

Monitoraggio on-line di processi a fanghi attivi mediante sensore a titolazione pH/DOstat automatico

Roberto Canziani, Elena Ficara, Nicola Fiocchi
Politecnico di Milano, DIAR - Sezione Ambientale
Paolo Ratini – SPES scrL

Sommario

Un prototipo di titolatore pH/DOstat automatico per il monitoraggio on-line dell'attività batterica in impianti a fanghi attivi è stato realizzato dal Politecnico di Milano in collaborazione con SPES scrL. In base ai buoni risultati ottenuti in precedenza con un titolatore pH/DOstat da laboratorio su liquami sintetici e reali, la versione automatizzata dello strumento equipaggerà un impianto pilota di tipo SBR alimentato con refluo reale. In particolare il titolatore è in grado di stimare le attività specifiche delle biomasse ammonio e nitrito ossidanti e denitrificanti. Una serie di procedure sono state messe a punto per determinare la tossicità acuta dei reflui sulle biomasse autotrofe, stimare il contenuto di azoto nitrificabile dell'influenza, misurare periodicamente la rimozione specifica dei substrati azotati, stimare la concentrazione di NO_x^- presenti in una vasca a fanghi attivi e monitorare in tempo reale l'ossidazione dell'ammoniaca in un reattore SBR. I dati raccolti sono elaborati direttamente dal sistema e resi disponibili all'operatore grazie a un pannello di controllo. E' attualmente allo studio l'implementazione di un sistema di controllo in grado di gestire automaticamente un reattore di tipo SBR in base alle informazioni fornite dal titolatore on-line.

1. Introduzione

La corretta progettazione di un impianto di trattamento delle acque reflue non basta a garantire la costante e soddisfacente qualità dell'acqua allo scarico: ciò vale anche per impianti che trattano esclusivamente reflui civili ma soprattutto per impianti che trattano reflui misti industriali/civili. Infatti, in quest'ultimo caso possono verificarsi notevoli variazioni qualitative dell'influenza in arrivo all'impianto, per la discontinuità degli scarichi stessi e delle lavorazioni che producono i reflui. L'adduzione all'impianto di composti tossici o di sovraccarichi dovuti a liquami estremamente concentrati può compromettere sensibilmente l'efficacia dei trattamenti biologici. L'effetto immediato consiste naturalmente nell'innalzamento delle concentrazioni nell'effluente e la non conformità con i limiti consentiti allo scarico. Il monitoraggio in continuo dell'attività batterica e la misura della concentrazione dell'azoto ammoniacale nelle acque reflue in ingresso è in grado di segnalare in tempo reale gli eventi che potrebbero compromettere l'efficienza dei processi biologici e consentirebbe di mettere in atto misure correttive (ad esempio: dosaggio di reagenti, come carbone attivo, o diversione delle acque in ingresso in un bacino di accumulo temporaneo).

Una recente indagine compiuta dal Politecnico di Milano (Rigamonti, 2002, [1]) condotta su 24 impianti consortili lombardi, ha evidenziato un'elevata frequenza dei malfunzionamenti del processo di nitrificazione, con una media di poco inferiore a 20 episodi per impianto all'anno (dati dichiarati dai gestori). Un altro dato importante emerso dall'inchiesta, è la scarsa soddisfazione dei gestori in relazione all'efficacia dei dispositivi di monitoraggio adottati sui propri impianti ai fini dell'individuazione dei malfunzionamenti del processo biologico. Inoltre è stata rilevata una scarsa diffusione di sistemi d'allarme e retroazione.

Il prototipo di titolatore on-line sviluppato dal Politecnico di Milano si inserisce in questo contesto per fornire uno strumento di monitoraggio efficace per i processi di

rimozione dell'azoto, sia per la semplicità del principio di funzionamento (la tecnica pH/DOstat) sia per la capacità di rilevare tempestivamente il presentarsi di condizioni in grado di compromettere l'efficienza del trattamento depurativo.

La titolazione pHstat è stata ampiamente utilizzata, fra l'altro, per monitorare attività nitrificante, (Massone *et al.*, 1998, [2]) e inibizione (Ficara e Rozzi, 2001, [3]), e per misure di attività denitrificante (Massone *et al.*, 1996, [4]); anche la titolazione DOstat è stata utilizzata per misure di attività nitrificante ed eterotrofa (Ficara *et al.*, 2000, [5]; Rozzi *et al.*, 2003 [7]). Le due tecniche sono quindi state accoppiate nel titolatore MARTINA (Ficara e Rozzi, 2002, [6]) di cui il titolatore automatico presentato nel seguito rappresenta l'evoluzione.

2. Il prototipo di titolatore pH/DOstat on-line

Il prototipo del titolatore (il cui schema idraulico è illustrato in Figura 1) è stato realizzato da SPES scrl di Fabriano (AN) ed è dotato di un sistema completamente automatizzato di campionamento e stoccaggio temporaneo del fango attivo e dell'influente (i serbatoi Sf e Si, dotati ciascuno di un sensore a livello L_{Sf} ed L_{Si}), è equipaggiato con elettrovalvole, pompe peristaltiche e serbatoi per il dosaggio dei reagenti necessari per eseguire le prove di attività. L'intero sistema è gestito da un processore, che provvede all'elaborazione dei dati sul campo. Le prove di attività biologica avvengono in un apposito reattore di titolazione (Rt), dotato di: due sensori di livello (L_{t1} ed L_{t2}), sonde di misura per pH, ossigeno disciolto, potenziale redox e temperatura. Al termine di ogni test è attivata una routine di lavaggio dei serbatoi e dei circuiti idraulici con acqua di rete. Poiché la temperatura ha un'incidenza non trascurabile sulle cinetiche biologiche, il reattore in cui avviene il test di attività è dotato di un apparato di controllo della temperatura; inoltre il software di calcolo implementa un algoritmo che permette di normalizzare il valore dell'attività misurato all'attività a 20°C. In questo modo è possibile confrontare fra di loro prove eseguite a diverse temperature (ad esempio test condotti di giorno o di notte). L'involucro che ospita l'intera strumentazione è coibentato e termostato, in modo da poter essere utilizzato in campo.

In previsione dell'implementazione di un sistema di gestione automatizzata di un impianto di trattamento basato sugli output del titolatore on-line, il prototipo sarà installato presso un impianto pilota SBR del Centro di Ricerca ENEA di Bologna; tale reattore tratta refluo civile ed industriale reale.

L'applicazione del monitoraggio automatico ad un reattore SBR risulterà particolarmente significativa a causa dell'estrema variabilità delle condizioni operative che caratterizzano questo tipo di processo. Infatti, in un reattore SBR si alternano condizioni anossiche e aerobiche, nonché la sedimentazione e lo scarico dell'effluente. Al contrario, un sistema a fanghi attivi di tipo tradizionale con rimozione biologica dell'azoto, presenta uno o più comparti aerobici e anossici, ciascuno caratterizzato da uno stato pressoché stazionario.

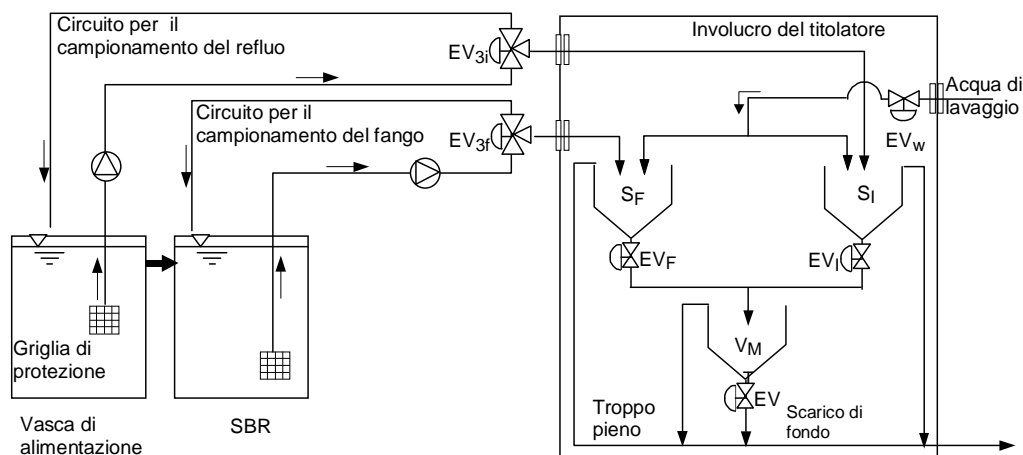


Fig. 1 – Schema idraulico del titolatore pH/DOstat on-line installato presso un impianto di tipo SBR. Nel reattore V_M avvengono le misure di attività della biomassa e della concentrazione delle forme azotate (ammonio e nitrato).

Il titolatore è dotato di un pannello di controllo con cui è possibile effettuare la calibrazione delle sonde e delle valvole, impostare le modalità di monitoraggio e soprattutto visualizzare i risultati dei test. Al termine di ogni test sono generati due tipi di file: il file DAT contiene tutti i dati registrati nella prova, il file OUT invece presenta sinteticamente all'utente i risultati della prova, quali i valori di attività specifica della biomassa, il contenuto di azoto dell'influente, ecc...

Cinque delle modalità di titolazione finora testate in laboratorio sono state implementate per il monitoraggio on-line; tali modalità sono state studiate appositamente per un reattore SBR e sono sintetizzate nel seguito. Le procedure di monitoraggio sono riferite a un reattore con un ciclo impostato come segue: carico influente – fase anossica – fase aerobica – sedimentazione – scarico effluente – attesa; durante ogni ciclo di trattamento possono essere eseguite tutte le 5 prove di titolazione, compatibilmente con la durata del ciclo stesso. Apportando lievi modifiche operative (specialmente per quanto riguarda la procedura di campionamento), le medesime modalità di titolazione possono essere condotte su impianti biologici a flusso continuo (ad eccezione della modalità 4).

2.1 - Modalità 1 - Stima della tossicità dell'influente

È un test di tipo pH/DOstat che permette di valutare la presenza di sostanze inibenti/tossiche con effetti acuti sulle biomasse autotrofe, sia ammonio che nitrito-ossidanti (AOB e NOB). Nel seguito è illustrata la procedura operativa della prova (schematizzata in Fig. 2) condotta dal titolatore automatico, per approfondimenti teorici sulla tecnica pH/DOstat si rimanda alle pubblicazioni già citate.

Il volume di influente su cui eseguire il test di tossicità è caricato nel reattore di titolazione fino al raggiungimento del livello $Lt1$ impostato dall'utente. Quindi il fango attivo è prelevato dalla vasca dell'impianto (al termine della fase di ossidazione) ed è caricato direttamente nel reattore di titolazione fino al raggiungimento del volume totale di lavoro $Lt2$. A questo punto, con una pompa peristaltica è dosato un quantitativo noto di NH_4Cl (ad esempio $5 \text{ mgN-NH}_4Cl/L$ nella miscela) in modo da assicurare la presenza di ammoniaca in concentrazione non limitante per la reazione biologica di nitrificazione. Quindi inizia la lettura dei segnali di pH e ossigeno disciolto (DO) e si attiva una routine di controllo per portare la sospensione ai valori di set-point di questi

parametri (pH = 8,3, DO = 8 mgO₂/L); le elettrovalvole entrano pertanto in funzione dosando i titolanti (NaOH e H₂O₂). Una volta che entrambi i segnali di pH e DO sono ritenuti sufficientemente costanti dal sistema, la routine di controllo è interrotta (t₀) e si avvia la titolazione pH/Dostat. Il titolatore misura il quantitativo di ogni titolante dosato nel tempo, e costruisce quindi le rispettive curve cumulate (Figura 2).

Dopo t₀, su entrambe le curve (NaOH e H₂O₂) è evidente la fase di ossidazione dell'ammonio (Δt₁), mentre solo sulla curva del titolante H₂O₂ si può individuare la fase di ossidazione dei nitriti (Δt₂). Infatti in base alle reazioni:



e



risulta che per ogni mole di ammoniaca ossidata sono prodotte 2 moli di H⁺, che nel sistema a titolazione pHstat sono neutralizzate da altrettante moli di NaOH (titolazione pHstat, Massone *et al.*, 1998, [2]). Per ogni mole di ammonio ossidato a nitrito invece sono necessarie 1,5 moli di O₂, e per la successiva ossidazione a nitrato il fabbisogno è di 0,5 moli per mole di azoto nitroso (titolazione Dostat, Rozzi *et al.*, 2003, [5]).

La pendenza delle curve cumulate di titolanti dosati nel tempo (indicate con rDO e rpH ed espresse in ml_{titolante}/min) valutate con una finestra mobile di ampiezza predefinita con il criterio dell' R², permettono di ricavare l'attività dei batteri ammonio e nitrito ossidanti (come mgN_{ossidato}·L_{fango}⁻¹·h⁻¹). Non appena il valore di R² per entrambe le curve è giudicato soddisfacente, è azionata una pompa peristaltica che dosa alliltiorea (ATU) per ottenere una concentrazione di 10 mg ATU/L nel reattore di titolazione che permette di inibire selettivamente l'attività dei batteri AOB. A seguito di tale inibizione, il dosaggio di NaOH serve a neutralizzare la sola produzione di CO₂ per respirazione eterotrofa, mentre l'aggiunta di H₂O₂ sopperisce al consumo di ossigeno eterotrofo e a quello utilizzato dagli NOB. Quando il sistema di calcolo individua il cambio di pendenza (ginocchio G1) e misura la pendenza endogena rpH_{end}, l'attività AOB (indicata con ACT (AOB)) è calcolata dall'equazione:

$$\text{ACT(AOB)} = \theta^{(T^\circ\text{C}-20^\circ)} \cdot \frac{(\text{rpH, tot} - \text{rpH, end}) \cdot M_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{stNaOH}} \cdot 60\text{min}}{V_{\text{fango}}} \quad (3)$$

dove:

- $f_{\text{stNaOH}} = \frac{7\text{mgN}}{\text{mmolNaOH}}$ fattore stechiometrico (ossidazione dell'ammonio a nitrito);
- T°C temperatura in gradi centigradi, per la normalizzazione dell'attività a 20°C;
- $\theta = 1,08$ coefficiente di compensazione termica per l'attività delle popolazioni nitrificanti.

Inoltre, i seguenti parametri saranno inseriti dall'utente per mezzo del pannello di controllo in fase di impostazione del test:

- M_{NaOH} molarità della soluzione di titolante usato, usualmente 0.05 M;
- V_{fango} è il volume di fango utilizzato per il test (in litri).

Si può inoltre individuare un ulteriore cambiamento di pendenza della curva di titolazione del perossido di idrogeno: il ginocchio dovuto al passaggio dalla fase esogena in cui è ancora attiva l'ossidazione del nitrito alla fase di sola ossidazione eterotrofa endogena (G2). In realtà se la reazione (2) è più rapida della (1) (cioè anche ACT (NOB) > ACT (AOB)), la disponibilità di nitriti viene meno subito dopo l'aggiunta di ATU ed i ginocchi G1 e G2 potrebbero coincidere (Δt₂ ≅ 0), rendendo impossibile

l'individuazione di G2. Perciò è stabilito un intervallo di tempo (Δt_3) al termine del quale il sistema calcola il valore di rDO_{end} , anche se non è stato individuato il ginocchio G2, e l'attività della popolazione nitrito ossidante (NOB) è ricavata dall'equazione (4):

$$ACT(NO\text{B}) = \theta^{(T^\circ\text{C}-20^\circ)} \cdot \left[\frac{(rDO_{tot} - rDO_{end}) \cdot f1_{stO2} \cdot M_{O2} \cdot 60 \text{ min}}{V_{fango}} - ACT(AOB) \cdot f2_{stO2} \right] \cdot \frac{1}{f3_{stO2}}$$

dove:

- M_{O2} è la concentrazione molare (in mmolO_2/ml) della soluzione di perossido di idrogeno usata per la titolazione;
- $f1_{stO2} = \frac{7\text{mgN}}{\text{mmolO}_2}$ fattore stechiometrico (ossidazione dell'ammonio a nitrato);
- $f2_{stO2} = \frac{3,42 \text{ mgO}_2}{\text{mgN} - \text{NH}_4^+}$ fattore stechiometrico (ossidazione dell'ammonio a nitrito);
- $f3_{stO2} = \frac{1,14 \text{ mgO}_2}{\text{mgN} - \text{NO}_2^-}$ fattore stechiometrico (ossidazione del nitrito a nitrato).

La valutazione della tossicità viene effettuata confrontando i valori di attività $ACT(AOB)$ e $ACT(NO\text{B})$ con la media dei valori di n cicli precedenti, tenendo conto della variabilità di tale valore, espressa in termini di coefficiente di variazione ($CV(\%)$ determinato come rapporto percentuale tra deviazione standard e media). Il criterio adottato è dunque il seguente:

$$TOX (\%) = \left[\frac{(ACT_{media} - ACT_{corrente})}{ACT_{media}} \right] \cdot 100,$$

se $TOX (\%) > 1,2 CV(\%)$

allora $ACT_{corrente}$ rivela tossicità dell'influente.

Nel caso sia rilevata tossicità si genera un allarme sul pannello di controllo e si salva il valore di tossicità sul file di output.

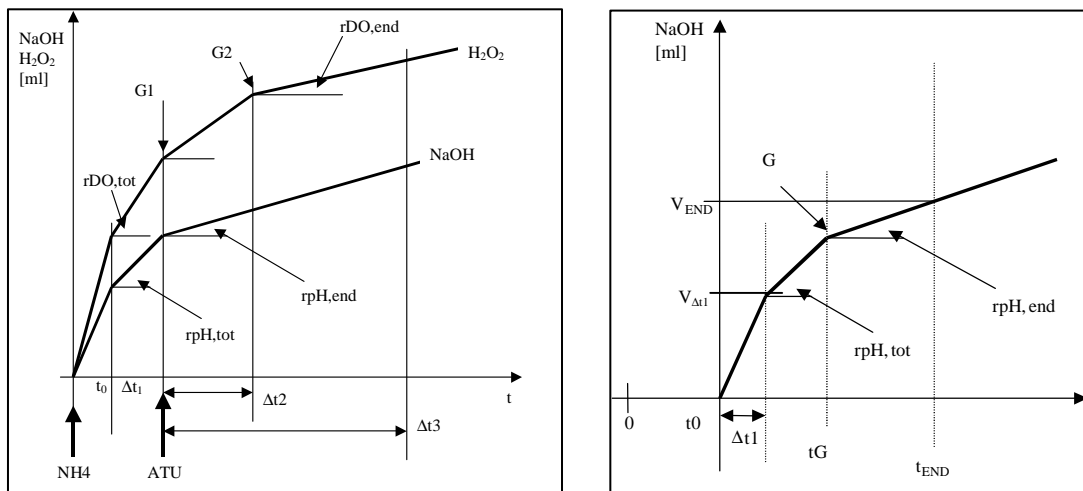


Fig. 2 e 3 – Test in modalità 1 (a sinistra) e in modalità 2 (a destra)

2.2 - Modalità 2 - Stima del contenuto di azoto nitrificabile dell'influente

Si tratta di un test di tipo pH/DOstat che permette di stimare il contenuto di azoto nitrificabile del refluo in ingresso all'impianto di trattamento. Il principio della prova si basa sull'equazione (1), cioè sul rapporto stechiometrico tra le moli di ione ammonio ossidato e le moli di acidità prodotte dalla reazione biologica: titolando l'acidità prodotta dalla nitrificazione per mezzo della tecnica pHstat, è possibile risalire direttamente al contenuto di azoto effettivamente nitrificabile dalla biomassa (Fig.3). Il test deve essere eseguito e concluso possibilmente prima del caricamento della vasca con l'influente, in modo da poter intervenire con opportune strategie di controllo nel caso in cui sia evidenziato un sovraccarico di azoto. Perché la prova avvenga il più rapidamente possibile, il test di nitrificazione sull'influente è condotto con fango concentrato in condizioni endogene ed un elevato rapporto volumetrico fango/influente. Il fango è prelevato perciò dal fondo della vasca del reattore SBR al termine della fase di sedimentazione e caricato in Sf. L'influente è caricato nel serbatoio Si, quindi avviene il caricamento del reattore di titolazione, prima con il refluo, poi con il fango sino al livello di lavoro stabilito Lt_2 .

Il test è avviato con la routine di controllo per i segnali di pH e DO ($t=0$); dal momento dello stabilizzarsi dei segnali ($t=t_0$) il sistema calcola la pendenza della curva di titolazione di NaOH. In Fig. 3 si distinguono tre tratti a diverse pendenze: nel primo tratto (Δt_1) la velocità di titolazione è la più elevata perché oltre alle attività endogene e nitrificante, vi è l'attività eterotrofa della rimozione della sostanza organica rapidamente biodegradabile contenuta nell'influente (ciò si manifesta con una maggiore produzione di CO_2). Dopo il primo ginocchio, con il termine dell'ossidazione della sostanza organica, la pendenza misurata, rpH_{tot} è dovuta alla nitrificazione e all'attività endogena; quindi l'ultimo tratto è caratterizzato dalla sola attività endogena, con pendenza rpH_{end} .

In realtà i test di laboratorio hanno evidenziato che spesso il contributo dell'ossidazione della sostanza organica a breve termine è trascurabile ai fini della stima delle attività, oppure che questa ossidazione è talmente rapida che ricade nell'intervallo necessario per il raggiungimento dei valori di set-point.

Il sistema calcola i valori della pendenze con il criterio di R^2 . Il calcolo della pendenza della curva di titolazione continua sino al tempo t_{END} , ovvero quando è individuata la pendenza rpH_{end} e di conseguenza è determinato il "ginocchio" G ($t=t_G$), che corrisponde al termine dell'ossidazione dell'ammonio. Al tempo t_{END} il sistema registra il volume di titolante dosato (V_{END}).

Se è stata individuata anche una pendenza superiore a rpH_{tot} , il volume di titolante dosato per bilanciare la produzione di acidità dovuta alla sola reazione di nitrificazione è calcolato dal sistema sottraendo, al volume complessivo, quello utilizzato per compensare la produzione di CO_2 per respirazione endogena ed esogena con la formula seguente:

$$V(\text{NaOH})_{\text{NIT}} = V_{\text{END}} - V_{\Delta t_1} - rpH_{\text{end}} \cdot (t_{\text{END}} - \Delta t_1) + (rpH_{\text{tot}} - rpH_{\text{end}}) \cdot (\Delta t_1 + t_0) \quad (5)$$

diversamente, se non è individuato il tratto Δt_1 a maggior pendenza si usa la:

$$V(\text{NaOH})_{\text{NIT}} = V_{\text{END}} - rpH_{\text{end}} \cdot (t_{\text{END}} - t_0) + (rpH_{\text{tot}} - rpH_{\text{end}}) \cdot t_0 \quad (6)$$

Si assume che nell'intervallo tra $t=0$ e $t=t_0$ (routine di controllo pH e DO) la reazione di nitrificazione avvenga alla stessa velocità che viene misurata in seguito, ovvero $rpH_{tot} - rpH_{end}$. In questo intervallo infatti avviene già nitrificazione poiché in soluzione è

disponibile ossigeno in concentrazione non limitante, dosato per raggiungere il valore di set-point di 8 mgO₂/L.

Si ottiene pertanto la stima della concentrazione (in mgN/L) di azoto nitrificabile nell'influente come:

$$[N] = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{stNaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}}{V_{\text{influyente}}} \quad (7)$$

2.3 - Modalità 3 - Stima dell'attività nitrificante massima

E' un test pH/DOstat che permette di misurare le attività specifiche massime per le popolazioni batteriche ammonio e nitrito ossidanti. Il test può essere eseguito al termine della fase di attesa del reattore SBR, immediatamente prima del caricamento del refluo per l'inizio di un nuovo ciclo depurativo; per prelevare il fango occorre che la miscela sia in agitazione da un tempo sufficiente per garantire una buona miscelazione. Il volume di fango prelevato è caricato nel reattore di titolazione eventualmente dopo aver subito una pre-aerazione all'interno del serbatoio di caricamento del fango, in modo da assicurare che questo sia in condizioni endogene. La prova (schematizzata in Fig.4) inizia con la routine di controllo che assesta i parametri pH e DO sui valori prestabiliti, quindi al tempo t_0 , si attiva il dosaggio automatico di una quantità nota di NH₄Cl, per attivare la reazione di nitrificazione. Con il metodo della finestra mobile sono calcolate le pendenze delle curve di titolazione nel tempo, e grazie al criterio di R², sono identificate le pendenze rpH,tot, rDO,tot, rpH,end e rDO,end.

L'attività ammonio ossidante è calcolata dal sistema in base all'equazione:

$$\text{ACT(AOB)} = \theta^{(T^\circ - 20^\circ)} \cdot \frac{(\text{rpH,tot} - \text{rpH,end}) \cdot f_{\text{stNaOH}} \cdot 60\text{min}}{V_{\text{fango}} \cdot \frac{V_{\text{Max}}}{V_{\text{min}}}} \quad (8)$$

dove il rapporto $V_{\text{Max}}/V_{\text{Min}}$ permette di rapportare l'attività misurata alla reale concentrazione del fango nel reattore SBR in condizioni di lavoro (il prelievo del fango è avvenuto infatti in fase di attesa, quando nel reattore è presente il volume V_{Min} , mentre il volume di lavoro è pari a V_{max}).

L'attività nitrito ossidante si ottiene dall'equazione (4), introducendo al denominatore il termine correttivo $V_{\text{Max}}/V_{\text{Min}}$.

Quindi, viene calcolata la concentrazione teorica di ammonio nel fango dopo il dosaggio automatico, in base al risultato della titolazione pHstat:

$$V_{\text{NaOH}} = V_{\text{END,pH}} - \text{rpH,end} \cdot (t_{\text{END}} - t_0) \quad (9)$$

$$[N]_{\text{calcolato,pH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{stNaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}}{V_{\text{fango}}} \quad (10)$$

Infine, viene calcolata la concentrazione teorica di ammonio nel fango in base al risultato della titolazione DOstat:

$$V_{\text{H2O2}} = V_{\text{END,DO}} - \text{rDO,end} \cdot (t_{\text{END}} - t_0) \quad (11)$$

$$[N]_{\text{calcolato,DO}} = \frac{V_{\text{H2O2}} \cdot f_{\text{stO2}} \cdot M_{\text{O2}}}{V_{\text{influyente}}} \quad (12)$$

I valori di $[N]_{\text{calcolato,pH}}$ e $[N]_{\text{calcolato,DO}}$ sono quindi confrontati con la concentrazione di ammonio effettivamente presente nel reattore di titolazione dopo il dosaggio di cloruro di ammonio, valutando lo scostamento (err):

$$\text{err, pH} = \left| \frac{[N]_{\text{calcolato,pH}} - [N]_{\text{dosato}}}{[N]_{\text{dosato}}} \right| \cdot 100 > 20 \quad (13)$$

$$\text{err, DO} = \left| \frac{[N]_{\text{calcolato,DO}} - [N]_{\text{dosato}}}{[N]_{\text{dosato}}} \right| \cdot 100 > 20 \quad (14)$$

se uno od entrambi i valori di “err” superano il valore di confidenza prestabilito (20%), un messaggio di notifica è visualizzato sul pannello di controllo. In questo modo si verifica ad ogni esecuzione del test l’accuratezza delle stime eseguite dal titolatore con la tecnica pHstat e DOstat.

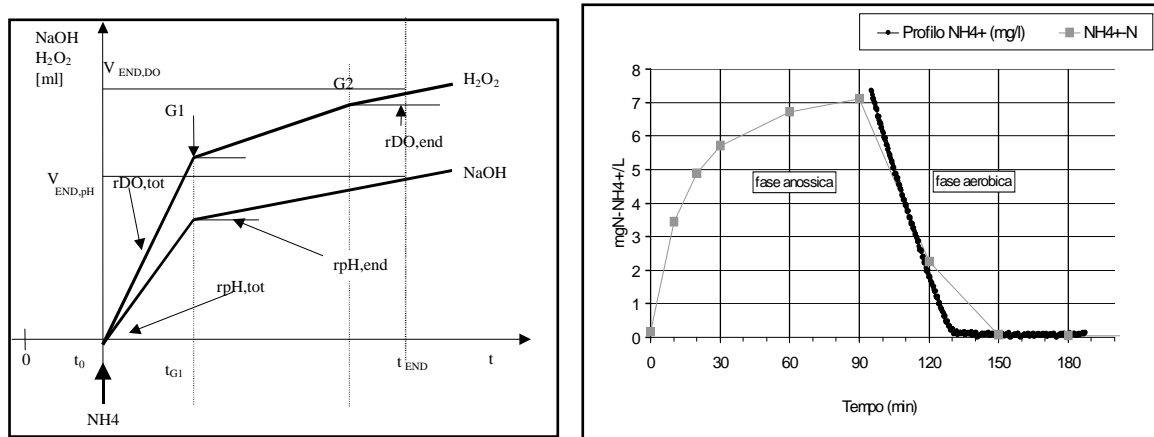


Fig. 4 e 5 – Curva di titolazione per la modalità 3 (Fig. 4, a sinistra) e confronto sperimentale fra profilo ottenuto con la titolazione e i risultati delle analisi chimiche per la modalità 4 (Fig. 5, a destra)

2.4 - Modalità 4 - Determinazione della fine della ossidazione dell’ammoniaca in un processo SBR

È una modalità di funzionamento del titolatore applicabile solo a reattori SBR, e permette di monitorare in tempo reale l’ossidazione dell’ammoniaca nella fase aerobica del ciclo. Lo schema operativo del test è molto simile alla modalità 3 (pertanto si omettono i dettagli), ma diversamente da quest’ultima il fango è prelevato dal reattore al momento del passaggio tra la fase anossica e quella aerobica, in modo che la reazione di nitrificazione avvenga in contemporanea nel reattore di titolazione e nell’impianto di trattamento. Inoltre, sempre diversamente dalla modalità 3, nel reattore di titolazione non è dosata ammoniaca, perché il test deve essere condotto nitrificando il quantitativo di ammoniaca effettivamente presente in vasca. Oltre a stimare le attività delle biomasse AOB e NOB, la modalità 4 consente di individuare il termine della reazione di ossidazione dell’ammoniaca nel reattore SBR: questa informazione è utile perché può consentire l’interruzione della fase aerobica in anticipo rispetto alla durata prefissata e lo *switch* anticipato alla fase successiva. Tale operazione permette un risparmio energetico e un aumento della capacità di trattamento, a parità di volume di reattore. Al contrario, se per un sovraccarico di azoto e/o per una diminuzione dell’attività nitrificante della biomassa la reazione non si dovesse completare nei tempi previsti, la fase ossidativa potrebbe essere prolungata riducendo la fase di attesa per consentire la totale nitrificazione dell’effluente. In Fig. 5 è rappresentato un test di titolazione condotto in laboratorio: il confronto tra il profilo della concentrazione di ammoniaca

stimato con la titolazione e il profilo determinato analiticamente evidenzia una buona correlazione tra i dati stimati e quelli analitici.

2.5 - Modalità 5 - Determinazione della concentrazione di nitrati alla fine della fase aerobica in impianto SBR

Questo test è finalizzato alla determinazione della quantità di nitrati prodotti dalla reazione di nitrificazione e che dovranno essere denitrificati durante la fase di reazione anossica nel ciclo successivo del reattore SBR. Il principio del metodo è basato sulla valutazione della quantità di soluzione titolante acida necessaria a neutralizzare l'alcalinità prodotta dalla denitrificazione dei nitrati presenti nel campione di fango, ottenuta mediante aggiunta di acetato, quantità che viene confrontata con quella necessaria a ridurre una quantità nota di nitrati, aggiunti al termine della riduzione di quelli presenti nel campione di fango. Esso viene prelevato alla fine della fase aerobica e caricato nel reattore Sf e quindi scaricato nel reattore di titolazione, dove avviene la determinazione mediante sola titolazione pHstat (in questa modalità non si aggiunge ossigeno). Una volta raggiunte le condizioni di lavoro impostate per il pH, t_0 in figura 6, si aggiunge una quantità di acetato ampiamente superiore alla necessità stechiometrica per la riduzione dei nitrati presenti nel fango. Si osserva quindi un dosaggio di titolante sensibilmente costante (la cinetica del processo di denitrificazione si può considerare indipendente dalle concentrazioni di nitrato e di acetato). Quando i nitrati sono completamente ridotti, la curva di titolazione assume un andamento sub-orizzontale, ad indicare il termine della reazione di denitrificazione, si individua così il primo volume di titolante V_1 . Il sistema provvede ora ad aggiungere una quantità nota di nitrati ($N-NO_3^-$,dosati) e ad eseguire la titolazione fino al presentarsi del secondo andamento sub-orizzontale, individuando il volume V_2 .

La quantità di nitrati presenti nel fango caricato ad inizio prova ($N-NO_3^-$,fango) si valuta mediante una semplice proporzione, dato che il rapporto tra acido dosato e nitrato ridotto in presenza della stessa fonte di carbonio e dallo stesso campione di fango si mantiene costante:

$$N-NO_3^-,fango = N-NO_3^-,dosati \cdot V_1/V_2 \quad (15)$$

Tale valore può essere utilizzato per la valutazione della durata della successiva fase di denitrificazione o per quantificare la necessità di dosaggio di una fonte esterna di carbonio (ad esempio metanolo).

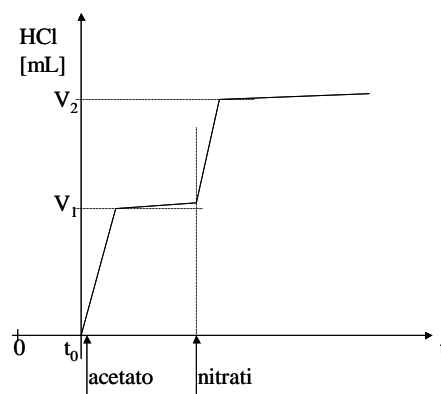


Fig. 6 – Curva di titolazione per la modalità 5.

Conclusioni

L'efficacia della tecnica pH/DOstat, sperimentata fino ad oggi a livello di laboratorio, sarà testata con un prototipo di titolatore automatico per il monitoraggio on-line di un impianto pilota SBR alimentato con refluo misto civile e industriale. In particolare, le procedure per determinare la tossicità acuta dei reflui sulle biomasse autotrofe e per stimare il contenuto di azoto nitrificabile dell'influente saranno testate ed utilizzate per l'implementazione di opportune strategie di controllo atte a evitare malfunzionamenti del processo biologico per quanto riguarda, in particolare, la rimozione dell'azoto (ad esempio con distribuzione del carico critico sfasata nel tempo o ripartita su diverse vasche).

Inoltre, il test di titolazione per monitorare in tempo reale l'ossidazione dell'ammoniaca nel reattore SBR sarà impiegato per lo sviluppo di una strategia di risparmio energetico condizionato al raggiungimento di una elevata efficacia depurativa.

Periodiche stime dell'attività sulla biomassa del reattore possono rilevare con tempestività l'insorgere di condizioni di sofferenza per la biomassa autotrofa, permettendo al gestore dell'impianto l'attuazione di misure correttive.

Il presente lavoro è dedicato alla memoria del Professore Alberto Rozzi, per le sue qualità umane e il suo contributo all'ingegneria ambientale. Gli autori ringraziano l'Unione Europea per il finanziamento per lo sviluppo del titolatore (EOLI project, contract no. ICA4-CT-2002-10012).

Bibliografia

- [1] Rigamonti E. (2002). Sistemi di monitoraggio e controllo sugli impianti di trattamento a fanghi attivi. Tesina di Laurea, Politecnico di Milano, Milano.
- [2] Massone A., Gernaey K., Rozzi A. and Verstraete W. (1998). Measurement of ammonium concentration and nitrification rate by a new titrometric biosensor. *WEF Research Journal*, 70, (3), 343-350.
- [3] Ficara and Rozzi (2001). pH-stat titration to assess nitrification inhibition. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)* 127(8), 698-704.
- [4] Massone A., Antonelli M. and Rozzi A. (1996). The DENICON: a novel biosensor to control denitrification in biological wastewater treatment plants. *Mededelingen Faculteit Landbouwkundige, University of Gent*, 1709-1714.
- [5] Ficara E., Rocco A. and Rozzi A., (2000). Determination of nitrification kinetics by the ANITA-DOstat biosensor. *Water Sci. Tech.*, 41(12), 121-128.
- [6] Ficara E. and Rozzi A. (2002) Coupling pH-stat and DO-stat titration to monitor degradation of organic substrates'. *Proc. 5th IWA Chemical Industry Group Conference, Nimes Nov. 13-15. 2002* [*Water Sci. Tech.*, 2004, 49(1), 69-77].
- [7] Rozzi A., Ficara E. and Rocco A. (2003) DO-stat titration respirometry: principle of operation and validation, *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 129, (7), 602-609.