

POLITECNICO DI TORINO

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



TESI DI LAUREA MAGISTRALE

LA TECNOLOGIA MABR (Membrane Aerated Biofilm Reactor) PER IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE

Relatore:

Prof.ssa Barbara RUFFINO

Candidata:

Giulia DOMINICI

Novembre 2020

Indice

INTRODUZIONE	3
Capitolo 1: IL SISTEMA MABR.....	7
1.1 INTRODUZIONE	7
1.2 PROCESSI BIOLOGICI.....	8
1.3 MEMBRANE.....	10
1.3.1 Tipologia di membrane	10
1.3.2 Membrane nei MABR	13
1.3.3 Materiali utilizzati	14
1.4 BIOFILM	16
1.5 MICROORGANISMI	18
1.6 SISTEMA IBRIDO	21
Capitolo 2: PARAMETRI CHE INFLUENZANO LE PRESTAZIONI DEL REATTORE	24
2.1 SPESSORE DEL BIOFILM	24
2.2 SOSTANZA ORGANICA E NUTRIENTI	27
2.3 OSSIGENO	30
2.3.1 Flusso di gas	31
2.3.2 Trasferimento di ossigeno	35
2.4 PRESSIONE DI AERAZIONE	37
2.5 TEMPERATURA	40
2.6 VELOCITÀ DI FLUSSO	41
2.7 PH	44
2.8 HRT	45
2.9 SALINITÀ.....	45
Capitolo 3: INSTALLAZIONI E VANTAGGI.....	47

3.1 INSTALLAZIONI	47
3.2 VANTAGGI	49
3.2.1 Energia di aerazione	49
3.2.2 Emissioni	50
3.2.3 Altri vantaggi	50
Capitolo 4: CONFRONTO FRA SISTEMA DI TRATTAMENTO CONVENZIONALE E MABR	52
4.1 SEDIMENTATORE PRIMARIO.....	56
4.2 SISTEMA A FANGHI ATTIVI.....	58
4.3 IL SISTEMA MABR	69
4.4 VALUTAZIONE ECONOMICA.....	72
4.5 RISULTATI	74
CONCLUSIONI	77
BIBLIOGRAFIA	79
SITOGRAFIA	82

INTRODUZIONE

L'efficienza tecnologica degli impianti di trattamento delle acque reflue è un tema di primaria importanza in quanto i limiti allo scarico in un corpo idrico superficiale, di cui si desidera mantenere la qualità e la capacità di autodepurazione, sono sempre più restrittivi. La necessità di avere una qualità migliore dell'acqua è dettata anche dalla crescente richiesta per soddisfare i bisogni primari e derivanti dalle attività industriali dovuta ad un aumento continuo della popolazione (Premarathna et Visvanathan, 2019). Parallelamente alla necessità di avere un elevato rendimento di rimozione dei contaminanti, si desidera avere impianti il più possibile flessibili, economici ed a basso impatto ambientale.

I reattori comunemente adottati per la rimozione della sostanza organica e dei nutrienti dai reflui sono i reattori biologici, che vengono classificati in processi a biomassa sospesa e a biomassa adesa. Nei sistemi a biomassa sospesa, i microorganismi responsabili della degradazione della sostanza organica e dei nutrienti vengono mantenuti in sospensione all'interno delle vasche aerobiche ed anossiche. Il processo a fanghi attivi appartiene a questa categoria ed è quello maggiormente diffuso negli impianti di depurazione. Esso ha delle ottime prestazioni per quanto riguarda la rimozione del COD e dell'azoto totale TN, i cui rendimenti di rimozione sono rispettivamente superiori all'80% e al 70% (Bonomo, 2008). Tuttavia, questo tipo di trattamento è molto energivoro (Wu et al., 2019): si è stimato che il 45-75% dei costi dell'energia di un impianto di trattamento è dovuto all'aerazione dei reattori biologici (Syron et al., 2015, Aybar et al., 2012). Inoltre, questo sistema ha una bassa concentrazione di biomassa e un lungo tempo di ritenzione idraulica HRT (Matsumoto et al., 2007). Nei sistemi a biomassa adesa, invece, i microorganismi crescono su un supporto costituito da un materiale inerte e possono trovarsi sia in condizioni aerobiche che anaerobiche. L'interesse verso questi processi è dovuto principalmente alla possibilità di poter accumulare una densità elevata di biomassa e mantenerla all'interno del reattore per un tempo desiderato, fondamentale per quelle specie batteriche che presentano una lenta crescita, come i batteri nitrificanti (Nerenberg, 2016; Syron et Casey, 2007). Il sistema *Moving Bed Biofilm Reactors* MBBR e il sistema *Integrated Fixed-Film Activated Sludge* IFAS sono due processi che appartengono a questa categoria. All'interno del biofilm nel MBBR si creano delle condizioni sia aerobiche che

anaerobiche permettendo lo sviluppo delle specie batteriche in grado di degradare la sostanza organica e i nutrienti (Figura 1). Nel processo IFAS, invece, le popolazioni microbiche sono separate: i batteri aerobi sono sospesi all'interno del reattore, mentre quelli anaerobici crescono sul supporto inerte (Figura 2).

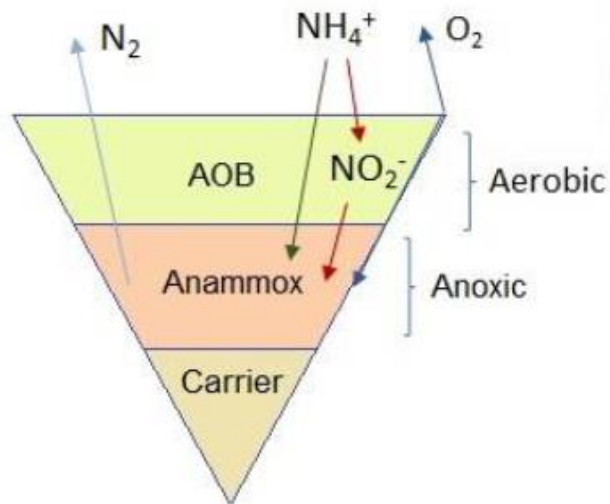


Figura 1: Schematizzazione del biofilm che si sviluppa su un supporto inerte all'interno del sistema MBBR (Stamatopoulou P., 2019).

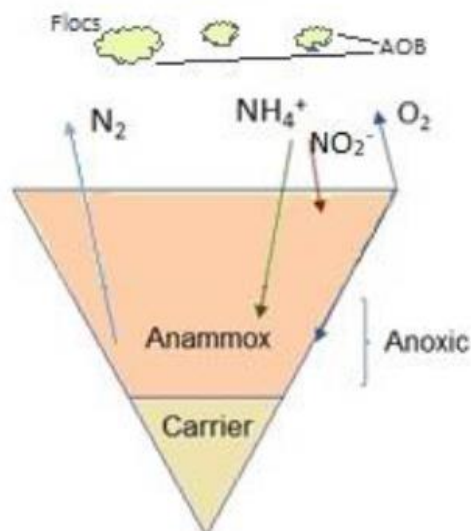


Figura 2: Schematizzazione del biofilm che si sviluppa su un supporto inerte all'interno del sistema IFAS (Stamatopoulou P., 2019).

In questi sistemi convenzionali a massa adesa, i contaminanti e l'ossigeno vengono immessi dal refluo al biofilm, in equi-corrente. Le concentrazioni maggiori di ossigeno disciolto, del COD e dell'azoto si trovano nella parte esterna del biofilm e decrescono procedendo verso l'interno, come si evince in Figura 3. Questo implica che l'attività metabolica dei microorganismi è maggiore nella zona più lontana dal supporto inerte, dove le concentrazioni di sostanze elettro-donatori ed elettro-accettori sono più elevate.

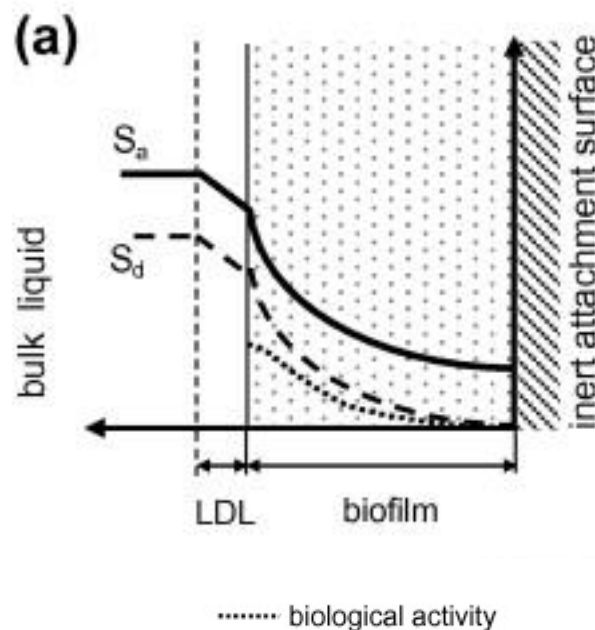


Figura 3: Gradiente di concentrazione dei substrati S_d e dell'ossigeno S_o all'interno del biofilm in un sistema convenzionale (Martin et Nerenberg, 2012).

I processi a biomassa adesa hanno un alto tasso volumetrico di reazione grazie all'elevata concentrazione di microorganismi, ma presentano delle limitazioni dovute al trasferimento di ossigeno quando il biofilm è troppo spesso e quando si ha un refluo da trattare avente una concentrazione di sostanza organica elevata. Infatti, i batteri nitrificanti, che crescono in prossimità del supporto a seguito del loro basso tasso di crescita, dispongono di una quantità limitata di ossigeno disciolto quando lo spessore del biofilm è troppo elevato riducendo così la loro attività e il rendimento di rimozione dell'azoto. Questa situazione è aggravata se si ha un'elevata concentrazione di sostanza organica in quanto i batteri eterotrofi esauriscono l'ossigeno disciolto OD e creano una resistenza al trasferimento di

massa dell'OD e dell'azoto ammoniacale (Aybar et al., 2012). Queste criticità hanno limitato l'impiego di questi processi.

L'interesse sempre maggiore verso la tecnologia *Membrane Aerated Biofilm Reactor* MABR è dovuta alla necessità di superare questi inconvenienti degli impianti biologici a biomassa sospesa e a biomassa adesa in equi-corrente al fine di ridurre gli aspetti economici e ambientali di un impianto di trattamento (Castrillo et al., 2019). Il sistema MABR si configura come un sistema a biomassa adesa in contro-corrente. Gli studi condotti con questo sistema hanno rilevato la sua idoneità a trattare i reflui contenenti sia concentrazioni elevate di sostanza organica, che sostanze tossiche e refrattarie tipiche dell'industria farmaceutica, chimica, tessile, dei giacimenti petroliferi e del percolato (Tian et al., 2019; Mei et al., 2019; Li et al., 2015). Infatti, la capacità e l'efficienza di trasferimento di ossigeno sono migliorate in quanto l'ossigeno è immesso contro-corrente rispetto ai contaminanti. Operando in questo modo, l'attività metabolica più intensa dei batteri avviene al centro del biofilm e i microorganismi all'interno del reattore, soprattutto quelli aventi una crescita lenta, sono protetti dalle perturbazioni di temperatura e dai carichi inquinanti tossici. La concentrazione della biomassa risulta essere elevata, come anche i tassi di rimozione della sostanza organica e dei nutrienti, i quali possono superare anche quelli dei processi tradizionali e possono essere ottenuti con volumi inferiori del reattore (Pellicer-Nàcher et Smets, 2014). Un altro vantaggio di questo sistema è la bassa quantità di energia consumata per l'aerazione, che è dovuta principalmente all'elevato trasferimento di ossigeno. Il sistema MABR risulta essere flessibile ed economico ed assume una rilevanza sempre maggiore.

L'obiettivo di questa tesi è quello di descrivere ed analizzare il sistema MABR. Nel Capitolo 1 vengono descritte le modalità operative, la configurazione del reattore, le tipologie di membrane utilizzate e la struttura del biofilm; nel Capitolo 2 si sono individuati i parametri operativi che permettono di massimizzare le prestazioni del sistema; nel Capitolo 3 sono stati riportati alcuni esempi di applicazioni alla piena scala e i vantaggi del sistema MABR; nell'ultimo capitolo (Capitolo 4) si è condotto un dimensionamento del sistema MABR e del sistema convenzionale a fanghi attivi al fine di poter quantificare i vantaggi economici del nuovo sistema di trattamento biologico rispetto a quello tradizionale.

Capitolo 1

IL SISTEMA MABR

1.1 INTRODUZIONE

La tecnologia *Membrane Aerated Biofilm Reactor* MABR è un sistema innovativo per il trattamento biologico dei reflui e si presenta come alternativa al tradizionale sistema di trattamento sia a biomassa sospesa che a biomassa adesa. Il sistema MABR è un sistema a biomassa adesa ed è composto da una membrana, che costituisce il supporto inerte, su cui si sviluppa il biofilm. Quest'ultimo è formato dalla biomassa ed è il luogo in cui avvengono le reazioni di ossido-riduzione per la degradazione dei contaminanti. L'ossigeno e i substrati (la sostanza organica e i nutrienti) attraversano il biofilm in contro corrente per diffusione: infatti, l'O₂ viene immesso dalla membrana mentre il COD e i nutrienti sono trasferiti dal refluo. Questa modalità operativa permette di avere delle concentrazioni differenti lungo lo spessore del biofilm, come si evince dalla Figura 4. L'O₂ ha una concentrazione maggiore in corrispondenza della membrana che decresce allontanandosi da essa fino a raggiungere una concentrazione potenzialmente nulla. In questo modo si formano delle zone aerobiche ed anossiche che permettono di attuare simultaneamente la nitrificazione-denitrificazione. Viceversa, il substrato ha concentrazioni che diminuiscono avvicinandosi alla membrana. La combinazione di questi gradienti di concentrazione permette lo sviluppo di particolari specie batteriche in grado di abbattere il carico inquinante, come verrà descritto nel paragrafo 1.5.

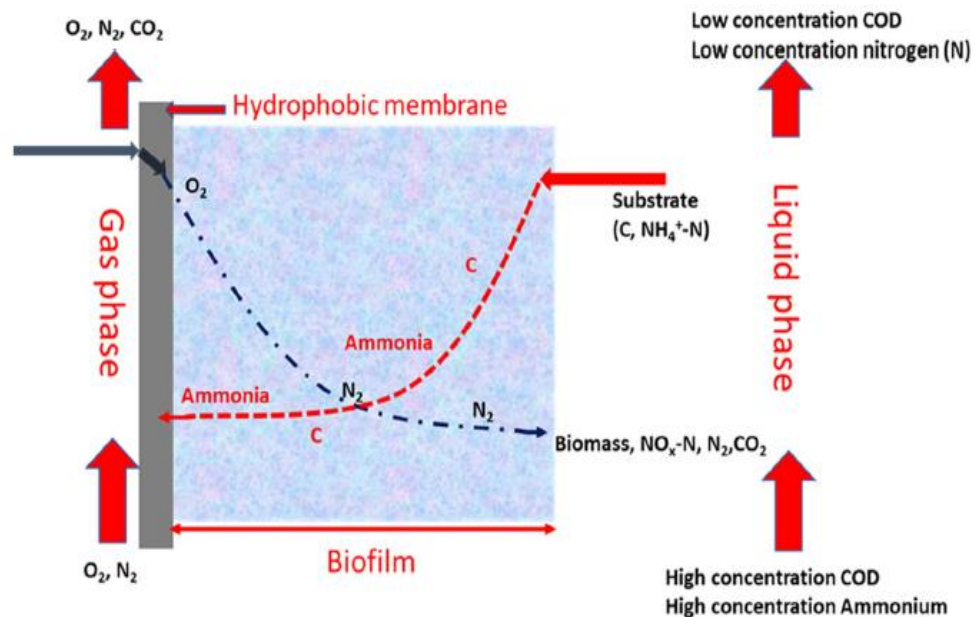


Figura 4: Schematizzazione del sistema MABR (Lu et al., 2020).

1.2 PROCESSI BIOLOGICI

Nei processi biologici la rimozione della sostanza organica e dei nutrienti dai reflui avviene grazie ai microorganismi. In particolare, il COD viene ossidato in CO_2 e H_2O dai batteri aerobi ed eterotrofi, mentre i composti contenenti l'azoto, che costituisce il principale nutriente, vengono trasformati in azoto gassoso N_2 in due fasi:

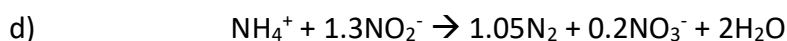
- La nitrificazione, ossia l'ossidazione dell'azoto ammoniacale in nitrito, prima, e nitrato, dopo. Queste reazioni sono attuate da batteri aerobi ed autotrofi e sono le seguenti:
 - a) $2 \text{NH}_4^+ + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - b) $2 \text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_3^-$
- La denitrificazione, che consiste nella trasformazione dei nitrati in azoto gassoso. Questa fase è mediata dai batteri eterotrofi facoltativi. La reazione di trasformazione è la seguente:
 - c) $4 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{N}_2 + 5 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Questi processi di abbattimento dell'azoto vengono attuati anche nel trattamento a fanghi attivi tradizionale in due reattori: uno in condizioni aerobiche in cui avviene sia la nitrificazione che l'ossidazione della sostanza organica, l'altro in condizioni anossiche dove

avviene la denitrificazione. Tipicamente si attua la pre-denitrificazione, in cui si ha prima il reattore anossico e poi quello aerobico.

Quando è necessario trattare dei reflui ad elevato contenuto di azoto e il carbonio organico disponibile è insufficiente, viene eseguito un altro tipo di processo, che viene denominato ANAMMOX. Esso consiste nell'ossidazione anaerobica dell'azoto ammoniacale in N_2 . Questa reazione, che è riportata di seguito, necessita che all'interno del reattore siano presenti dei nitriti in quanto fungono da accettori di elettroni ai microorganismi autotrofi ed anaerobi. Essi vengono generati dalla reazione di nitrificazione, ossia la prima reazione della nitrificazione riportata precedentemente.

La reazione di ossidazione anaerobica è:



In Figura 5 si possono osservare schematizzati i diversi processi di rimozione dei composti azotati che possono essere attuati nei processi biologici.

Nel sistema MABR, i processi di rimozione della sostanza organica e dell'azoto (nitrificazione-denitrificazione) avvengono simultaneamente all'interno di uno unico reattore, se le condizioni operative sono ottimali.

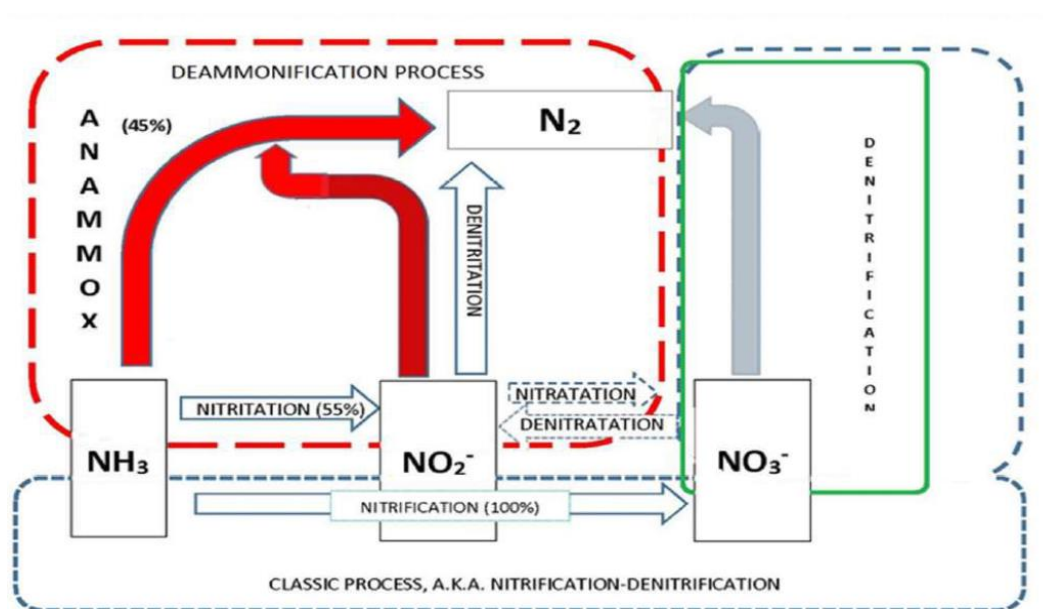


Figura 5: Processi di rimozione dell'azoto che possono avvenire all'interno dei reattori biologici (Capodaglio et al., 2016).

1.3 MEMBRANE

1.3.1 Tipologia di membrane

Le membrane sono delle barriere interposte tra due fluidi aventi la caratteristica di essere permeabili e selettive: infatti, sono permeabili per alcune sostanze, le quali attraversano la membrana a seguito dell'applicazione di una forza spingente, mentre per altri composti sono impermeabili.

Le membrane si dividono in due categorie e possono essere isotrope o anisotrope. Le prime hanno caratteristiche uniformi e si suddividono in:

- Membrane microporose: sono delle strutture con un'alta densità di pori interconnessi e distribuiti casualmente. Questi pori hanno un diametro nell'ordine di 10^{-2} - $10\ \mu\text{m}$. La dimensione dei pori e delle molecole influenzano il processo di separazione (Figura 6.a).
- Membrane dense non porose: sono costituite da uno strato denso attraverso cui le sostanze sono trasportate per diffusione. Il processo di separazione dipende dalla solubilità e diffusività della sostanza in quel specifico materiale, perché influenzano il tasso di trasporto della specifica sostanza nella membrana (Figura 6.b).
- Membrane caricate elettricamente: il processo di separazione avviene con lo scambio di ioni aventi la stessa carica tra la soluzione e la membrana. Questo processo dipende dalla carica e dalla concentrazione degli ioni nella soluzione (Figura 6.c).

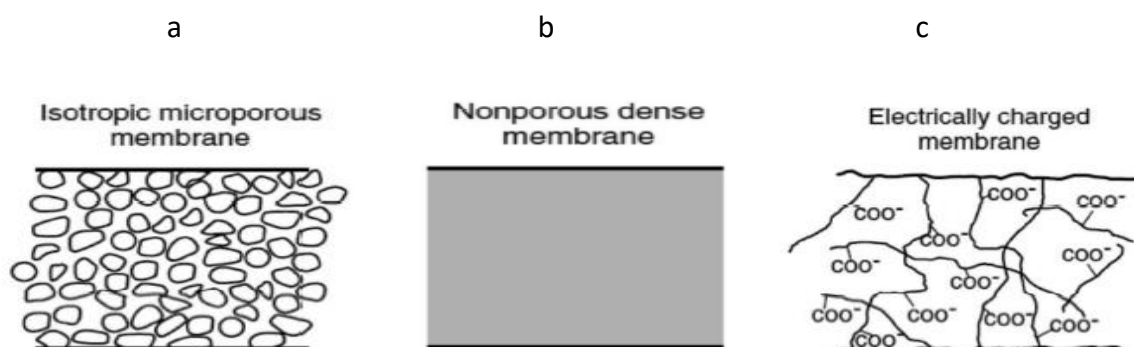


Figura 6: Membrane isotrope microporose (a), dense non porose (b) e caricate elettricamente (c) (Baker, 2004).

Nelle membrane anisotrope, invece, si possono individuare due strati aventi caratteristiche differenti: uno più spesso e poroso che fa da supporto all'altro che è più fine e più compatto. Se i due strati sono costituiti dallo stesso tipo di materiale la membrana viene denominata *intergrally skinned* (Figura 7.a), mentre se i materiali sono differenti si parla di membrana composita (Figura 7.b). Il vantaggio di quest'ultima rispetto alla prima configurazione è quello di poter scegliere i materiali in modo tale da individuare i materiali migliori affinché il processo di rimozione sia ottimizzato.

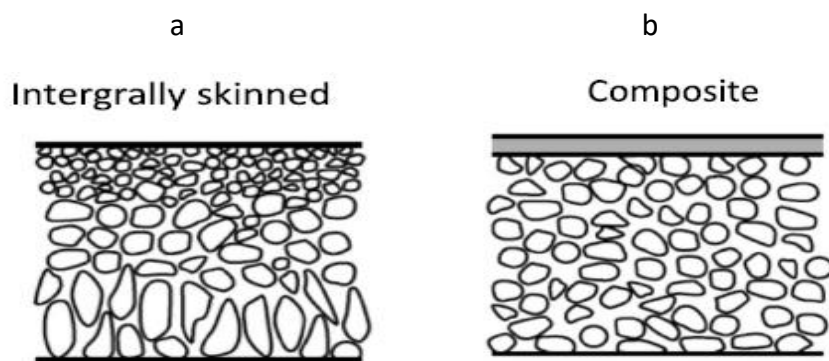


Figura 7: Membrane anisotrope *intergrally skinned* (a) e *composite* (b) (Baker, 2004).

Le membrane sono classificate anche secondo la modalità di assemblaggio. Le più comuni configurazioni sono:

- Plate and Frame: le membrane sono stratificate fra due piastre terminali e sono racchiuse in un telaio. Le piastre permettono il passaggio del flusso da entrambi i lati della membrana (Figura 9). Questa configurazione è generalmente utilizzata per l'elettrodialisi¹ e per la pervaporazione².
- A spirale: questa configurazione consiste in una serie di membrane avvolte attorno ad un tubo di raccolta centrale (Figura 9) e si applica principalmente per i processi di ultra e nano filtrazione e osmosi inversa.

¹ L'elettrodialisi è un processo per cui si ottiene l'allontanamento dei sali dalle soluzioni applicando una differenza di potenziale.

² Pervaporazione consiste nella separazione di miscele di liquidi attraverso una membrana porosa o densa.

- A fibra cava (hollow fibers): questa configurazione consiste in un gruppo di fibre, aventi diametro di 50-3000 μm , racchiuse all'interno di un tubo (Figura 10). Questa configurazione viene impiegata principalmente per la separazione delle fasi (come la desalinazione) utilizzando il processo di osmosi inversa e per il trattamento delle acque reflue.

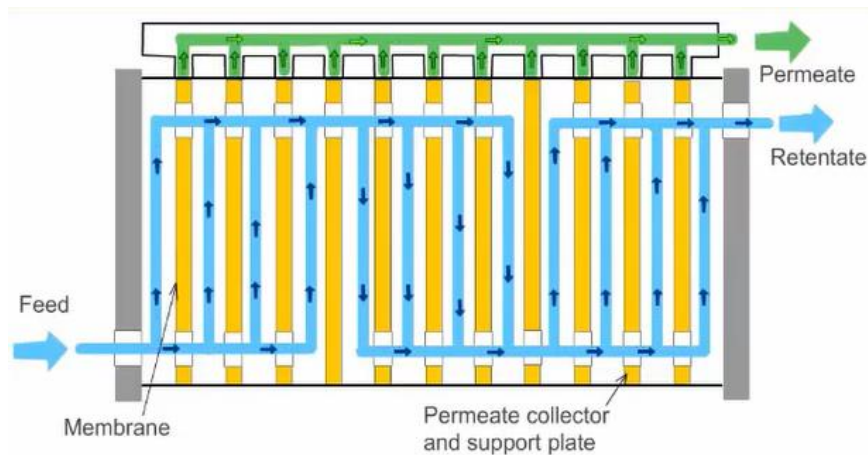


Figura 8: Configurazione Plate and Frame (Google).

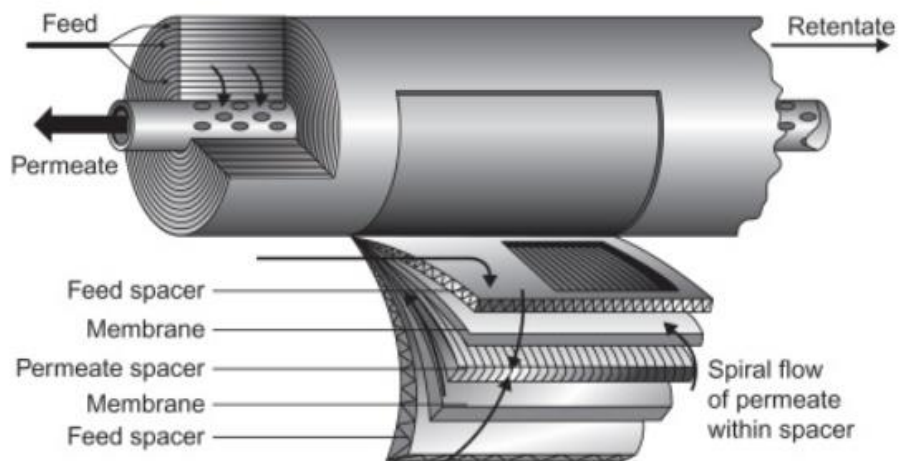


Figura 9: Configurazione a spirale (Wang et al., 2018).

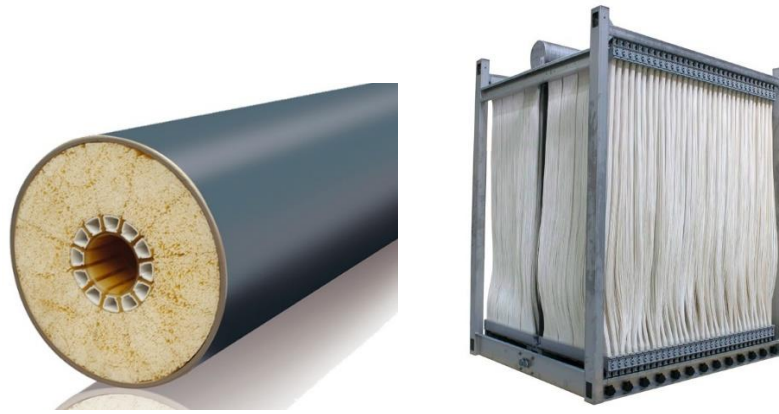


Figura 10: Configurazione a fibra cava: a sinistra si ha la configurazione tipica dei processi a osmosi inversa, mentre a destra quella utilizzata per il trattamento dei reflui (Google).

1.3.2 Membrane nei MABR

La scelta della tipologia e della configurazione della membrana nella tecnologia MABR è fondamentale in quanto esse hanno una doppia funzionalità: fungono da supporto per la biomassa e sono il mezzo attraverso cui la sorgente diffonde l'ossigeno verso il biofilm.

Sono state individuate alcune membrane che per le loro caratteristiche e proprietà risultavano più adatte per il processo MABR e su cui si sono focalizzati gli studi: le membrane microporose, le membrane dense e le membrane composite. Le prime permettono un elevato trasferimento di gas (Martin et Nerenberg, 2012) e hanno un costo moderato (Wu et al., 2019). Tuttavia, questa tipologia di membrana richiede di operare ad una pressione di aerazione più bassa dal momento che si deve evitare la formazione di bolle, che si generano all'interfaccia tra il gas e il liquido, e questi materiali sono più suscettibili all'intasamento dei pori dovuti alla crescita batterica al loro interno.

Le membrane dense, invece, impongono maggiore resistenza al trasferimento del gas, ma permettono di operare a una pressione di aerazione maggiore al fine di aumentare la forza spingente al trasferimento di massa, ossia il gradiente di concentrazione dell'ossigeno, e si riducono i problemi connessi all'intasamento (Martin et Nerenberg., 2012).

Infine, nelle membrane composite, che sono costituite da uno strato sottile di un materiale denso e uno strato più spesso di materiale poroso, si hanno i vantaggi di entrambe le membrane: si ha un elevato trasferimento di gas, si può operare ad una pressione maggiore

e la resistenza al trasferimento del gas non è incrementata in quanto lo strato denso è sottile. Lo svantaggio di questa tipologia di membrana è il costo elevato (Martin et Nerenberg, 2012).

Gli studi si sono focalizzati sulla configurazione a fibra cava (hollow fibers) in quanto è caratterizzata da un'elevata area superficiale specifica, ossia il rapporto tra l'area della membrana e il volume del reattore, ed una maggiore ritenzione di biomassa. Le fibre possono essere sigillate alle estremità oppure no. Nel primo caso la configurazione viene denominata dead-end, mentre nel secondo caso flow-through.

In conclusione, le membrane maggiormente impiegate sono quelle dense e composite a fibra cava. In passato le membrane dense erano molto spesse e creavano una resistenza al trasferimento di massa troppo ingente. Tuttavia, i recenti miglioramenti nella produzione delle membrane hanno permesso lo sviluppo di membrane dense più sottili, diminuendo la resistenza complessiva al trasferimento di massa (Duvall, 2017). Se le membrane dense risultano troppo sottili si possono generare dei problemi legati alla robustezza delle fibre. Le membrane che si trovano tuttora in commercio per i sistemi MABR sono membrane dense.

Le membrane composite hanno delle ottime caratteristiche, ma il costo relativo alla produzione è troppo elevato. Il loro impiego a scala industriale sarà possibile in un futuro quando si abatteranno i costi di produzione e si ottimizzeranno le resistenze imposte (Duvall, 2017).

1.3.3 Materiali utilizzati

Le membrane del sistema MABR hanno differenti caratteristiche a seconda dei materiali utilizzati, che devono essere il più resistenti possibile rispetto all'intasamento dei pori e affini alla biomassa. Si hanno tre parametri che permettono di valutare e caratterizzare le membrane in relazione all'attaccamento del biofilm su di esse: l'idrofobicità, la carica superficiale e la ruvidezza della superficie (Lu et al., 2020). I tre parametri sono riportati in ordine di importanza. Il primo, l'idrofobicità, è il meno significativo in quanto i risultati ottenuti da differenti studi sono contraddittori (Martin et Nerenberg, 2012). In alcuni studi si afferma che le membrane idrofile presentano una crescita più rapida della biomassa e ne

accorcia il periodo di domesticazione perché il biofilm è simile ad una struttura porosa “annacquata” dove i substrati solubili si muovono liberamente, mentre quelli solidi vengono bloccati (Hu et al., 2013). In altri si afferma l’esatto opposto: Lu et al., 2020 affermano che le membrane idrofobe favoriscono l’attaccamento del biofilm in quanto si ha una mancanza di legami idrogeno. Le molecole d’acqua vengono respinte dalla superficie, permettendo alle cellule microbiche di essere adsorbite sulla superficie della membrana.

La carica superficiale della membrana è un fattore importante per la valutazione dell’adesione dei microorganismi: se la membrana ha una carica positiva allora si favorisce l’adesione del biofilm in quanto le cellule batteriche hanno una carica negativa a pH neutro, viceversa se la membrana ha una carica superficiale negativa, l’attaccamento del biofilm è impedito (Lu et al., 2020). Per promuovere un miglior attaccamento dei batteri alla membrana negli istanti iniziali, si può rendere la membrana carica elettricamente, garantendo anche una migliore protezione dagli sforzi di taglio che si possono generare (Martin et Nerenberg, 2012).

Il parametro più importante è la rugosità della superficie della membrana. Infatti, i microorganismi aderiscono meglio e il tempo di avviamento è minore quando si ha una superficie più ruvida dal momento che si ha un’area di contatto tra la membrana e i batteri maggiore (Lu et al., 2020).

I due materiali più utilizzati per le membrane nei MABR sono le membrane microporose in polipropilene PP e fluoruro di polivinilidene PVDF. Wu et al., 2018 hanno condotto uno studio al fine di confrontare e di individuare il materiale più adatto valutando l’idrofobicità e la rugosità. L’angolo di contatto per la membrana PVDF è pari a $84.56^{\circ} \pm 4.69^{\circ}$, mentre $140.72^{\circ} \pm 2.81^{\circ}$ per quella PP e affermano che l’idrofilicità beneficia la crescita dei microorganismi. Per quanto riguarda la rugosità, le membrane PVDF presentano una superficie più ruvida rispetto alle membrane in PP: la rugosità media è rispettivamente di $0.479\mu\text{m}$ e $0.148\mu\text{m}$ (Wu et al., 2018).

Le membrane in fluoruro di polivinilidene risultano essere quelle più adatte in quanto presentano caratteristiche che favoriscono lo sviluppo del biofilm. Per confermare quanto affermato, Wu et al., 2018 hanno valutato la quantità di biomassa presente nei primi 15

giorni operativi per unità di superficie di membrana: si è riscontrata una massa di biofilm pari a $17.85 \pm 0.25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ attaccata alla membrana in PVDF, mentre pari a $13.37 \pm 0.15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ attaccata alla membrana in PP.

Le membrane PVDF vengono rivestite da un materiale non poroso, come Blocca polietere ammido PEBA³ o la L-3,4 diidrossifenilalanina L-DOPA⁴, in modo tale da ottenere una membrana composita con migliori caratteristiche, compresa la rugosità (Hou et al., 2013).

1.4 BIOFILM

Il biofilm è uno strato costituito dalla biomassa che si forma attorno alla superficie delle membrane e la sua presenza è una condizione necessaria per questo trattamento. Nella tecnologia MABR, l'ossigeno viene insufflato dalla membrana al biofilm in direzione opposta rispetto alla direzione di ingresso dei substrati presenti nel refluo da trattare, che si trova nell'altra estremità del biofilm rispetto al supporto, come si osserva in Figura 4.

Nei biofilm contro-diffusivi si creano delle zone aventi differenti concentrazioni di sostanza organica, di nutrienti e d'ossigeno che permettono lo sviluppo di diverse specie batteriche. Nello strato più esterno rispetto alla membrana, si ha una bassissima concentrazione di ossigeno, quasi nulla, e un alto carico inquinante. Questa condizione favorisce la crescita dei batteri eterotrofi facoltativi responsabili del processo di denitrificazione. Procedendo verso l'interno si trovano i batteri eterotrofi e aerobi e poi i batteri autotrofi aerobi, che operano rispettivamente la degradazione della sostanza organica e la nitrificazione (Semmens et al., 2003; Ahmadi Motlagh et al., 2006).

Nella tecnologia MABR, è quindi possibile la rimozione simultanea del COD e dell'azoto, con rendimenti maggiori rispetto al tradizionale trattamento a fanghi attivi. Tuttavia, per avere la completa degradazione dei composti azotati è necessario che ci siano le condizioni per cui avvenga la denitrificazione. Tale processo, infatti, è fortemente dipendente dalla concentrazione di sostanza organica: se si ha un basso contenuto di BOD₅, la denitrificazione è limitata. Inoltre, essendo un processo anossico, non si deve disporre di

³ È copolimero a blocchi costituito da un materiale termoplastico elastomerico.

⁴ È un amminoacido.

ossigeno disciolto (deve esserci una concentrazione di OD inferiore a $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Negli istanti iniziali del trattamento la denitrificazione non avviene in quanto si ha un biofilm troppo sottile e l'ossigeno giunge al refluo, creando un biofilm interamente aerobico.

Il biofilm deve essere mantenuto con un certo spessore sia per evitare l'attaccamento delle fibre cave (Semmens et al., 2003) che per avere un corretto funzionamento del sistema a membrana (Ahmadi Motlagh et al., 2006). Infatti, se il biofilm è troppo sottile, la rimozione dei contaminanti è limitata, non ottenendo risultati soddisfacenti per il trattamento dei reflui o per la mancanza dei microorganismi o per la loro inibizione. Viceversa, se il biofilm è troppo spesso, si riduce il trasferimento di massa del substrato all'interno del biofilm per l'incremento della resistenza. Si hanno quindi delle elevate perdite di carico e una ridotta attività batterica, come si evince in Figura 11.

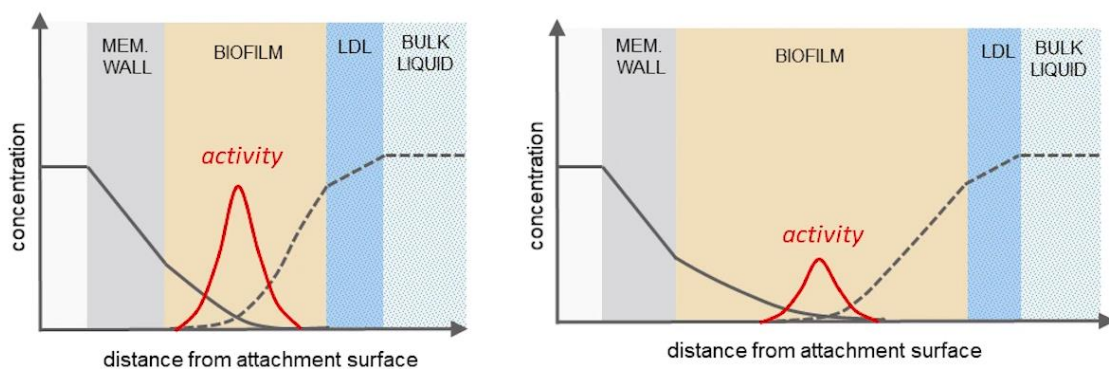


Figura 11: Variazione delle concentrazioni dei substrati e dell'attività batterica al variare dello spessore del biofilm (Fluence Corporation).

Per mantenere un determinato spessore del biofilm è necessario adottare misure di manutenzione, come *sparging* dell'aria o l'aggiunta di sostanze chimiche, al fine di distaccare una porzione di biomassa. L'insufflazione periodica dell'aria, che è la tecnica di più facile applicazione, consiste in una ventilazione periodica di breve durata. La frequenza di pulizia dipende dal tasso di crescita del biofilm e dalla natura del trattamento. Essa può essere accoppiata con la circolazione di materiale abrasivo, come ad esempio del materiale granulare. Si possono applicare dei metodi chimici che possono però avere degli effetti

indesiderati come la distruzione e il distacco completo del biofilm e l'aggiunta di un'ulteriore sostanza nel refluo che deve essere poi rimossa prima dello scarico. Si potrebbe pensare di adottare anche forze di taglio, ma risultano essere inadeguate in quanto i batteri si riparano dalle condizioni di stress producendo più materia polimerica extracellulare e adattandosi alle nuove condizioni ambientali (Ahmadi Motlagh et al., 2006).

La densità del biofilm, che dipende anche dalla tipologia della membrana, può influenzare il coefficiente di diffusione delle sostanze all'interno del biofilm: una densità maggiore comporta un coefficiente di diffusione minore causando una riduzione dello strato di penetrazione delle sostanze. Una conseguenza della riduzione della penetrazione delle sostanze è l'auto-digestione dei microorganismi e il rilascio di materia extra-cellulare. La materia organica, che si accumula all'interfaccia tra la membrana e il biofilm, penetra all'interno dei pori e viene adsorbita causando l'intasamento dei pori (Wu et al., 2019). Questo fenomeno è dovuto anche dalla crescita dei microorganismi all'interno dei pori che è favorita se l'ambiente è umido, il quale si può venire a formare con la retrodiffusione del vapore acqueo. La conseguenza dell'intasamento dei pori è la riduzione della permeabilità dell'ossigeno e quindi il suo trasferimento e la riduzione delle prestazioni del reattore. La valutazione della significatività di questo fenomeno può essere determinata misurando il tasso di trasferimento di ossigeno OTR nel tempo: se si registra una diminuzione allora i batteri stanno otturando i pori della membrana. Questo fenomeno si verifica solo nelle membrane microporose, mentre non si verifica nelle membrane dense o composite, che sono spesso utilizzate.

1.5 MICROORGANISMI

I batteri responsabili della degradazione della sostanza organica e dei composti azotati sono di diverso tipo, come già affermato precedentemente.

I microorganismi che ossidano i composti organici sono batteri eterotrofi e facoltativi, denominati con l'acronimo HB. Questi batteri si trovano nella zona del biofilm in cui si ha una maggiore concentrazione di COD, ossia all'interfaccia tra il biofilm e il refluo. In questa

zona si ha anche un livello basso di ossigeno disciolto, che impone ai microorganismi di utilizzare l'ossigeno legato ai nitriti e nitrati.

I batteri nitrificanti, che comprendono sia i batteri che ossidano l'ammoniaca AOB sia quelli che ossidano i nitriti NOB, sono batteri aerobi che crescono in prossimità della membrana dove la concentrazione dell'OD è elevata e la concentrazione della sostanza organica è bassa. Questi microorganismi hanno una velocità di crescita minore rispetto a quelli eterotrofi e la zona in cui si sviluppano fornisce loro maggiore protezione. Inoltre, sono esposti ad una concentrazione elevata dell'OD per cui il tasso di nitrificazione dell'azoto ammoniacale è più elevato rispetto ai sistemi a biomassa adesa tradizionali.

In Figura 12 è possibile osservare la frazione di batteri e le concentrazioni dei diversi composti lungo il biofilm che sono state ottenute utilizzando il modello sviluppato da Matsumoto et al., 2007.

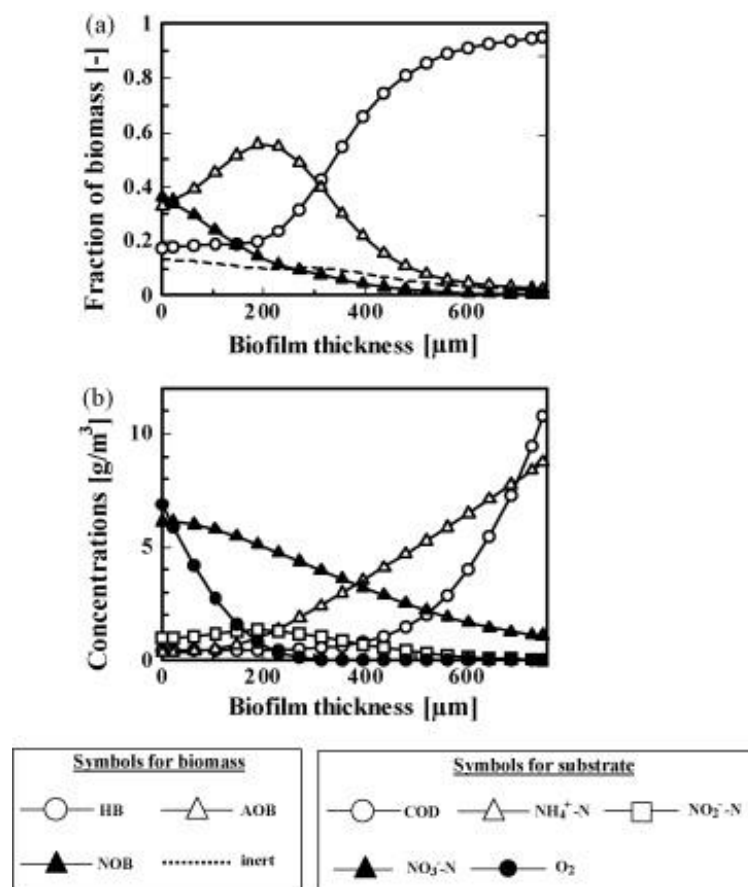


Figura 12: Frazione di biomassa presente lungo il biofilm (in alto) con le corrispondenti concentrazioni delle sostanze di interesse (Matsumoto et al., 2007).

I batteri responsabili della denitrificazione sono batteri eterotrofi facoltativi che operano nella zona anossica e che trasformano i nitrati in N_2 .

Quando la quantità di ossigeno insufflata non è sufficiente per la formazione dei nitrati o si ha un rapporto tra il contenuto di sostanza organica e di azoto sbilanciato verso questo ultimo, la rimozione dell'azoto avviene tramite il processo ANAMMOX, che consiste nell'ossidazione anaerobica dell'azoto ammoniacale, come descritto nel paragrafo 1.2. Questo processo è attuato da dei microorganismi autotrofi e anaerobi *AnAOB*. Attraverso questo trattamento è possibile ottenere elevati rendimenti di rimozione dell'azoto in differenti condizioni operative, come è possibile osservare della Figura 13. Quando il flusso di ossigeno immesso è inferiore a quello teorico richiesto per l'ossidazione dell'azoto ammoniacale, si riscontrano delle prestazioni migliori per i differenti rapporti di COD e TN operando con il processo ANAMMOX rispetto a quelle ottenibili dalle reazioni di nitrificazione e denitrificazione (Matsumoto et al., 2007). Questi risultati sono stati ricavati applicando il modello mono-dimensionale in AQUASIM 2.1, ma l'attuazione del processo ANAMMOX è difficoltosa principalmente per la sensibilità dei batteri *AnAOB* ai cambiamenti ambientali. Si hanno diversi parametri che influenzano questo processo, come la temperatura, lo *Sludge Retention Time* SRT, il pH, l'alcalinità, l'OD e le concentrazioni della sostanza organica e dei diversi composti azotati in ingresso (Stamatopoulou, 2019), i quali devono essere mantenuti in un certo intervallo affinché i batteri responsabili dell'ossidazione dei nitriti NOB e i batteri denitrificanti non si sviluppino e non inibiscano l'attività dei batteri Anammox. Le condizioni di operatività ottimali non sono ancora molto chiare, per cui i processi di nitrificazione e denitrificazione sono quelli comunemente adottati nel sistema MABR.

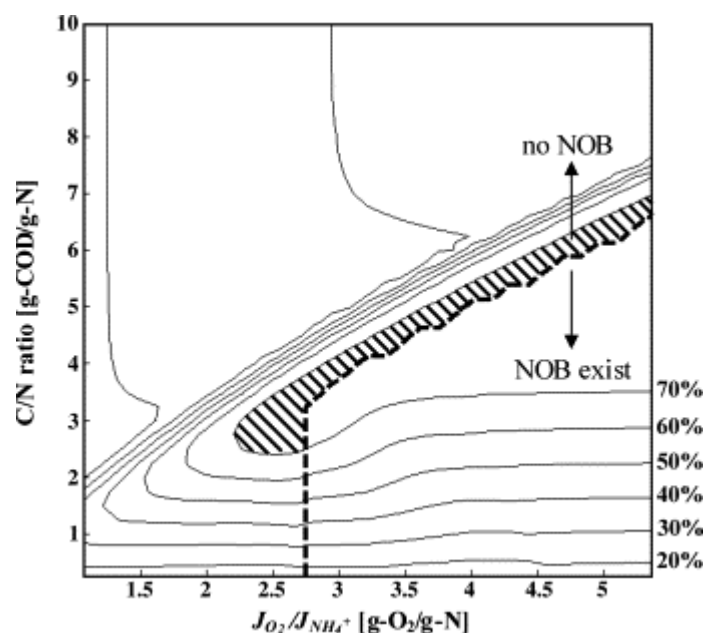


Figura 13: Percentuali di rimozione dell'azoto al variare del rapporto COD/TN e della quantità di ossigeno immessa (Matsumoto et al., 2007).

1.6 SISTEMA IBRIDO

La crescente necessità di avere dei rendimenti depurativi sempre maggiori e di migliorare i comparti biologici degli impianti di trattamento dei reflui già esistenti, fa sì che il sistema MABR si sviluppi e trovi sempre di più applicazione a scala industriale.

L'applicazione più comune del sistema MABR a scala industriale è nella sua configurazione ibrida, che consiste in un reattore a membrana in contro-corrente immerso all'interno di una vasca anossica (Figura 14). La biomassa responsabile della degradazione degli inquinanti si trova sia sospesa che adesa alla membrana. La prima è composta da batteri eterotrofi che attuano la denitrificazione, mentre la seconda è composta dai batteri responsabili dell'ossidazione della sostanza organica e dell'azoto. Questa configurazione è conveniente in quanto si migliorano le prestazioni del sistema convenzionale a fanghi attivi già esistente e si riducono gli investimenti iniziali del reattore a membrana, dal momento che la superficie di membrana richiesta è inferiore rispetto a quella richiesta per un sistema MABR non ibrido. Questa configurazione viene spesso scelta quando si vuole potenziare e incrementare la capacità depurativa dell'impianto a fanghi attivi già esistente.

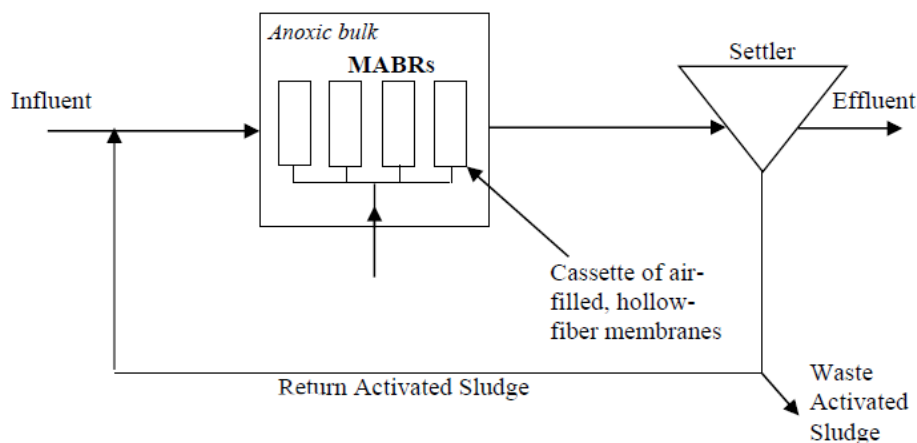


Figura 14: Schema di un impianto MABR ibrido (Aybar et al., 2012).

Ayber et al., 2012 hanno valutato la convenienza economica di un sistema MABR rispetto al convenzionale sistema a fanghi attivi, individuandola per bassi costi delle membrane o per carichi organici elevati.

Per quanto riguarda i costi operativi, il sistema ibrido ha un consumo energetico minore rispetto al sistema convenzionale a fanghi attivi (Figura 15), ma la differenza è inferiore quando l'energia unitaria consumata per la miscelazione, che avviene per mezzo dei miscelatori già presenti nella vasca anossica, è maggiore. È importante sottolineare che il contributo più significativo al consumo energetico è dovuto proprio alla miscelazione, come si evince dalla Figura 16, dal momento che l'ossigeno viene fornito alla biomassa tramite la membrana e questo sistema di aerazione ha un'elevata efficienza di trasferimento dell' O_2 che permette di avere un basso consumo energetico. L'economicità energetica costituisce uno dei principali vantaggi della tecnologia MABR.

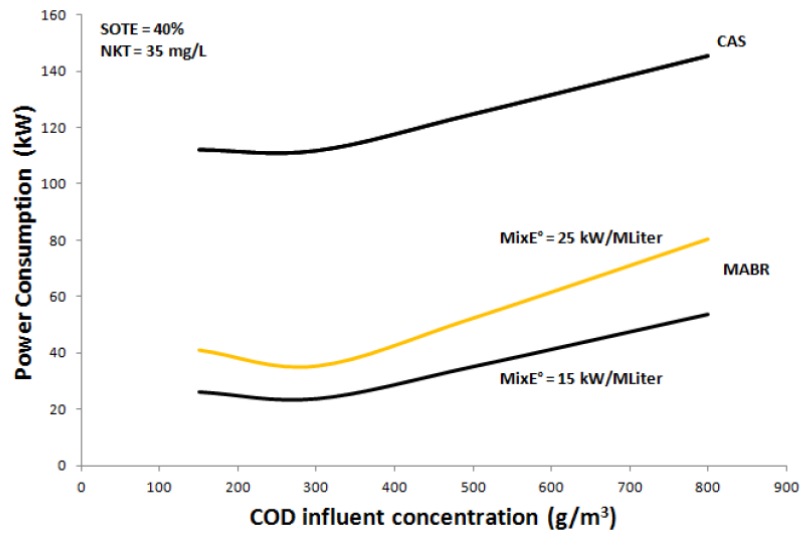


Figura 15: Potenza consumata dal sistema convenzionale a fanghi attivi CAS e il sistema MABR ibrido (per due differenti energie di miscelazione) al variare della concentrazione della sostanza organica (Aybar et al., 2012).

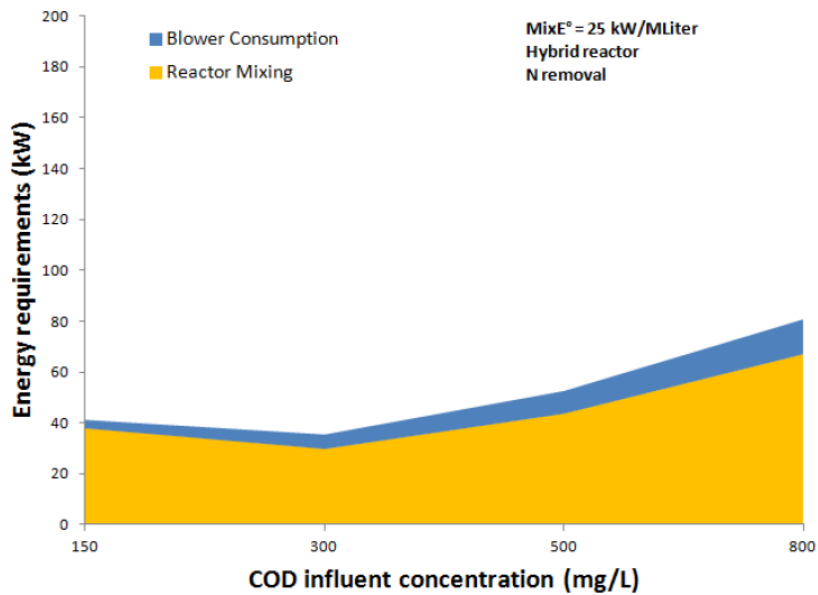


Figura 16: Contributi del sistema di aerazione e di miscelazione al consumo energetico del sistema MABR ibrido (Aybar et al., 2012).

Capitolo 2

PARAMETRI CHE INFLUENZANO LE PRESTAZIONI DEL REATTORE

Negli anni sono stati condotti diversi studi sull'efficienza del sistema MABR al variare delle condizioni operative. Come si è già accennato nel precedente capitolo un primo fattore da mantenere durante l'operatività del reattore è lo spessore del biofilm, ma non è l'unico. Il carico inquinante in ingresso, la pressione di aerazione, la concentrazione di ossigeno disciolto, la temperatura sono grandezze che influenzano le prestazioni del sistema MABR e che necessitano di essere analizzate per ottimizzare il processo di rimozione di questa nuova tecnologia.

2.1 SPESSORE DEL BIOFILM

Come già affermato precedentemente, lo spessore del biofilm è un aspetto che influenza l'efficienza del sistema. Secondo lo studio condotto da Matsumoto et al. 2007, lo spessore del biofilm deve essere tra 600 μ m e 1200 μ m in quanto, come si evince dal grafico in Figura 17, in questo range si hanno le più alte percentuali di rimozione sia della sostanza organica che dell'azoto, inteso sia come azoto ammoniacale che azoto totale. Questo risultato deriva dall'applicazione di un modello mono-dimensionale sviluppato con il software AQUASIM 2.1.

Per individuare e comprendere le motivazioni di un basso rendimento del reattore al di fuori del range indicato, il modello è stato applicato impostando lo spessore del biofilm pari a 350 μ m e a 2000 μ m. Nella prima simulazione si è misurata una profondità di penetrazione dell'ossigeno pari a 300 μ m, che limita la zona anossica del biofilm e quindi la crescita e lo sviluppo dei batteri anaerobi per cui la denitrificazione risulta incompleta. Inoltre, si creano delle condizioni per cui si ha un maggior sviluppo dei batteri eterotrofi, che limitano la crescita dei batteri nitrificanti (*Ammonia Oxidizing Bacteria* AOB e *Nitrite Oxidizing Bacteria*

NOB). In particolare, come si evince dalla Figura 18, la frazione dei batteri responsabili dell'ossidazione dei nitriti è praticamente nulla, dimostrando la bassa percentuale di rimozione dell'azoto totale.

Impostando uno spessore pari a 2000 μm , invece, si osserva un'ampia zona anossica, ma le concentrazioni di nitrito e di nitrato sono prossime allo zero a profondità superiori a 1000 μm . Tuttavia, in questa zona, le concentrazioni di COD e ammoniaca decrescono linearmente lungo il biofilm in quanto la zona anaerobica agisce come barriera diffusiva e ne limita la disponibilità ai batteri eterotrofi e AOB che si trovano in prossimità della membrana (Figura 19). Se il biofilm risulta troppo spesso il rendimento di rimozione del reattore è inferiore.

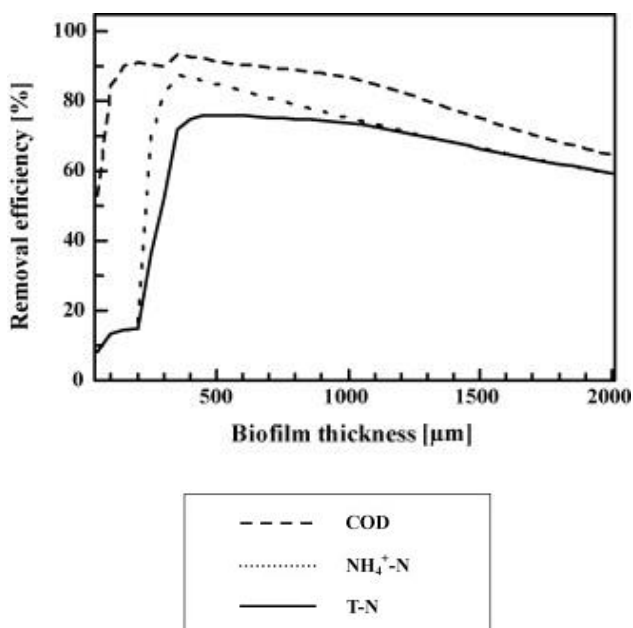


Figura 17: Efficienza di rimozione al variare dello spessore del biofilm (Matsumoto et al, 2007).

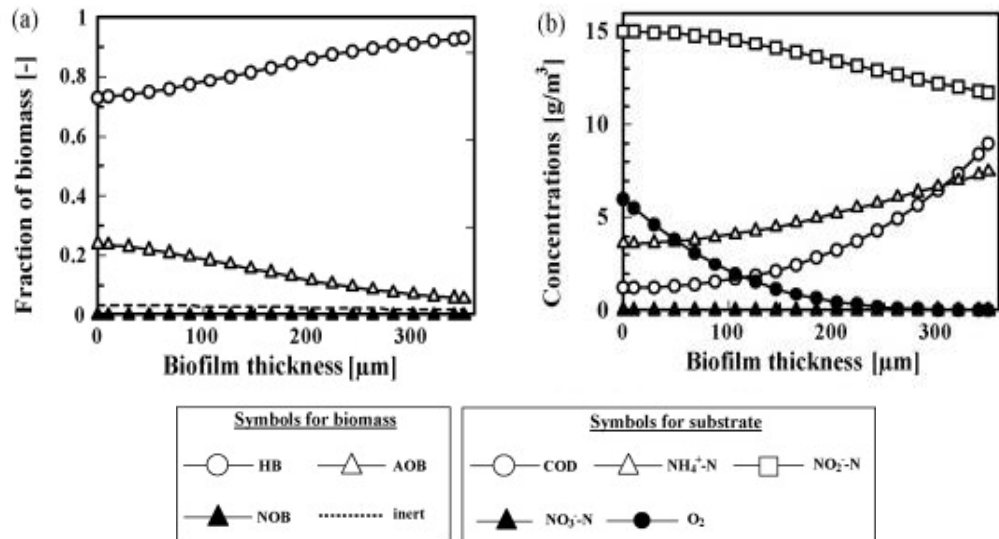


Figura 18: Distribuzione della popolazione batterica lungo il biofilm (a) e concentrazioni del substrato lungo il biofilm (b) (Matsumoto et al., 2007).

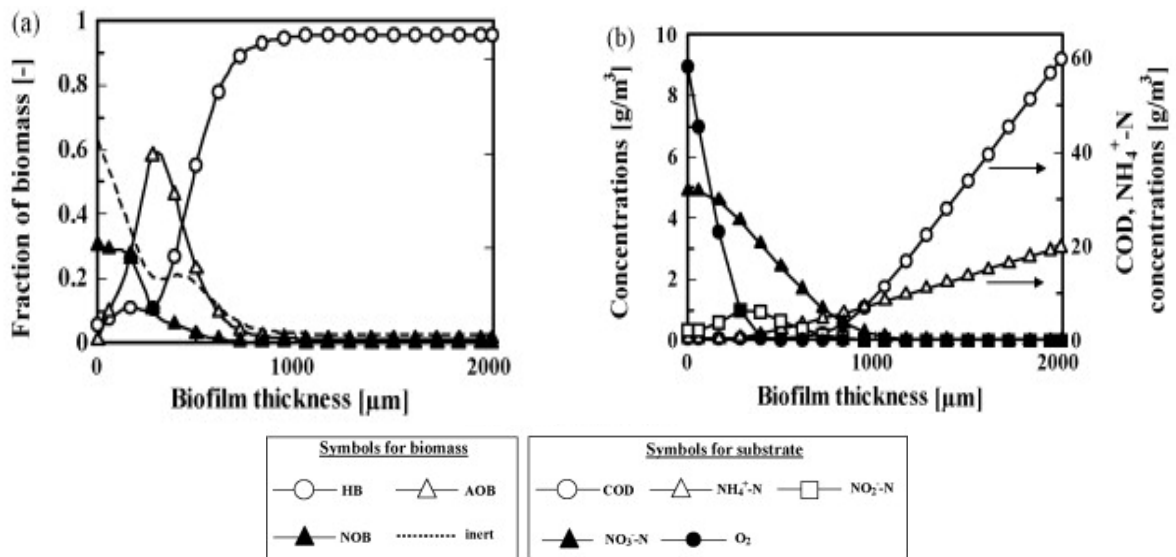


Figura 19: Distribuzione della popolazione batterica lungo il biofilm (in alto) e concentrazioni del substrato lungo il biofilm (in basso) (Matsumoto et al., 2007).

Il range di spessori individuati in questo studio è conforme agli spessori indicati in altri studi. Semmens et al., 2003 affermano che, per garantire lo sviluppo di tutte le specie batteriche coinvolte e per avere un giusto trasferimento di massa, il biofilm debba essere 1-2 mm, mentre secondo Hu et al., 2007, le performance del reattore decrescono se si ha un biofilm più spesso di 1600 μm , in quanto si limita la diffusione dei substrati. Syron et Casey, 2007 hanno individuato uno spessore dello strato in condizioni aerobiche pari a 300 μm e 700 μm rispettivamente con e senza l'alimentazione del substrato. Si può concludere affermando che lo spessore ottimale del biofilm è nell'intorno di 1000 μm (Lu et al., 2020) e durante il trattamento dei reflui con il sistema MABR è opportuno mantenere lo spessore del biofilm nell'intorno del valore ottimale indicato, ma quest'operazione non è facile perché la crescita dei microorganismi dipende da molti parametri, come la portata di flusso, la configurazione della membrana e così via.

2.2 SOSTANZA ORGANICA E NUTRIENTI

Le prestazioni dei reattori MABR sono fortemente dipendenti dalla concentrazione di sostanza organica e dell'azoto all'interno del refluo. In particolare, si è analizzata l'efficienza del reattore al variare del rapporto di queste due sostanze COD/TN.

Nei reattori a biomassa adesa in equi-corrente in cui il processo di nitrificazione e denitrificazione avviene in simultanea, il range consigliato da letteratura è tra 7 e 15 (Lin et al., 2016). Tuttavia, il rapporto COD/TN nei reflui urbani è minore di 5, per cui questi tipi di reattori risultavano inadatti e poco efficienti.

La tecnologia MABR in controcorrente ha delle ottime prestazioni di rimozione anche quando l'apporto di sostanza organica è minore. Per valutare il rapporto COD/TN ottimale si sono misurati sia il tasso di assorbimento dell'ossigeno (OUR, *oxygen uptake rate*) che la percentuale di rimozione dei contaminanti al variare di questo rapporto.

I microorganismi che utilizzano l'ossigeno sono i batteri eterotrofi HB e i batteri nitrificanti (*Ammonia Oxidizing Bacteria* AOB e *Nitrite Oxidizing Bacteria* NOB). Nel grafico in Figura 20 si ha raffigurato il tasso di assorbimento OUR di questi tre batteri aerobi che costituiscono il biofilm al variare del rapporto tra sostanza organica e azoto. Se il rapporto

è superiore a 10, i batteri eterotrofi inibiscono l'attività dei batteri nitrificanti poiché hanno un elevato OUR che consente loro di proliferare velocemente. Se il rapporto decresce, l'OUR dei batteri nitrificanti aumenta, ma il valore massimo è raggiunto per COD/TN pari a 5. Infatti, se il rapporto decresce troppo (minore di 3) il tasso di assorbimento dell'ossigeno di tutti i microorganismi decresce limitando la loro attività: i batteri eterotrofi devono utilizzare i composti organici solubili rilasciati dai batteri nitrificanti per poter esistere e l'attività dei batteri AOB e NOB è fortemente dipendente dalla concentrazione della sostanza organica.

Il rapporto in cui tutti i batteri operano correttamente e in cui le loro attività sono bilanciate è COD/TN pari a 5. Per questo rapporto si hanno i seguenti OUR:

- AOB: $35.7 \text{ mgO}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MLVSS}} \cdot \text{h}^{-1}$
- NOB: $46.7 \text{ mgO}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MLVSS}} \cdot \text{h}^{-1}$
- HB: $25.7 \text{ mgO}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MLVSS}} \cdot \text{h}^{-1}$

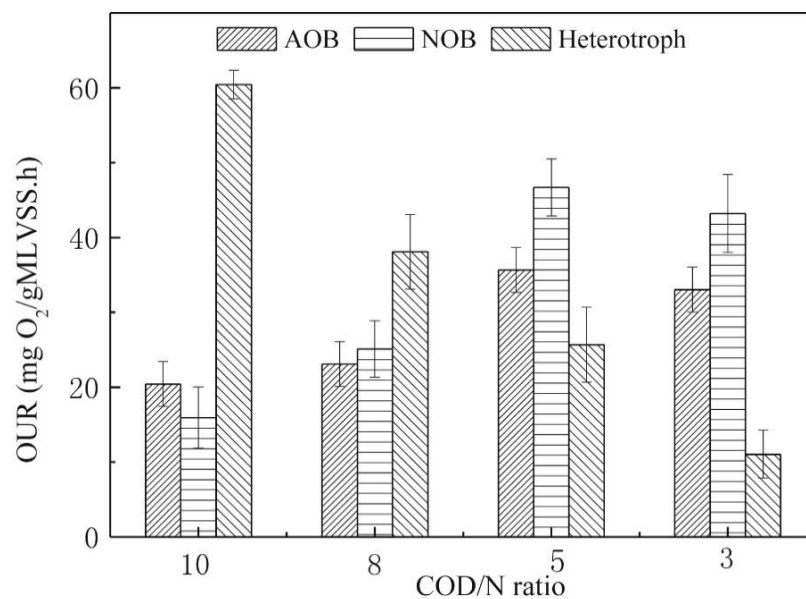


Figura 20: Tasso di assorbimento dell'ossigeno OUR per i batteri eterotrofi HB, i batteri nitrificanti AOB e NOB (Lin et al., 2016).

Risultati analoghi si sono ottenuti valutando i rendimenti di rimozione della sostanza organica e dei nutrienti. Quando il rapporto COD/TN è compreso tra 3 e 5.75 si ha una

percentuale di rimozione della sostanza organica e dell'azoto maggiore dell'80% e del 70% rispettivamente come si evince dalla Figura 21 (Matsumoto et al., 2007). I risultati sono stati confermati da Lin et al., 2016, che hanno ottenuto percentuali di rimozione del COD, dell'azoto ammoniacale e dell'azoto totale rispettivamente pari a 83.7%, 93.1% e 84.6% utilizzando un reattore con fibre cave microporose in PVDF con un reflujo in ingresso avente COD/TN pari a 5.

Per rapporti di concentrazioni inferiori a 3, si ha un'efficace nitrificazione ma una scarsa denitrificazione dovuta alla mancanza di sostanza organica che funge da donatore di elettroni. Si osserva infatti un accumulo di NO_3 e una bassa percentuale di rimozione dell'azoto totale.

Per rapporti superiori a 7, la sostanza organica penetra in profondità rendendo i batteri eterotrofi dominanti che non permettono agli altri batteri di crescere e di attuare la rimozione dell'azoto. Il rapporto ottimale di carico inquinante all'interno del reflujo deve essere il più possibile pari a 5 per avere un'elevata efficienza e prestazione del reattore a membrana aerata.

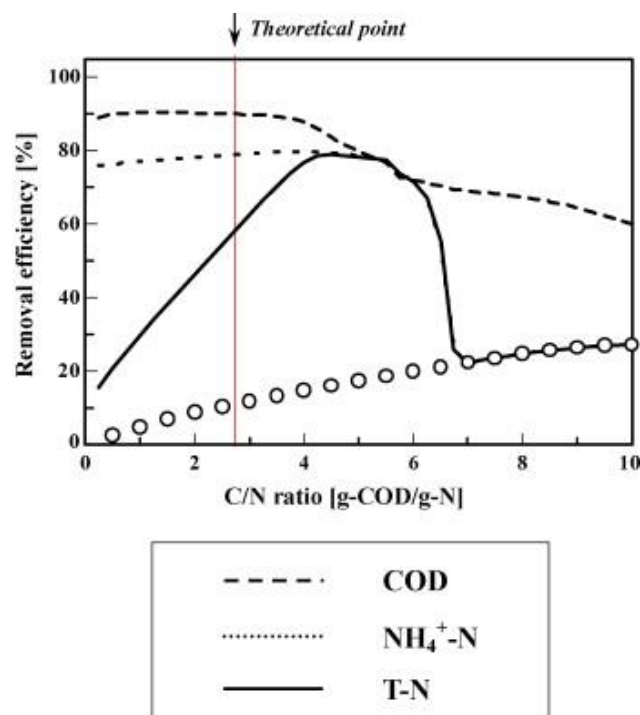


Figura 21: Percentuali di rimozione al variare del rapporto COD/TN ottenuti dall'applicazione di un modello monodimensionale in AQUASIM 2.1 (Matsumoto et al., 2007).

2.3 OSSIGENO

Un parametro fondamentale per la valutazione dell'efficienza della membrana è la quantità di ossigeno disciolto disponibile ai batteri, il cui gradiente combinato con quello delle concentrazioni delle sostanze da rimuovere determina la stratificazione dei microorganismi all'interno del biofilm.

Una maggior concentrazione di ossigeno aumenta l'efficienza di rimozione sia della sostanza organica che dell'azoto ammoniacale, in quanto le attività dei microorganismi aerobi sono migliorate.

Tuttavia, se la quantità di OD all'interno del biofilm è eccessivamente alta, l'effetto ottenuto è opposto a quello desiderato: si ha una riduzione delle prestazioni del reattore MABR per la rimozione simultanea di COD e dell'azoto. I motivi di questo effetto avverso sono due:

- La lisi microbica;
- L'assenza dello strato anaerobico in cui possono operare i batteri responsabili della denitrificazione;

Lu et al., 2020 hanno riportato un peggioramento del rendimento di rimozione dell'azoto totale del sistema per concentrazioni di ossigeno disciolto superiori a $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dal momento che si ha una riduzione dello strato anossico.

Se si opera attraverso il processo ANAMMOX, la concentrazione di ossigeno disciolto che deve essere garantita all'interno del biofilm è minore rispetto a quella richiesta per la nitrificazione-denitrificazione, ma è opportuno valutare gli effetti che si riscontrano al variare del flusso di gas immesso. Liu et al., 2016 hanno valutato il rendimento di rimozione dell'azoto del reattore insufflando una quantità di ossigeno nel range $0.19\text{-}0.95\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. In questo studio si è riscontrato un miglioramento di rimozione fino a $0.45\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ di gas insufflato, mentre per un flusso di ossigeno maggiore l'efficienza del reattore diminuisce poiché i batteri Anammox vengono inibiti dai batteri nitriti-ossidanti a seguito dell'accumulo dei nitriti all'interno del sistema (Figura 22).

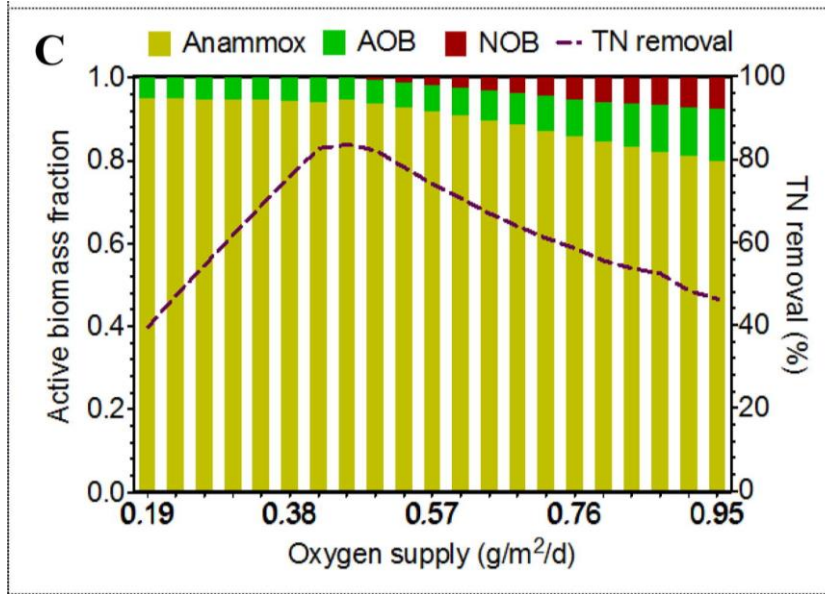


Figura 22: Rimozione dell'azoto al variare della quantità di ossigeno insufflato (Liu et al., 2016).

2.3.1 Flusso di gas

Il flusso dei gas all'interno del sistema MABR è governato dal gradiente di concentrazione e può essere valutato attraverso la legge di Fick (Equazione 1), dove D è il coefficiente di diffusione e dC/dz è il gradiente di concentrazione del gas.

$$1) \quad J = -D \cdot \frac{dC}{dz}$$

Il flusso dell'ossigeno che si trasferisce dalla fase gassosa a quella liquida in condizioni stazionarie è dato dall'equazione 2 (Coté et al., 1989):

$$2) \quad J_{O_2} = \frac{1}{\frac{1}{K_G} + \frac{1}{S_{MG} \cdot K_m} + \frac{1}{\frac{S_{MG}}{S_{ML}} K_L}} \cdot \left(C_{O_2,g} - \frac{C_{O_2,l}}{\frac{S_{MG}}{S_{ML}}} \right) = K_{tot} \cdot \left(C_{O_2,g} - \frac{C_{O_2,l}}{\frac{S_{MG}}{S_{ML}}} \right)$$

dove:

- K_G , K_m e K_L sono rispettivamente i coefficienti di trasporto di massa nello strato limite tra la membrana e il gas, nella membrana stessa e nello strato limite tra la

membrana e il refluo. L'inverso dei coefficienti di trasporto rappresenta la resistenza che i vari strati incontrati dal flusso impongono al trasferimento di massa, come si evince in Figura 23;

- S_{MG} e S_{ML} sono i coefficienti di ripartizione che rappresentano le condizioni all'interfaccia;
- $C_{O_2,g}$ e $C_{O_2,l}$ sono le concentrazioni di ossigeno nella fase gassosa e in quella liquida;

La resistenza al trasferimento di massa imposta dallo strato limite tra la membrana e il gas è trascurabile rispetto alle altre resistenze, per cui il termine K_G può essere trascurato (Martin et Nerenberg, 2012). L'equazione 2 può essere riscritta sostituendo la concentrazione del gas con la pressione di aerazione utilizzando la legge di Henry e la legge dei gas ideali, ottenendo la seguente formulazione (Equazione 3), dove T è la temperatura del sistema, R è la costante dei gas, H è la costante di Henry.

$$3) \quad J = \frac{1}{\frac{RT}{S_{MG} \cdot K_m} + \frac{H}{K_L}} \cdot (p - H \cdot C_L)$$

Tuttavia, nel trattamento MABR è importante conoscere non tanto il flusso di gas dell'intero sistema ma quanto la quantità di ossigeno che viene fornita al biofilm, la cui valutazione, in condizioni stazionarie, avviene attraverso l'equazione 4 (Perez-Calleya et al., 2017):

$$4) \quad J_{O_2} = K_m \cdot (C_{O_2,mg} - C_{O_2,mb})$$

dove $C_{O_2,mg}$ e $C_{O_2,mb}$ sono rispettivamente le concentrazioni dell'ossigeno nella membrana lungo il lato interno in corrispondenza della fase gassosa e lungo il lato esterno su cui si forma il biofilm. La concentrazione $C_{O_2,mb}$ dipende sia dalla resistenza alla diffusione imposta dalla biomassa che dall'attività dei microorganismi che consumano ossigeno (Martin et Nerenberg, 2012). Questa concentrazione è tipicamente inferiore rispetto a quella che si avrebbe in assenza del biofilm il che implica un gradiente maggiore tra le estremità del biofilm e quindi un trasferimento di ossigeno maggiore.

Facendo riferimento alla Figura 23 si può osservare che, essendo l'ossigeno immesso dalla membrana direttamente al biofilm, le uniche resistenze che si incontrano sono quella generata dalla membrana stessa K_m e dallo strato limite tra la membrana e il gas K_G , che però è trascurabile (Lackner et al., 2010).

Il parametro K_m risulta essere pari al rapporto tra la diffusività D del gas all'interno della membrana e lo spessore della membrana z_m (Equazione 5). Spesso le proprietà dei materiali attraversati da gas sono definite attraverso i coefficienti di permeabilità P , correlabili alla diffusione tramite l'Equazione 6.

$$5) \quad K_m = \frac{D}{z_m}$$

$$6) \quad P = D \cdot S'_{MG}$$

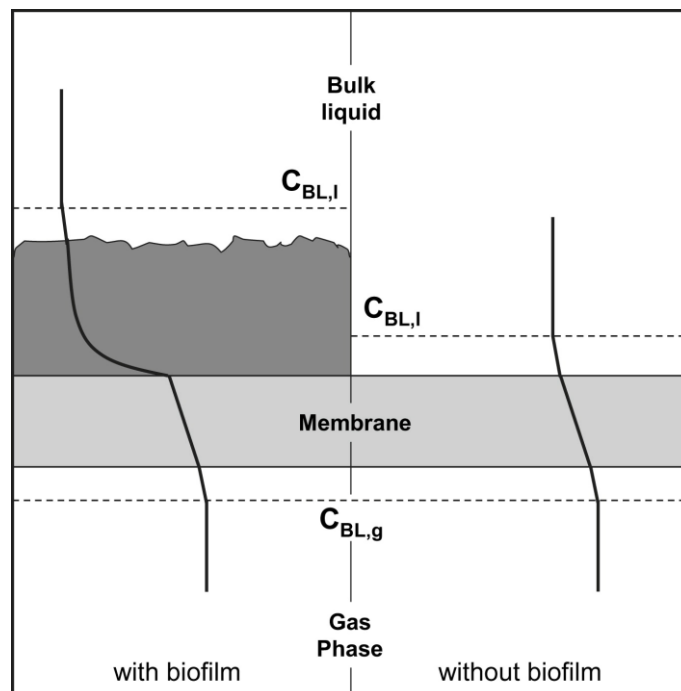


Figura 23: Schematizzazione degli strati che il gas deve attraversare e quindi le resistenze imposte con e senza il biofilm (Lackner et al., 2010).

Analogamente il flusso di gas dal biofilm al refluo può essere valutato con l'equazione 7:

$$7) \quad J = K_L \cdot (C_{LB} - C_L)$$

dove K_L è dato dal rapporto tra la diffusività dell'OD nell'acqua e lo spessore dello stato limite LDL tra il biofilm e il refluo. La resistenza imposta dallo strato LDL è la resistenza principale di tutto il sistema, circa i 2/3 della totale (Lu et al., 2020). Essendo così rilevante permette di ridurre al minimo il flusso di gas verso l'esterno minimizzando le perdite di gas (Martin et Nerenberg, 2012).

Il sistema MABR si differenzia dai reattori convenzionali a biomassa adesa per l'insufflazione dell'ossigeno in contro corrente (Figura 24). Questa particolarità fornisce al sistema un doppio vantaggio: il flusso di gas non deve attraversare né la resistenza generata dallo strato all'interfaccia tra il biofilm e il liquido né quella del liquido stesso che si traduce in un trasferimento maggiore di ossigeno e in una riduzione delle perdite di gas che incrementano l'efficienza di utilizzazione OUE (Martin et Nerenberg, 2012).

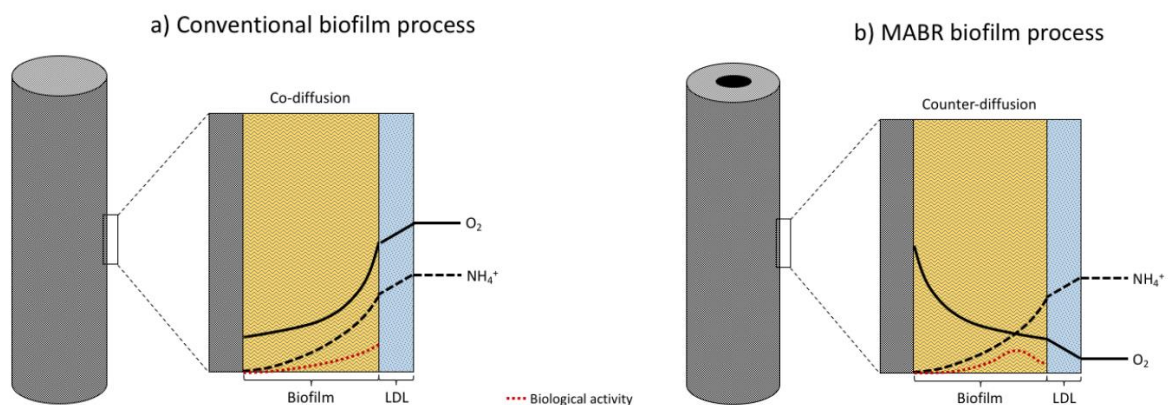


Figura 24: Modalità di insufflazione dell'ossigeno nei sistemi a biofilm convenzionali (a sinistra) e nel sistema MABR (a destra) (Duvall, 2017).

Per poter operare in condizioni ottimali è necessario analizzare i parametri da cui dipende il trasferimento di gas J , perché volendolo massimizzare si deve o massimizzare il coefficiente di trasferimento K_m o aumentare il gradiente di concentrazione.

Un primo parametro da valutare è la pressione p che influenza direttamente la forza spingente al trasferimento di gas: in particolare, se si aumenta la pressione allora si incrementa anche il flusso di gas (Equazione 3). Dallo studio condotto da Coté et al., 1989, il coefficiente di trasferimento K_m è indipendente dalla pressione, ma è un parametro che

dipende sia dal tipo di gas impiegato che dal materiale costituente la membrana: nelle medesime condizioni operative il coefficiente di trasferimento dell'aria è minore rispetto a quello dell'ossigeno puro. Una differenza tra i coefficienti di trasferimento si osserva anche operando con la modalità dead-end invece che flow-through. Nella prima condizione il flusso deve vincere una resistenza maggiore in quanto la membrana intrappola il vapore acqueo e l'anidride carbonica generata dall'attività batterica generando così una resistenza al flusso, mentre nella modalità flow-through queste sostanze vengono liberate in atmosfera.

Per quanto riguarda la velocità del reflu, essa influenza il flusso di gas globale in quanto riduce lo strato LDL, ma non ha un contributo significativo al trasferimento di gas al biofilm. Un vantaggio del sistema MABR rispetto ai biofilm convenzionali è proprio quello di insufflare l'ossigeno dalla membrana, in contro corrente rispetto ai substrati. Infatti, il trasferimento di ossigeno risulta maggiore perché non deve attraversare lo strato LDL e contemporaneamente questo strato è una barriera che aiuta a non disperdere l'ossigeno verso l'esterno. Il risultato è una maggiore efficienza di utilizzo di ossigeno.

2.3.2 Trasferimento di ossigeno

Nella tecnologia MABR si ha un'elevata efficienza di trasferimento di ossigeno OTE che è maggiore rispetto a quella ottenibile dal tradizionale trattamento a fanghi attivi e dai sistemi a biomassa adesa in equi-corrente. Si può raggiungere il 100% di trasferimento in quanto tutto l'O₂ si trasferisce direttamente al biofilm ed è immediatamente disponibile alla biomassa senza dover dissolversi prima nel liquido e superare delle resistenze maggiori (Brindle et al., 1998; Perez-Calleya et al., 2017).

Un'efficienza di trasferimento maggiore si ottiene operando in modalità dead-end, ossia quando si hanno le estremità delle membrane sigillate, rispetto alla modalità flow-through poiché non si ha una perdita di ossigeno dovuta alle aperture delle estremità. Tuttavia, la configurazione dead-end è più sensibile alla retrodiffusione (back-diffusion) dei gas, come ad esempio N₂, che si diffondono dal biofilm alla membrana diluendo l'ossigeno immesso (Martin et Nerenberg, 2012) con la conseguente riduzione del tasso di trasferimento di ossigeno (OTR) e quindi una diminuzione dell'efficienza complessiva del sistema MABR. Il problema del back-diffusion si sviluppa in un arco temporale molto lungo. Se le fibre

rimangono aperte, questo fenomeno non si presenta e inoltre si ha un tasso di trasferimento di ossigeno OTR più alto, ma un OTE minore in quanto si deve insufflare una maggiore quantità di ossigeno perché una parte di essa viene dispersa. Operando con la modalità flow-through si ha una perdita di pressione e lo strippaggio dei VOC.

Una possibile soluzione per combinare i vantaggi delle due tecniche è quello di operare con la configurazione dead-end e attuare una ventilazione periodica in cui si aprono le fibre per un certo intervallo di tempo, in modo tale che i gas inerti fuoriescano e il profilo di pressione lungo le fibre si uniformi. In questo modo si massimizza sia OTR che OTE, come è stato dimostrato da uno studio condotto da Perez-Calleya et al., 2017 in cui si sono confrontati il tasso di trasferimento di ossigeno e l'efficienza di trasferimento nella configurazione open-end, closed-end e adottando una ventilazione periodica con aperture di 20 s in un intervallo di tempo variabile (1-30 minuti). L'ottimizzazione di questi due parametri si ha attuando una ventilazione di 20 secondi ogni 20 minuti (Figura 25). È opportuno individuare il tempo di apertura delle fibre e l'intervallo di ventilazione specifico del sistema, poiché dipendono da diversi fattori, come il coefficiente di trasferimento di massa proprio della membrana, il diametro e la lunghezza delle fibre, la pressione di insufflazione del gas e la concentrazione di ossigeno disciolto nel liquido.

Nel sistema MABR si ha quindi un elevato trasferimento di ossigeno che permette di avere anche un'efficienza di utilizzo dell'ossigeno OUE, ossia il rapporto tra la quantità di ossigeno effettivamente utilizzata dai batteri per le loro attività OUR e quella insufflata, prossimo al 100% che si traduce in un risparmio di energia di aerazione (Brindle et al., 1998).

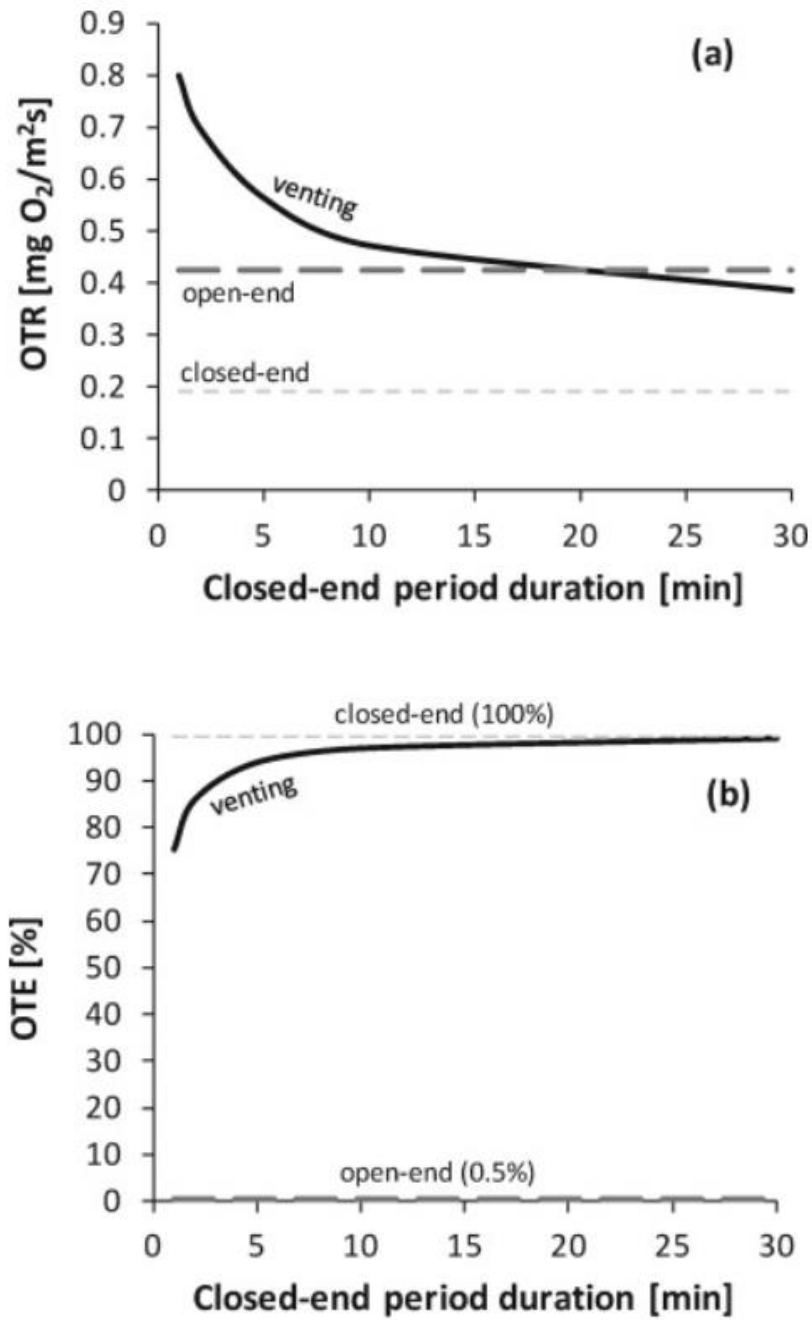


Figura 25: Tasso di trasferimento di ossigeno OTR (a) e l'efficienza di trasferimento OTE (b) per le operazioni condotte adottando configurazioni open-end e closed-end e adottando una ventilazione periodica con aperture di 20 s in un intervallo variabile (Perez-Calleya et al. 2017).

2.4 PRESSIONE DI AERAZIONE

La pressione di aerazione è un parametro che influenza le prestazioni del reattore, in quanto da essa dipende il tasso di trasferimento dell'ossigeno, come anche la

concentrazione a saturazione dell'OD (Ahmed et al., 2004). Come si evince in Figura 26, la concentrazione dell'ossigeno disciolto è maggiore lungo l'intero strato di biofilm quando viene insufflato ad una pressione più elevata. È quindi importante valutare la pressione di aerazione ottimale, dal momento che si deve avere una profondità di penetrazione dell'ossigeno corretta per avere la copresenza dell'ambiente aerobico e anossico in cui possono svilupparsi tutti i batteri responsabili della degradazione delle sostanze inquinanti. Inoltre, la pressione di aerazione non deve essere superiore alla pressione alla quale si formano le bolle di gas dal momento che la formazione di quest'ultime riduce l'efficienza di trasferimento del gas OTE. Nelle membrane microporose la pressione di formazione delle bolle è più bassa, mentre le membrane composite permettono di operare ad una pressione più elevata grazie alla presenza del sottile strato di membrana densa (Martin et Nerenberg, 2012).

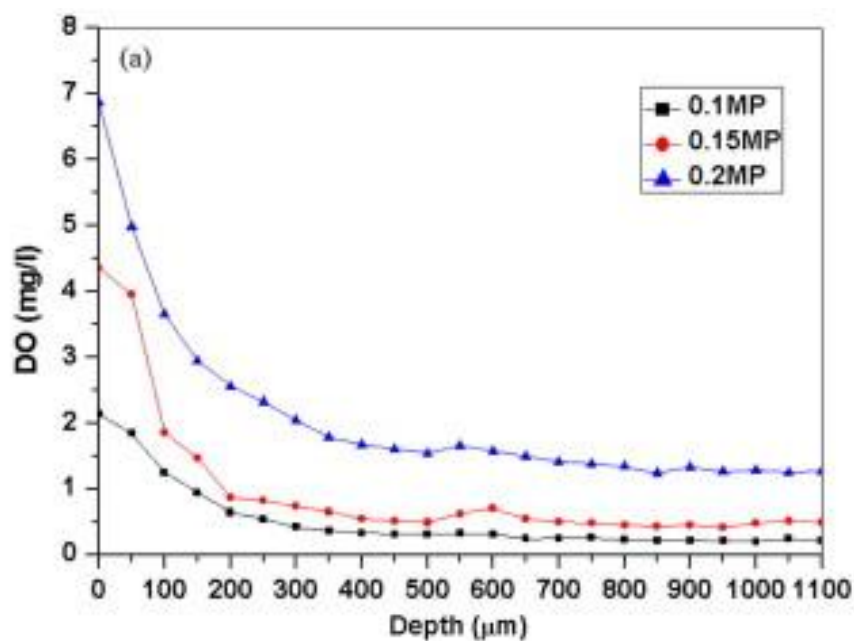


Figura 26: Concentrazione dell'ossigeno disciolto all'interno del biofilm al variare della pressione di aerazione (Li et al., 2015).

Analizzando la concentrazione della sostanza organica in uscita dal reattore si può osservare che è minore se la pressione di aerazione è maggiore, in quanto la degradazione,

essendo una reazione di ossidazione, è influenzata dalla quantità di ossigeno immesso (Figura 27).

Per quanto riguarda la rimozione dell'azoto, è necessario che sia i batteri nitrificanti che quelli denitrificanti possano svilupparsi. Nello studio condotto da Li et al., 2015 si è valutata la prestazione del reattore MABR costituito da membrane a fibre cave composite, con lo strato di rivestimento di materiale denso, al variare della pressione di aerazione: per le pressioni di aerazioni pari a 0.1MPa e 0.2MPa l'abbattimento dei composti azotati è minore rispetto a quello ottenuto per 0.15MPa. Infatti, se l'ossigeno è insufflato ad una pressione minore lo strato aerobico che si genera è piccolo, limitando l'attività dei batteri aerobi e la nitrificazione. Viceversa, se l'ossigeno viene immesso ad una pressione maggiore, lo strato anaerobico è inesistente e la denitrificazione non avviene (Figura 28).

È fondamentale valutare la corretta pressione di aerazione per ottenere degli elevati rendimenti di rimozione. Inoltre, un vantaggio del processo MABR è quello di adattarsi alle varie condizioni e caratteristiche del refluo regolando il trasferimento di gas all'interno del biofilm attraverso il controllo della pressione (Castrillo et al., 2019).

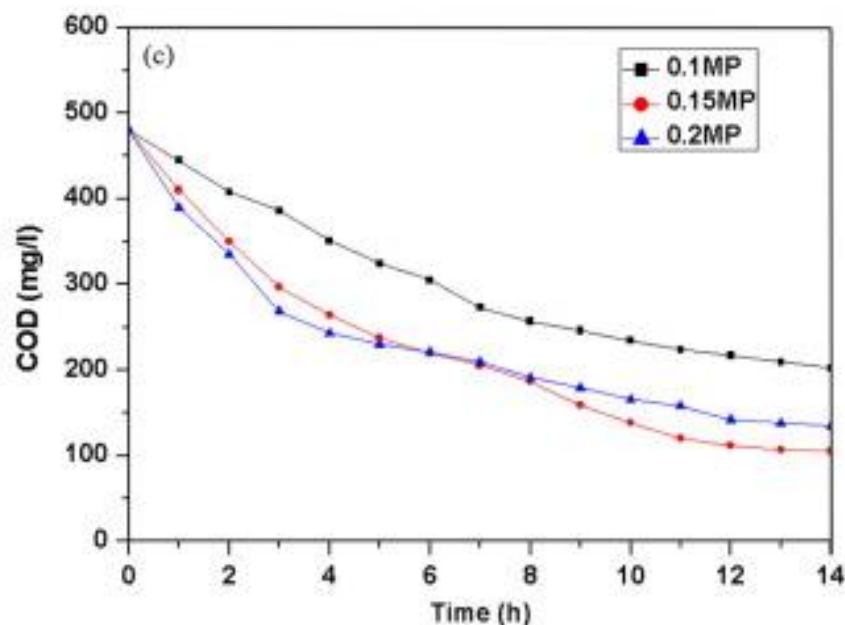


Figura 27: COD in uscita dal reattore al variare della pressione di aerazione (Li et al., 2015).

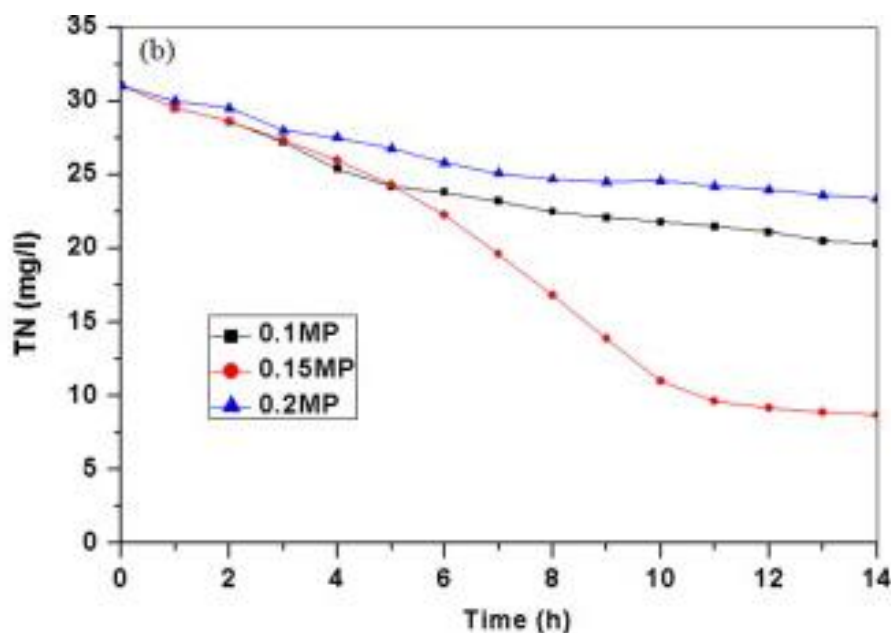


Figura 28: TN in uscita dal reattore al variare della pressione di aerazione (Li et al., 2015).

2.5 TEMPERATURA

La temperatura è un parametro fisico che influenza la crescita e l'attività dei microorganismi, oltre alla diffusione delle sostanze all'interno del biofilm. Se la temperatura diminuisce, l'attività dei batteri decresce e si ha la necessità di avere più biomassa per trattare la stessa quantità di carico inquinante in ingresso. L'incremento di biomassa si traduce in un biofilm più spesso, ma, come è già stato descritto nel paragrafo 2.1, lo spessore del biofilm deve essere mantenuto in un determinato intervallo affinché tutte le specie batteriche si possano sviluppare e affinché il biofilm non costituisca una resistenza troppo elevata al trasferimento di massa.

Nel modello sviluppato da Acevedo Alonso e Lackner, 2019 si sono confrontate le concentrazioni dell'azoto totale in uscita dal reattore MABR a diverse temperature, 10°C, 20°C e 30°C, e spessori del biofilm, 1mm, 0.5mm e 0.2mm. In Figura 29 si può osservare che le prestazioni migliori si hanno a temperature più elevate, in quanto la concentrazione di azoto totale nell'effluente TDN è minore.

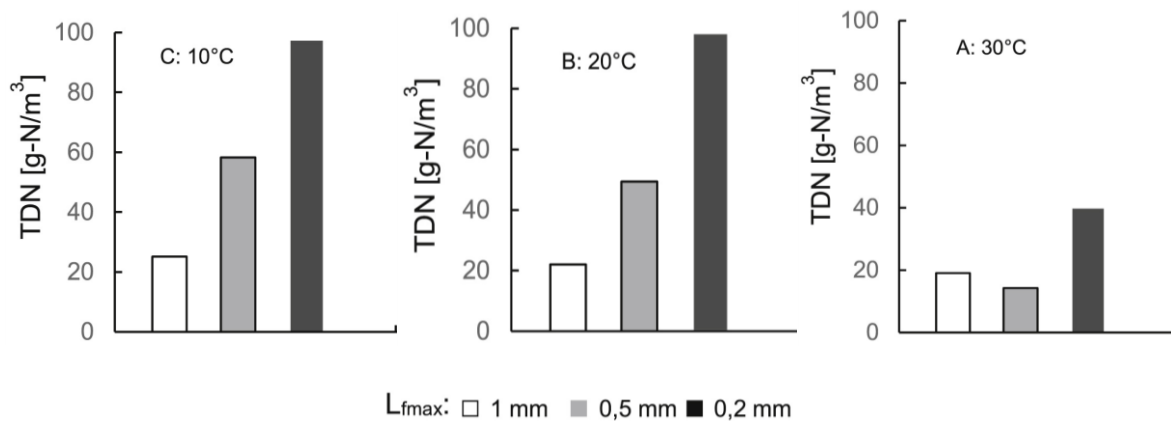


Figura 29: Azoto totale nell'effluente al variare della temperatura e dello spessore del biofilm (Acevedo Alonso et Lackner, 2019).

Gli ultimi studi sull'influenza della temperatura nei sistemi MABR riguardano le condizioni termofile ($T=50-55^{\circ}\text{C}$). L'aumento della temperatura migliora l'attività dei batteri ottenendo così ottime prestazioni con un biofilm più sottile. Le condizioni operative termiche potrebbero essere una modalità di mantenimento dello spessore del biofilm entro l'intervallo desiderato. Tuttavia, lavorando in condizioni termofile, si ha un incremento del vapore acqueo che diffonde e condensa sulla membrana. Ciò comporta una maggior resistenza al trasferimento di massa e quindi un minor OTR. Inoltre, si ha anche un incremento della profondità di penetrazione dell'ossigeno e dei substrati a seguito dell'aumento della diffusività e della riduzione della viscosità dell'acqua, diminuendo la prestazione del reattore dal punto di vista della rimozione dell'azoto (Lu et al., 2020).

2.6 VELOCITÀ DI FLUSSO

L'idrodinamica assume un ruolo fondamentale nei sistemi MABR in quanto condiziona la densità del biofilm, lo spessore dello strato all'interfaccia tra il liquido e il biofilm, la miscelazione del liquido e l'attività dei batteri (Syron et Casey, 2007).

Lo strato stagnante tra il liquido e il biofilm LDL si genera solo nella parte esterna del biofilm dal momento che la sua formazione nella parte interna è impedita dall'attaccamento del biofilm alla membrana. Inoltre, questo strato costituisce la resistenza principale al

trasferimento di massa, come evidenziato nel sotto-paragrafo 2.3.1. Nel sistema MABR lo spessore dello strato all'interfaccia non influenza direttamente il trasferimento di ossigeno, ma solo il trasferimento di massa dei contaminanti. Uno strato più sottile permette di avere un gradiente di concentrazione dei substrati e un trasferimento di massa maggiori. Lo spessore di questo strato stagnante dipende sia dalla direzione del flusso rispetto alla membrana che dalla sua velocità. Operando con un flusso trasversale o perpendicolare all'asse della membrana lo spessore è ridotto al minimo. Se il flusso è parallelo, invece, si può ottenere un medesimo effetto incrementando la velocità.

Li et al., 2015 hanno condotto uno studio per analizzare le prestazioni del sistema MABR a fibre cave con membrane composite, al variare della portata di alimentazione per unità di superficie di un refluo derivante da un'industria petrolifera, dimostrando che l'incremento della velocità favorisce la diffusione del COD verso il biofilm e ne aumenta la rimozione. Tuttavia, la velocità di flusso non deve essere eccessivamente alta dal momento che imprime degli sforzi di taglio che causano il distaccamento del biofilm, come si è osservato in questo esperimento per una portata di alimentazione riferita all'unità di area di $0.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 30).

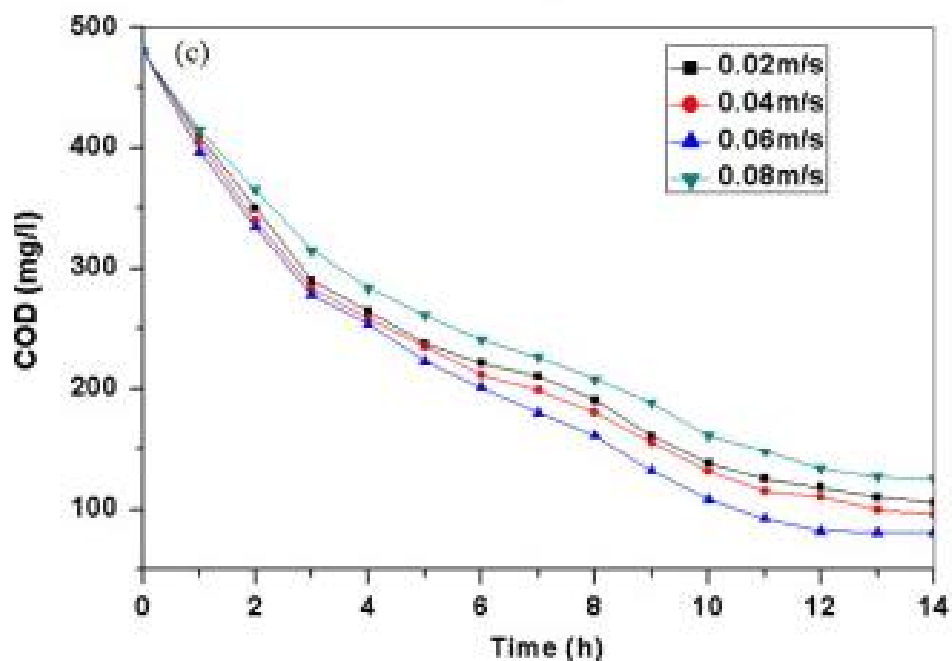


Figura 30: Concentrazione della sostanza organica nell'effluente al variare della velocità (Li et al., 2015).

In un altro studio, Wei et al., 2012, si è analizzata l'influenza della velocità del flusso al trasferimento dell'azoto ammoniacale, che è il fattore da cui dipende l'attività dei batteri nitrificanti: l'aumentando della velocità implica un tasso di rimozione di $\text{NH}_4\text{-N}$ superiore (Figura 31). Parallelamente, l'incremento dell'ossidazione dell'azoto ammoniacale accelera la reazione di denitrificazione, aumentando la percentuale di rimozione dell'azoto totale, come si evince in Figura 32. Infatti, passando da una velocità di $0.02 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a una di $0.05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, la rimozione del TN è incrementata del 30% (Wei et al., 2012).

Questi risultati mostrano l'importanza dell'idrodinamica in questo tipo di reattori. Si deve individuare la velocità ottimale del refluo affinché si abbia un elevato trasferimento della sostanza organica e dei nutrienti, ma non si registri il distacco del biofilm per gli eccessivi sforzi di taglio.

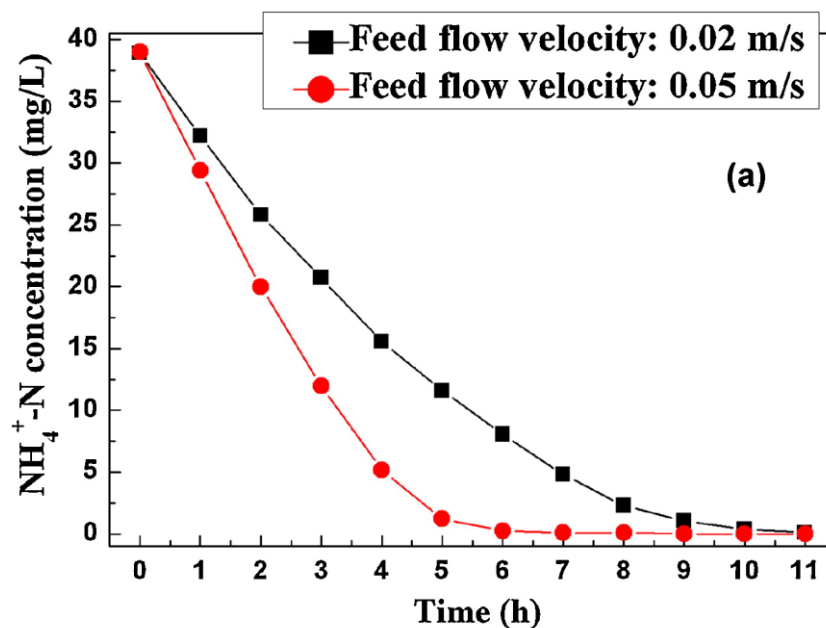


Figura 31: Concentrazione del $\text{NH}_4\text{-N}$ nell'effluente al variare della velocità (Wei et al., 2012).

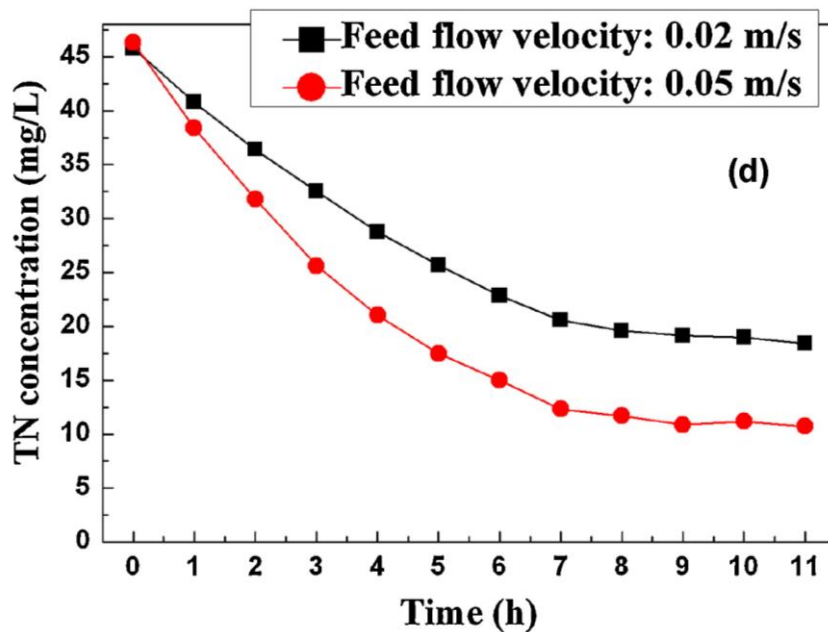


Figura 32: Concentrazione TN nell'effluente al variare della velocità (Wei et al., 2012).

2.7 PH

Un ulteriore parametro che influenza l'efficienza di rimozione dei contaminanti con il sistema MABR è il pH. Secondo Lan et al., 2018 il pH ottimale è 7.95, ma si ottiene una buona rimozione del carico inquinante per un pH tra 7 e 9. In questo intervallo si ha una lieve oscillazione della percentuale di rimozione della sostanza organica, dovuta alla migliore adattabilità dei microorganismi eterotrofi alla variazione del pH, e un aumento della rimozione dell'azoto totale, in quanto i batteri denitrificanti operano meglio in un ambiente alcalino. Al di fuori di questo range il rendimento del reattore MABR peggiora drasticamente. Questo risultato è stato ottenuto per un refluo caratterizzato da un'elevata concentrazione di sostanza organica. Nel documento redatto da Lu et al., 2020 si suggerisce di mantenere un pH neutro, ma si ha un miglioramento delle performance del reattore fino a pH uguale a 8, al di sopra del quale si ha una riduzione di rimozione della sostanza organica. Anche la nitrificazione è influenzata dal pH. Infatti, secondo Duvall C., 2017 i batteri nitrificanti sono molto sensibili alla variazione del pH ed operano preferibilmente in un intervallo di pH tra 7 e 8.

2.8 HRT

Le prestazioni del sistema MABR dipendono anche dal tempo di ritenzione idraulica HRT. Aumentando HRT, si incrementa il trasferimento del substrato dal liquido al biofilm (Lan et al., 2018) e il tempo disponibile per le reazioni biologiche (Lu et al., 2020) con il conseguente aumento della percentuale di rimozione sia della sostanza organica che dell'azoto.

Tuttavia, il tempo di ritenzione idraulica non deve essere eccessivamente alto in quanto il contenuto di substrato disponibile alla biomassa può divenire limitante e dal momento che l'HRT è direttamente proporzionale alle dimensioni del reattore e quindi ai costi di investimento.

2.9 SALINITÀ

Un ultimo parametro analizzato è la salinità. La concentrazione di sali all'interno del refluo può ridurre le prestazioni del reattore, ma una riduzione drastica di percentuale di abbattimento, soprattutto per quanto riguarda l'azoto totale, si osserva per una salinità superiore a $30\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ come si evince dalla Figura 33 (Lan et al., 2018), mentre per una concentrazione di sali al di sotto di questa soglia la riduzione non è significativa.

Il peggioramento del rendimento di rimozione è dovuto all'inibizione delle attività dei microorganismi, soprattutto per quelli denitrificanti dal momento che si registra un accumulo di $\text{NO}_2\text{-N}$ e $\text{NO}_3\text{-N}$. Le specie batteriche hanno un differente resistenza alla salinità: i batteri eterotrofi sono più tolleranti rispetto a quelli nitrificanti e i batteri AOB sono più resistenti dei NOB.

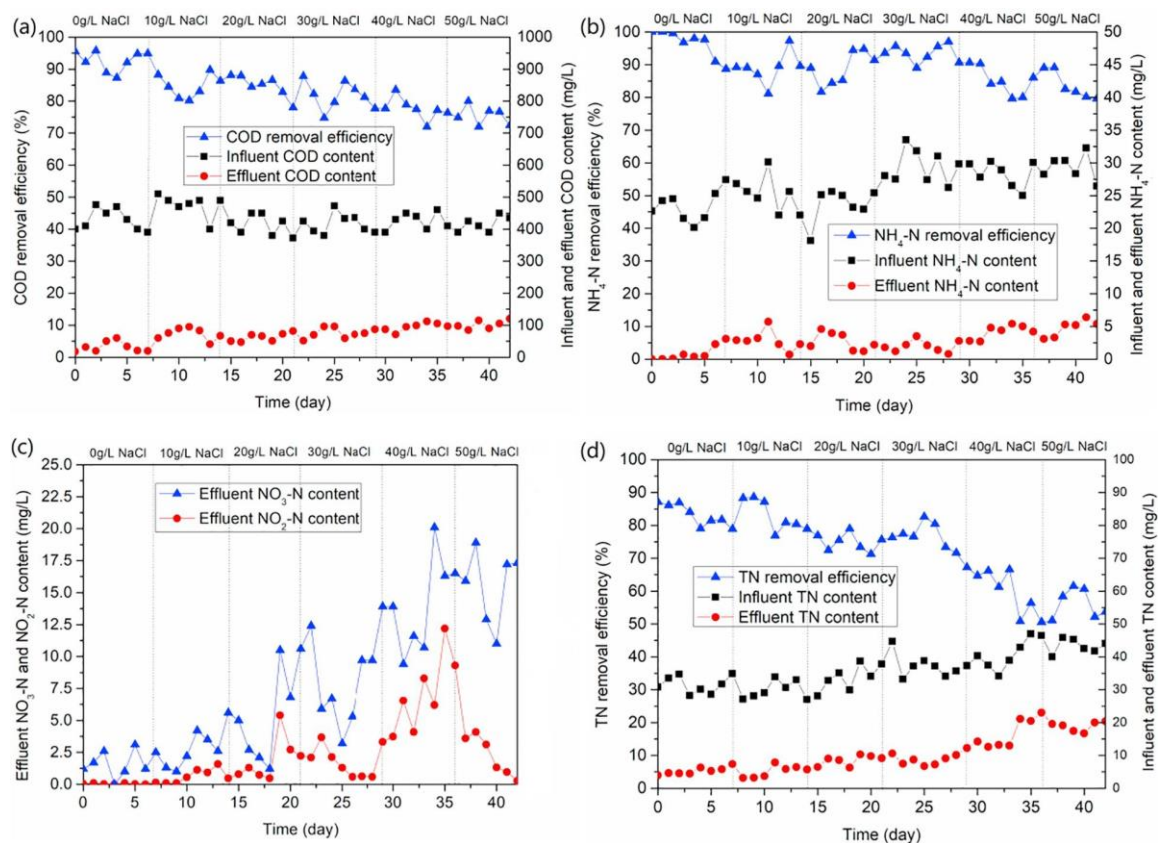


Figura 33: Percentuale di rimozione del COD (a), dell'azoto ammoniacale (b) e dell'azoto totale (d) e le concentrazioni di NO₂-N e NO₃-N nell'effluente (c) (Lan et al., 2018).

Capitolo 3

INSTALLAZIONI E VANTAGGI

3.1 INSTALLAZIONI

I sistemi MABR sono già presenti in diversi impianti di trattamento delle acque reflue in diversi Paesi del mondo. In Tabella 1 sono riportate le principali applicazioni dei produttori di reattori a membrana.

Si può osservare che il numero di installazioni del sistema MABR sia nella configurazione ibrida che non ibrida è in aumento, soprattutto in Cina, Paese con il maggior numero di applicazioni. Infatti, il sistema MABR permette di avere dei rendimenti di rimozione tali per cui la qualità dell'effluente sia conforme ai limiti della classe 1A imposti dal piano quinquennale cinese. Questi impianti sono decentralizzati e trattano una portata giornaliera bassa. L'impianto avente capacità di trattamento maggiore, Panjin WWTP, ha utilizzato la configurazione ibrida introducendo le membrane all'interno di una vasca biologica.

I nuovi impianti realizzati nei diversi Paesi con moduli di MABR nascono per far fronte alle nuove sfide in campo ambientale, utilizzando una tecnologia a basso consumo energetico, con una bassa manutenzione richiesta ed una limitata superficie occupata. Quest'ultima caratteristica è stata determinante per l'impianto realizzato in Cambogia, nella città di Sihanoukville, dove la rapida crescita di popolazione ha limitato i terreni disponibili per la realizzazione di impianti di trattamento delle acque reflue.

Nei Paesi più sviluppati, invece, i reattori a membrana sono stati scelti principalmente per migliorare la capacità di trattamento della sezione biologica già presente e/o per incrementare i rendimenti di rimozione. I moduli MABR sono stati installati all'interno delle vasche anossiche, secondo la configurazione ibrida. A seconda delle esigenze e degli obiettivi che si desiderano ottenere per lo specifico impianto si sono adottati un numero differente di moduli di membrane. L'impianto MABR più grande è Waterloo WWTP in

Canada in cui sono stati adottati 24 moduli di membrane per aumentare del 40% la capacità di trattamento dell'impianto di trattamento già esistente. La scelta è stata anche condotta sulla base del risparmio dei costi di investimento e di manutenzione: si è stimato un risparmio dei costi del 45% rispetto all'espansione del sistema CAS.

In conclusione, gli impianti MABR a piena scala sono generalmente di piccola capacità, ma non mancano esempi di installazione in impianti di media potenzialità soprattutto nella configurazione ibrida per contenere i costi di investimento e per migliorare la sezione biologica già presente. I reattori a membrana hanno delle ottime prospettive per il futuro.

Tabella 1: Installazioni a scala reale dei sistemi MABR (OxyMem Limited; Fluence Corporation; Suez Technologies & Solutions).

	Paese	Q [m³·d⁻¹]	Anno	
HaYogev	Israele	125	2016	Replace existing system
Bordeaux Region, St. Thomas	USA	95	2016	Upgrade the existing system
Mayan ZVI	Israele	6000	2016	Upgrade the existing system
Mekele University Hospital	Etiopia	320	2016	High-quality WW treatment solution to reuse for irrigation
Yorkville Bristol Sanitary District	USA	14000	2017	Upgrade the existing CAS
Hassi Messaoud	Algeria	100	2017	New plant
Xiaogan Service Area	Cina	200	2018	New plant
Oregon	USA	70	2018	Improve TN removal
Miedes del Aragon WWTP, Acciona	Spagna		2018	Enhance treatment capacity
Manila	Filippine	400	2018	New plant
Changping District, Beijing, Hebei province	Cina	20	2018	New plant
Outang Village	Cina	40	2018	New plant
Schilde	Belgio	8800	2018	Improve TN removal

Segue Tabella 1: Installazioni a scala reale dei sistemi MABR (OxyMem Limited; Fluence Corporation; Suez Technologies & Solutions).

Ejby Molle WWTP, Vand Center Syd	Danimarca	(410000 AE)	2018	
Guizhou province	Cina	1000	2018	New plant
Xiaogan, Hubei Province	Cina	200	2018	New plant
Luolong Henan	Cina	300	2019	New plant
Burwood Brickworks	Australia	60	2019	
Panjin	Cina	3000	2019	MABR modules are installed into new plant;
Xilingang Town	Cina	800	2019	New plant
Jilin Province	Cina	1500	2019	New plant
LNG worksite, Texas	USA	125	2019	New plant; WW was treated to reuse for dust suppression
Buenos Aires	Argentina	60	2019	Increase treatment capacity
Subiaco	Australia	640	2020	Increase treatment capacity
Hespeler WWTP, Waterloo	Canada	9320	2020	Increase treatment capacity
Redditch Sernal site in Worcestershire	UK	(92000AE)	2020	Increase treatment capacity
Sihanoukville Port	Cambogia	4500 6100	2020	New plant

3.2 VANTAGGI

3.2.1 Energia di aerazione

Uno dei principali vantaggi del sistema MABR è la riduzione di energia richiesta per immettere l'ossigeno: si ha un risparmio del 70% rispetto all'energia richiesta per il trattamento con l'immissione dell'aria con i diffusori di bolle fini (Castrillo et al., 2019) e dell'85% rispetto al convenzionale trattamento a fanghi attivi (Perez-Calleya et al., 2017).

Il risparmio dell'energia di aerazione è dovuto principalmente all'elevata efficienza di trasferimento OTE, che è prossimo al 100%, mentre nei fanghi attivi varia tra il 15-40% (Martin et Nerenberg, 2012), e all'elevata efficienza di utilizzo dell'ossigeno OUE da parte dei batteri in quanto l'ossigeno è immediatamente disponibile alla biomassa, senza dover attraversare uno strato liquido e vincere resistenze maggiori (Brindle et al., 1998). La minor richiesta dell'energia di aerazione implica una riduzione dei costi operativi.

3.2.2 Emissioni

L'alto trasferimento e utilizzo dell'ossigeno rendono più vantaggioso la tecnologia MABR anche per le minori emissioni di sostanze organiche volatili VOC e gas serra, aspetto al quale contribuisce l'assenza di bolle (Martin et Nerenberg, 2012).

Il principale gas serra che contribuisce per circa il 78% dell'intera carbon footprint di un impianto di trattamento è l'ossido nitroso N_2O . Il sistema MABR è in grado di mitigare le emissioni di questo gas serra e ozono-lesivo: infatti, la concentrazione dell' N_2O nell'interfaccia tra il biofilm e il liquido è due ordini di grandezza inferiore rispetto ad un reattore con biofilm tradizionale. Il fattore di emissione, normalizzato all'azoto totale in ingresso, dell'ossido nitroso nella tecnologia MABR è di 0.0058% (Kinh et al., 2017).

3.2.3 Altri vantaggi

Il sistema MABR ha delle caratteristiche operative che sono maggiormente vantaggiose rispetto ai tradizionali trattamenti biologici.

Innanzitutto, il reattore a membrane ha delle ottime prestazioni anche quando si hanno di carichi inquinanti in ingresso variabili e durante la stagione invernale, quando le temperature più basse riducono la velocità di crescita della biomassa. Negli impianti il cui sistema è a biomassa sospesa, il trattamento che risente maggiormente della variazione termica è la nitrificazione. Nel sistema MABR, invece, il biofilm rimane attaccato alla membrana e non viene rimosso dal sistema. L'unico accorgimento che potrebbe essere attuato per mantenere una buona percentuale di rimozione è diminuire il carico di COD entrante.

I moduli MABR producono una quantità di fango inferiore rispetto al sistema a fanghi attivi, si può produrre fino al 50% di fango di supero in meno. La resa dei fanghi nel sistema MABR è minore di $0.2 \text{ kg}_{\text{TSS}} \text{ kg}^{-1}_{\text{COD}}$ (*Oxymem Limited*). Questo aspetto comporta dei benefici per la riduzione dei costi dovuti al loro smaltimento.

Infine, un ulteriore vantaggio riguarda l'impronta ecologica del sistema. Infatti, il reattore occupa uno spazio volumetrico inferiore rispetto all'impianto CAS a parità di portata giornaliera da trattare, che, oltre ad essere un aspetto ambientale sempre più rilevante, permette anche di ridurre i costi relativi all'acquisto dei terreni.

Tutti questi aspetti permettono l'avanzamento dello sviluppo di questa tecnologia.

Capitolo 4

CONFRONTO FRA SISTEMA DI TRATTAMENTO CONVENZIONALE E MABR

L'obiettivo di questo capitolo è quello di confrontare un sistema biologico convenzionale a fanghi attivi con un sistema MABR in termini di occupazione dello spazio e di consumo di energia per il trattamento di un refluo di origine civile di 10 000 AE, corrispondente ad una portata media giornaliera di $2\,000\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$. Gli apporti degli inquinanti associati ai reflui civili sono standardizzati e descrivibili mediante dei carichi specifici. In Tabella 2, sono riportate le concentrazioni dei principali inquinanti del refluo da trattare.

A monte dei comparti biologici si ha tipicamente una sezione di sedimentazione primaria con il principale compito di rimuovere una frazione di solidi totali sospesi in ingresso agli impianti. I sistemi biologici hanno l'obiettivo di rimuovere la sostanza organica e i nutrienti e per questo lavoro è stato ipotizzato che operino ad una temperatura di 20°C .

Tabella 2: Apporti specifici e concentrazioni dei principali inquinanti in un refluo civile.

Parametro	Apporto specifico [g·AE ⁻¹ ·d ⁻¹]	Concentrazione [g·m ⁻³]
BOD ₅	60	300
COD	120	600
TSS	90	450
TKN	10	50
N-NH ₄ ⁺	7	35

Sostanza organica

Il COD (Domanda Chimica di Ossigeno) rappresenta la quantità di ossigeno richiesto per ossidare per via chimica le sostanze ossidabili presenti nel refluo. L'analisi viene effettuata utilizzando un forte ossidante in ambiente acido, in modo tale che tutte le sostanze organiche presenti nel refluo vengano ossidate.

Il COD può essere suddiviso nelle seguenti frazioni (Figura 34):

- S_s o $rbCOD$: COD solubile e prontamente biodegradabile;
- S_i o $nbsCOD$: COD solubile e non biodegradabile;
- X_s o $bpCOD$: COD particolato e lentamente biodegradabile;
- X_i o $nbpCOD$: COD particolato e non biodegradabile;

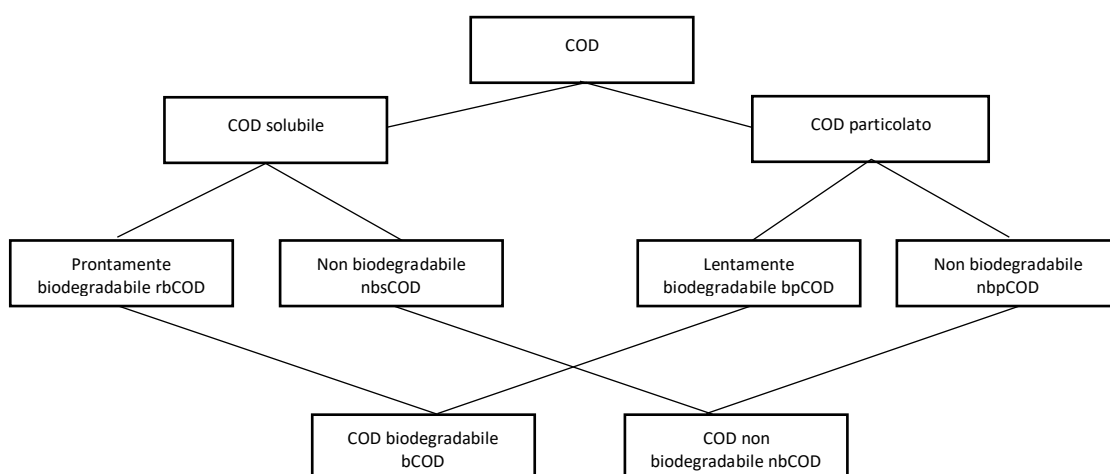


Figura 34: Frazioni del COD.

Il COD biodegradabile è superiore al BOD_{tot} in quanto nella determinazione di questo parametro una piccola parte della sostanza organica viene trasformata in biomassa e quindi non viene ossidata. La differenza è dell'ordine del 5-10% (Bonomo, 2008). Si ipotizza che la componente biodegradabile del COD sia 1.6 volte la concentrazione del BOD_5 , ossia pari a $480g \cdot m^{-3}$. Il bCOD può essere ulteriormente suddiviso in base alla rapidità con cui avviene la degradazione. Il COD prontamente biodegradabile rbCOD è costituito da molecole

semplici disciolte nel liquame, direttamente metabolizzabili dai batteri con una cinetica molto rapida. La sua incidenza sul COD totale è molto variabile e nel caso studio effettuato si è assunto essere pari al 20% del COD. La restante parte del bCOD è costituita dal bpCOD, COD particolato e lentamente biodegradabile, che è dovuto ai composti che richiedono una trasformazione in molecole più semplici prima di essere utilizzate dai batteri. Questa frazione è quella prevalente nei reflui urbani (40-60% del COD totale). Infine, si ha la componente non biodegradabile (complessivamente è pari a $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) che può essere rimossa solo con la sedimentazione. Pasztor et al., 2009 hanno stimato che il COD particolato e non biodegradabile, nbpCOD, costituisce circa il 15% del COD totale, individuando per il refluo in esame una concentrazione pari a $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mentre la componente solubile del COD non biodegradabile (nbsCOD) è pari a $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. In Tabella 3 sono sintetizzate le concentrazioni delle diverse frazioni del COD.

Tabella 3: Frazioni del COD.

Concentrazione [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]		Concentrazione [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	
bCOD	480	rbCOD	120
		bpCOD	360
nbcOD	120	nbpCOD	90
		nbsCOD	30

Solidi totali sospesi

I solidi presenti in un refluo possono essere in forma soluta, colloidale o sospesa e possono essere raggruppati nelle diverse categorie:

- Solidi Totali ST: Residuo secco ottenuto a seguito dell'evaporazione a 105°C di un volume noto di acqua;
- Solidi Totali Volatili STV: Solidi che volatilizzano a seguito del riscaldamento del campione di refluo, preventivamente essiccato, alla temperatura di 600°C ;

- Solidi Totali Fissi STF: Solidi residui dopo la combustione del campione di refluo, preventivamente essiccato, alla temperatura di 600°C;
- Solidi Sospesi Totali TSS: Porzione dei solidi totali. Rappresentano i solidi trattenuti da un filtro aventi pori di passaggio di 0.45µm.
- Solidi Sospesi Volatili VSS: Solidi che volatilizzano a seguito della combustione dei TSS alla temperatura di 600°C;
- Solidi Sospesi Fissi FSS: Solidi residui dopo la combustione dei TSS alla temperatura di 600°C;
- Solidi Disciolti Totali TDS: Porzione dei solidi totali. Rappresentano i solidi che non vengono trattenuti da un filtro aventi pori di passaggio di 0.45µm;
- Solidi Disciolti Volatili VDS: Solidi che volatilizzano a seguito della combustione dei SDT alla temperatura di 600°C;
- Solidi Disciolti Fissi FDS: Solidi residui dopo la combustione dei SDT alla temperatura di 600°C;

In Figura 35 è riportato lo schema della classificazione dei solidi.

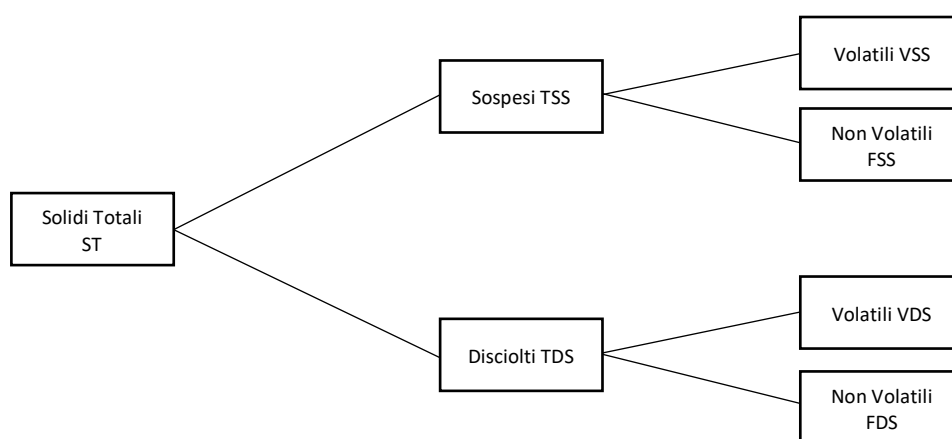


Figura 35: Schematizzazione della classificazione dei solidi.

L'apporto unitario dei solidi nei reflui urbani e le relative concentrazioni nel refluo sono riportati in Tabella 4.

Tabella 4: Apporto unitario dei solidi e relative concentrazioni nei reflui urbani.

Parametro	Apporto specifico [g·AE ⁻¹ ·d ⁻¹]	Concentrazione [g·m ⁻³]
TS	190	950
TSS	90	450
Di cui: VSS	60	300
FSS	30	150
TDS	100	500
Di cui: VDS	50	250
FDS	50	250

4.1 SEDIMENTATORE PRIMARIO

L'obiettivo del sedimentatore primario è quello di rimuovere i solidi sedimentabili, riducendone la concentrazione nel refluo.

Il dimensionamento del sedimentatore primario viene eseguito imponendo un carico idraulico superficiale o *surface overflow rate*, ossia una velocità media del flusso v_0 nel reattore. L'equazione 8 permette di determinare la superficie del sedimentatore primario A conoscendo la portata media giornaliera Q in ingresso e il carico idraulico v_0 , il cui valore tipico è di 40 m³·m⁻²·d⁻¹ (Tchobanoglous et al., 2003).

$$8) \quad A = \frac{Q}{v_0}$$

La superficie del sedimentatore primario è di 50m² e, ipotizzando che il sedimentatore appartenga alla categoria dei sedimentatori a flusso radiale a pianta circolare, il corrispondente diametro è di 8m.

La profondità del sedimentatore primario può essere ipotizzata pari a 3.5m, per cui il volume totale del sedimentatore primario è di 175m³.

Il tempo di residenza idraulico HRT, definito tramite l'equazione 9, è pari a 2.1h e permette di determinare l'efficienza di rimozione del BOD₅ e dei TSS del sedimentatore primario

(Equazione 10). I coefficienti a e b sono coefficienti empirici i cui valori sono riportati in Tabella 5.

$$9) \quad HRT = \frac{V}{Q}$$

$$10) \quad R = \frac{HRT}{a + b \cdot HRT}$$

Tabella 5: Coefficienti a e b per la determinazione della percentuale R di rimozione del BOD_5 e dei TSS dal sedimentatore primario (Tchobanoglous et al., 2003).

	a	b	R [%]
BOD₅	0.018	0.020	35
TSS	0.0075	0.014	57

È possibile, inoltre, valutare il rendimento di rimozione del COD e del TKN, assumendo una percentuale di rimozione rispettivamente del 35% e 15% (Bonomo, 2008).

In Tabella 6, sono riportate le concentrazioni dei principali inquinanti in ingresso e in uscita dal sedimentatore primario.

Tabella 6: Concentrazioni dei principali inquinanti in ingresso e in uscita dal sedimentatore primario.

Parametro	Concentrazione in ingresso [g·m⁻³]	Concentrazione dell'effluente [g·m⁻³]
TSS	450	193.9
BOD ₅	300	195.0
COD	600	390.0
TKN	50	42.5

Per procedere con il dimensionamento dei comparti biologici è necessario valutare le concentrazioni in ingresso delle varie frazioni dei principali inquinanti. Si è ipotizzato un rapporto pCOD/VSS pari a 2 per la determinazione delle concentrazioni delle frazioni di TSS e COD del refluo in uscita dal sedimentatore primario (rispettivamente Tabella 7 e Tabella 8).

Tabella 7: Componenti dei solidi totali sospesi in uscita dal sedimentatore.

Componenti TSS	Valutazione analitica	Concentrazione nell'effluente [g·m ⁻³]
VSS	Vedi Tabella 4, applicando R=57%	129.3
iTSS o FSS	Vedi Tabella 4, applicando R=57%	64.6
nbVSS	$nbVSS = \frac{nbpCOD}{pCOD} \cdot VSS$	12.3

Tabella 8: Frazioni del COD in uscita dal sedimentatore primario.

Frazione COD	Valutazione analitica	Concentrazione nell'effluente [g·m ⁻³]
pCOD	$pCOD = \frac{pCOD}{VSS} \cdot VSS$	258.5
sCOD	$sCOD = COD - pCOD$	131.5
bCOD	$bCOD = 1.6 \cdot BOD_5$	312
nbCOD	$nbCOD = COD - bCOD$	78
rbCOD	$rbCOD = 0.2 \cdot COD$	78
nbpCOD	$nbpCOD = pCOD - sbCOD$	24.5

4.2 SISTEMA A FANGHI ATTIVI

L'impianto biologico convenzionale a fanghi attivi per il trattamento della sostanza organica e dei nutrienti è costituito da una vasca anossica e da una aerobica, secondo lo schema della pre-denitrificazione (Figura 36).

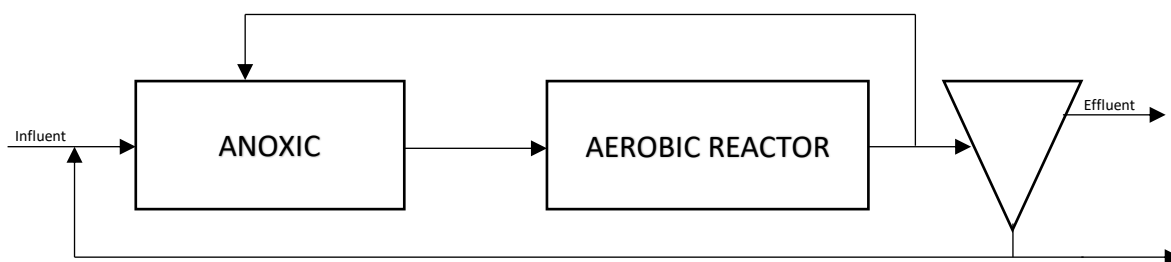


Figura 36: Schematizzazione del processo biologico a fanghi attivi con pre-denitrificazione.

La procedura di dimensionamento dell'impianto a fanghi attivi si sviluppa in due fasi. La prima consiste nel dimensionamento della vasca aerobica, in cui è necessario conoscere le costanti cinetiche, mentre la seconda fase è inerente alla progettazione della vasca anossica.

Le costanti cinetiche, riportate in Tabella 9 e in Tabella 10, descrivono la crescita e il decadimento dei batteri autotrofi ed eterotrofi a 20°C (Tchobanoglous et al., 2003).

Tabella 9: Costanti cinetiche che descrivono la crescita e il decadimento dei batteri eterotrofi HB (Tchobanoglous et al., 2003).

HB			
Massimo tasso di crescita dei microorganismi eterotrofi	μ_m	6	$g_{VSS} \cdot g^{-1}_{VSS} \cdot d^{-1}$
Costante di semi saturazione relativa al bCOD	K_s	20	$g_{bCOD} \cdot m^{-3}$
Costante di decadimento dei batteri eterotrofi	K_d	0.12	$g_{VSS} \cdot g^{-1}_{VSS} \cdot d^{-1}$
Tasso di crescita cellulare	Y	0.4	$g_{VSS} \cdot g^{-1}_{bCOD}$
Frazione di microorganismi refrattaria alla biodegradazione	f_d	0.15	-

Tabella 10: Costanti cinetiche che descrivono la crescita e il decadimento dei batteri nitrificanti NOB (Tchobanoglous et al., 2003).

NOB			
Massimo tasso di crescita dei microorganismi nitrificanti	μ_{mn}	0.75	$g_{VSS} \cdot g^{-1}_{VSS} \cdot d^{-1}$
Costante di semi saturazione relativa all'azoto	K_n	0.74	$g_{N-NH4} \cdot m^{-3}$
Costante di decadimento della biomassa nitrificante	K_{dn}	0.08	$g_{VSS} \cdot g^{-1}_{VSS} \cdot d^{-1}$
Tasso di crescita cellulare	Y_n	0.12	$g_{VSS} \cdot g^{-1}_{N-NH4}$
Costante di semi saturazione relativa all'ossigeno disciolto	K_0	0.5	$g \cdot m^{-3}$

È necessario valutare la velocità di crescita netta dei batteri nitrificanti μ'_n mediante l'equazione 11, dove N è la concentrazione dell'azoto ammoniacale⁵ in uscita dal reattore che si desidera avere, posta uguale a $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e DO (*dissolved oxygen*) è la concentrazione minima di ossigeno disciolto che si deve mantenere all'interno della vasca, pari a $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. L'inverso di questo parametro corrisponde allo *sludge retention time* SRT, ossia il tempo medio che i microorganismi rimangono all'interno del reattore. Si incrementa lo SRT di un fattore di sicurezza SF, definito come rapporto tra la portata massima in ingresso e quella media e convenzionalmente posto pari a 1.5 (Equazione 12). L'SRT di progetto ottenuto per questo impianto è di 9.3 d.

$$11) \quad \mu'_n = \left(\frac{\mu_{mn} \cdot N}{K_n + N} \right) \left(\frac{DO}{K_0 + DO} \right) - k_{dn}$$

$$12) \quad SRT = \frac{1}{\mu'_n} \cdot SF$$

Dopo aver valutato l'SRT del sistema è possibile stimare la concentrazione della sostanza organica biodegradabile in uscita con l'effluente mediante l'Equazione 13, ottenendo una concentrazione pari a $0.79 \text{ g}_{BCOD} \cdot \text{m}^{-3}$.

⁵ È il primo stadio della nitrificazione ad essere limitante.

$$13) \quad S = \frac{K_s \cdot (1 + k_d \cdot SRT)}{SRT \cdot (\mu_m - k_d) - 1}$$

Successivamente è necessario determinare la produzione giornaliera di biomassa e la quantità di azoto ammoniacale che viene trasformata in nitrati NO_x applicando un metodo iterativo. In un primo momento si assume una concentrazione di NO_x pari all'80% dell'azoto totale in ingresso. Si calcola quindi la produzione di microorganismi aerobi attivi e i loro residui (Equazione 14) e successivamente si verifica che l'ipotesi iniziale effettuata sull' NO_x sia corretta attraverso il bilancio di massa (Equazione 15), altrimenti si sostituisce il valore ottenuto dal bilancio di massa all'interno dell'equazione 14.

$$14) \quad P_{x,bio} = \frac{Y \cdot Q \cdot (S_0 - S)}{1 + k_d \cdot SRT} + f_d \cdot k_d \cdot SRT \cdot \frac{Y \cdot Q \cdot (S_0 - S)}{1 + k_d \cdot SRT} + \frac{Q \cdot Y_n \cdot NO_x}{1 + k_{dn} \cdot SRT}$$

Dove:

Q è la portata in ingresso ($2\,000\text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$);

S_0 è la concentrazione di bCOD entrante ($312\text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$);

NO_x concentrazione di nitrati prodotti;

$$15) \quad NO_x = TKN - N - 0.12 \frac{P_{x,bio}}{Q}$$

Dopo aver determinato il corretto valore di NO_x si procede con il dimensionamento della vasca di ossidazione, il cui volume è calcolabile attraverso l'equazione 16, dove $P_{x,TSS}$ è la produzione giornaliera di fanghi che moltiplicata per SRT determina la massa dei TSS all'interno della vasca aerobica (Equazione 17), $MLSS_{project}$ è la concentrazione di TSS di progetto posta uguale a $4000\text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Il volume della vasca di ossidazione è di 750 m^3 e il tempo di ritenzione idraulica HRT è di 9h.

$$16) \quad V = \frac{P_{x,TSS} \cdot SRT}{MLSS_{project}}$$

$$17) \quad P_{x,TSS} = \frac{P_{x,bio}}{0.85} + Q \cdot nbVSS + Q \cdot iTSS$$

Per completare il dimensionamento è necessario progettare il comparto anossico in cui avviene la denitrificazione. Questo reattore deve avere un volume tale da poter rimuovere completamente i nitrati alimentati N_{dn} . Questa quantità viene determinata come differenza fra l'azoto che è stato ossidato e l'azoto in uscita dal comparto biologico (Equazione 18).

$$18) \quad Q \cdot N_{dn} = Q \cdot NO_x - Q \cdot N_e$$

Dove:

N_{dn} è la concentrazione di nitrati sottoposti a denitrificazione;

NO_x è la concentrazione di nitrati NO_x prodotti dall'ossidazione dell'azoto ammoniacale (precedentemente calcolata);

N_e è la concentrazione massima di azoto in uscita dal comparto biologico, posta pari a $6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$;

La concentrazione di nitrati rimovibile è funzione anche del volume della vasca anossica V_{DN} , del tasso specifico di denitrificazione $SDNR$ e della quantità di biomassa attiva X_b ed è calcolabile attraverso l'Equazione 19. La concentrazione dei microorganismi eterotrofi presenti nella vasca anossica viene valutata utilizzando l'Equazione 20 (V e SRT sono grandezze del reattore aerobico e S_0 è la concentrazione della sostanza organica bCOD in ingresso).

$$19) \quad NO_{3_{removed}} = V_{DN} \cdot SDNR \cdot X_b$$

20)

$$X_b = \frac{SRT}{V} \cdot \frac{Q \cdot Y \cdot S_0}{1 + k_d \cdot SRT}$$

La concentrazione di $\text{NO}_{x,\text{removed}}$ valutata con l'equazione 16 deve convergere a quella imposta dal bilancio di massa (Equazione 18). È necessario attuare un metodo iterativo in modo tale da individuare il volume della vasca anossica V_{DN} che permetta di ottenere la rimozione dell'azoto desiderata. Di seguito è riportato l'elenco dei passaggi che devono essere implementati:

- Inizialmente si suppone che il volume della vasca anossica sia un terzo di quello della vasca aerobica (regola empirica);
- Si valuta il rapporto tra la quantità di substrato disponibile e quella dei batteri presenti F/M_b (Equazione 21);
- Attraverso il grafico in Figura 37 si determina SDNR, ipotizzando un rbCOD/bCOD uguale a 0.2;
- Conoscendo questi parametri è possibile calcolare $(\text{NO}_3)_{\text{removed}}$ attraverso l'equazione 19;
- Se questa quantità differisce da quella calcolata con il bilancio di massa, si ripete il procedimento ipotizzando un volume V_{DN} differente;

21)

$$\frac{F}{M_b} = \frac{Q \cdot \text{BOD}_{5_{\text{ingresso}}}}{V_{\text{DN}} \cdot X_b}$$

Il risultato del ciclo iterativo è la stima del volume del reattore anossico: pari a 200m^3 . Il corrispondente tempo di ritenzione idraulica HRT è di 2.4h.

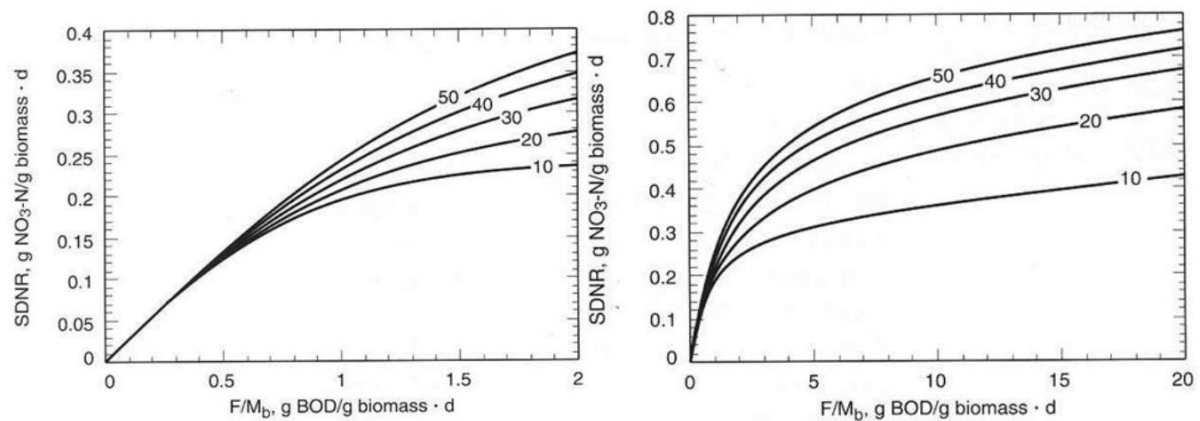


Figura 37: Andamento della velocità di denitrificazione SDNR a 20°C in relazione al carico di fango del volume anossico (F/M_b) per diversi rapporti $rbCOD/bCOD$ (Tchobanoglous et al., 2003).

Una volta terminato il dimensionamento dell'impianto a fanghi attivi è opportuno valutare la quantità di ossigeno richiesta per il trattamento e la portata d'aria che si deve insufflare.

Mediante l'Equazione 22 è possibile calcolare la domanda di ossigeno per l'ossidazione della sostanza organica e dell'azoto ammoniacale.

$$22) \quad OD = Q \cdot (S_0 - S) - 1.42 P_{x,bio} + 4.33 NO_X \cdot Q$$

Il processo di denitrificazione posto a monte della vasca di ossidazione permette di avere una riduzione di $2.86 g_{O_2} \cdot g^{-1}_{N-NO_3}$ della quantità di O_2 richiesta in quanto si ha una certa quantità di COD che viene utilizzato come elettro-accettore nel reattore anossico. La quantità di ossigeno (AOTR) che deve essere garantita all'interno della vasca aerobica affinché avvengano i processi di ossidazione è di $553.2 kg_{O_2} \cdot d^{-1}$. Tuttavia, questa quantità non è analoga a quella da insufflare in quanto si devono adottare dei coefficienti per stimare la dispersione di ossigeno all'interno del sistema che non viene consumato dalla biomassa.

Per poter valutare la portata di ossigeno da insufflare bisogna considerare l'OTE del sistema, che per un'aerazione meccanica a bolle fini in una tipica vasca profonda 4.5m è tra il 25-35% (Duvall, 2018). In Figura 38 è possibile determinare l'efficienza di

trasferimento di ossigeno di un piattello commerciale in grado di erogare una portata di $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, posto ad una profondità di 4.5m. L'OTE ricavato è pari a $5.2\% \cdot \text{m}^{-1}$, ossia pari a 23%. Inoltre, è opportuno applicare i coefficienti correttivi α , β , ϕ e F che dipendono dalle caratteristiche del refluo, della temperatura e del fouling (Tabella 11).

Standard oxygen transfer efficiency (SOTE) and headloss for HD 270 F053 J27

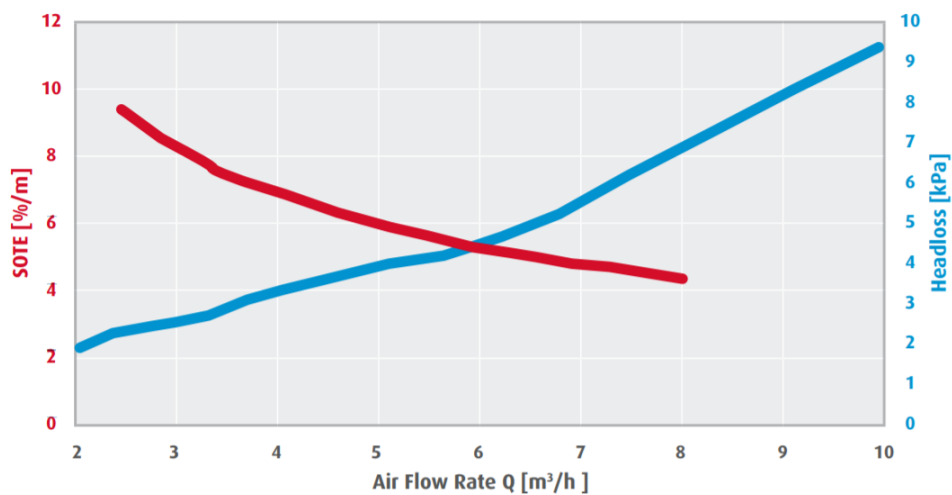


Figura 38: Efficienza di trasferimento di ossigeno di un diffusore commerciale (Da catalogo).

Tabella 11: Valori dell'efficienza di trasferimento dell'ossigeno dei diffusori a bolle fini e dei coefficienti correttivi adottati (Bonomo, 2008; Aybar et al., 2012).

Grandezza	Valore [-]
SOTE	0.23
α	0.65
β	0.95
ϕ	1.024
F	0.9

La quantità di ossigeno da insufflare è pari a $5635 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ (Equazione 23), che corrisponde ad una portata di aria giornaliera di aria di $19165 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$.

$$23) \quad Q_{O_2} = \left[AOTR \left(\frac{c_{S,20}}{\alpha \cdot F \cdot (\beta \cdot c_{S,T} - c_L)} \right) \cdot \Phi^{20-T} \right] \cdot \frac{1}{OTE}$$

Dove:

Q_{O_2} è la quantità di ossigeno che deve essere insufflata;

$AOTR$ è la quantità di ossigeno che deve essere garantita all'interno della vasca aerobica;

$c_{S,20}$ è la concentrazione a saturazione dell'ossigeno alla temperatura di 20°C (pari a 9.08mg·L⁻¹);

$c_{S,T}$ è la concentrazione a saturazione dell'ossigeno alla temperatura di lavoro T ;

c_L è la concentrazione di ossigeno disciolto che si desidera avere all'interno del reattore.

Il consumo energetico dei soffiatori può essere stimato mediante la seguente equazione (Equazione 24):

$$24) \quad P = \frac{p_{A1} \cdot \lambda}{\varepsilon \cdot (\lambda - 1)} \left[\left(\frac{p_{A2}}{p_{A1}} \right)^{1-\frac{1}{\lambda}} - 1 \right] \cdot Q_A$$

Dove:

P è la potenza consumata [W];

p_{A1} è la pressione assoluta in ingresso [Pa];

p_{A2} è la pressione assoluta in uscita [Pa];

ε è l'efficienza dei soffiatori;

λ è il rapporto fra C_p e C_v ;

Q_A è la portata d'aria [m³·s⁻¹];

In Tabella 12 sono riportate i valori delle grandezze che sono stati utilizzati nei calcoli e il consumo energetico dei soffiatori.

Tabella 12: Grandezze utilizzate per il calcolo del consumo energetico (Ayber et al., 2012) e il corrispettivo consumo energetico.

Pressione assoluta in ingresso p_{A1}	1 atm
Pressione assoluta in uscita p_{A2}	2 atm
Efficienza soffiatori ϵ	0.6
λ	1.4
Consumo energetico	689 kWh·d ⁻¹

Il consumo di energia del processo biologico non è solo dovuto ai soffiatori, ma anche alla pompa per il ricircolo della miscela aerata e dei miscelatori della vasca anossica.

La potenza consumata dalla pompa per il ricircolo sia interno che dei fanghi è data dal prodotto fra la portata di ricircolo Q , la prevalenza h che si deve vincere (circa 5 m), la densità del liquido ρ e l'accelerazione gravitazionale g e divisa per il rendimento della pompa η , pari all'80% (Equazione 25).

$$25) \quad P = \frac{\rho \cdot Q \cdot h \cdot g}{\eta}$$

La portata di ricircolo dei fanghi è proporzionale alla portata giornaliera per il fattore RAS, che rappresenta il ricircolo dei fanghi dal sedimentatore secondario (Equazione 26). Questo fattore è tipicamente minore o uguale all'unità.

La portata di ricircolo della miscela aerata, invece, è generalmente 3-5 volte la portata giornaliera e il rapporto è dato dal parametro IR (ricircolo interno) calcolabile tramite l'Equazione 27. La portata della miscela aerata è quindi pari al prodotto fra IR e la portata giornaliera in ingresso al sistema di fanghi attivi.

$$26) \quad RAS = \frac{X}{X_r - X}$$

27)

$$IR = \frac{NO_x}{N_e} - 1 - RAS$$

Dove:

X è la concentrazione dei solidi nella vasca di nitrificazione (pari a $4000\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);

X_r è la concentrazione dei solidi in uscita nel fango secondario (posta pari a $8000\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);

NO_x e N_e sono le concentrazioni di nitrati prodotti e di azoto in uscita dalla vasca aerobica precedentemente definite;

Entrambe le pompe lavorano in continuo e il consumo energetico corrispondente alla pompa per il ricircolo dei fanghi e quello corrispondente al ricircolo interno sono rispettivamente pari a $34.1\text{ kWh}\cdot\text{d}^{-1}$ e pari a $122\text{ kWh}\cdot\text{d}^{-1}$.

Infine, si deve valutare il contributo al consumo energetico del miscelatore della vasca anossica. Aybar et al., 2012 hanno supposto un consumo di $0.02\text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ e, avendo un reattore con volume di 200m^3 , il consumo giornaliero di energia è di $96\text{ kWh}\cdot\text{d}^{-1}$.

In Tabella 13 sono riassunti i consumi energetici del comparto biologico e in Figura 39 è rappresentata l'incidenza dei quattro contributi sul consumo totale. Assumendo il costo dell'energia pari a $0.15\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}$, il comparto biologico ha un costo giornaliero di circa 140 €.

Tabella 13: Consumi energetici giornalieri del comparto biologico a fanghi attivi.

	Consumo energetico [kWh·d ⁻¹]
Aerazione	689
Pompa per ricircolo interno	121.9
Pompa per ricircolo fanghi	34.1
Miscelatore vasca anossica	96
Totale	941

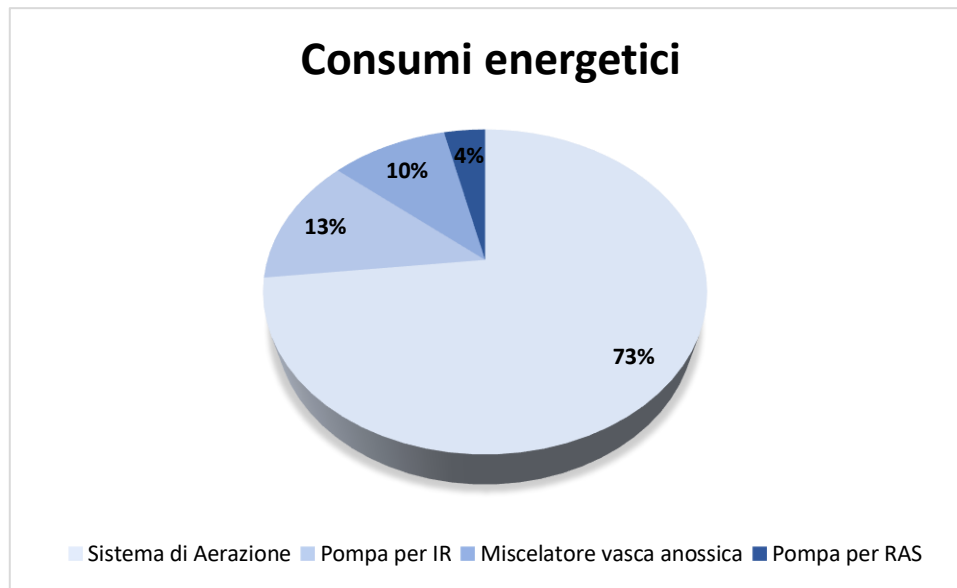


Figura 39: Incidenza del consumo del sistema di aerazione, della pompa e del miscelatore sul consumo totale del comparto biologico a fanghi attivi.

4.3 IL SISTEMA MABR

Il medesimo refluo può essere trattato con un sistema MABR, il quale è schematizzato in Figura 40. In questo paragrafo si valuta l'ingombro volumetrico del reattore, la quantità di ossigeno da insufflare e il consumo di energia in modo tale da poterlo confrontare con il sistema convenzionale a fanghi attivi.

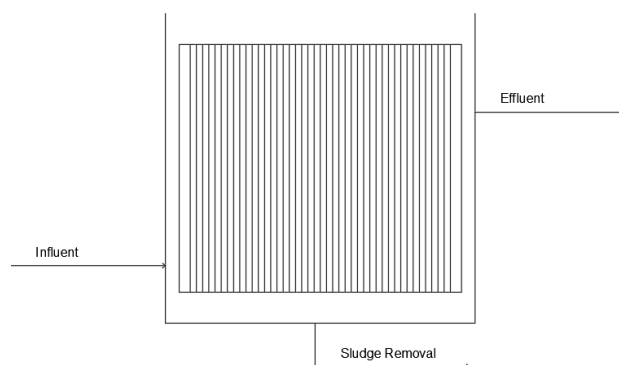


Figura 40: Schematizzazione MABR.

Il dimensionamento del sistema MABR si basa sul flusso di rimozione imposto per la sostanza organica e per l'azoto, rispettivamente pari a $30 \text{ g}_{\text{COD}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ e $1.5 \text{ g}_{\text{N}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (Aybar et al., 2012), in quanto la superficie della membrana deve essere tale da garantire lo sviluppo della biomassa in grado di degradare il COD e l'azoto ammoniacale in ingresso. L'area richiesta della membrana viene determinata dividendo il carico di inquinante in ingresso per il flusso di rimozione (Equazioni 28 e 29), assumendo il valore più grande tra i due.

$$28) \quad Area_m = \frac{Q \cdot S_0}{MSOxR}$$

$$29) \quad Area_m = \frac{Q \cdot TKN}{MSNR}$$

L'area della membrana deve essere pari a 57000 m^2 e dividendola per l'area superficiale specifica a , imposta pari a $490 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (specifiche del sistema MABR di *OxyMem Limited*) si ottiene il volume del reattore di 115.6 m^3 .

Infine, si valuta la quantità di ossigeno richiesta a meno del termine legato alla crescita di biomassa (Equazione 30) e da insufflare: sono richiesti $946 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ di ossigeno per l'ossidazione della sostanza organica e dell'azoto ammoniacale e, considerando un'efficienza di trasferimento OTE del 95%, la portata di ossigeno da insufflare è pari a $995 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ (pari a $3390 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ di aria).

$$30) \quad OD = Q \cdot S_0 + 4.6 \text{NH}_4 \cdot Q$$

Il consumo energetico del sistema MABR è dovuto principalmente al sistema di aerazione per mezzo del quale si fornisce l'ossigeno ai microorganismi. Nel sistema MABR si dispone anche di un sistema di air-lift e di un sistema di controllo del biofilm, ma il loro contributo al consumo energetico è trascurabile. Il primo garantisce la miscelazione del refluo in corrispondenza delle fibre delle membrane creando un flusso advettivo con l'obiettivo di

avere un contatto ottimale tra il biofilm e il refluo e per controllare la direzione del flusso. Per creare questo flusso si utilizza il gas di scarico dalle membrane, il quale viene immesso nel refluo per ridurre localmente la densità dell'acqua. L'acqua circostante, essendo più densa, si sposta in modo tale da ristabilire l'equilibrio (Figura 41). Il secondo sistema è costituito da dei soffiatori che immettono delle bolle d'aria in modo tale da controllare lo spessore del biofilm. Questa operazione è di breve durata e la frequenza con cui viene applicata dipende dalla velocità di crescita della biomassa.

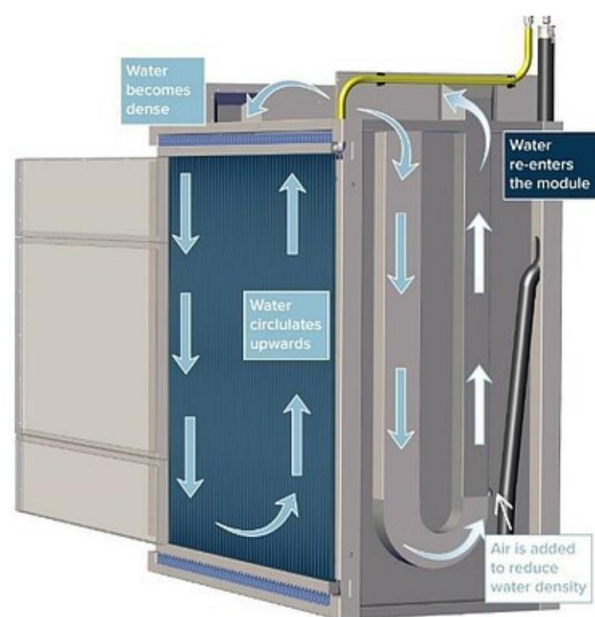


Figura 41: Schematizzazione del funzionamento del sistema Airlift per la miscelazione del refluo in prossimità del biofilm (OxyMem Limited).

Si procede quindi con la sola valutazione del consumo energetico per l'immissione dell'aria nella membrana mediante dei compressori che può essere stimato mediante l'Equazione 23 e nella seguente tabella sono riportate le grandezze da utilizzare (Tabella 14). Il sistema MABR ha un consumo energetico di $30 \text{ kWh} \cdot \text{d}^{-1}$ e, assumendo il costo dell'energia pari a $0.15 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}$, un costo giornaliero di 4.5€.

Tabella 14: Grandezze utilizzate per il calcolo del consumo energetico (Ayber et al., 2012) e il corrispettivo consumo energetico

Pressione assoluta in ingresso p_{A1}	1 atm
Pressione assoluta in uscita p_{A2}	1.2 atm
Efficienza soffiatori ϵ	0.6
λ	1.4
Consumo energetico	29.7 kWh·d ⁻¹

4.4 VALUTAZIONE ECONOMICA

Nel paragrafo precedente si è quantificato il costo energetico dei due reattori biologici per il trattamento della sostanza organica e dell'azoto. In questo capitolo si intende analizzare i costi di investimento e quelli operativi dei due sistemi dimensionati precedentemente, considerando un tasso di interesse del 8% e una durata di 10 anni per le pompe, i sistemi di aerazione e le membrane, di 40 anni per i reattori.

Nella valutazione economica del sistema convenzionale a fanghi attivi si è considerato l'investimento per la realizzazione delle due vasche (anossica ed aerobica), del sistema di aerazione, delle due pompe per il ricircolo dei fanghi. L'analisi economica è stata effettuata utilizzando la procedura descritta da Gillot et al., 1999. Si è ottenuto un costo di investimento di circa 681k€ (Figura 42). Le diverse voci sono state annualizzate (Equazione 31) e rapportate alla portata da trattare cosicché si è individuato un costo di investimento annuale di 0.11€·m⁻³. Lo studio condotto da Arif et al., 2020 il costo di investimento per la realizzazione di una sezione biologica utilizzando la configurazione della pre-denitrificazione è pari a 0.15€·m⁻³ al netto del capitale richiesto per i costi indiretti, quali il costo del terreno, di progettazione e di amministrazione.

$$31) \quad \text{Annualized Cost} = \frac{\text{Total Cost}}{(1+i)^t - 1} \cdot i(1+i)^t$$

Il costo complessivo dell'impianto a fanghi attivi, compreso sia delle spese dell'investimento annuale che delle spese dovute al consumo energetico, ammonta a $128.5 \text{ k€} \cdot \text{y}^{-1}$ che corrispondono a $0.18 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ di acqua trattata. Il costo riferito al volume di acqua trattata è in accordo con i risultati ottenuti dal simulatore *CapdetWorks* utilizzato da Arif et al., 2020 ($0.21 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ comprensive delle spese per la manutenzione degli impianti).

Analogamente al sistema CAS, si è condotta un'analisi economica anche per il reattore a membrana. L'investimento iniziale è dovuto principalmente alla membrana il cui costo specifico può raggiungere anche $40 \text{ €} \cdot \text{m}^{-2}$ (Casey et al., 2008). Si è ottenuto un costo di investimento di circa 2300 k€ (Figura 42), molto maggiore rispetto a quello individuato per il sistema a fanghi attivi. Il costo delle membrane ha un impatto significativo sui costi di processo tanto che essi non variano al variare del costo dell'energia. Sebbene questo aspetto possa essere l'ostacolo principale per lo sviluppo del processo, il trend del costo della membrana e dell'energia sono opposti: il primo tende a diminuire, mentre il secondo ad aumentare rendendo così il sistema MABR sempre più conveniente (Casey et al., 2008).

Due ulteriori aspetti che riducono la differenza dei costi di investimento e di esercizio fra i due sistemi è il capitale da impiegare per l'acquisto del terreno, i cui costi variano da Paese a Paese, e il costo per lo smaltimento dei fanghi di supero. Entrambi i costi sono più vantaggiosi nel sistema MABR rispetto al CAS in quanto sia la superficie del terreno occupata dal reattore che la quantità di fanghi prodotta e destinata allo smaltimento sono inferiori.

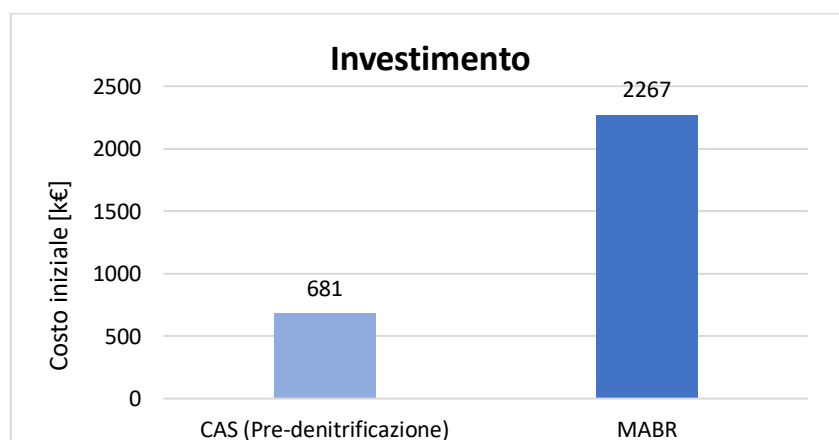


Figura 42: Investimento iniziale degli impianti biologici.

4.5 RISULTATI

Entrambi i processi analizzati hanno delle ottime prestazioni per quanto riguarda il rendimento di rimozione della sostanza organica e dell'azoto, ma il sistema biologico a fanghi attivi presenta alcuni svantaggi che sono superati dal sistema MABR. Questi svantaggi sono stati quantificati nel paragrafo precedente e riguardano il volume del reattore, la quantità di ossigeno da insufflare e l'energia consumata. Il dimensionamento è stato condotto per un impianto avente capacità di 10 000 AE che tratta un refluo civile.

Il trattamento convenzionale a fanghi attivi necessita di due vasche operanti in condizioni differenti in cui avvengono le reazioni di ossidazione, in uno, e quella di denitrificazione, nell'altro. Il volume complessivo occupato dal sistema per il refluo considerato è pari a 950m^3 molto maggiore rispetto a quello richiesto per il reattore a membrana (115.6m^3), dove è possibile attuare simultaneamente l'ossidazione della sostanza organica e dell'azoto ammoniacale e la denitrificazione. Il volume del reattore può essere differente a seconda dell'area superficiale specifica della membrana. Nel dimensionamento si è fatto riferimento ad un modulo commerciale avente area specifica di $490\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ (*OxyMem Limited*). La superficie di membrana disponibile per ogni modulo è di circa $2000\text{-}2200\text{m}^2$.

Un ulteriore vantaggio del sistema MABR riguarda i consumi energetici. Il contributo più significativo al consumo energetico è dato dall'aerazione, che è fondamentale per il trattamento biologico della sostanza organica e dell'azoto ammoniacale. Sebbene la richiesta di ossigeno valutata per il processo MABR sia maggiore di quella del processo CAS (in quanto in questo ultimo impianto la determinazione del fabbisogno di ossigeno tiene in considerazione la quantità di substrato che viene utilizzato per la produzione di biomassa e della quantità di COD che viene utilizzato come elettro-accettore per la denitrificazione) la differenza delle prestazioni dei due sistemi di aerazione determina la quantità effettiva di aria da insufflare: nel sistema MABR è pari a $3390\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, mentre nel sistema convenzionale a fanghi attivi è pari a $19165\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$. Infatti, i due sistemi hanno una differente efficienza di trasferimento OTE: per il trattamento a fanghi attivi con una vasca profonda 4.5m l'OTE non è superiore al 35% (Duvall, 2018), mentre per il reattore MABR è prossimo al 100%. Nei calcoli effettuati si è utilizzato un OTE pari a 95% dal momento che le condizioni operative possono essere differenti da quelle ottimali e una parte dell'aria

impressa viene utilizzata per l'advezione del refluo attraverso la membrana. Oltre a questo parametro bisogna considerare altri fattori che condizionano la capacità di aerazione del sistema. Si sono adottati per il sistema a fanghi attivi coefficienti che tengono in considerazione la salinità del refluo, la temperatura, la crescita di biomassa sui soffiatori, i parametri α , β , ϕ e F . Le caratteristiche del refluo non influenzano la capacità di aerazione del sistema MABR in quanto l'aria è direttamente fornita alla biomassa.

Nel sistema a fanghi attivi, il contributo al consumo energetico non è dovuto unicamente all'aerazione. Il sistema di pompaggio per il ricircolo dei fanghi e della miscela aerata contribuisce per il 17% al consumo energetico totale dell'impianto CAS, mentre il sistema di miscelazione della vasca anossica per mantenere in sospensione la biomassa eterotrofa e le condizioni omogenee contribuisce per il 10%.

Per quanto riguarda il sistema MABR non si ha la necessità di attuare né il ricircolo dei fanghi né della miscela aerata, ma si ha la necessità di avere un dispositivo di miscelazione in modo tale da garantire il contatto tra il refluo e la biomassa. Si dispongono di sistemi *air-lift* a basso consumo energetico che utilizzano i gas di scarico dalla membrana per variare localmente la densità del refluo in modo tale da generare l'advezione in prossimità della superficie della membrana. Inoltre, si dispone di un sistema di insufflazione periodica dell'aria per il mantenimento dello spessore del biofilm.

Questi contributi al consumo energetico per i due sistemi biologici sono stati quantificati nel capitolo precedente. Per il trattamento biologico convenzionale a fanghi attivi si è considerato il contributo del sistema di aerazione, del sistema di pompaggio per il ricircolo dei fanghi e il consumo del miscelatore della vasca anossica ottenendo un consumo giornaliero di circa 941.1 kWh·d⁻¹. Mentre per il trattamento del refluo con il reattore a membrana il consumo energetico, minore di 30 kWh·d⁻¹, è dovuto al solo sistema di aerazione che contribuisce anche alla miscelazione del refluo.

In conclusione, con il sistema MABR si ha un volume del reattore minore, che diminuisce lo spazio richiesto per la sua installazione, e un risparmio energetico superiore del 90% rispetto al CAS (Figura 43). Questo risparmio è rilevante sia per il singolo reattore che per l'intero impianto di trattamento dei reflui, in quanto si è stimato che il 40-60% dei costi energetici è dovuto all'aerazione per i trattamenti biologici (Aybar et al., 2012). Tuttavia, è

opportuno sottolineare che il sistema CAS è un sistema consolidato, per cui le stime effettuate precedentemente sono più realistiche ed affidabili, al contrario il sistema MABR è un sistema per lo più sperimentale e applicato in impianti di piccola potenzialità, le cui valutazioni sono più approssimative. Inoltre, il reattore MABR ha dei costi di investimento molto maggiori rispetto al sistema a fanghi attivi che sono dovuti principalmente al costo delle membrane.

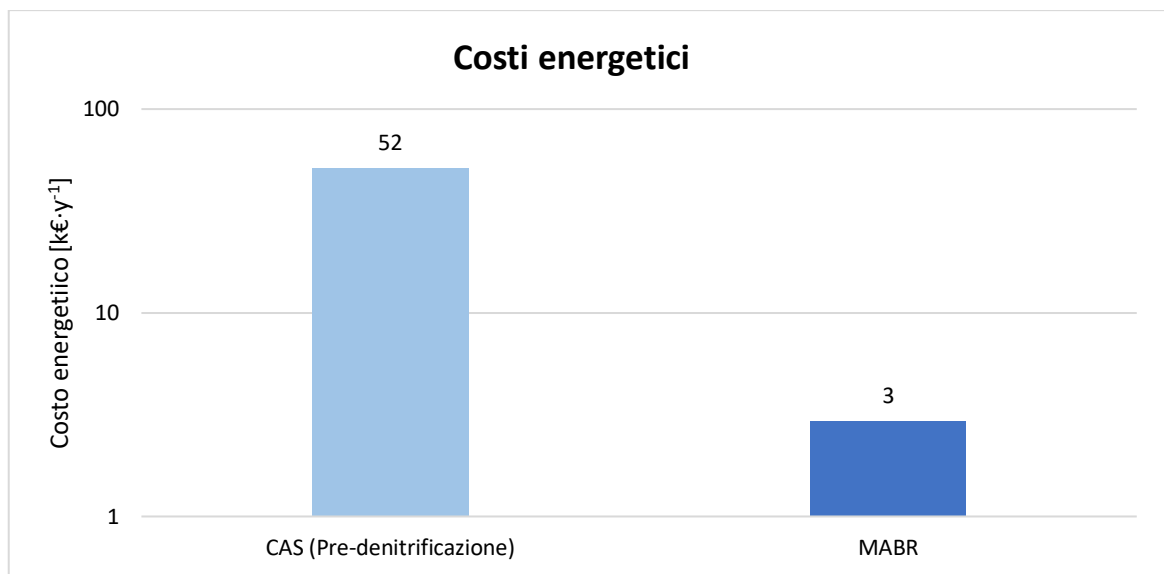


Figura 43: Costi dovuti al consumo energetico valutati per i due sistemi biologici dimensionati nei paragrafi precedenti, considerando un costo dell'energia pari a $0.15\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}$.

CONCLUSIONI

I reattori a membrana con il biofilm MABR sono una nuova tecnologia di trattamento biologico delle acque reflue, avente delle ottime prestazioni sia dal punto di vista della rimozione degli inquinanti che dal punto di vista ambientale ed economico. La peculiarità di questo sistema è la possibilità di immettere l'ossigeno e i substrati in contro corrente: l'O₂ viene immesso dalla membrana mentre il COD e i nutrienti sono trasferiti dal refluo. Questa modalità operativa permette di avere delle concentrazioni differenti lungo lo spessore del biofilm. In questo modo si vengono a creare delle zone aerobiche ed anossiche che permettono di attuare simultaneamente la nitrificazione-denitrificazione, oltre che l'ossidazione della sostanza organica. Inoltre, l'attività dei batteri è più intensa al centro del biofilm e i microorganismi nitrificanti, i quali hanno una velocità di crescita più lenta rispetto a quelli eterotrofi, sono protetti dalle variazioni di temperatura e di carico inquinante.

L'obiettivo della tesi è stato quello di analizzare i parametri che influenzano le prestazioni del reattore. Si sono analizzati diversi parametri in modo tale da individuare le condizioni operative ottimali tra cui:

- Il carico inquinante in ingresso: il rapporto ottimale COD/TN è 5, valore per cui le attività delle diverse specie batteriche sono bilanciate;
- La pressione di aerazione, la quale deve essere inferiore alla pressione di formazione delle bolle. Inoltre, essa influenza anche la profondità di penetrazione dell'ossigeno per cui non deve essere troppo elevata affinché ci sia anche una zona anossica per la denitrificazione;
- La temperatura: l'attività batterica viene migliorata con l'aumento della temperatura. Oggigiorno si opera in condizioni mesofile perché in condizioni termofile si ha il problema della condensazione del vapore acqueo sulla membrana che si traduce in un peggioramento dell'OTE;
- Il pH: si opera preferibilmente a pH neutro;

- Lo spessore del biofilm deve essere mantenuto nell'intorno di 1 mm in modo tale che si abbia una giusta distanza di penetrazione dell'ossigeno e dei substrati al fine di avere una migliore attività dei microorganismi;
- La velocità del refluo influenza il trasferimento degli inquinanti al biofilm. Una velocità maggiore riduce lo strato stagnante, ma non deve essere eccessivamente alta per non generare degli sforzi di taglio sul biofilm che generano il suo distacco;
- La salinità: elevate concentrazioni di sali inibiscono i batteri denitrificanti.

Successivamente, si è dimensionato un reattore tradizionale a fanghi attivi e un reattore MABR con l'obiettivo di confrontare gli spazi occupati e i consumi energetici. Il reattore a membrana ha un ingombro spaziale inferiore a quello dei reattori di ossidazione e anossici del CAS. Inoltre, ha un basso consumo energetico, inferiore del 90% rispetto all'energia consumata dall'impianto a fanghi attivi. Tuttavia, lo svantaggio del sistema MABR è l'ingente investimento dovuto principalmente all'acquisto della membrana, il cui costo ha un trend in diminuzione.

In conclusione, il sistema MABR è un sistema innovativo, flessibile, con ottimi rendimenti di rimozione anche nel periodo invernale, con un risparmio dei costi energetici e dei costi per lo smaltimento dei fanghi (si ha una produzione di $0.2 \text{ kg}_{\text{TSS}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{COD rimosso}}$) e con una minor impronta ecologica (la superficie del terreno necessaria per il sistema MABR è circa 2 m^2 per ogni modulo). Esso è già stato implementato in diversi impianti a piccola scala, mentre negli impianti con una potenzialità maggiore è stato adottato nella sua configurazione ibrida per il miglioramento del rendimento di rimozione dell'azoto del processo a fanghi attivi.

BIBLIOGRAFIA

1. Acevedo Alonso V. et Lackner S., 2019, *Membrane Aerated Biofilm Reactors- How longitudinal gradients influence nitrogen removal- A conceptual study*, Water Research, vol. 166;
2. Ahmadi Motlagh A.R., Voller V.R., Semmens M.J., 2006, *Advective flow through membrane aerated biofilms: Modeling results*, Journal of Membrane Science, vol. 273, pages 143-151;
3. Ahmed T., Semmens M.J., Voss M.A., 2004, *Oxygen transfer characteristics of hollow-fiber composite membranes*, Advances in Environmental Research, vol. 8, pages 637-646;
4. Arif A.U.A., Sorour M.T., Aly S.A., 2020, *Cost analysis of activated sludge and membrane bioreactor WWTPs using CapdetWorks simulation program: Case study of Tikrit WWTP (middle Iraq)*, Alexandria Engineering Journal;
5. Aybar M., Martin K., Pizarro G., Boltz J., 2012, *The Air-based Membrane Biofilm Reactor (MBfR) For Energy Efficient Wastewater Treatment*, Proceedings of the Water Environmental Federation;
6. Baker R., 2004, *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., Wiley;
7. Bonomo L., 2008. *Trattamenti delle acque reflue*. Roncoroni P., McGraw-Hill, 1a edizione, Milano;
8. Brindle K., Stephenson T., Semmens M.J., 1998, *Nitrification and oxygen utilisation in a membrane aeration bioreactor*, Journal of Membrane Science, vol. 144, pages 197-209;
9. Bunse P., Orschler L., Agrawal S., Lackner S., 2020, *Membrane aerated biofilm reactors for mainstream partial nitrification/anammox: Experiences using real municipal wastewater*, Water Research;
10. Capodaglio A.G., Hlavínek P., Raboni M., 2016, *Advances in wastewater nitrogen removal by biological processes: state of the art review*, Ambiente & Agua- An Interdisciplinary Journal of Applied Science, vol. 11 n°2, pages 250-267;
11. Casey E., Syron E., Shanahan J.W., Semmens M.J., 2008, *Comparative economic analysis of full scale MABR configurations*, North American Membrane Research Conference;

12. Castrillo M., Diez-Montero R., Esteban-Garcia A.L., Tejero I., 2019, *Mass transfer enhancement and improved nitrification in MABR through specific membrane configuration*, Water Research, vol. 152, pages 1-11;
13. Coté P., Bersillon J.L., Huyard A., 1989, *Bubble-free aeration using membranes: mass transfer analysis*, Journal of Membrane Science, vol. 47, pages 91-106;
14. Duvall C.J.D., 2017, *Low-Energy Nitrification of Wastewaters Using Membrane Aerated Biofilm Reactors*, Thesis on Master of Applied Science in Environmental Engineering;
15. Gillot S., De Clercq B., Defour D., Simoens F., Gernaey K., Vanrolleghem P.A., 1999, *Optimization of wastewater treatment plant design and operation using simulation and cost analysis*, Proceedings 72nd WEF Conference;
16. Hou F., Li B., Xing M., Wang Q., Hu L., Wang S., 2013, *Surface modification of PVDF hollow fiber membrane and its application in membrane aerated biofilm reactor (MABR)*, Bioresource Technology, vol. 140, pages 1-9;
17. Kinh C.T., Suenaga T., Hor T., Riya S., Hosomi M., Smets B.F., Terada A., 2017, *Counter-diffusion biofilms have lower N₂O emissions than co-diffusion biofilms during simultaneous nitrification and denitrification: Insights from depth-profile analysis*, Water Research, vol. 124, pages 363-371;
18. Lackner S., Terada A., Horn H., Henze M., Smets B.F., 2010, *Nitritation performance in membrane-aerated biofilm reactors differs from conventional biofilm systems*, Water Research, vol. 44, pages 6073-6084;
19. Lan M., Li M., Liu J., Quan X., Li Y., Li B., 2018, *Coal chemical reverse osmosis concentrate treatment by membrane-aerated biofilm reactor system*, Bioresource Technology, vol. 270, pages 120-128;
20. Li P., Zhao D., Zhang Y., Sun L., Zhang H., Lian M., Li B., 2015, *Oil-field wastewater treatment by hybrid membrane-aerated biofilm reactor (MABR) system*, Chemical Engineering Journal, vol. 264, pages 595-602;
21. Lin J., Zhang P., Li G., Yin J., Li J., Zhao X., 2016, *Effect of COD/N ratio on nitrogen removal in a membrane-aerated biofilm reactor*, International Biodeterioration & Biodegradation, vol. 113, pages 74-79;
22. Liu Y., Ngo H.H., Guo W., Peng L., Pan Y., Guo J., Chen X., Ni B.J., 2016, *Autotrophic nitrogen removal in membrane-aerated biofilms: Archaeal ammonia oxidation*

- versus bacterial ammonia oxidation*, Chemical Engineering Journal, vol. 302, pages 535-544;
23. Lu D., Bai H., Kong F., Liss S.N., Liao B., 2020, *Recent advances in membrane aerated biofilm reactors*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology;
 24. Martin K.J. et Nerenberg R., 2012, *The membrane-biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment: Principles, applications and recent developments*, Bioresource Technology, vol 122, pages 83-94;
 25. Matsumoto S., Terada A., Tsuneda S., 2007, *Modeling of membrane-aerated biofilm: effects of C/N ratio, biofilm thickness and surface loading of oxygen on feasibility of simultaneous nitrification and denitrification*, Biochemical Engineering Journal, vol. 37, pages 98-107;
 26. Mei X., Guo Z., Liu J., Bi S., Li P., Wang Y., Shen W., Yang Y., Wang Y., Xiao Y., Yang X., Liu Y., Zhao L., Wang Y., Hu S., 2019, *Treatment of formaldehyde wastewater by a membrane- aerated biofilm reactor (MABR): The degradation of formaldehyde in a presence of the cosubstrate methanol*, Chemical Engineering Journal, vol. 372, pages 673-683;
 27. Nerenberg R., 2016, *The membrane-biofilm reactor (MBfR) as a counter-diffusional biofilm process*, Current Opinion in Biotechnology, vol. 38, pages 131-136;
 28. Pasztor I., Thury P., Pulai J., 2008, *Chemical oxygen demand fractions of municipal wastewater for modeling wastewater treatment*, Int. J. Environmental Science Technology, vol. 6, pages 51-56;
 29. Pellicer-Nàcher C., Smets B.F., 2014, *Structure, composition, and strength of nitrifying membrane-aerated biofilm*, Water Research, vol. 57, pages 151-161;
 30. Perez-Calleya P., Aybar M., Piciooreanu C., Esteban-Garcia A.L., Martin K.J., Nerenberg R., 2017, *Periodic venting of MABR lumen allows high removal rates and high gas-transfer efficiencies*, Water Research, vol. 121, pages 349-360;
 31. Premarathna N.H.S.M. et Visvanathan C., 2019, *Enhancement of organic matter and total nitrogen removal in a membrane aerated biofilm reactor using PVA-gel bio-carriers*, Bioresource Technology Reports, vol. 8;
 32. Semmens M.J., Dahm K., Shanahan J., Christianson A., 2003, *COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes*, Water Research, vol. 37, pages 4343-4350;

33. Stamatopoulou P., 2019, *Partial Nitrification Anammox Process for Sidestream Wastewater Treatment in MABR Technology*, Electronic Thesis and Dissertation Repository, 6757;
34. Syron E., Casey E., 2007, *Membrane-Aerated Biofilm for High Rate Biotreatment: Performance Appraisal, Engineering Principles, Scale-up and Development Requirement*, Environmental Science & Technology, vol. 42, pages 1833-1844;
35. Syron E., Semmens M.J., Casey E., 2015, *Performance analysis of a pilot-scale membrane aerated biofilm reactor for a treatment of landfill leachate*, Chemical Engineering Journal, vol.273, pages 120-129;
36. Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD., 2003, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, Metcalf & Eddy, 4th ed. McGraw-Hill: Boston;
37. Tian H., Hu Y., Xu X., Hui M., Hu Y., Qi W., Xu H., Li B., 2019, *Enhanced wastewater treatment with high o-aminophenol concentration by two stages MABR and its biodegradation mechanism*, Bioresource Technology, vol. 289;
38. Wei X., Li B., Zhao S., Qiang C., Zhang H., Wang S., 2012, *COD and nitrogen removal in facilitated transfer membrane-aerated biofilm reactor (FT-MABR)*, Journal of Membrane Science, vol. 389, pages 257-264;
39. Wu Y., Wu Z., Chu H., Li J., Ngo H.H., Guo W., Zhang N., Zhang H., 2019, *Comparison study on the performance of two different gas-permeable membranes used in a membrane-aerated biofilm reactor*, Science of The Total Environment, vol. 658, pages 1219-1227;

SITOGRAFIA

- I. Fluence Corporation: <https://www.fluencecorp.com/mabr>
- II. OxyMem Limited: <https://www.oxyMem.com>
- III. Suez Technologies & Solutions:
<https://www.suezwatertechnologies.com/products/biological/zeelung>