for surface or pipe mounting - mounting plates and weather protection canopy available
Sensor inputs	2 x N ₂ O Wastewater Sensor with build-in temperature sensor
Other inputs	Optional: Air flow (m ³ /h), 4..20 mA Optional: 2 x Air flow ON/OFF (Binary input - potential-free contact)
Sensor output	2 x temperature compensated N ₂ O value (N ₂ O-N[mg/L])
Sensor emission output	2 x Emission calculations (N ₂ O-N [mg/m ³ /d]) with standard fixed model parameters Optional: Dynamic input parameters
Other outputs	Internet Optional: 2 x N ₂ O Wastewater temp. sensor Optional: PROFIBUS-DP, ModBus Optional: USB datalogging - software required
Electrical safety	According to EN 61010, part 1 overvoltage category III, pollution degree 2
Power supply	AC 110 to 240 V + 10/15 %; 48 to 63 Hz

3.8.2 N₂O Wastewater Sensor

Il sensore N₂O Wastewater è composto da 2 parti: il corpo del sensore (N₂O Wastewater Sensor Body) in lega di alluminio e un cappuccio interno (N₂O Wastewater Sensor Head). Il sensore fornisce un segnale in tempo reale che consente l'implementazione di strategie di controllo attive per ridurre al minimo l'impronta di carbonio. Il sensore opera in tempo reale 24 ore su 24, 7 giorni su 7, per il monitoraggio online e il controllo delle emissioni. Il tempo di risposta del sensore è inferiore a 45 secondi e fornisce in uscita dei dati normalizzati alla temperatura. Il segnale del sensore è estremamente stabile.

N₂O Wastewater Sensor è un sensore elettrochimico di tipo Clark che misura la riduzione del protossido di azoto. Il tempo di vita stimato del sensore è di oltre 6 mesi e la manutenzione consiste semplicemente in una calibrazione bimestrale che richiede solo 10

minuti circa per essere eseguita. Grazie alla sua punta in vetro il sensore resta pulito dalla forza di attrito del flusso attorno ad esso e non è necessaria alcuna pulizia.

Il campo di lavoro del sensore è compreso tra 0 e 1,5 mg N₂O-N/L. La sensibilità minima di misura rilevata dallo strumento è di 0,005 N₂O-N/L



Figura 25: N2O Wastewater Sensor Body



Figura 26: N2O Wastewater Sensor Head

Tabella 3 Specifiche tecniche N₂O Wastewater Sensor

	N₂O Wastewater Sensor
Size	Robust design in 44 mm aluminum alloy casing (6063-T6) and black POM acetyl copolymer
Response time	< 45 sec
Build-in temperature sensor	yes, N ₂ O signal temperature compensated
Calibration	2-point calibration, bimonthly
Guaranteed lifetime	4 months
Expected lifetime	>6 months
N ₂ O Sensor Head	Replaceable
Cable length	5 meter standard (extension to 100 m optional)
Known relevant interferences	None

Tabella 4 Working range and Detection Limit

Product	Working range N₂O-N (mg/L)	Detection limit N₂O-N (mg/L)
E-N ₂ O Head	0-1.5	0.005
E-N ₂ O Head LR	0-0.56	0.002
E-N ₂ O Head HR	Option 1: 0-9 Option 2: 0-110 Option 3: 0-800	0.03 0.04 2.5

Modalità di applicazione:

Il sensore di acque reflue N₂O viene posizionato direttamente nel fango attivo dove misura la produzione di N₂O durante i processi di nitrificazione e di denitrificazione. L'involucro impermeabile del sensore può essere immerso direttamente nell'acqua consentendogli di muoversi liberamente con il flusso di corrente oppure può essere fissato in posizione. Grazie al sensore di temperatura incorporato, il sensore acque reflue N₂O fornisce dati post-normalizzati. Il segnale proveniente dal sensore acque reflue N₂O viene trasmesso tramite un segnale 4-20 mA dal controller acque reflue N₂O a un sistema SCADA o PLC oppure può essere registrato direttamente sul controller acque reflue N₂O per scaricarlo successivamente su una penna USB.

Manutenzione:

La punta di vetro del sensore viene mantenuta pulita dalle forze di attrito create dal flusso d'acqua e il sensore delle acque reflue N₂O ha raramente bisogno di pulizia o manutenzione. Dopo l'installazione del sensore acque reflue N₂O, è necessaria una calibrazione a 2 punti. Questo viene fatto seguendo i passaggi descritti nel manuale del kit di calibrazione N₂O. La manutenzione in corso è ridotta alla ricalibrazione bimestrale.

3.8.3 Relazioni fornite dalla Unisense Environment per la stima delle emissioni N₂O

3.8.3.1 Calcolo del coefficiente di trasferimento di massa N₂O

Noti nel reattore areato:

- A [m²] = dimensione del campo totale di aereazione
- Q_a [m³/s] = flusso d'aria totale nel reattore areato

La velocità del gas superficiale v_g [m/s] del reattore areato è calcolata dividendo il flusso d'aria totale Q_a per il campo totale di aereazione:

$$v_g = \frac{Q_a}{A}$$

Dalla velocità del gas superficiale v_g del reattore, il coefficiente di trasferimento di massa $K_L a_{N_2O\ 20^\circ C}$ può essere calcolato utilizzando la seguente relazione empirica basata su esperimenti di laboratorio a 20 °C condotti su mixed liquor di WWTPs:

$$K_L a_{N_2O\ 20^\circ C} = \left(\frac{D_R}{D_L}\right)^{-0,49} \times 34500 \times (v_g)^{0,86}$$

dove:

v_g = Velocità del gas superficiale [m/s]

D_R = Profondità al di sopra dei diffusori del reattore [m]

D_L = Profondità del reattore di laboratorio = 0,815 m

$K_L a_{N_2O\ 20^\circ C}$ = coefficiente di trasferimento di massa N₂O [d⁻¹]

Inoltre la $K_L a_{N_2O\ 20^\circ C}$ sopra calcolata è corretta alla temperatura di processo $T_{processo}$:

$$K_L a_{N_2O\ T_{processo}} = K_L a_{N_2O\ 20^\circ C} \times (1,024)^{T_{processo} - 20^\circ C}$$

e dunque:

$$K_L a_{N_2O, T_{processo}} = \left(\left(\frac{D_R}{0,815} \right)^{-0,49} \times 34500 \times (v_g)^{0,86} \right) \times (1,024)^{(T_{processo} - 20^\circ C)}$$

3.8.3.2 Formula emissione N₂O

La concentrazione di N₂O disciolto e la temperatura del mixed liquor sono misurate con la strumentazione N₂O Wastewater System e tali valori sono usati per calcolare i valori di concentrazione di N₂O normalizzati alla temperatura nel reattore aerato in [g N/m³].

Con i valori di $K_L a_{N_2O, T_{processo}}$ e di Q_a noti, la velocità di emissione N₂O per volume di reattore può essere calcolata utilizzando la seguente formula:

$$\text{Zona aerata: } r_{N_2O, T_{processo}} = H_{N_2O, T_{processo}} \times S_{N_2O} \left(1 - e^{-\frac{K_L a_{N_2O} V_R}{H_{N_2O} Q_a}} \right) \times \frac{Q_a}{V_R}$$

$$\text{Zona non aerata: } r_{N_2O, T_{processo}} = K_L a_{N_2O, T_{processo}}^{Non\ aerata} \times \left(S_{N_2O} - \frac{C_{N_2O, aria}}{H_{N_2O, T_{processo}}} \right)$$

dove:

$r_{N_2O, T_{processo}}$ = velocità di emissione N₂O [g N-N₂O/(m³ d)]

$H_{N_2O, T_{processo}}$ = costante di Henry dell'N₂O [adimensionale]

S_{N_2O} = concentrazione N₂O [g N-N₂O/m³]

Q_a = Portata d'aria giornaliera nel reattore [m³/d]

V_R = Volume della parte aerata del reattore [m³]

$K_L a_{N_2O, T_{processo}}$ = coefficiente di trasferimento di massa N₂O [d⁻¹]

$C_{N_2O, aria}$ = concentrazione di N₂O in equilibrio in aria [g N/m³]

La costante di Henry adimensionale $H_{N_2O, T_{processo}}$ esprime come il segnale del sensore N₂O dipenda dalla temperatura di processo e dunque la correzione della temperatura è calcolata utilizzando le equazioni:

$$H_{N_2O, T_{processo}} = \frac{1}{k_H \cdot R \cdot (T_{processo} + 273,15) \cdot 10^3 \frac{L}{m^3}}$$

$$K_H = k_H^\theta \times e^{\frac{-\Delta solnH}{R} \left(\frac{1}{T_{processo} + 273,15} - \frac{1}{T^\theta + 273,15} \right)}$$

dove:

k_H^θ = costante di Henry alla temperatura standard [mol/(l bar)]

T^θ = temperatura standard di 25 °C

$T_{processo}$ = temperatura nel mixed liquor [°C]

$\frac{-\Delta solnH}{R}$ = entalpia della soluzione [K]

Dalla letteratura sugli N₂O i principali valori per k_H^θ , $\frac{-\Delta solnH}{R}$ ed altre costanti sono assegnate nella tabella sottostante:

Tabella 5 Costanti per l'N₂O da letteratura

k_H^θ [mol/(l bar)]	$\frac{-\Delta solnH}{R}$ [-]	$C_{N_2O, aria}$ [g N/m ³]	R [m ³ bar/(mol K)]	$K_L \alpha_{N_2O}^{Non\ aerata}$ [d ⁻¹]
0,0247	2675	0,0003	$8,314 \cdot 10^{-5}$	2 ÷ 4

Volendo riscrivere le relazioni in maniera semplificata, sostituendo appositamente i parametri fisici e di processo in riferimento al reattore SBR di nitrificazione dell'impianto pilota SCEPPHAR, si avrà:

- campo totale di aereazione $A = 1,5 \times 0,5 = 0,75$ [m²]
- flusso d'aria totale $Q_a = 17 \text{ m}^3/\text{h} = 17 \cdot 4 = 408$ [m³/d]

- $v_g = \frac{Q_a}{A} = 0,006296$ [m/s]
- $D_R = Z_{effettiva} = h_{pelo\ libero} - Z_{diffusori}$ [m] = 1,450 – 0,2 = 1,250 [m]

Si può calcolare il coefficiente di trasferimento N_2O , $K_L a_{N_2O\ 20^\circ C}$, corretto alla temperatura di processo $T_{processo}$:

$$K_L a_{N_2O\ T_{processo}} = \left(\left(\frac{1,250}{0,815} \right)^{-0,49} \times 34500 \times (0,006296)^{0,86} \right) \times (1,024)^{(T_{processo} - 20^\circ C)}$$

Si calcolano inoltre:

$$K_H = 0,0247 \times e^{2675 \left(\frac{1}{T_{processo} + 273,15} - \frac{1}{25 + 273,15} \right)}$$

$$H_{N_2O, T_{processo}} = \frac{1}{K_H \cdot (8,314 \cdot 10^{-5}) \cdot (T_{processo} + 273,15) \cdot 10^3 \frac{L}{m^3}}$$

V_R = Volume della parte areata del reattore = 1,450 x 1,5 x 0,5 = 1,0875 [m³]

Si possono calcolare le emissioni di N_2O per volume di reattore [g N- N_2O /(m³ d)] in zona areata e non areata:

Zona aerata:

$$r_{N_2O, T_{processo}} = H_{N_2O, T_{processo}} \times S_{N_2O} \left(1 - e^{-\frac{K_L a_{N_2O} \cdot 1,0875}{H_{N_2O} \cdot 408}} \right) \times \frac{408}{1,0875}$$

Zona non aerata:

$$r_{N_2O, T_{processo}} = 3 \times \left(S_{N_2O} - \frac{0,0003}{H_{N_2O, T_{processo}}} \right)$$

3.9 Bilanci di massa

Per ognuno dei 18 cicli analizzati durante il periodo di monitoraggio del processo di nitrificazione, un'apposita sonda (Unisense Environment, N₂O Wastewater System) ha rilevato in continuo le concentrazioni di protossido di azoto disciolto nel mixed-liquor all'interno reattore N-SBR.

Dal momento che il sistema registrava un dato ogni 10 secondi, si è provveduto a semplificare l'elaborazione dei dati (circa 8000 valori al giorno), mediando i valori in intervalli di 5 min.

In parallelo alle concentrazioni di protossido di azoto misurate [gN-N₂O/m³], la sonda misurava anche i valori di temperatura del mixed-liquor [°C], che sono stati poi necessari ai fini dei calcoli necessari alla determinazione delle emissioni di protossido di azoto.

3.9.1 Carichi di massa protossido di azoto disciolto

Tracciando l'andamento nel tempo delle concentrazioni di protossido di azoto disciolto, si è osservato come durante l'esecuzione dei cicli, si registravano dei periodi caratterizzati da concentrazioni nettamente superiori rispetto al resto delle concentrazioni osservate.

Prima di indagare e di comprendere quale relazione ci potesse essere con l'incremento di tali concentrazioni nel tempo, si è deciso di quantificare separatamente, le due tipologie di concentrazione osservate.

È stato stabilito come discriminante un valore di concentrazione pari a 0,5 gN-N₂O/m³, e, sulla base di tale valore sono stati individuate le due tipologie di concentrazione:

1. C_{FONDO} se $C \leq 0,5 \text{ gN-N}_2\text{O/m}^3$;
2. C_{PICCO} se $C > 0,5 \text{ gN-N}_2\text{O/m}^3$.

Analogamente sono stati individuati i rispettivi intervalli di tempo in cui si registrava un valore di concentrazione piuttosto che l'altro, denominandoli appunto:

1. t_{FONDO} [d]
2. t_{PICCO} [d]

Dopodichè sono state calcolate le concentrazioni medie di periodo facendo la media delle concentrazioni medie calcolate in ogni periodo:

$$\bar{C}_{FONDO} = \frac{\sum_j \left(\frac{\sum_i C_{FONDO}}{i} \right)}{j} \quad [\text{gN-N}_2\text{O/m}^3]$$

Dove:

i = n° di dati di concentrazione di fondo in un gruppo

j = n° gruppi di dati, nell'arco delle 24 h, in cui si hanno valori di concentrazioni di fondo adiacenti

$$\bar{C}_{PICCO} = \frac{\sum_j \left(\frac{\sum_i C_{PICCO}}{i} \right)}{j} \quad [\text{gN-N}_2\text{O/m}^3]$$

Dove:

i = n° di dati di concentrazione di picco in un gruppo

j = n° gruppi di dati, nell'arco delle 24 h, in cui si hanno valori di concentrazioni di picco adiacenti

Il carico di massa di protossido di azoto disciolto è stato infine ottenuto come somma dei due carichi di fondo e di picco, dove:

$$L_{FONDO} = \bar{C}_{FONDO} \times V \times \sum_n t_{FONDO} \quad [\text{g N-N}_2\text{O/d}]$$

$$L_{PICCO} = \bar{C}_{PICCO} \times V \times \sum_n t_{PICCO} \quad [\text{g N-N}_2\text{O/d}]$$

dove V = volume di reazione = $1,450\text{m} \times 1,5\text{m} \times 0,5\text{m} = 1,0875\text{m}^3$

$$L_{DISCIOLTO} = L_{FONDO} + L_{PICCO} \quad [\text{g N-N}_2\text{O/d}]$$

3.9.2 Carichi di massa protossido di azoto emesso

Per il calcolo dei carichi di massa del protossido di azoto emesso, due relazioni (dettagliatamente descritte in questo capitolo) che fanno distinzione tra zona aerobica e zona non aerobica .

Graficando le concentrazioni di OD nel tempo e sovrapponendole con le concentrazioni di N₂O disciolto, si è osservato come i picchi delle concentrazioni di protossido coincidessero con i periodi temporali in cui vi era assenza di ossigeno. Questi intervalli di tempo coincidevano con le fasi di sedimentazione e scarico del reattore SBR.

Per la quantificazione delle emissioni in questi specifici intervalli di tempo, si è quindi deciso di applicare il calcolo relativo all'emissione per zone non aerate, utilizzando la concentrazione media di picco (\bar{C}_{PICCO}) mentre la relazione per zone aerate utilizzando la concentrazione media di fondo (\bar{C}_{FONDO}).

I carichi di massa parziali, di picco e di fondo, sono stati quindi calcolati ponderandoli per la durata dei rispettivi periodi nell'arco della giornata.

Il carico di massa totale di protossido di azoto emesso è stato poi calcolato semplicemente come somma dei due carichi parziali, di picco e di fondo.

L'output finale del calcolo era rappresentato dalla massa di protossido emessa giornalmente per unità di volume di reazione.

3.9.3 Formule utilizzate per i bilanci di massa

- CARICO DI AZOTO AMMONIACALE IN INGRESSO

$$L_{N-NH_4IN} = Q \times C_{N-NH_4IN} \quad [\text{kgN-NH}_4/\text{d}]$$

- CARICO DI AZOTO AMMONIACALE IN USCITA

$$L_{N-NH_4OUT} = Q \times C_{N-NH_4OUT} \quad [\text{kgN-NH}_4/\text{d}]$$

- CARICO DI AZOTO TRASFORMATO

$$\Delta L_{N-NH_4} = L_{N-NH_4IN} - L_{N-NH_4OUT} \quad [\text{kgN-NH}_4/\text{d}]$$

- RAPPORTO TRA PROTOSSIDO DI AZOTO DISCIOLTO RISPETTO AL CARICO DI AZOTO TRASFORMATO

$$\frac{N-N_2O \text{ disciolto}}{N-NH_4 \text{ trasformato}} = \frac{L_{N-N_2O \text{ DISCIOLTO}}}{\Delta L_{N-NH_4}} \quad [\%]$$

- RAPPORTO TRA PROTOSSIDO DI AZOTO EMESSO RISPETTO AL CARICO DI AZOTO TRASFORMATO

$$\frac{N-N_2O \text{ emesso}}{N-NH_4 \text{ trasformato}} = \frac{L_{N-N_2O \text{ EMESSO}}}{\Delta L_{N-NH_4}} \quad [\%]$$

- RAPPORTO TRA PROTOSSIDO DI AZOTO EMESSO RISPETTO AL CARICO DI PROTOSSIDO DI AZOTO DISCIOLTO

$$\frac{N-N_2O \text{ emesso}}{N-N_2O \text{ disciolto}} = \frac{L_{N-N_2O \text{ EMESSO}}}{L_{N-N_2O \text{ DISCIOLTO}}} \quad [\%]$$

3.9.4 Calcoli per la stima della carbon footprint

Conversione da kWh_{el} a CO₂eq = 0,707 (US EPA, 2018) [kgCO₂/kWh_{el}]

4. RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 CONDIZIONI OPERATIVE DEL REATTORE DI NITRITAZIONE

Sulla base delle condizioni operative, è stato deciso di suddividere l'intera campagna di monitoraggio in due diversi periodi, utilizzando come criterio il diverso SRT applicato. In particolare, nel periodo 1 (giorni 0-42) è stato applicato un SRT pari a 15d, mentre nel periodo 2 (giorni 43-86) l'SRT applicato è stato pari a 22d.

Tabella 6 Parametri di vasca e durata fasi del ciclo nei diversi periodi

PARAMETRO	Unità di misura	Periodo 1 (giorni 0-42) Media \pm dev.st (min-max)	Periodo 2(giorni 43-86) Media \pm dev.st (min-max)
Q	m ³ /d	1,07 \pm 0,18 (0,76-1,29)	1,23 \pm 0,12 (0,96-1,43)
T _{carico}	min	6,8 (-)	6,8 (-)
T _{AEREAZIONE}	min	327 \pm 61 (260-450)	269 \pm 33 (230-360)
T _{SEDIMENTAZIONE}	min	24 \pm 5 (20-30)	20 (-)
T _{CICLO}	min	355 \pm 65 (293-493)	302 \pm 35 (263-393)
n°cicli/d	-	4,08 \pm 0,69 (2,92-4,92)	4,81 \pm 0,48 (3,67-5,48)
vNLR	kgN/m ³ /d	1,06 \pm 0,18 (0,76-1,28)	1,25 \pm 0,20 (0,89-1,61)
HRT	d	1,06 \pm 0,2 (0,84-1,42)	0,9 \pm 0,1 (0,76-1,13)

Si può osservare come nel primo periodo, con SRT di 15 d, in media sono stati applicati dei tempi di aereazione maggiori; questo perchè, in corrispondenza dello start-up dell'impianto pilota, si è partiti con un tempo di aereazione di 450 min poiché essendo il fango appena inoculato, la biomassa autotrofa necessitava di un tempo di reazione maggiore per esplicare la sua attività enzimatico-metabolica poiché non era ancora in condizioni di piena attività (condizioni di "regime").

La fase di aereazione di 450 min è stata mantenuta costante per i primi 4 giorni, successivamente abbassata a 390 min per ulteriori 6 giorni e poi pian piano calata e mantenuta pressochè costante sui 260 min circa prima che si manifestasse il wash-out della biomassa.

Proporzionalmente al tempo di aereazione, solo nella fase iniziale, per un periodo di circa due settimane, anche la durata del tempo di sedimentazione è stata mantenuta più alta, intorno ai 30 min, dopodichè è stata abbassata e mantenuta costante a 20 min.

Con SRT applicato di 22 d , si è lavorato mediamente con dei tempi di aereazione inferiori rispetto al periodo inerente al precedente SRT, e dunque con dei tempi di ciclo inferiori. Ovviamente ciò ha comportato mediamente l'esecuzione di più cicli al giorno, nello specifico 4,68 cicli/d (SRT = 15 d) rispetto a 4,04 cicli/d (SRT =22 d).

Man mano che le cinetiche di nitrificazione incrementavano, la durata della fase aerobica veniva accorciata con lo scopo di mantenere comunque un'efficienza di nitrificazione pari a circa l'85%. Ciò si è tradotto in una progressiva riduzione della durata dei cicli, portando di conseguenza ad un aumento del volume di surnatante trattato giornalmente e quindi del carico volumetrico del reattore.

4.2 CARATTERISTICHE SURNATANTE ALIMENTATO

Tabella 7 Caratterizzazione surnatante della digestione anaerobica

PARAMETRO	Unità di misura	Periodo 1 (giorni 0-42) Media \pm dev.st (min-max)	Periodo 2 (giorni 43-86) Media \pm dev.st (min-max)
NH ₄ -N	mgN/l	1051,9 \pm 58,9 (960-1148)	1116,7 \pm 122,2 (879-1423)
TKN	mgN/l	1157,1 \pm 64,8 (1056-1262,8)	1228,3 \pm 134,4 (966,9-1565,3)
PO ₄ -P	mgP/l	24,9 \pm 3,2 (20,9-30,0)	21,1 \pm 5,5 (8-31)
P _{TOT}	mgP/l	27,4 \pm 3,5 (23-33)	23,27 \pm 6,1 (8,8-34,1)
sCOD	mgCOD/l	788 \pm 227,2 (594-1038)	528 \pm 162,7 (348-863)

Per avere una lettura più veloce dei parametri chimico-fisici che caratterizzano il surnatante della digestione anaerobica che alimenta il reattore N-SBR di nitrificazione, è riportato di seguito un grafico a dispersione che mostra l'andamento di tali parametri nel corso dell'intero periodo di monitoraggio. Si osserva l'andamento dei nutrienti, nella forma di azoto ammoniacale (N-NH₄⁺) e ortofosfato (P-PO₄³⁻) e del COD solubile (sCOD).

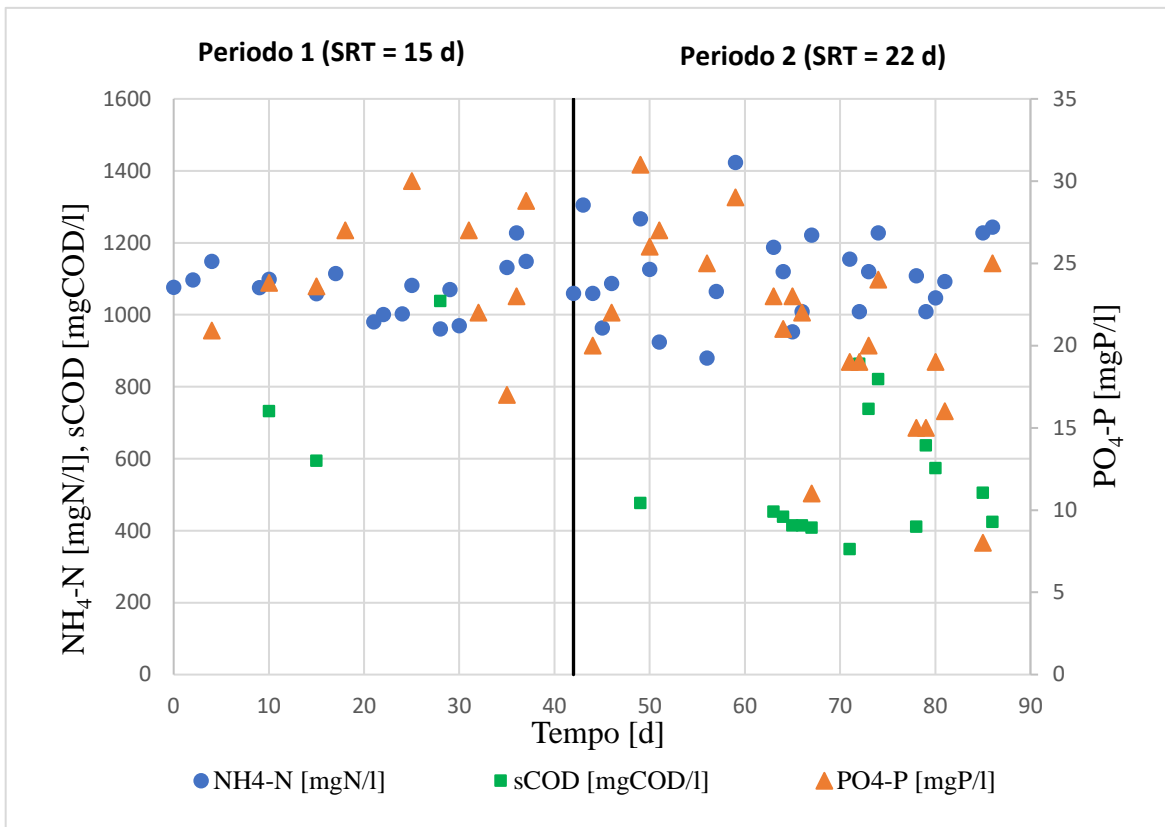


Figura 27 Grafico di caratterizzazione del surnatante della digestione anaerobica: azoto ammoniacale e ortofosfato nel tempo

Come si può osservare dal grafico le concentrazioni di azoto ammoniacale (N-NH_4), nel primo periodo di monitoraggio con $\text{SRT} = 15$ d, oscillano tra un valore minimo di 960 ed un valore massimo di 1148 mg $\text{N-NH}_4/\text{l}$, ed una concentrazione media di periodo che si attesta intorno ai 1051,9 mg $\text{N-NH}_4/\text{l}$.

Nel successivo periodo, con $\text{SRT} = 22$ d le concentrazioni di azoto ammoniacale (N-NH_4) oscillano tra un valore minimo di 879 ed un valore massimo di 1423 mg $\text{N-NH}_4/\text{l}$, ed una concentrazione media di periodo che si attesta intorno ai 1116,7 mg $\text{N-NH}_4/\text{l}$.

La variabilità presentata tra i diversi valori di concentrazione di azoto ammoniacale è dovuta alla non totale stabilità del processo di digestione anaerobica e ad alcuni problemi durante la fase di disidratazione che hanno portato talune volte ad ottenere un surnatante maggiormente diluito a causa del sovradosaggio di polielettrolita.

L'ortofosfato presenta dei valori di concentrazione pressochè costanti che nel primo periodo oscillano tra un valore minimo di periodo di 20,9 ed un valore massimo di 30 mg $\text{P-PO}_4^{3-}/\text{l}$.

Successivamente, con SRT = 22 d si assiste ad un calo delle concentrazioni che raggiungono un valore minimo di 8 mg P-PO₄³⁻/l. La concentrazione media pari a 24,9 mg P-PO₄³⁻/l nel primo periodo, decresce invece ad un valore di 21,1 mg P-PO₄³⁻/l nel periodo successivo, probabilmente a seguito di un incremento della stabilità del processo di digestione e quindi del pH, causando probabilmente un aumento del fenomeno di precipitazione chimica di sali di fosforo.

Nel primo periodo, la concentrazione di sCOD (COD solubile) oscilla tra un valore minimo di 594 ed un valore massimo di 1038 mg sCOD/l, con una concentrazione media di periodo che si attesta intorno ai 788 mg sCOD/l.

Successivamente, le concentrazioni raggiungono un valore minimo di 348 mg sCOD/l, con un valore massimo di periodo di 863 mg sCOD/l ed una concentrazione media che si attesta sui 528 mg sCOD/.

Tra tutti i parametri quest'ultimo è quello che presenta una variabilità maggiore, manifestando tuttavia un comportamento analogo a quello osservato per l'ortofosfato ed attribuendo quindi il fenomeno alla non totale stabilità del processo di digestione anaerobica.

4.3 ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DEI SOLIDI SOSPESI TOTALI E VOLATILI

Tabella 8 Concentrazioni di MLSS e MLVSS nella vasca di nitrificazione e rapporto MLVSS/MLSS

PARAMETRO	Unità di misura	Periodo 1 (giorni 0-34)	Periodo 2 (giorni 35-86)
		Media ± dev.st (min-max)	Media±dev.st (min-max)
MLSS	g/l	2,97 ± 0,75 (2,04-4,20)	3,57 ± 0,67 (2,40-4,57)
MLVSS	g/l	2,11 ± 0,50 (1,24-3,04)	2,91 ± 0,71 (2,26-3,59)
MLVSS/MLSS	%	72,9 ± 3,9 (50-78,4)	77,5 ± 9,3 (75,8-85,1)
vNLR	kgN (m ³ /d)	1,02 ± 0,18 (0,76-1,28)	1,24 ± 0,19 (0,89-1,61)
sNLR	gN/gVSS/d	0,50 ± 0,11 (0,34-0,66)	0,42 ± 0,12 (0,35-1,00)

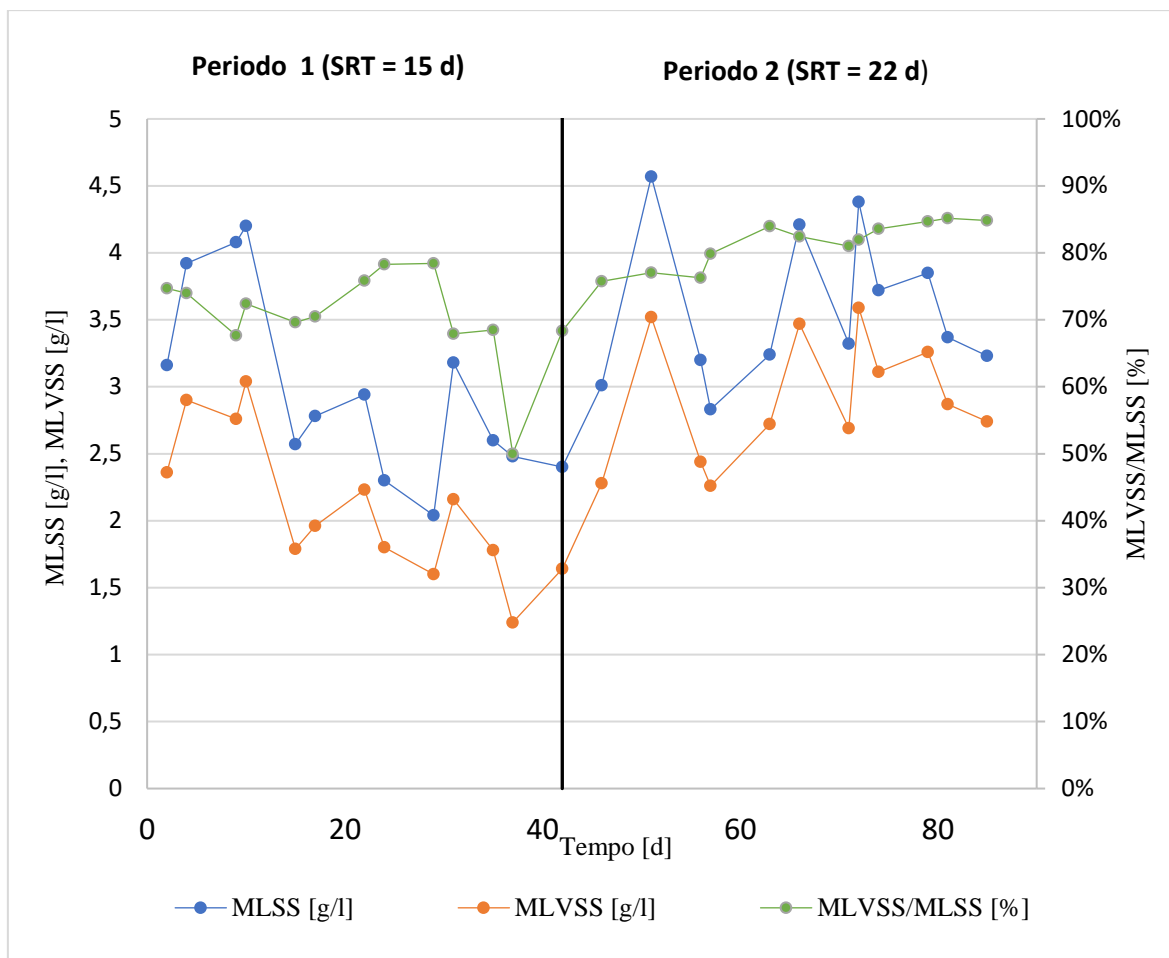


Figura 28 Grafico andamento nel tempo delle concentrazioni di MLSS, MLVSS in vasca e loro rapporto percentuale

Durante il corso del primo periodo, la concentrazione media di solidi sospesi in vasca di 2,97 gMLSS/l mentre quella relativa alla quota volatile era di circa 2,11 gMLVSS/l.

Durante i primi 31 giorni dall'inizio del periodo di monitoraggio ($t \cong 2xSRT$) la concentrazione dei solidi volatili in vasca ha subito una continua diminuzione, fino al raggiungimento del minimo valore di 1,24gMLSS/L (giorno 37). Nel giorno 42, l'efficienza di nitrificazione osservata, ha mostrato il valore minimo del (76,63%), risultando quindi incompatibile con i parametri di progetto del reattore che prevedevano il raggiungimento di un'efficienza media di circa l'85%.

A seguito di questo evento, è stato deciso di investigare l'effetto dell'SRT sul processo di nitrificazione, incrementandolo ad un valore pari a 22d.

Al fine di accelerare i tempi di ripresa del processo, circa il 50% del reattore è stato reinoculato con fango proveniente dalla tecnologia SCENA (giorno 35). Come si può

osservare nel grafico, ciò si è tradotto in un nuovo incremento della concentrazione di biomassa fino ad un valore massimo di 4,57 gMLSS/L (giorno 51) ed un rapporto MLVSS/MLSS che ha raggiunto il valore di circa 85% nel giorno 81.

Lungo il corso del secondo periodo, la concentrazione media di solidi sospesi in vasca è stata di 3,36 gMLSS/l, mentre quella dei solidi sospesi volatili era di circa 2,91 gMLVSS/l. Quest'ultimo valore risulta essere superiore rispetto al valore riportato nel periodo precedente, indicando una maggiore crescita di fango all'interno del reattore. Dal momento che il rapporto tra la concentrazione di solidi volatili e quella di solidi totali è risultata essere piuttosto simile nei due diversi periodi (73% e 77% rispettivamente), la maggiore stabilità del processo di nitrificazione del secondo periodo è stata attribuita all'applicazione di un SRT leggermente più lungo, che permetteva mantenere una maggiore concentrazione di solidi volatili in vasca, risultando quindi in un NLR specifico (sNLR) leggermente inferiore rispetto al periodo 1.

Andando ad analizzare anche il trend della temperatura (figura 29) durante il corso di tutto il monitoraggio, è possibile osservare come i valori medi registrati nei due periodi siano differenti, attestandosi a circa 26,9°C e 23,6°C rispettivamente per il periodo 1 e 2. Queste differenze si traducevano in differenti concentrazioni di ammoniaca libera all'interno del reattore la quale, in combinazione con il maggior sNLR del periodo 1, avrebbe potuto raggiungere valori tali da causare la progressiva inibizione dell'attività metabolica della biomassa, portando quindi ad un progressivo wash-out della stessa. È infatti ampiamente riportato in letteratura che i batteri AOB possono avere soglie di inibizione da FA che vanno da 15 fino a 150 mgNH₃/L (Anthonisen, 1976) in base alle condizioni operative applicate. È possibile quindi che la maggior concentrazione di FA all'interno del reattore, in combinazione con il minor tempo di residenza della biomassa, abbiano causato il progressivo wash-out della stessa.

4.3 sAUR VIA-AMMONIO e sAUR VIA-NITRITO

Per ogni ciclo analizzato è stata calcolato lo specific Ammonium Utilization Rate sia su base di azoto ammoniacale che su base di azoto nitroso.

Tabella 9 sAUR su base ammonio e su base nitrito

PARAMETRO	Unità di misura	Periodo 1 (giorni 0-42) Media \pm dev.st (min-max)	Periodo 2 (giorni 43-86) Media \pm dev.st (min-max)
sAUR _{AMMONIO} (20°C)	mgN/(g VSS h)	15,53 \pm 4,66 (6,94-20,67)	13,03 \pm 3,25 (7,24-17,94)
sAUR _{NITRITO} (20°C)	mgN/(g VSS h)	14,57 \pm 4,91 (6,70-20,81)	11,92 \pm 3,04 (7,42-16,50)
AUR _{obs}	mgN/L h	32,7 \pm 8,58 (19,34-39,18)	37,92 \pm 9,54 (26,65-46,70)
T _{MEDIA}	°C	26,87 \pm 1,43 (24,7-29,0)	23,60 \pm 2,55 (19,4-26,4)

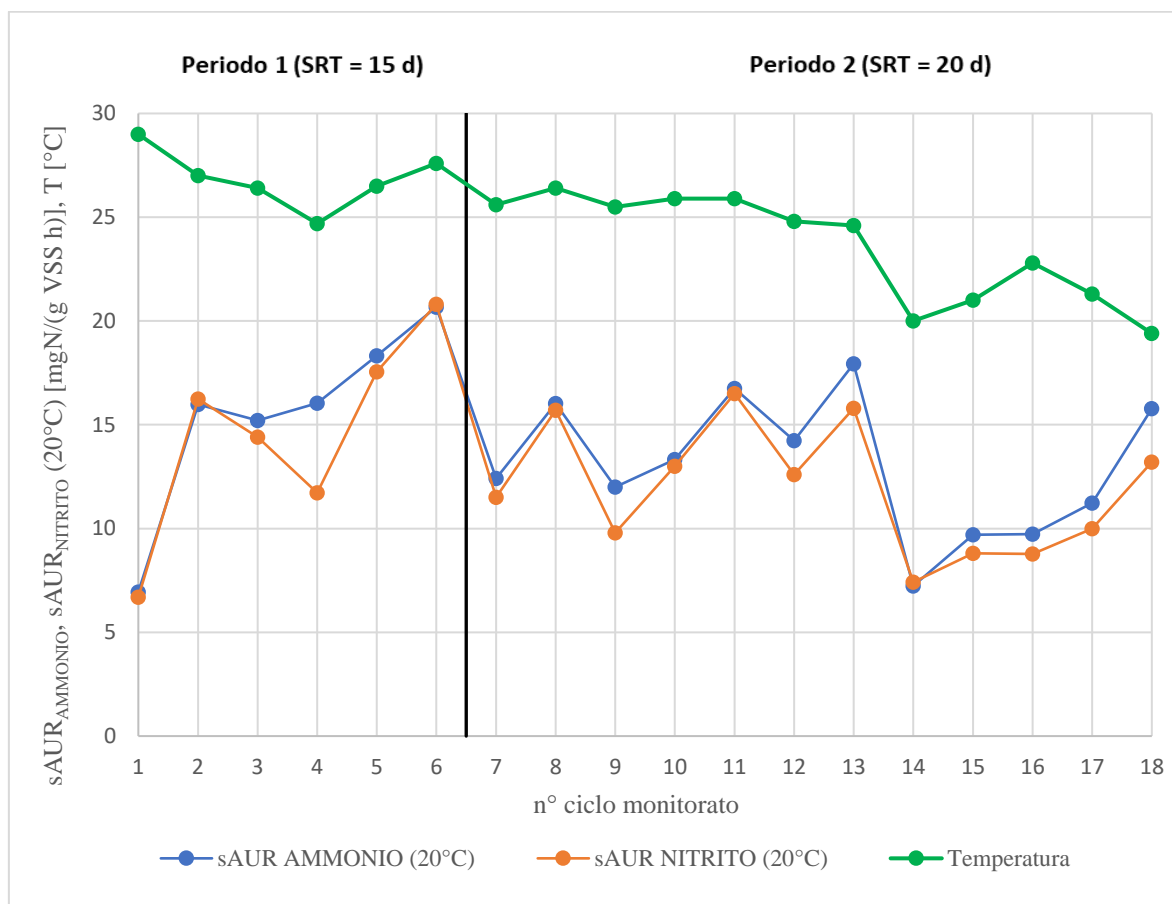


Figura 29 sAUR base ammonio e base nitrito di tutti i cicli monitorati

Si può osservare dal grafico come i valori di sAUR calcolati su base ammonio siano sempre leggermente superiori a quelli di sAUR su base nitrito: questo perché parte dell'ammoniaca ossidata viene utilizzata dalla biomassa nei processi anabolici di sintesi di nuove cellule

batteriche e di conseguenza anche quest'aliquota viene tenuta in considerazione nel calcolo di una cinetica AUR su base ammoniacale. Tale aliquota non è invece considerata nell'AUR su base nitrito ed è che per questo che la cinetica in questo caso risulta essere leggermente inferiore.

Per quanto riguarda i valori calcolati, si osserva come a SRT = 15 d, la cinetica sAUR abbia mostrato un valore minimo pari a 6,94 mgN/g VSS/ h, registrato nel corso del primo ciclo monitorato (20/9/2018), dovuto alle ancora non raggiunte condizioni di stazionarietà del sistema, mentre ad SRT = 22 d, il valore minimo di periodo è stato pari a 7,42 mgN/g VSS/ h nel ciclo n.14 (21/11/2018). In questo caso, la bassa cinetica è stata attribuita ad un transiente accumulo di ammoniaca all'interno del reattore, che ha causato una parziale inibizione dell'attività della biomassa autotrofa nitrificante.

Il valore massimo registrato di sAUR è stato di 20,81 mgN/g VSS/ h in corrispondenza del ciclo n°6 (9/10/2018) nel primo periodo, pochi giorni prima di giungere al wash-out della biomassa in corrispondenza di un periodo di tempo pari a $2 \times \text{SRT} \cong 30$ d.

La cinetica media di sAUR registrata nei due diversi periodi non è stata comunque molto differente, con valori rispettivamente di 15,53 e 13,03 mgN/g VSS/ h per il periodo 1 e 2.

Sebbene i due valori siano molto simili tra loro, la maggior concentrazione di solidi volatili nel secondo periodo ha portato ad ottenere un AUR osservato di circa 37,92 mgN/l h, valore decisamente superiore rispetto al periodo 1. Se oltre a questo si considera anche la minor temperatura media di esercizio del periodo 2 (23,6°C), è facile intuire che il più lungo SRT applicato avrebbe potuto portare ad ottenere cinetiche specifiche e, di conseguenza, un AUR osservato ancora maggiore, operando alle temperature relative al periodo 1 (26,9°C).

4.4 PERFORMANCE DI NITRITAZIONE

Tabella 10 Carico volumetrico di azoto in ingresso e uscita ed efficienza di nitrificazione

PARAMETRO	Unità di misura	Periodo 1 (giorni 0-34) Media \pm dev.st (min-max)	Periodo 2 (giorni 35-86) Media \pm dev.st (min-max)
$vNLR_{IN}$	kgN/(m ³ d)	1,06 \pm 0,18 (0,76-1,28)	1,25 \pm 0,20 (0,89-1,61)
$vNLR_{OUT}$	kgN/(m ³ d)	0,07 \pm 0,03 (0,01-0,11)	0,13 \pm 0,07 (0,01-0,24)
EFF. NITRIT.	%	91,6 \pm 7,0 (76,6-99,2)	90,32 \pm 5,9 (77,1-99,2)

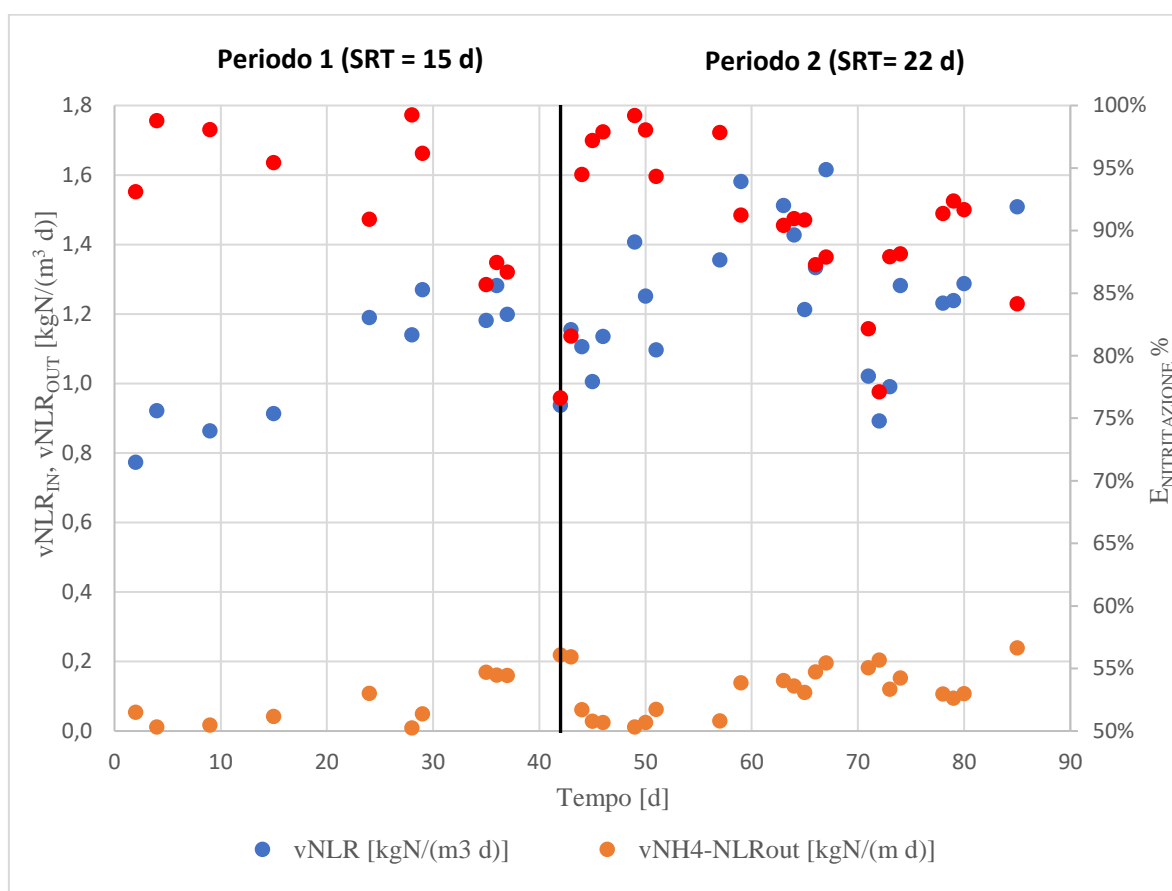


Figura 30 Carico volumetrico di azoto in ingresso e uscita ed efficienza di nitrificazione

Nel grafico sovrastante sono messi a confronto i carichi di massa di azoto volumetrici ($vNLR$) in ingresso e in uscita al reattore N-SBR, con la relativa efficienza di nitrificazione, con i quali si è lavorato lungo tutto il periodo di monitoraggio.

Durante il corso del periodo 1, il $vNLR$ in ingresso ha presentato un valore medio di circa 1,06 KgN/m³/d, con un massimo che si è attestato intorno ai 1,27 KgN/m³/d.

Nel periodo 2, invece, grazie anche alla stabilità del processo raggiunta in seguito all'applicazione di un SRT più idoneo e favorevole al metabolismo dei batteri ammonio-ossidanti nelle condizioni di processo presenti, si è riuscito ad incrementare il vNLR in ingresso. In questo caso, si è infatti riusciti a raggiungere una media di periodo di 1,25 KgN/m³/d , con un valore massimo di 1,61 KgN/m³/d (giorno 67) e con un'efficienza di nitrificazione media di circa il 90,3%. Sebbene quest'ultimo valore sia leggermente inferiore a quello riportato per il periodo 1 (91,6%), la massa di nitrito prodotta giornalmente dal reattore era maggiore nel periodo 2. Questo perché il vNLR applicato è stato di circa il 17% superiore rispetto al periodo 1, non discostandosi di molto da quello che era il vNLR di progetto che si attestava tra gli 1,4 e 1,6 KgN/m³/d.

Confrontando il grafico (figura 37) con quello relativo agli andamenti della concentrazione dei solidi all'interno del reattore (figura 35) è possibile notare come le condizioni operative non ottimali per la biomassa abbiano di conseguenza influito sull'efficienza di nitrificazione: infatti, man mano che la concentrazione di solidi andava a diminuire nel corso del primo periodo (giorni 31-42), l'efficienza è progressivamente decresciuta partendo da valori superiori al 90% fino a raggiungere il valore minimo di circa il 74% nel giorno 42, valore incompatibile con i parametri di progetto del reattore. Successivamente al reinocolo ed all'aumento dell'SRT nel secondo periodo, l'efficienza di nitrificazione ha invece mostrato performances stabili fino al termine della campagna di monitoraggio.

4.5 CARATTERISTICHE DELL'EFFLUENTE TRATTATO

Tabella 11 Concentrazioni dei Parametri chimico-fisici nell'effluente ed efficienze di nitrificazione con i due differenti SRT

PARAMETRO	Unità di misura	Periodo 1 (giorni 0-42) Media ± dev.st (min-max)	Periodo 2 (giorni 43-86) Media±dev.st (min-max)
NH ₄ -N	mgN/l	134,0 ± 47 (13-440)	203 ± 123 (18-409)
NO ₂ -N	mgN/l	830,82 ± 192,36 (446-1098)	818,18 ± 99,77 (636,5-1114)
TKN	mgN/l	150,6 ± 51,21 (14,3-178,2)	246,97 ± 133,91 (19,8-484)
PO ₄ -P	mgP/l	17,98 ± 1,84 (15,70-22,20)	16,93 ± 3,93 (9,12-26,56)
P _{TOT}	mgP/l	19,78 ± 2,03 (17,27-24,42)	18,62 ± 4,32 (10,03-29,22)

Osservando le concentrazioni di azoto ammoniacale nell'effluente del reattore N-SBR, è possibile notare subito una differenza sostanziale tra il primo ed il secondo periodo.

Se nel primo periodo la concentrazione media in uscita di N-NH₄ era di 134 mgN/l con un valore massimo registrato di 440 mgN/l, nel secondo periodo tale concentrazione è risultata essere leggermente superiore, attestandosi intorno ad un valore medio di 203 mgN/l e con un massimo di 409 mgN/l. Tale fenomeno è dovuto essenzialmente alla leggera diminuzione dell'efficienza di nitrificazione tra il primo ed il secondo periodo che ha determinato una riduzione della quota di azoto ammoniacale convertita a nitrito (figura 31).

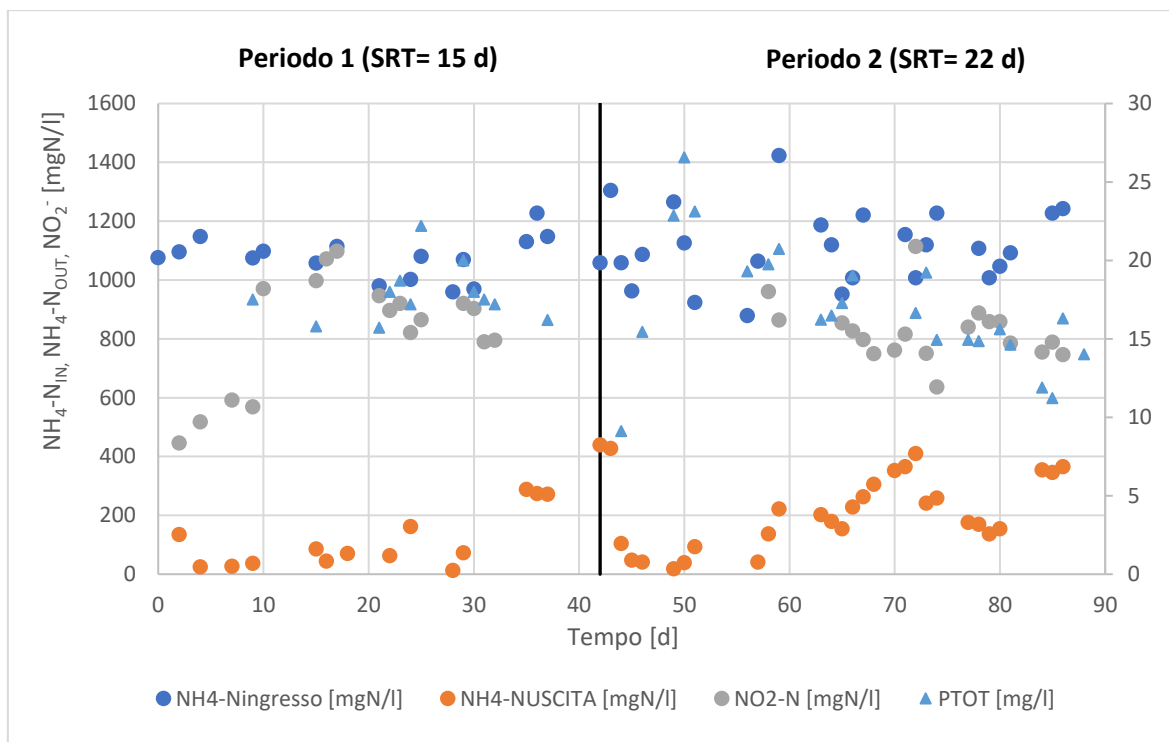


Figura 31 Concentrazioni di ammoniaca in ingresso e uscita e concentrazioni di nitrito allo scarico

Specularmente infatti all'aumento delle concentrazioni di azoto ammoniacale e alla riduzione dell'efficienza di nitrificazione, da bilancio di materia si assiste ad una leggera riduzione di azoto nitroso, che partendo da un valore medio di 830,82 mgN/l nel primo periodo, diminuisce intorno ad una media di 818,18 mgN/l nel secondo periodo.

L' ortofosfato (P-PO₄³⁻) si è rivelato essere il parametro più costante di tutti registrando una concentrazione media nel periodo 1 di circa 17,98 mgP/l e di 16,93 mgP/l nel periodo 2.

4.6 CARICHI DI MASSA

4.6.1 Bilanci di materia sull' azoto ammoniacale

Tabella 12 Carichi di massa delle specie azotate in ingresso e in uscita dal reattore SBR

PARAMETRO	Unità di misura	Periodo 1 (giorni 0-42)	Periodo 2 (giorni 43-86)
		Media \pm dev.st (min-max)	Media \pm dev.st (min-max)
$L_{NH_4-N,IN}$	kgN/d	1,11 \pm 0,20 (0,83-1,40)	1,36 \pm 0,21 (0,97-1,76)
$L_{NH_4-N,OUT}$	kgN/d	0,09 \pm 0,05 (0,02-0,21)	0,13 \pm 0,08 (0,02-0,51)
L_{NO_2-N}	kgN/d	1,02 \pm 0,20 (0,74-1,29)	1,23 \pm 0,24 (0,58-1,51)
$L_{N_{WAS}}$	gN/d	14,8 \pm 2,6 (6,9-20,4)	10,7 \pm 1,8 (8,3-14,1)

Andando ad eseguire i bilanci di materia sul reattore, è possibile notare come durante il periodo 1 la massa di azoto ammoniacale in ingresso sia stata di circa 1,11 kgN/d, con un valore di punta di 1,4kgN/d. Sulla base dell'efficienza di nitrificazione precedentemente discussa, ciò risultava in una produzione giornaliera di circa 1,02 kgNO₂-N/d, che risultava essere di circa il 17% inferiore rispetto a quella del periodo 2 (1,23 kgNO₂-N/d). Alla luce di ciò, l'applicazione di un SRT più lungo favoriva la produzione di una maggior quantità di nitrito, necessaria al funzionamento del reattore SBR di selezione. Il punto di minima produzione (giorno 72) nel secondo periodo è da attribuirsi al calo della temperatura di esercizio del reattore che ha registrato il suo minimo valore in tale occasione (20°C). D'altra parte, è da tenere in considerazione il fatto di essere riusciti a raggiungere una produzione di 1,51 kgNO₂-N/d, valore addirittura superiore a quello di progetto (1,2-1,4 kgNO₂-N/d).

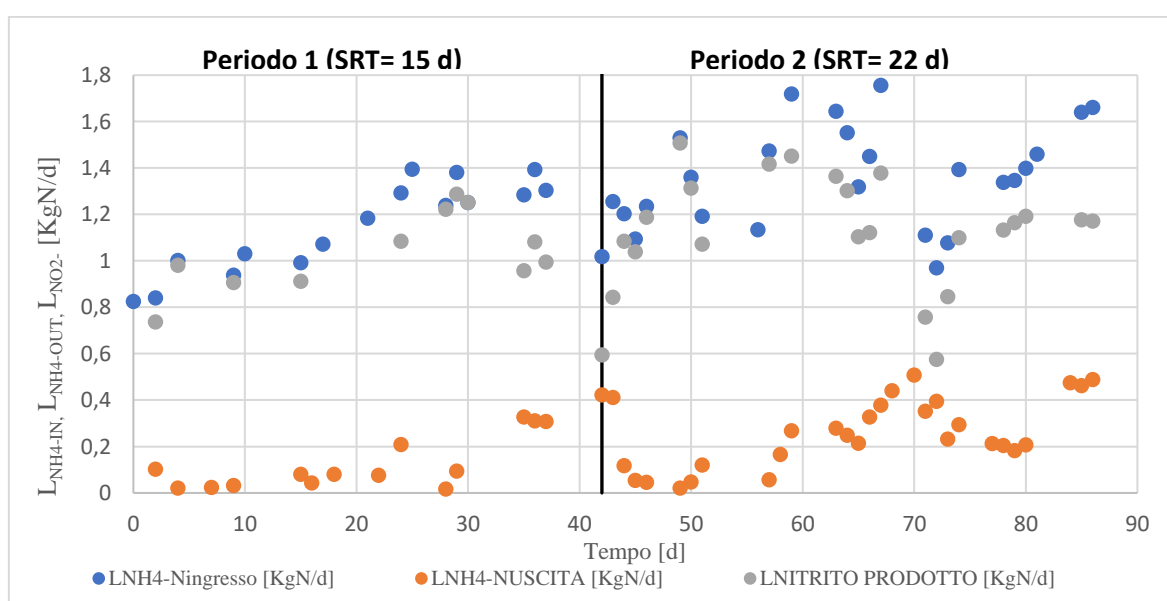


Figura 32 Carichi di massa di azoto ammoniacale in ingresso e uscita e di nitrito allo scarico

4.6.2 Analisi cicli di nitrificazione e correlazione con le emissioni di protossido di azoto

Al fine di investigare più in dettaglio le dinamiche di produzione ed emissione di N_2O durante i cicli di lavoro dell'SBR, sono stati incrociati i dati rilevati dalla sonda UNISENSE con i profili relativi a pH e OD registrati dalle sonde collegate al PLC dell'SBR.

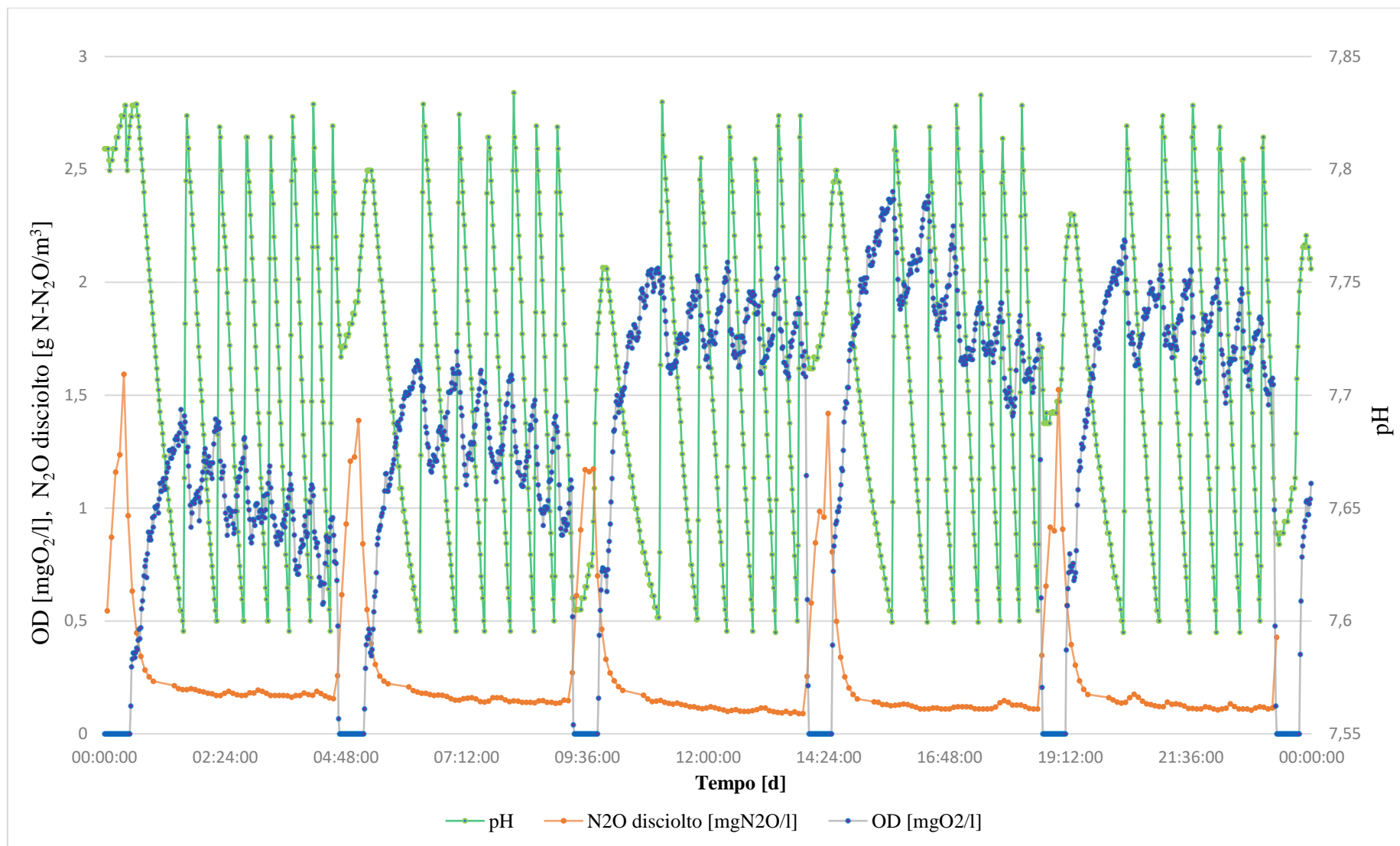


Figura 33 Analisi del ciclo 30 novembre 2018: andamenti delle concentrazioni di pH, OD ed N₂O disciolto

Come esempio è stato deciso di prendere in esame il trend di tutti i cicli di uno specifico giorno operativo del reattore SBR relativo al secondo periodo (30/11/2018). Come è possibile osservare dal grafico, sono presenti dei motivi ricorrenti a seconda del parametro preso in esame:

- il pH presenta oscillazioni comprese nel range 7,6-7,8. Ciò è dovuto al continuo consumo e successivo dosaggio di alcalinità (NaOH) provocato dalla reazione di nitrificazione. È inoltre possibile notare come durante la fase di sedimentazione (OD=0), il pH mostri un aumento; questo fenomeno è stato attribuito alla presenza residua di COD lentamente biodegradabile al termine della fase di aerazione che favoriva, seppur in minima parte, il processo di denitrificazione, con conseguente aumento del pH. Infine, è possibile notare come la frequenza dei dosaggi sia leggermente inferiore all'inizio del ciclo, per poi aumentare gradualmente con il trascorrere dello stesso. Ciò è dovuto alla maggior disponibilità di alcalinità al termine della fase di carico, dovuta essenzialmente all'apporto dato dal surnatante anaerobico.
- L'OD presenta ciclicamente e alternativamente delle fasi in cui le concentrazioni sono nulle (0 mgO₂/l). Tali tratti rappresentano rispettivamente le fasi anossiche di sedimentazione e scarico del ciclo di nitrificazione ed interessano a livello temporale una breve frazione di tutta l'intera durata del ciclo.

Durante il resto del ciclo è invece possibile notare come la concentrazione di OD resti compresa tra 1-2mgO₂/L, tuttavia con leggere oscillazioni che ricalcano l'andamento del pH. Ciò era dovuto probabilmente al dosaggio di agente antischiuma che avveniva contemporaneamente al dosaggio di NaOH, provocando una leggera decrescita della concentrazione di ossigeno dovuta alla riduzione dell'effetto tensioattivo all'interno del liquor.

- Il protossido di azoto, rappresenta sicuramente il tracciato maggiormente interessante. Le concentrazioni nella fase liquida rilevate dalla sonda Unisense, mostrano infatti un andamento netto: durante le fasi aerate si ha una concentrazione mediamente costante che si attesta intorno a 0,2 mgN-N₂O/l, mentre durante la fase di sedimentazione/scarico riconoscibile dalla concentrazione

di OD pari a zero, è possibile notare un evidente incremento di concentrazione di protossido che raggiunge anche valori intorno a 1,7 mg mgN-N₂O/l, nettamente superiori al resto dei valori rilevati durante il corso del ciclo.

Quest'ultimo comportamento è stato attribuito a due possibili fenomeni:

- 1) Denitrificazione incompleta da parte di organismi eterotrofi
- 2) Denitrificazione dei nitrificanti

Sebbene il primo fenomeno sia in ogni caso plausibile (come dimostrato dal leggero aumento di pH nelle fasi di sedimentazione/scarico), il confronto con la letteratura ha portato a ritenere come maggiore responsabile della produzione di N₂O nelle fasi non areate la cosiddetta "denitrificazione dei nitrificanti". Infatti, come riportato da Peng et al., (2015), alte concentrazioni di nitrito in combinazione con basse concentrazioni di OD risultano essere stimolanti per il pathway di denitrificazione dei nitrificanti, andando in questo modo ad incidere molto più significativamente rispetto al pathway via idrossilammina.

Avendo osservato che il picco di produzione di N₂O si presentava nelle fasi non areate, il carico di massa di protossido emesso in queste circostanze è stato calcolato utilizzando la specifica formula fornita da Unisense relativa alle zone non areate. Ciò ha avuto una notevole influenza sui bilanci delle emissioni, dal momento che la costante di trasferimento di N₂O per queste zone risulta essere nettamente inferiore rispetto a quelle areate, andando quindi ad impattare in maniera quasi trascurabile sull'emissione di protossido in fase gassosa.

Nel grafico successivo vengono mostrati gli andamenti delle concentrazioni di FA, N-NH₄, N-NO₂ determinati in laboratorio sui campioni prelevati durante il ciclo analizzato in data 30 novembre 2018 (ore 9:47-14:07).

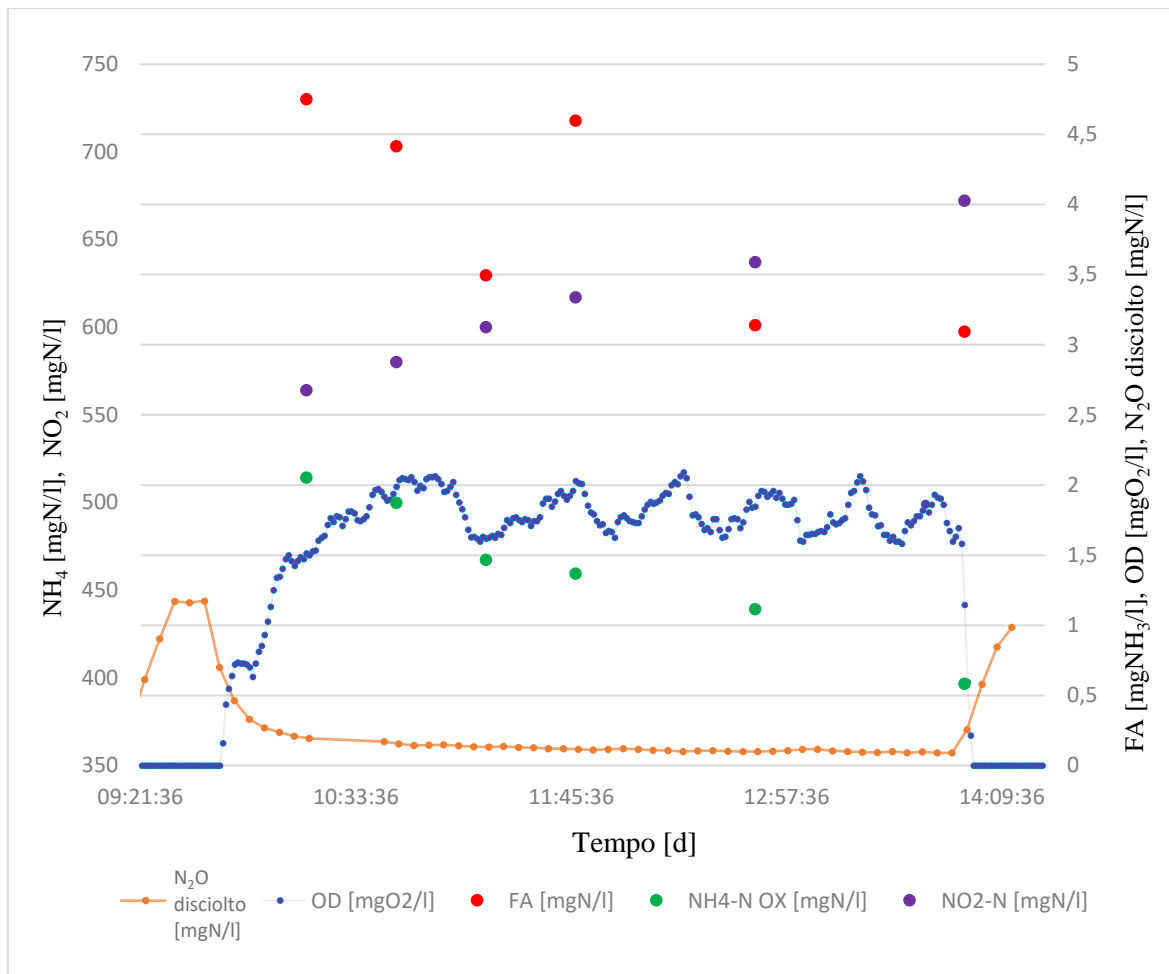


Figura 34 Analisi del ciclo 30 novembre 2018: andamenti delle concentrazioni di OD, N₂O disciolto, NH₄, NO₂, FA

Come si può notare dal grafico, all'inizio della fase areata, la concentrazione di N₂O tende immediatamente a decrescere, probabilmente a causa dell'effetto di strippaggio dovuto all'aerazione. Tale comportamento è stato osservato anche da Blum et al., (2018), che avevano eseguito diversi test in un reattore di nitrificazione parziale/anammox intervallando diverse fasi di aerazione con fasi non areate. Il loro risultato era stato quello di osservare una netta produzione di N₂O con accumulo nel liquor durante le fasi non areate e successivo strippaggio con rapida diminuzione della concentrazione di protossido all'inizio della fase areata successiva. Tale comportamento può essere ricondotto a quello osservato all'interno del presente studio, sebbene con qualche leggera differenza per quello che riguarda i tempi di aerazione che risultano leggermente più lunghi in questo caso. Confrontando tuttavia la curva di concentrazione di N₂O, è possibile notare come essa subisca una leggera deflessione nel corso del ciclo di lavoro: ciò può essere dovuto ad una progressiva diminuzione della concentrazione di ammoniaca nel liquor (e di conseguenza di FA), la quale è riportata essere

responsabile della produzione di N_2O soprattutto attraverso il pathway dell'idrossilammina in condizioni di basso OD (Wunderlin et al., 2012). Nel ciclo preso in esame, la concentrazione di FA calcolata decresce da un valore di 4,74 $mgNH_3/L$ al termine della fase di carico ad un valore di circa 3,09 $mgNH_3/L$, mostrando quindi una differenza non così sostanziale tra i due estremi e risultando non inibente nei confronti dei batteri AOB (Anthonisen, 1976).

Osservando l'andamento della concentrazione dei nitriti, sembra invece che questi non abbiano influenza sulla produzione di N_2O nel corso della fase areata, dal momento che il loro accumulo all'interno del mezzo non determina nessun cambiamento nella concentrazione di protossido disciolto. Ciò è in contrasto con quanto riportato da Law et al., 2013 che hanno riportato elevate emissioni di N_2O quando la concentrazione di nitriti si attestava attorno a 1000 $mgNO_2-N/L$ e la concentrazione di OD era di circa 0.5 mgO_2/L . Tuttavia, in questo caso tale fenomeno potrebbe essere stato mitigato dalle più alte concentrazioni di OD all'interno del reattore che mostravano valori mai inferiori a 1,3 mgO_2/L .

4.6.3 Carichi di massa del protossido di azoto emesso in forma disciolta ed in forma gassosa

Tabella 13 Carichi di massa di protossido di azoto emessi in forma disciolta e gassosa

PARAMETRO	Unità di misura	Cicli 1-6 (periodo 1) Media \pm dev.st (min-max)	Cicli 7-17 (periodo 2) Media \pm dev.st (min-max)
$L_{N_2O-N, DISCIOLTO}$	gN/d	0,99 \pm 0,23 (0,68-1,29)	1,22 \pm 0,20 (0,96-1,64)
$L_{N_2O-N, GAS}$	gN/d	82,0 \pm 30,2 (41,3-120,8)	65,2 \pm 17,7 (40,7-99,32)
$L_{N_2O-N, TOTALE}$	gN/d	83,0 \pm 30,19 (41,9-121,6)	66,4 \pm 17,7 (42-100,4)

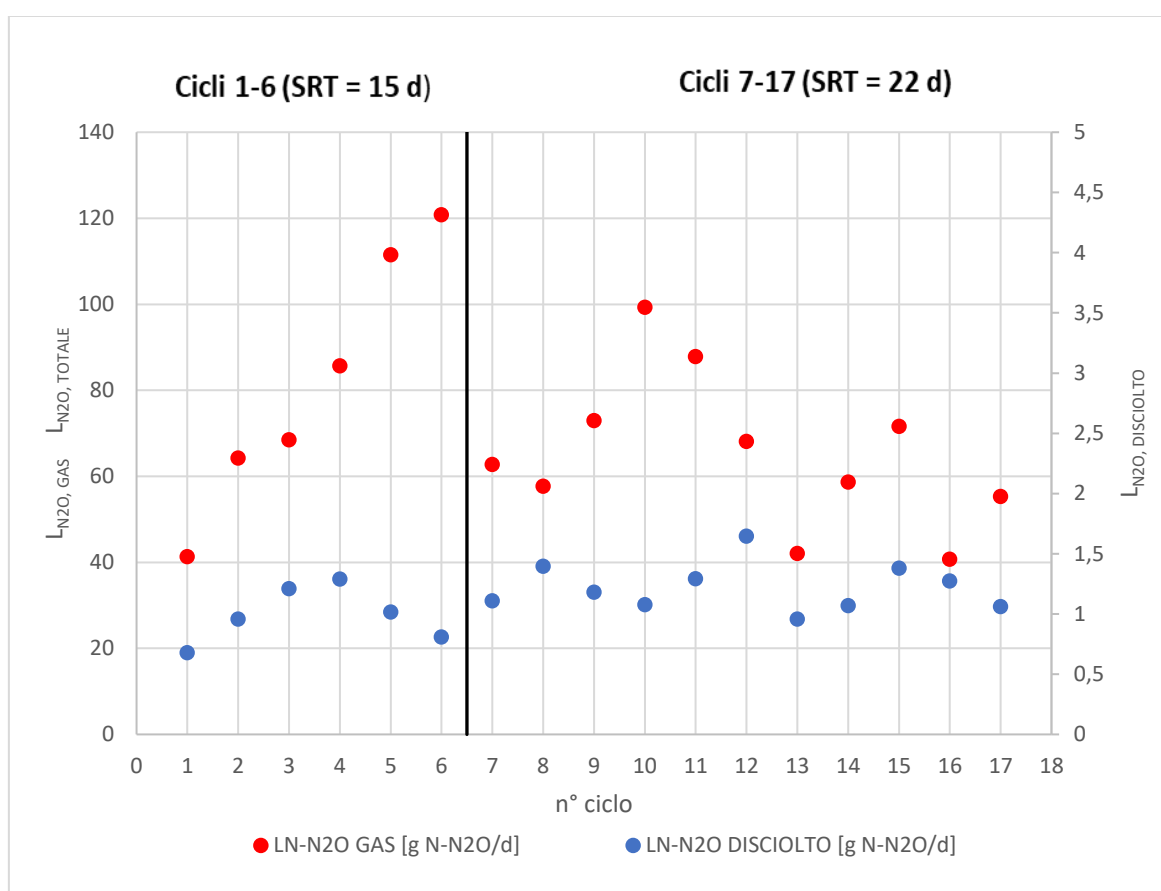


Figura 35 Carichi di massa di protossido di azoto emessi in fase disciolta e gassosa

Andando a calcolare i carichi di massa di protossido di azoto prodotto durante i cicli di nitrificazione si è osservato come questi abbiano mostrato valori simili per quanto riguarda l'emissione di protossido sotto forma disciolta. Il valore medio per entrambi i periodi è stato rispettivamente di 1,03 e 1,19 g N_2O -N/d. Allo stesso modo, i valori di emissioni di protossido in forma gassosa hanno mostrato un valore medio di 82 e 65,2 g N_2O -N/d, con una

diminuzione di circa il 20% nel secondo periodo. Andando tuttavia ad analizzare il trend di emissioni in forma gassosa (figura 33), è possibile vedere come quest'ultimo presenti una netta tendenza di crescita in coincidenza con il decorso temporale del periodo 1, arrivando a raggiungere il valore massimo di 120,8 gN₂O-N/d (giorno 42, ciclo 6). Confrontando questo andamento con quello della concentrazione dei solidi in vasca, ad esempio, è possibile notare come vi sia una correlazione tra l'incremento delle emissioni di protossido e la diminuzione della concentrazione della biomassa attiva. Allo stesso tempo, è importante sottolineare come nel corso dello stesso ciclo si sia registrato il massimo valore di sAUR (20,81 mgN/gVSS/h) e la temperatura si sia attestata intorno ai 27,6°C. Tali dati risultano essere molto rilevanti, dal momento che Blum et al., (2018) hanno osservato una diretta correlazione tra l'incremento di AUR specifico e il tasso di produzione di N₂O. Allo stesso tempo, anche la temperatura potrebbe aver influenzato l'elevata produzione ed emissione di protossido. Infatti, Bao et al., (2018) hanno osservato una correlazione tra l'aumento della temperatura e la produzione di N₂O, legata probabilmente al conseguente incremento della cinetica AUR specifica. Infine, Wunderlin et al., (2012) hanno osservato che elevate concentrazioni di FA all'interno del liquor possono impattare positivamente sulla produzione di N₂O, dal momento che il pathway via idrossilammina risulta essere favorito in tali condizioni. Essendo quindi la temperatura un parametro che influenza la concentrazione di ammoniaca libera nel mezzo in combinazione con il pH, il valore registrato durante l'analisi del ciclo specifica potrebbe aver causato un aumento della concentrazione di FA, aumentando così la produzione di N₂O.

Andando ad osservare il trend di emissione gassosa di protossido nel periodo 2, è possibile notare invece come quest'ultimo presenti un comportamento relativamente omogeneo per quanto riguarda gli ultimi 6 cicli presi in analisi, quando le condizioni operative del reattore erano maggiormente stabili. In questo caso, i tassi di emissione hanno mostrato valori che oscillavano tra i 40,7 (ciclo 16, giorno 79) ed i 71,6g N₂O-N/d (ciclo 15, giorno 72). La massima emissione di N₂O è stata attribuita ad un transiente accumulo di ammoniaca all'interno del reattore che ha mostrato il massimo valore registrato nel periodo (410mg NH₄-N/L), con conseguente incremento della concentrazione di FA. All'inizio del periodo, invece è possibile osservare come durante i primi quattro cicli esaminati, la produzione di N₂O abbia mostrato un trend in crescita, probabilmente legato alle condizioni di stress della biomassa

conseguenti al reinoculo e al graduale incremento del vNLR al fine di raggiungere nuovamente i parametri operativi di progetto.

Andando a comparare il carico di massa dell' N_2O gassoso con quello disciolto, è possibile notare come esso sia nettamente superiore. Il rapporto tra le emissioni in fase gassosa e quelle in fase disciolta di protossido è risultato di circa 72:1 nel primo periodo e 58:1 nel secondo periodo, il che indica chiaramente che tempi di ritenzione dei solidi più lunghi favoriscono la riduzione di protossido in forma gassosa.

4.6.4 Rapporti tra le fasi di protossido di azoto rispetto al carico di azoto ossidato

Tabella 14 Rapporti percentuali tra carichi di protossido di azoto

PARAMETRO	Unità di misura	Cicli 1-5 (SRT = 15 d) Media \pm dev.st (min-max)	Cicli 6-17 (SRT = 20 d) Media \pm dev.st (min-max)
$\frac{L_{N_2O,DISCIOLTO}}{\Delta L_{N-NH_4}}$	%	0,091 \pm 0,019 (0,074-0,119)	0,113 \pm 0,023 (0,076-0,167)
$\frac{L_{N_2O,GAS}}{\Delta L_{N-NH_4}}$	%	7,44 \pm 2,32 (4,53-11,14)	5,85 \pm 1,09 (3,75-7,31)
$\frac{L_{N_2O,GAS}}{L_{N-NH_4in}}$	%	7,01 \pm 2,13 (4,21-10,98)	4,9 \pm 0,84 (3,09-6,43)

Analogamente a quanto osservato per i carichi di massa di protossido di azoto prodotto nelle due diverse fasi, è altresì interessante calcolarne i rapporti di emissione in relazione al carico di azoto ammoniacale ossidato durante il processo di nitrificazione.

Un dato rilevante è sicuramente rappresentato dal rapporto tra la massa di protossido di azoto emessa in forma gassosa rispetto alla massa di azoto ammoniacale ossidata, che permette di ottenere una stima sulla possibile quantità di N_2O emesso in atmosfera, dal momento che l'impatto della frazione disciolta sul totale dell'emissione è risultata essere inferiore all'1% in entrambi i periodi.

Come mostrato nella tabella sovrastante (Tabella 11), la percentuale di N_2O emesso ha mostrato valori medi di circa 74,4 e 58,5g $N_2O-N/kg NH_4-N_{ox}$ nei due rispettivi periodi. L'applicazione di un maggior tempo di ritenzione dei solidi nel periodo 2, in combinazione con una leggera riduzione della temperatura di esercizio del reattore, ha permesso una riduzione delle emissioni di circa il 20% rispetto al periodo precedente. Confrontando i rapporti delle emissioni rispetto al carico di azoto influente con quanto riportato da Vasilaki et al., (2019), il valore osservato nel periodo 2 è risultato essere perfettamente in linea per

un SBR operante con sequenza di fasi corrispondente a quella del reattore SBR monitorato in questo lavoro. Da letteratura veniva infatti riportato un valore di emissioni pari a circa il 5,6% dell'azoto totale in ingresso, circa il 13% più alto rispetto a quanto calcolato nel presente studio, indicando probabilmente la presenza di parametri operativi favorevoli alla riduzione di emissioni.

Il rapporto tra le emissioni e il carico di azoto influente registrato nel periodo 1 è risultato essere di circa il 34% superiore rispetto al periodo 2, con un valore che si attestava intorno a 73,9g N₂O/kgTN_{in}. Sebbene maggiore rispetto al periodo 2, anche i valori registrati nel periodo 1 risultano essere in accordo con quanto riportato in letteratura, dal momento che Wan et al., (2019) hanno riportato range di emissioni da 0,1 al 12,19% rispetto all'azoto influente per reattori single-stage di nitrificazione parziale/anammox. Sebbene il processo sia diverso, è ampiamente riportato che in questi casi la produzione di N₂O è dovuta essenzialmente al processo di nitrificazione, dal momento che la biomassa anammox è risultata essere non produttrice di N₂O.

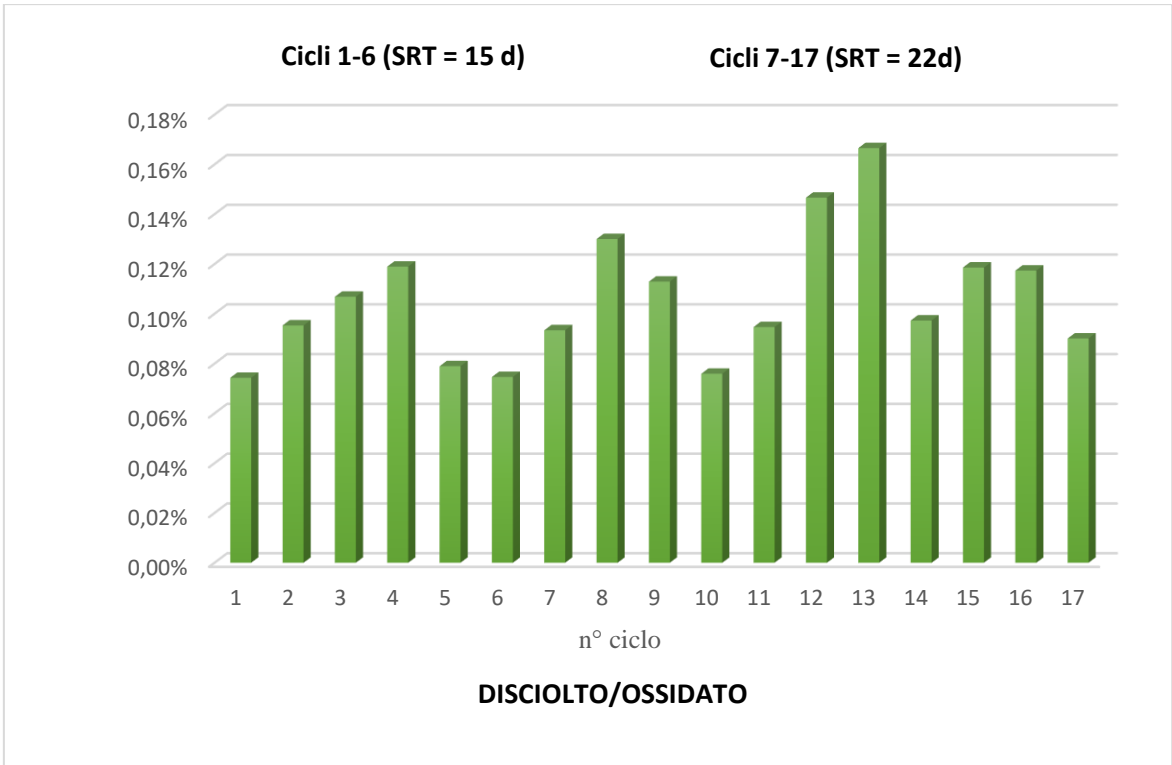


Figura 36 Rapporti percentuali tra carichi di protossido di azoto disciolto su ossidata

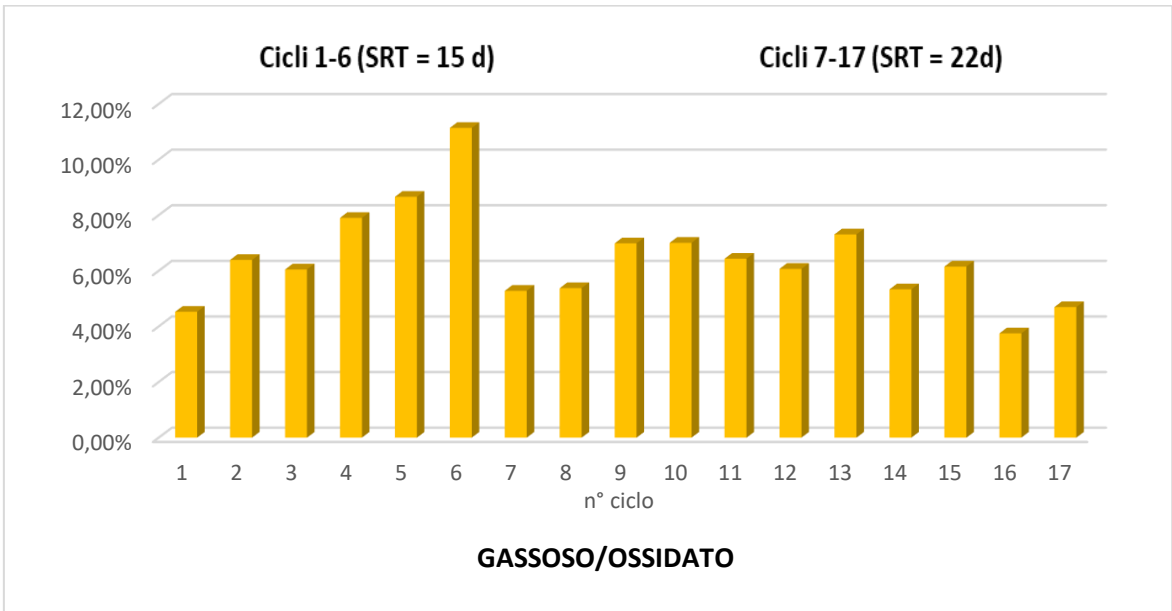


Figura 37 Rapporti percentuali tra carichi di protossido di azoto emesso su ossidata

4.7 CALCOLO DELLA CARBON FOOTPRINT

Al fine di quantificare la carbon footprint complessiva del sistema e la relativa incidenza dell'emissione di N₂O, sono stati calcolati i consumi energetici relativi al reattore di nitrificazione (in termini di kWh/d) tenendo conto della potenza assorbita da ciascuna utenza e del tempo di funzionamento giornaliero e sono stati convertiti in termini di CO₂eq secondo il fattore di conversione pari a 0,707 kgCO₂/kWh_{el} (US EPA, 2018). A questi valori sono poi stati sommati quelli dovuti alle emissioni di N₂O dopo opportuna conversione a CO₂eq sulla base di un GWP_{N₂O} ≈ 320 (Poquet et al., 2016).

Parametro	Unità di misura	Periodo 1	Periodo 2	Potenza assorbita (kW)	Energia consumata (kWh/d)		Emissioni (kgCO ₂ eq/d)		Emissione specifica (kgCO ₂ eq/kgNH ₄ -N _{ox})	
		(Media)	(Media)		Periodo 1 (Media)	Periodo 2 (Media)	Periodo 1 (Media)	Periodo 2 (Media)	Periodo 1 (Media)	Periodo 2 (Media)
Carico	h/d	0,46	0,46	2,2	1,01	1,01	0,71	0,71	-	-
Aerazione	h/d	22,23	21,56	0,78	17,34	16,81	12,26	11,88	-	-
Scarico	h/d	0,41	0,41	0,75	0,31	0,31	0,22	0,22	-	-
N ₂ O-N _{gas}	gN/d	82,0	65,2	-	-	-	82,47	65,57	-	-
CO ₂ eq N ₂ O/ kgNH ₄ -N _{ox}	kgCO ₂ /kgN									
CO ₂ eq N ₂ O/CO ₂ eq tot	%	86,2	83,6	-	-	-	-	-	-	-
Totale	-	-	-	-	18,66	18,13	95,66	78,38	93,78	63,20

Tabella 15. Calcolo della carbon footprint del reattore SBR di nitrificazione

Andando ad osservare i dati riportati nella tabella sovrastante, è possibile notare come il sistema abbia avuto un consumo elettrico giornaliero abbastanza simile durante i due diversi periodi (rispettivamente 18,66 e 18,13 kWh/d). Tuttavia, spostando l'attenzione sulla quota di emissioni in termini di CO₂ equivalenti, è possibile notare come queste siano state invece nettamente superiori nel periodo 1, con una quota giornaliera di circa 95,66 kgCO₂eq/d. Questo dato è risultato essere di circa il 18% superiore a quello registrato per il periodo 2 (78,38 kgCO₂eq/d). Altro dato molto interessante è sicuramente quello dato dal rapporto di CO₂eq emessa come N₂O_{gas} per unità di massa di ammoniaca ossidata. I valori tra i due periodi hanno mostrato una sostanziale differenza, attestandosi attorno ai 74,8 kgCO₂eq(N₂O)/kgNH₄-N_{ox} nel periodo 1 e 58,8 kgCO₂eq(N₂O)/kgNH₄-N_{ox}. Alla luce di ciò, appare evidente come le condizioni operative applicate nel secondo periodo abbiano mitigato la produzione di N₂O, rispetto al periodo 1.

Andando ad analizzare successivamente il calcolo relativo all'emissione specifica in termini di kgCO₂eq/kgNH₄-N_{ox}, è possibile osservare come tra i due periodi vi sia una differenza giornaliera di circa il 32%, corrispondente ad un'emissione di 93,78 kgCO₂eq/kgNH₄-N_{ox} nel periodo 1 e 63,2 kgCO₂eq/kgNH₄-N_{ox} nel periodo 2. Questa differenza risulta essere maggiore rispetto a quella dovuta alla sola emissione di kgCO₂eq(N₂O)/kgNH₄-N_{ox}, nei due diversi periodi, dal momento che essendo i consumi energetici molto simili durante tutto il corso del monitoraggio, gli unici fattori che hanno influenzato questo parametro sono risultati essere le emissioni di N₂O in rapporto alla massa giornaliera di ammoniaca ossidata, che mostravano un valore nettamente inferiore dopo l'incremento dell'SRT a 22 giorni.

Calcolando infine l'impatto delle emissioni di CO₂eq(N₂O) rispetto alle emissioni totali, è possibile notare come queste incidano per più dell'80% della carbon footprint totale in entrambi i periodi (rispettivamente 86,2 e 83,6% nel periodo 1 e 2). Questo dato è in accordo con quanto riportato in letteratura, in quanto Daelman et al., (2013) riportano un impatto delle emissioni di N₂O sulla carbon footprint globale di un impianto fino al 78%, mentre Desloover et al., (2011), riportano impatti delle emissioni fino all'83%, come osservato in questo studio. Alla luce di ciò, risulta evidente come la scelta di idonee condizioni operative dell'impianto e la presenza di condizioni transienti, possano velocemente portare ad un aumento della carbon footprint, con valori che possono oscillare facilmente anche oltre il 30%, come dimostrato nel presente lavoro.

5. CONCLUSIONI

Lo scopo del lavoro effettuato in questa tesi è stato quello valutare le prestazioni di processo e di monitorare la produzione e l'emissione di protossido di azoto su scala pilota di un reattore di nitrificazione SBR, facente parte della tecnologia SCEPPHAR (Short-Cut Enhanced Phosphorus and PHA Recovery), SMARTech 5 nell'ambito del progetto internazionale SMART-Plant, situata presso il depuratore di Carbonera.

Durante il corso dell'intera campagna di monitoraggio sono stati individuati due periodi di operativi ben distinti caratterizzati da diverse condizioni di processo.

Nel primo periodo, in cui è stato applicato un SRT pari a 15 giorni, le performances di nitrificazione hanno mostrato valori mediamente buoni con efficienze maggiori del 90% per i primi 30 giorni di operatività del reattore. Successivamente si è assistito ad un progressivo decremento delle prestazioni, fino al raggiungimento di un'efficienza minima di poco superiore al 76% ed una concentrazione dei solidi volatili che ha raggiunto il valore minimo di 1,24 gMLVSS/L.

Nel secondo periodo l'incremento dell'SRT a 22 giorni ha mostrato evidenti benefici sul processo. In questo caso infatti, le performances del reattore sono risultate essere nettamente più stabili sul lungo termine, con un'efficienza media di nitrificazione di circa il 90% ed una concentrazione di solidi volatili in vasca intorno ai 2,91 gMLVSS/L.

La diversa combinazione di SRT con le condizioni operative applicate al reattore di nitrificazione, ha permesso il raggiungimento di un carico volumetrico che si avvicinasse a quello di progetto solo durante il secondo periodo ($vNLR \sim 1,25 \text{ kgN/m}^3 \text{ d}$).

Ciò ha avuto ovviamente influenza sulla cinetica AUR specifica (20°C) che nel corso dei due diversi periodi ha mostrato una leggera differenza, con valori leggermente superiori nel periodo 1 (15,53 mgN/gVSS h) rispetto al periodo 2 (13,mgN/gVSS h). Tuttavia, l'AUR osservato con SRT=15d ha mostrato un valore minimo di 19,34 mgN/L h, incompatibile con i parametri di progetto del reattore, mentre nel secondo periodo questo valore ha mostrato una media di 37,92 mgN/L h. Sulla base di ciò, circa 1,23 kgNO₂-N veniva prodotto giornalmente nel periodo 2 contro circa 1,02 kgNO₂-N prodotto durante il periodo 1.

Le ragioni dell'avvenuto wash-out al termine del primo periodo sono state attribuite sia all'applicazione di un SRT troppo breve, sia alla maggiore temperatura media registrata, la quale si sarebbe tradotta in maggiori concentrazioni di ammoniaca libera all'interno del reattore che, in combinazione con il maggior sNLR del periodo 1 (0,5kgN/kgVSS d), avrebbe potuto raggiungere valori tali da causare la progressiva inibizione dell'attività metabolica della biomassa.

Per quanto riguarda il monitoraggio della produzione ed emissione di protossido di azoto in fase disciolta e gassosa, si sono osservati dei risultati importanti.

Analizzando i cicli di nitrificazione e monitorando i diversi parametri di processo coinvolti, si è osservato come durante le fasi anossiche dei cicli, rispettivamente quella di sedimentazione e scarico, siano presenti degli incrementi di concentrazione di protossido disciolto, che hanno mostrato valori fino a 1,6 mgN-N₂O/l in entrambi i periodi. Tali picchi hanno mostrato un'immediata decrescita all'inizio della fase aerobica successiva, a causa dell'effetto di stripping dovuto all'aerazione. Durante questa fase, la concentrazione di N₂O disciolto si attestava a valori intorno a 0,1-0,3 mgN-N₂O/l, con valori tendenti al limite inferiore durante il periodo 2. Ciò è risultato in una sostanziale differenza di emissioni di N₂O in base ai due differenti SRT applicati. Nel primo caso, infatti, l'emissione gassosa giornaliera di protossido si attestava intorno a 82g N₂O-N/d, mentre nel secondo periodo questa diminuiva a 65,2 g N₂O-N/d. In entrambi i casi, la quota di emissione dovuta alla frazione di N₂O disciolto impattava per meno dell'1% rispetto all'emissione totale.

Andando a rapportare la massa di protossido emessa per unità di massa di ammoniaca ossidata, si è calcolato un rapporto pari 7,44 e 5,85% nei periodi 1 e 2, rispettivamente. La differenza tra i due periodi è stata attribuita al minore carico di azoto specifico applicato alla biomassa all'interno del reattore che ha permesso una mitigazione dell'emissione specifica di N₂O, nonostante la massa di ammoniaca ossidata giornalmente sia stata mediamente superiore del 16% rispetto al periodo 1.

Analizzando la carbon footprint dell'intero processo, è stato calcolato che l'emissione totale giornaliera in termini di CO₂eq rispettivamente nei periodi 1 e 2 era di 95,66 e 78,38 kg CO₂eq/d. Questi valori erano il risultato della sommatoria tra CO₂eq_(N₂O) e CO₂eq_(el). Guardando invece le emissioni specifiche totali espresse come kgCO₂eq/kgNH₄-N_{ox} è curioso

notare come i valori tra i due periodi differiscano di ben il 32%. Ciò è stato attribuito ad una minore emissione specifica di $N_2O/kgNH_4-N_{ox}$ e alla quasi equivalenza dei consumi energetici osservati per entrambi i periodi che ha permesso una riduzione delle emissioni totali specifiche.

Osservando infine l'incidenza delle emissioni gassose di protossido rispetto alle emissioni totali del sistema, è curioso notare come queste rappresentino ben l'86,2 e l'83,6% delle emissioni globali in termini di CO_2eq nei rispettivi periodi.

Secondo quanto emerso dal presente studio, appare quindi evidente la necessità di una meticolosa scelta delle condizioni operative di processo, così come la necessità di una scrupolosa progettazione e dimensionamento degli impianti e delle relative utenze installate (i.e. soffianti, pompe, mixer), ma soprattutto la possibile riduzione dei carichi applicati all'interno di processi innovativi, dal momento che piccole differenze in quest'ultimo senso, posso profondamente impattare sulle emissioni di protossido e, di conseguenza, sulla carbon footprint globale del sistema.

BIBLIOGRAFIA

1. A. C. Anthonisen, R. C. Loehr, T. B. S. Prakasam and E. G. Srinath. 1976. **Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid.** Journal of the Water Pollution Control Federation, vol. 48, no. 5, pp. 835–852.
2. Ahn J. H., Kim S. P., Park H. K., Rahm B., Pagilla K., Chandran K. 2010. **N₂O Emissions from activated sludge processes, 2008–2009: results of a national monitoring survey in the United States.** Environ. Sci. Technol. 44, 4505–451110.1021/es903845y
3. Andersen K., Kjaer T., Revsbech N. P. 2001. **An oxygen insensitive microsensor for nitrous oxide.** Sens. Actuat. B-Chem. 81, 42–4810.1016/S0925-4005(01)00924-8
4. Benckiser G., Eilts R., Linn A., Lorch H. J., Sümer E., Weiske A., Wenzhöfer F. 1996. **N₂O emissions from different cropping systems and from aerated, nitrifying and denitrifying tanks of a municipal waste water treatment plant.** Biol. Fertility Soils 23, 257–26510.1007/BF00335953
5. Burgess J. E., Colliver B. B., Stuetz R. M., Stephenson T. 2002. **Dinitrogen oxide production by a mixed culture of nitrifying bacteria during ammonia shock loading and aeration failure.** J. Indust. Microbiol. Biotechnol. 29, 309–31310.1038/sj.jim.7000286
6. Butler M. D., Wang Y. Y., Cartmell E., Stephenson T. 2009. **Nitrous oxide emissions for early warning of biological nitrification failure in activated sludge.** Water Res. 43, 1265–127210.1016/j.watres.2008.12.027
7. Casciotti K. L., Ward B. B. 2001. **Dissimilatory nitrite reductase genes from autotrophic ammonia-oxidizing bacteria.** Appl. Environ. Microbiol. 67, 2213–222110.1128/AEM.67.5.2213-2221.2001
8. Czepiel P., Crill P., Harriss R. 1995. **Nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment.** Environ. Sci. Technol. 29, 2352–235610.1021/es00009a030
9. Daelman, M.R., De Baets, B., van Loosdrecht, M.C., Volcke, E.I., 2013. **Influence of sampling strategies on the estimated nitrous oxide emission from wastewater treatment plants.** Water Res. 47, 3120e3130
10. Dalal Ram C., Robertson W. W., Philip G., Parton W. J. 2003. **Nitrous oxide emission from Australian agricultural lands and mitigation options: a review.** Aust. J. Soil Res. 41, 165–19510.1071/SR02064
11. Desloover J., De Clippeleir H., Boeckx P., Du Laing G., Colsen J., Verstraete W., Vlaeminck S.E. 2011. **Floc-based sequential partial nitrification and anammox at full scale**

- with contrasting N₂O emissions. *Water Res.* 45, 2811–2821.10.1016/j.watres.2011.02.028
12. Foley J., De Haas D., Yuan Z., Lant P. 2009. **Nitrous oxide generation in full scale BNR wastewater treatment plants.** *Water Res.* 44, 831–844.10.1016/j.watres.2009.10.033
 13. Foley J., Yuan Z., Keller J., Senante E., Chandran K., Willis J., Shah A., van Loosdrecht M. 2011. **N₂O and CH₄ emission from wastewater collection and treatment systems.** Technical report, Global Water Research Coalition, London, UK
 14. Garrido J. M., Moreno J., Mendez-Pamplona R., Lema J. M. 1998. **Nitrous oxide production under toxic conditions in a denitrifying anoxic filter.** *Water Res.* 32, 2550–2552.10.1016/S0043-1354(97)00433-8
 15. Kampschreur M. J., Tan N. C. G., Kleerebezem R., Picioreanu C., Jetten M. S. M., Van Loosdrecht M. C. M. 2008. **Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxide emission from a nitrifying culture.** *Environ. Sci. Technol.* 42, 429–435.10.1021/es071667p
 16. Kampschreur M. J., van der Star W. R. L., Wielders H. A., Mulder J. W., Jetten M. S. M., van Loosdrecht M. C. M. 2008. **Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment.** *Water Res.* 42, 812–826.10.1016/j.watres.2007.08.022
 17. Kimochi Y., Inamori Y., Mizuochi M., Xu K.-Q., Matsumura M. 1998. **Nitrogen removal and N₂O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration.** *J. Ferment. Bioeng.* 86, 202–206.10.1016/S0922-338X(98)80114-1
 18. IPCC 2007. **Climate change 2007: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** (eds Team C. W., Pachauri R. K., Reisinger A., editors.). Geneva, Switzerland: IPCC
 19. Irvine R. L., Ketchum L. H., Asano T. 1989. **Sequencing batch reactors for biological wastewater treatment.** *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 18, 255–294.10.1080/10643388909388350
 20. Jan-Michael Blum, Marlene Mark Jensen, Barth F. Smets. **Nitrous oxide production in intermittently aerated Partial Nitritation- Anammox reactor: oxic N₂O production**

- dominates and relates with ammonia removal rate. Environ. Sci. Technol.* 201751168981-8991
21. Joss A., et al. 2009. **Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR.** *Environ. Sci. Technol.* 43, 5301–5306 [10.1021/es900107w](https://doi.org/10.1021/es900107w)
 22. Lai Peng, Bing-Jie Ni, Liu Ye, Zhiguo Yuan. 2015. **The combined effect of dissolved oxygen and nitrite on N₂O production by ammonia oxidizing bacteria in an enriched nitrifying sludge.** <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.021>
 23. Law, Y., Lant, P., Yuan, Z., 2013. **The confounding effect of nitrite on N₂O production by an enriched ammonia-oxidizing culture.** *Environ. Sci. Technol.* 47, 7186e7194
 24. Lu H., Chandran K. 2010. **Factors promoting emissions of nitrous oxide and nitric oxide from denitrifying sequencing batch reactors operated with methanol and ethanol as electron donors.** *Biotechnol. Bioeng.* 106, 390–398 [10.1002/bit.22704](https://doi.org/10.1002/bit.22704)
 25. Münch E. V., Lant P., Keller J. 1996. **Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors.** *Water Res.* 30, 277–284 [10.1016/0043-1354\(95\)00174-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00174-3)
 26. Otte S., Grobden N., Robertson L., Jetten M., Kuenen J. 1996. **Nitrous oxide production by *Alcaligenes faecalis* under transient and dynamic aerobic and anaerobic conditions.** *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 2421–2426
 27. Pascal Wunderlin, Joachim Mohn, Adriano Joss, Lukas Emmenegger, Hansruedi Siegrist. 2012. **Mechanisms of N₂O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions** *Water Res.* 2011.11.080
 28. Peu P., Beline F., Picard S., Hedit A. 2006. **Measurement and quantification of nitrous oxide emissions from municipal activated sludge plants in France.** In *Proceedings of the 5th IWA World Water Congress, 10–14 September 2006, Beijing, China* International Water Association
 29. Ravishankara A. R., Daniel J. S., Portmann R. W. 2009. **Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century.** *Science* 326, 123–125 [10.1126/science.1176985](https://doi.org/10.1126/science.1176985)
 30. Seviour R. J., Lindrea K. C., Griffiths P. C., Blackall L. L. 1999. **The activated sludge process.** In *The microbiology of activated sludge* (eds Seviour R. J., Blackall L. L., editors). Boston, MA: Kluwer Publishing

31. Sümer E., Weiske A., Benckiser G., Ottow J. C. G. 1995. *Influence of environmental conditions on the amount of N₂O released from activated sludge in a domestic waste water treatment plant*. *Cell. Mol. Life Sci.* 51, 419–422. [10.1007/BF01928908](https://doi.org/10.1007/BF01928908)
32. Tchobanoglous G., Burton F., Stensel H. D. 2002. *Wastewater engineering treatment and reuse*, 4th edn New York: McGraw-Hill
33. United States Environmental Protection Agency 2006. *Global anthropogenic non-CO₂ greenhouse gas emissions: 1990 to 2020*. Washington, DC: US-EPA
34. V. Vasilaki, T.M. Massara, P. Stanchev, F. Fatone, E. Katsou. *A decade of nitrous oxide (N₂O) monitoring in full-scale wastewater treatment processes: A critical review*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.022>
35. Wan, X., Baeten, J.E., Volcke, E.I.P., 2019. *Effect of operating conditions on N₂O emissions from one-stage partial nitrification-anammox reactors*. *Biochem. Eng. J.* 143, 24e33
36. Yang Q., Liu X., Peng C., Wang S., Sun H., Peng Y. 2009. *N₂O production during nitrogen removal via nitrite from domestic wastewater: main sources and control method*. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9400–9406. [10.1021/es9019113](https://doi.org/10.1021/es9019113)
37. Zeng R. J., Lemaire R., Yuan Z., Keller J. 2003. *Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor*. *Biotechnol. Bioeng.* 84, 170–178. [10.1002/bit.10744](https://doi.org/10.1002/bit.10744)
38. Zhiyuan Bao, Anna Ribera-Guardia, Matteo Spinelli, Dezhi Sun, Maite Pijuan. 2018. *The effect of temperature shifts on N₂O and NO emissions from a partial nitrification reactor treating reject wastewater*. *Chemosphere* (IF 5.108).

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1 Fattori di emissione di protossido di azoto (N ₂ O) riportati per diversi impianti di trattamento delle acque di scarico in piena scala.....	29
---	----

Tabella 2 Specifiche tecniche N2O Wastewater Controller	75
Tabella 3 Specifiche tecniche N2O Wastewater Sensor	77
Tabella 4 Working range and Detection Limit.....	77
Tabella 5 Costanti per l'N2O da letteratura	80
Tabella 6 Parametri di vasca e durata fasi del ciclo nei diversi periodi	86
Tabella 7 Caratterizzazione surnatante della digestione anaerobica.....	87
Tabella 8 Concentrazioni di MLSS e MLVSS nella vasca di nitrificazione e rapporto MLVSS/MLSS	89
Tabella 9 sAUR su base ammonio e su base nitrito	92
Tabella 10 Carico volumetrico di azoto in ingresso e uscita ed efficienza di nitrificazione	94
Tabella 11 Concentrazioni dei Parametri chimico-fisici nell'effluente ed efficienze di nitrificazione con i due differenti SRT	95
Tabella 12 Carichi di massa delle specie azotate in ingresso e in uscita dal reattore SBR	97
Tabella 13 Carichi di massa di protossido di azoto emessi in forma disciolta e gassosa.....	104
Tabella 14 Rapporti percentuali tra carichi di protossido di azoto	106
Tabella 15. Calcolo della carbon footprint del reattore SBR di nitrificazione	109

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 Schema economia circolare	14
Figura 2 SMART-Plant Project.....	16
Figura 3 SMART-Plant Technologies	18
Figura 4 SMART-Plant model.....	18
Figura 5 (a) Sistema a fanghi attivi.....	21
Figura 6 (b) sistema Ludzack–Ettinger modificato (MLE).....	23
Figura 7 (c) oxidation ditch	24
Figura 8 (d) sistema SBR (sequencing batch reactor).....	25
Figura 9 Percorsi di trasformazione dell'azoto dei batteri AOB, batteri NOB e batteri denitrificanti (Kim et al.). Percorsi AOB e NOB divise da una grande linea tratteggiata e da un pathway di denitrificazione mostrato in grigio.....	32
Figura 10 Correlazione tra il tasso di produzione specifico di N2O e la velocità specifica di ossidazione dell'ammoniaca. I simboli rappresentano dati sperimentali in varie condizioni.	34
Figura 11 Schema di flusso impianto di Carbonera.....	47
Figura 12 Schema semplificato dell'impianto pilota	52
Figura 13 Salsnes Filter SF1000 per la filtrazione dell'acqua reflua	53
Figura 14 Unità di fermentazione del fango cellulosico e produzione di VFAs	54
Figura 15 Unità di filtrazione con membrane ceramiche per la separazione solido/liquido e cristallizzatore per produzione di Sali di fosforo.....	55
Figura 16 Moduli N-SBR (Nitrificazione), S-SBR (Selezione), A-SBR (accumulo)	57
Figura 17: Distillatore VELP Scientifica UDK127 Distillation Unit	59
Figura 18: Azoto ammoniacale con reattivo di Nessler	61
Figura 19: Ortofosfato con reagente misto	64
Figura 20: Provette con soluzione catalizzante (trasparente) e soluzione ossidante (rossa).....	65
Figura 21: Termoreattore ECO 16 VELP scientifica.....	65
Figura 22: Apparato di filtrazione con pompa per filtrazione sottovuoto	67
Figura 23: Muffola per incenerimento a 550°C (a sinistra) e stufa per essiccazione a 105°C (a destra)	67
Figura 24: N2O Wastewater Controller	74

Figura 25: N2O Wastewater Sensor Body.....	76
Figura 26: N2O Wastewater Sensor Head	76
Figura 27 Grafico di caratterizzazione del surnatante della digestione anaerobica: azoto ammoniacale e ortofosfato nel tempo	88
Figura 28 Grafico andamento nel tempo delle concentrazioni di MLSS, MLVSS in vasca e loro rapporto percentuale	90
Figura 29 sAUR base ammonio e base nitrito di tutti i cicli monitorati.....	92
Figura 30 Carico volumetrico di azoto in ingresso e uscita ed efficienza di nitrificazione.....	94
Figura 31 Concentrazioni di ammoniaca in ingresso e uscita e concentrazioni di nitrito allo scarico.....	96
Figura 32 Carichi di massa di azoto ammoniacale in ingresso e uscita e di nitrito allo scarico.....	97
Figura 33 Analisi del ciclo 30 novembre 2018: andamenti delle concentrazioni di pH, OD ed N2O disciolto	99
Figura 34 Analisi del ciclo 30 novembre 2018: andamenti delle concentrazioni di OD, N2O disciolto, NH4, NO2, FA.....	102
Figura 35 Carichi di massa di protossido di azoto emessi in fase disciolta e gassosa	104
Figura 36 Rapporti percentuali tra carichi di protossido di azoto disciolto su ossidata	108
Figura 37 Rapporti percentuali tra carichi di protossido di azoto emesso su ossidato	108