

POLITECNICO DI TORINO

---

LM - Ingegneria per l'ambiente ed il territorio  
Corso di Laurea in Tutela Ambientale

Realizzazione e caratterizzazione  
di un reattore biologico "MABR"  
a scala di laboratorio



Relatori:

Chiar.ma Prof.ssa  
*Maria Chiara Zanetti*

Ing. *Campo Giuseppe*

Presentata da:

*Pizzi Enrico*

Sessione  
2021/2022





## Sommario

La richiesta crescente da parte dei detentori di impianti di trattamento reflui in merito alla necessità di aumentare le capacità trattabili, si articola nel bisogno di trovare nuovi spazi non sempre di facile reperibilità. In questo modo, si favorisce la ricerca di metodologie e tecnologie al fine di migliorare la capacità di trattamento di impianti senza prescindere da modifiche troppo onerose e sostanziali, in modo da concentrare maggior produttività in sempre meno spazio. Il presente elaborato propone uno studio, svolto a scala di laboratorio, di un reattore equipaggiato con una promettente tecnologia di trattamento per le acque reflue: MABR, “*Membrane Aerated Biofilm Reactor*”. MABR consiste in una membrana ossigeno permeabile che, per conformazione, favorisce l’adesione di biomassa batterica sulla superficie formando quello che viene definito “biofilm”, un vero e proprio spessore di biomassa con caratteristiche variabili. La peculiarità della tecnologia risiede nella capacità di ossigenare con ottimi rendimenti la biomassa che aderisce sulla superficie, in modo da minimizzare i costi attribuibili all’areazione. MABR non si limita però a fornire ottimi rendimenti in termini di OTR (“*Oxygen Transfer Efficiency*”), efficienza di trasferimento di ossigeno, ma rende possibile predisporre un reattore dove, contemporaneamente, si favoriscono processi di natura aerobica e anaerobica. Questa peculiarità permette, in linea teorica, processi di ossidazione, di nitrificazione e denitrificazione in un’unica vasca, a differenza dei tradizionali processi CAS (“*Classic Wastewater Treatment*”) dove ne vengono richieste due. Il reattore è stato installato nel laboratorio del DIATI (Politecnico di Torino) con una membrana fornita dalla *ZeeLungTM*. Ogni modulo è composto da più gruppi di fibre cilindriche caratterizzate da un’anima cava nel quale viene insufflato ossigeno. I test sono stati svolti in pseudo fed-batch in cui, una volta al giorno, si è estratto 1/10 del volume di soluzione per poi reintegrarli con un alimento sintetico. L’alimento è stato caratterizzato con l’utilizzo di sali inorganici facilmente reperibili. Le concentrazioni scelte per il refluo sintetico hanno ripreso, in prima fase, valori tipici di acque in fognatura. Successivamente si è deciso di aumentare il carico in modo da verificare le potenzialità massime di trattamento sulle 24h, alimentando il reattore in modo che, su tutto l’arco di tempo fino alla nuova alimentazione, la biomassa avesse a disposizione nutrienti da ossidare. Lo studio auspica fornire un inquadramento in merito alle performance ottenibili, per unità di superficie di membrana, con un reattore MABR. Dai risultati si evince come si sia riscontrato un ottimo OTR unito ad una efficienza di trasferimento di ossigeno nell’ordine del 90%. I valori ottenuti sono

---

stati esplicitati in funzione del tempo di durata della prova, e quindi rispetto allo spessore del biofilm, fino al raggiungimento di una pseudo-stazionarietà. Inoltre, sono stati ricavati risultati circa l'abbattimento riscontrato di nitriti nitrati e ossidazione ammoniacale, al fine di valutare le efficienze di rimozione nell'abbattimento dell'azoto ( $N_2$ ). Tra le maggiori criticità e gli ostacoli alla diffusione della tecnologia MABR si annoverano la grande difficoltà di gestione dovuta al controllo dello spessore del biofilm ed un troppo elevato costo di produzione delle membrane.

## Abstract

The growing demand from the owners of waste water treatment plants about the need to expand the treatment potential is due to the difficulties finding new spaces. The request arises to research methodologies and technology in order to improve the treatment capacity of plants without ignoring too expensive and substantial changes, in order to concentrate greater production capacity in less and less space. This paper proposes a laboratory-scale study of a reactor equipped with a promising wastewater treatment technology: MABR, "Membrane Aerated Biofilm Reactor". MABR consists of an oxygen permeable membrane which, according to its structure, can support the adhesion of bacterial biomass on the surface, forming what is called "biofilm", a real thickness of biomass with variable characteristics. The peculiarity of the technology lies in the excellent yield of attached biomass, in order to minimize the aeration costs. However, MABR doesn't just provide excellent yields in terms of OTR ("Oxygen Transfer Efficiency"), but it offers the possibility at the same time of setting up aerobic and anaerobic processes. This peculiarity promotes, theoretically, oxidation, nitrification and denitrification processes in a single tank, unlike traditional CAS ("Classic Wastewater Treatment") processes where two are required. The reactor was installed in the DIATI laboratory (Polytechnic of Turin) with a membrane supplied by ZeeLung™. Each module was composed of several groups of cylindrical fibers characterized by a hollow core into which oxygen is blown. The tests were carried out in pseudo fed-batch in which, once a day, 1/10 of the volume of solution was extracted and then reintegrated with a synthetic food. In the first phase, the food was characterized with the use of readily available inorganic salts. The concentrations chosen for the synthetic wastewater resumed, typical values of sewer water. Subsequently it was decided to increase the load in order to verify the potential of the treatment over 24 hours in order to have availability of nutrients to oxidize all the time, until the new feeding. The aims of the study was to provide a first overview of the performance that can be obtained with a MABR reactor. The results show that an excellent OTR combined with a transfer efficiency in the order of 90% were found. The values obtained were reported as a function of the test duration time, and therefore with respect to the thickness of the biofilm, until a pseudo-steady state was reached. In addition, results have demonstrated a good performance in the treatment of both nitrate, nitrates and ammonia (nitro-denitro process), which are also strongly dependent on the state of the biofilm. Among

---

the major problems and obstacles to the diffusion of MABR technology management ones are particularly relevant due to the difficulties in the control of the biofilm thickness and too high purchase costs of the membranes.

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>1 Fondamenti teorici</b>	<b>4</b>
1.1 Caratterizzazione . . . . .	4
1.1.1 Temperatura . . . . .	5
1.1.2 Odore . . . . .	5
1.1.3 Colore . . . . .	6
1.1.4 Solidi Totali . . . . .	6
1.1.5 Parametri chimici . . . . .	8
1.1.6 B.O.D. . . . .	9
1.1.7 C.O.D. . . . .	9
1.1.8 Componenti Inorganiche . . . . .	10
1.2 Trattamento tradizionale: Fanghi attivi . . . . .	12
1.2.1 Accenni fase biologica . . . . .	13
<b>2 “Membrane Aerated Biofilm Reactor”</b>	<b>16</b>
2.1 Tipologie di membrane . . . . .	16
2.2 MABR . . . . .	21
2.2.1 Applicazioni sistemi MABR . . . . .	25
2.2.2 Biofilm . . . . .	25
2.2.3 Parametri caratteristici . . . . .	27
2.2.4 Stato dell’arte . . . . .	32
<b>3 Modello a scala di laboratorio</b>	<b>34</b>
3.1 Caratteristiche di membrana . . . . .	35
3.2 Definizione dell’Oxygen Transfert Rate . . . . .	37
3.2.1 Modelli . . . . .	37
3.2.2 Analisi acqua pulita (OTR & OTE) . . . . .	41
3.2.3 Valutazioni risultati in acqua pulita . . . . .	44
3.2.4 Configurazione "dead end" . . . . .	46
3.3 Sperimentazione . . . . .	51

## INDICE

---

3.3.1	Reattore Batch . . . . .	51
3.3.2	Alimento . . . . .	53
3.3.3	Metodo d'analisi . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Risultati e discussione</b>	<b>60</b>
4.1	Flusso di substrato in un biofilm . . . . .	60
4.2	OTR con inoculo . . . . .	61
4.3	OTE . . . . .	63
4.4	Azoto . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Possibili implementazioni</b>	<b>68</b>
5.1	Filtri a membrana e MBR . . . . .	68
5.1.1	Caratteristiche . . . . .	70
5.1.2	Caratteristiche operative e inefficienze . . . . .	73
5.1.3	Calcolo della superficie di membrana . . . . .	76
5.1.4	Calcolo del sistema di areazione . . . . .	77
5.1.5	Altri elementi di dimensionamento . . . . .	78
5.2	Stato dell'arte . . . . .	79
	<b>Conclusioni</b>	<b>81</b>
	<b>Appendice</b>	<b>85</b>
5.3	Caratterizzazione dell'alimentazione . . . . .	85

# Elenco delle tabelle

1	Abbreviazioni . . . . .	1
1.1	Apporti giornalieri pro capite di componenti solide nei liquami urbani.[1] . . . . .	7
2.1	Risultati di performance tipiche delle membrane. [5] . . . . .	18
2.2	Elenco impianti esistenti con MABR. (OxyMem Limited; Fluence Corporation; Suez Technologies & Solutions.) . . . . .	33
3.1	Dimensioni "ZeeLung lab scale module" . . . . .	35
3.2	Caratteristiche operative "ZeeLung lab scale module" . . . . .	35
3.3	Proprietà "ZeeLung lab scale module" . . . . .	36
3.4	Informazioni tipiche sull'efficienza di trasferimento di ossigeno in acqua pulita per vari diffusori[1]. * SOTE, standard condition: 20°C, tap water, and initial dissolved oxygen $C_0 = 0$ . . . . .	46
3.5	152/05 Tab 3 All 5 - (Estratto) Scarichi in acque superficiali e in rete fognaria. . . . .	54
3.6	Quantità di sali per alimento.*Fosforo immesso solo su necessità. . . . .	54
3.7	Concentrazioni dei nutrienti nell'alimento con in soluzione le quantità di sali calcolate.*Fosforo immesso solo su necessità. . . . .	55
4.1	Analisi gas luce di membrana 11/03/2022 . . . . .	63
5.1	Consumo energia elettrica (Percentuale) per ogni fase di trattamento nell'impianto WWTP SMAT di Castiglione T.se (Italy). [30] . . . . .	82
5.2	Risultati in g di reagente per "x" ore di funzionamento . . . . .	87
5.3	Concentrazioni dei nutrienti con le concentrazioni di sali calcolate. . . . .	88

# Elenco delle figure

1.1	Diagramma solidi totali refluo. . . . .	7
1.2	Schema di un tradizionale impianto trattamento acque reflue. ( <a href="https://it.wikipedia.org/wiki/Trattamento.delle.acque.reflue">https://it.wikipedia.org/wiki/Trattamento.delle.acque.reflue</a> ) . . .	13
1.3	Rappresentazione schematica Pre-denitro (in alto) e Post-denitro(basso). . .	15
2.1	Membrane microporose, dense, caricate elettricamente.[9] . . .	17
2.2	Rappresentazione membrane anisotrope. [9] . . . . .	17
2.3	Classificazione dei processi di separazione a membrana in base alla loro porosità.[5] . . . . .	19
2.4	Rappresentazione schematica di "cross-flow" e "dead end". . . . .	20
2.5	Rappresentazioni grafiche moduli di membrana. . . . .	20
2.6	Rappresentazione schematica processo MABR [29] . . . . .	22
2.7	Gradienti del substrato in un MABR per l'ossidazione di COD, la nitrificazione e la denitrificazione. . . . .	23
2.8	Membrane a fibre cave ( <a href="https://www.oxymem.com">https://www.oxymem.com</a> ). . . . .	24
2.9	Processo Anamox in biofilm.[17] . . . . .	27
2.10	Processo di crescita del biofilm. . . . .	28
2.11	Effetti del rapporto COD/TN sulla rimozione dei nutrienti. Il flusso relativo di ossigeno vs. ammonio di $4.57g - O_2/g - N$ , spessore biofilm $750\mu m$ , concentrazione ammonio all'ingresso di $50g - N/m^3$ [15]. . . . .	31
3.1	Fotografie modulo installato nel laboratorio biologico DIATI. . .	34
3.2	Rappresentazione grafica "ZeeLung lab scale module" . . . . .	36
3.3	Resistenze al trasferimento di ossigeno secondo la teoria TFT.[18] 38	
3.4	Foto particolari di strumentazione: misuratore pressione (si- nistra), OD (centro) e di portata (destra). . . . .	41
3.5	Risultati test OTR in acqua pulita per le diverse configurazioni di pressione. . . . .	43
3.6	Risultati test OTE in acqua pulita per le diverse configurazioni di pressione. . . . .	43

## ELENCO DELLE FIGURE

---

3.7	Disegno concettuale della diffusione dell'ossigeno nel sistema del reattore a biofilm aerato a membrana con e senza biofilm con la posizione relativa dello strato limite liquido.[21] . . . . .	47
3.8	Profilo concentrazioni ossigeno in configurazione Close end ed Open end. [28] . . . . .	48
3.9	Rappresentazione schematica del sistema sperimentale di aerazione co-corrente di una singola fibra all'interno di una cella di flusso a sezione quadrata riempita di liquido.[28] . . . . .	49
3.10	Confronto(alto) delle velocità di trasferimento di ossigeno (OTR) e in basso le efficienze (OTE) per funzionamento aperto, funzionamento chiuso e apertura intermittente. La modalità di sfiato è stata testata per intervalli di sfiato (tempo tra gli sfiati) che vanno da 1 a 30 min, con fasi aperte di 20 s.[28] . . . . .	50
3.11	Rappresentazione schematica fed-batch. . . . .	52
3.12	Schema di funzionamento del reattore MABR. . . . .	53
3.13	Efficienza abbattimento del sedimentatore primario[1]. . . . .	55
3.14	Abbattimento di COD misurati giorno per giorno, in arancione giornate con alimentazione 300 mg/l, in blu 900 mg/l. . . . .	56
3.15	Andamento ossigeno disciolto 27/01/2022 con alimentazione in prima fase. . . . .	57
3.16	Andamento ossigeno disciolto 4/03/2022 con alimentazione a massima potenzialità. . . . .	58
4.1	Andamento OTR e portata entrante nel corso della sperimentazione, fissata pressione 800 mbar. . . . .	62
4.2	Andamento OTE calcolato per le giornate di sperimentazione. . . . .	65
4.3	Concentrazioni medie Nitriti e nitrati, Sinistra prima fase, Destra seconda fase. . . . .	66
4.4	Rimozione azoto ammoniacale durante la sperimentazione. . . . .	67
5.1	Schema di impianto a scala pilota che implementa MABR e MBR. . . . .	69
5.2	Rappresentazione grafica della configurazione MBR sommersa o sommersa in vasca separata (le più diffuse). . . . .	72
5.3	Meccanismi di fouling di membrana: (a) partial blocking, (b) standard blocking, (c) complete blocking, (d) cake enhanced. . . . .	74
5.4	Andamento delle prestazioni di membrana nel tempo di utilizzo a seguito dei lavaggi.[5] . . . . .	75
5.5	Andamento della concentrazione in formazione del fenomeno di cake enhanced[5]. . . . .	76
5.6	Diffusione delle membrane in base al tipo ed al refluo trattato. . . . .	79

## ELENCO DELLE FIGURE

---

5.7	Motivi imputati all'installazione di MBR. . . . .	80
5.8	Rappresentazione grafica apporti di consumo energia elettrica (Percentuale) nell'impianto WWTP SMAT di Castiglione T.se (Italy). [30] . . . . .	83

<b>Anox reactor</b>	A biological reactor operating in absence of dissolved oxygen.
<b>BOD5</b>	Biochemical Oxygen Demand during 5 days at controlled conditions temperature 20°C
<b>COD</b>	Chemical Oxygen Demand
<b>DO</b>	Dissolved Oxygen
<b>Fe</b>	Iron (ion)
<b>F/M</b>	Food to Micro-organism ration, expressed as BOD5/ MLSS, in kg/kg/d
<b>HRT</b>	Hydraulic Retention Time
<b>MABR</b>	Membrane Aerated Biofilm Reactor
<b>MLSS</b>	Mixed Liquor Suspended Solids
<b>MLVSS</b>	Mixed Liquor Volatile Suspended Solids
<b>N2</b>	Atmospheric Nitrogen
<b>NE</b>	Nitrification efficiency
<b>NH4-N</b>	Ammonia nitrogen content
<b>NL</b>	Nitrogen load
<b>NO3-N</b>	Nitrate nitrogen content
<b>NO2-N</b>	Nitrite nitrogen content
<b>NR</b>	Nitrification rate
<b>OTE</b>	Oxygen Transfer Efficiency
<b>OTR</b>	Oxygen Transfer Rate
<b>PLC</b>	Programmable Logic Controller
<b>PO4-P</b>	Phosphate Phosphorus
<b>rbCOD</b>	Readily Biodegradable Chemical Oxygen Demand
<b>SRT</b>	Solids Retention Time – the (mean) time for the biological sludge to remain in a reactor
<b>SVI</b>	Sludge Volume Index
<b>TN</b>	Total Nitrogen
<b>Total P</b>	Total phosphorus
<b>TOC</b>	Total Organic Carbon
<b>TSS</b>	Total Suspended Solids
<b>VSS</b>	Volatile Suspended Solids, organic part of solids
<b>WWTP</b>	Wastewater Treatment Plant

**Tabella 1:** Abbreviazioni

# Introduzione

Attualmente, la crescente domanda in termini di volume d'acqua da trattare, unita alla necessità di ottemperare a limiti che la normativa pone sempre più stringenti si traduce nel dover apportare adeguamenti agli impianti in essere. Adeguamenti che si accompagnano sia al bisogno di ricercare nuove aree da adibire agli impianti sia all'intento di rendere i processi sempre più efficienti, in modo da concentrare il trattamento in sempre meno spazio, non di facile reperibilità. Basti pensare come il piano regolatore esiga di ottemperare condizioni sempre più stringenti alla messa in opera di nuovi impianti, rendendo difficile la ricerca di particelle con adeguate caratteristiche.

Contemporaneamente, oggi, le politiche comunitarie sono sempre più volte alla riduzione delle spese energetiche ricercando modalità di esercizio sempre più *green* per abbattere la *carbon foot-print*. D'altra parte, i detentori degli impianti, vedono di buon occhio politiche di ottimizzazione energetica con l'auspicio di un taglio sulle spese di esercizio che, causa aumento dei costi energetici, si fanno sempre più gravose. Il fattore nevralgico, quando si parla di costi di esercizio per impianti di trattamento reflui, risiede nei costi di ossigenazione. Come riporta uno studio[30] svolto sull'impianto "SMAT" di Castiglione Torinese i costi allocati all'aerazione ricoprono più del 50% dei costi totali di esercizio.

Il presente elaborato descrive uno studio di un reattore "M.A.B.R." ("Membrane Aerated Biofilm Reactor") a scala di laboratorio (*Pilot scale*). Tale tecnologia propone un aumento delle performance di trattamento ottenibili in un impianto grazie, soprattutto, ad elevate efficienze di trasferimento di ossigeno quantificate come 5 volte più elevate rispetto ad i tradizionali "CAS" *Classic Aeration System*. Tale tecnologia fornisce una forte risposta alle necessità attuali per quello che concerne il trattamento reflui, e per questo motivo, si è deciso di predisporre un rigoroso studio atto a valutare le performance del trattamento e le modalità di gestione durante l'esercizio.

Lo studio auspica fornire una prima caratterizzazione della tecnologia attraverso un'analisi a scala pilota atta alla valutazione delle performance per quello che concerne l'abbattimento di COD a fronte di una domanda specifica

## INTRODUZIONE

---

di ossigeno. In questo modo è possibile delineare quelli che sono i benefici economici dovuti all'installazione di una MABR. Inoltre, MABR non si limita ad essere un ottimo diffusore di ossigeno, ma grazie alla propria conformazione rende possibile ottenere in un'unica vasca condizioni aerobiche e anossiche, favorendo processi di denitrificazione e nitrificazione, rivoluzionando, di fatto, le configurazioni adottate tradizionalmente negli impianti WWTP. A tal proposito, si è verificata la possibilità di favorire, in unico loco, entrambi i processi e quindi valutarne l'efficienza. Le prove sono state svolte nel dipartimento "DIATI" del Politecnico di Torino, si è scelta una modalità *Fed-Batch* con un alimento sintetico composto da sali inorganici. Giornalmente si è alimentato il reattore ed eseguito analisi sui campioni prelevati.

# Capitolo 1

## Fondamenti teorici

Prima di affrontare le problematiche riguardanti l'adozione di tecnologie a membrana, si ritiene doveroso apporre una piccola introduzione come generalità riguardante metodologie, tecnologie nonché procedure che oggi vengono adottate per il trattamento degli scarichi reflui.

Per trattamento o depurazione dei reflui si intende un processo nel quale avviene una rimozione di contaminanti, organici o non, presenti in un effluente liquido di origine urbana o industriale. In particolare, consiste nell'identificare una successione di fasi o step durante i quali vengono rimossi una quantità di inquinanti tale da non causare danni agli ecosistemi, e, praticamente, ad ottemperare i limiti prescritti che per l'Italia sono riportati nel D.lgs 152/06 "*testo unico ambientale*", divisi in base al corpo recettore. Tradizionalmente le sostanze indesiderate vengono rimosse dall'effluente sotto forma di fanghi che necessiteranno poi di specifici trattamenti e specifiche metodologie di smaltimento.

### 1.1 Caratterizzazione

La valutazione degli impianti di trattamento acque presuppone una dettagliata conoscenza delle caratteristiche quali-quantitative dei liquami da trattare. Un liquame è caratterizzato da una variabilità dovuta sia alle molteplici tipologie di scarichi (commerciali, industriali o domestici) sia alla tipologia o dimensione della rete fognaria a causa della variabilità che causa nell'andamento temporale delle portate. Queste ultime, pur essendo disciplinate dalla normativa per quanto riguarda limiti di concentrazione sia in tempo secco che di pioggia, presentano un andamento variabile assolutamente non trascurabile che spesso rende difficile predisporre una corretta strategia di abbattimento. Ottemperare la normativa non dipenderà quindi solo dalla

valutazione del rendimento di ciascuno step di trattamento ma anche da ricercare una corretta ripartizioni delle masse da estrarre fra i trattamenti primari di tipo fisico, trattamenti secondari, e terziari di tipo biologico. Per questi motivi, la progettazione non potrà prescindere dalla valutazione delle portate sull'andamento temporale unite alla caratterizzazione delle proprietà intrinseche del refluo che guidano ed influenzano i processi biologici.

### 1.1.1 Temperatura

La temperatura dei reflui varia in base al tipo di scarico, al tempo di permanenza in fogna prima del trattamento ed alla temperatura atmosferica (influenzata tendenzialmente dalla stagione). La temperatura condiziona fortemente quelle che sono tutte le cinetiche che caratterizzano i processi di tipo biologico, sia batterici che algali. Le condizioni ideali per la proliferazione batterica si assestano tra i  $20 - 50^{\circ}C$  mentre, il metabolismo di masse algali trae maggior giovamento in ambienti più freddi e caratteristici della singola specie.

Le prescrizioni tecniche e la normativa esplicitano le reazioni ipotizzando una temperatura di processo pari ad  $20^{\circ}C$ , con le cinetiche caratteristiche a seconda del processo biologico che si vuole esplicitare. Nei fenomeni di tipo batterico trova largo impiego l'equazione di *Vant'Hoff-Arrhenius*[1] per il calcolo, a temperature diverse da  $20^{\circ}C$ , delle costanti cinetiche di degradazione.

$$k_t = k_{20} * \theta^{T-20} ; [d^{-1}] \quad (1.1)$$

con T= temperatura [ $^{\circ}C$ ];  $k_{20}$  = costante cinetica a  $20^{\circ}C$  [ $d^{-1}$ ];

### 1.1.2 Odore

L'odore è un parametro connesso al rilascio in aria di componenti gassose maleodoranti. Pertanto, risulta essere un utile strumento come indicazione sul grado di putrescenza e decomposizione aerobica della sostanza organica (emissione gassose principalmente responsabili: idrogeno solforato, mercaptani, ammoniaca, indolo, scatolo). Tale parametro può essere misurato attraverso un'apposita scala olfattiva individuata attraverso lo studio, svolto da gruppi di esperti, della soglia di percettibilità dell'odore agendo per diluizioni. La misura effettiva dell'odore viene quindi espressa come numero di diluizioni necessarie al raggiungimento di tale soglia.

### 1.1.3 Colore

La colorazione di un liquame è causata dalla presenza di sostanze sospese e disciolti. All'acque reflue non è applicabile il metodo per le acque naturali ma si determina attraverso le diluizioni necessarie a rendere il colore non più percettibile a 10 *cm*. Il colore del refluo può fornire informazioni sulla provenienza del liquame e sul tipo di contaminazione subita; mentre l'intensità del colore può essere indicatore dell'entità della contaminazione, in generale:

- Grigio: liquame fresco ed areato.
- Grigio scuro o nerastro: liquami settici con processi anaerobici in atto.
- Marrone: tipica del liquame in vasca di areazione, corrisponde alla crescita delle biomasse attive sospese nutrendosi del substrato carbonioso, tipicamente presente in vasca di areazione dove viene garantita l'insufflazione di ossigeno.

### 1.1.4 Solidi Totali

Il contenuto di solidi totali (TS) indica la presenza di materiale colloidale, in sospensione ed in soluzione. In particolare:

- **Solidi totali, TS (TSS + TDS)** rappresenta la totalità della massa solida presente nel liquame sia in sospensione che in soluzione, in pratica, la totalità delle varie sostanze presenti nella miscela liquida, che rimangono in un contenitore, dopo che tutta l'acqua è stata fatta evaporare a 105°C. I TS si possono quindi determinare portando all'evaporazione un volume noto di acqua reflua e in seguito pesando il residuo secco rimasto. La massa del residuo divisa per il volume noto del campione d'acqua fornirà il valore del TS può essere determinato evaporando un volume noto del campione d'acqua e pesando il residuo secco lasciato. La massa del residuo divisa per il volume del campione evaporato darà TS, generalmente espresso in *mg/l*. Il materiale sospeso può essere definito sedimentabile (SSS) o non sedimentabile (SSNS) se si deposita dopo due ore in cono Imhoff oppure no.
- **Solidi Sospesi Totali (TSS)** Sono i solidi che vengono ritenuti da un processo di filtrazione a 0.45  $\mu m$ . Al fine di determinarne la quantità si filtra a 0.45  $\mu m$  un volume d'acqua noto e si pesa il residuo. La massa del residuo divisa per il volume campionato fornirà il TSS, generalmente espresso in *mg/l*.

- **Solidi disciolti totali e colloidali (TDS)** La differenza tra solidi totali e sospesi, rappresenta i solidi disciolti e solidi colloidali. Ovvero:  $TS - TSS$ .
- **Solidi volatili VS + VSS** Sono il residuo di un processo di combustione a  $550 - 600^{\circ}C$ , in un forno a muffola, per tre ore dei  $TS$  o  $TSS$ . In particolare, la parte che si ossida (scompare) sono i *solidi volatili*.

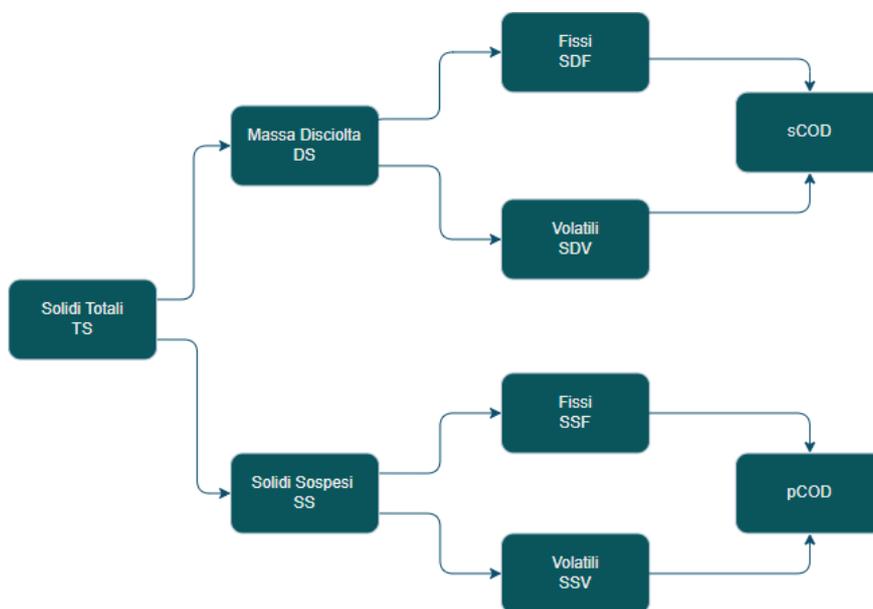


Figura 1.1: Diagramma solidi totali refluo.

$[g * ab^{-1} * d^{-1}]$	Volatili	Non volatili	Totali
Solidi disciolti	45	55	100
Solidi sospesi sedimentabili	45	20	65
Solidi sospesi non sedimentabili	25	10	35
Solidi totali	115	85	200

Tabella 1.1: Apporti giornalieri pro capite di componenti solide nei liquami urbani.[1]

### 1.1.5 Parametri chimici

Tra i parametri fondamentali per la caratterizzazione di un'acqua reflua è necessario annoverare, oltre ad i parametri fisici pocanzi elencati, una serie di parametri chimici che assumono un ruolo fondamentale nel caratterizzare i processi di trattamento.

- **pH** Il valore del pH esprime la concentrazione degli ioni idrogeno presenti nelle acque, tale parametro ha grande rilevanza nel condizionare gran parte delle reazioni chimiche e biochimiche che avvengono usualmente nei reflui. In particolare, si tratta di un indicatore di acidità o di alcalinità dell'acqua. Un accurato controllo del pH risulta essere necessario nei trattamenti chimici impiegati nella flocculazione o nel condizionamento dei fanghi. Pertanto, da una parte condiziona l'attività biologica delle diverse popolazioni batteriche imputate alla depurazione che devono operare ciascuna all'interno di intervalli specifici di pH, dall'altro è un indicatore dell'effetto che le singole reazioni biochimiche producono sulle acque. Per esempio incrementi di pH sono imputabili a condizione anossiche di denitrificazione, mentre, al contrario, un calo di pH corrisponde a processi di nitrificazione biologica o digestione anaerobica. Un liquame fresco è generalmente alcalino, il *pH* tende a scendere a causa della produzione di acidi per azione batterica nei processi anaerobici o di nitrificazione.
- **Conduttività (o conduttanza specifica)** [ $\mu S/cm$  o  $mS/cm$ ] di una soluzione elettrolitica è una misura della capacità di condurre elettricità, in sostanza, fornisce un'indicazione della quantità di sostanze disciolte in acqua (sali che si dissociano in ioni).  $V = RI = \rho \frac{L}{s} I$
- **ORP** [mV] Il potenziale di ossidoriduzione, o ORP, è un valore che esprime il grado alla quale una sostanza è in grado di ossidare o ridurre un'altra sostanza. In particolare, una lettura ORP positiva indica che una sostanza è un agente ossidante, negativa riducente. Più alta è la lettura, più il componente avrà un alto potere ossidante. Nel campo dei reflui l'OTR può essere un utile strumento per identificare una possibile contaminazione, soprattutto in campo industriale.
- **Alcalinità** Consiste in una misura delle sostanze disciolte in acqua con la capacità di neutralizzare un acido. Indica quindi la capacità di una soluzione di neutralizzare l'acidificazione, quindi di tamponare i cambiamenti di pH. Può essere determinata da:

$$Alkalinity = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

- **Durezza** [ppm] Rappresenta la concentrazione totale di ioni calcio e magnesio disciolti nel campione. Il calcio rappresenta tipicamente i 2/3 della durezza totale; Mg tipicamente circa 1/3.

### 1.1.6 B.O.D.

La richiesta biochimica di ossigeno, indicata come  $BOD_5$  (*Biochemical Oxygen Demand*), si definisce come la quantità di  $O_2$  che viene utilizzata in 5 giorni dai microorganismi aerobi per decomporre (ossidare) le sostanze organiche presenti in un litro di soluzione acquosa in condizioni buie e temperatura pari a  $20^\circ C$ . A livello pratico, il BOD fornisce informazioni circa il contenuto di materia organica biodegradabile presente in soluzione, fornendo di conseguenza una misura indiretta riguardo il carico di inquinanti presenti nei reflui.

La velocità di rimozione del BOD viene approssimata con una reazione del primo ordine: il tasso di rimozione è proporzionale alla concentrazione di BOD (sostanza organica) presente:

$$\frac{dL}{dt} = -k_e S_t \quad (1.2)$$

Integrando per parti:

$$S = S_0 * e^{K_e t} \quad (1.3)$$

con  $\frac{dL}{dt} =$  velocità di rimozione BOD ;

$S_t =$  quantità di BOD soddisfatta al tempo  $t$  ;(sostanza organica ancora da ossidare al tempo  $t$ )

$k_e =$  costante di reazione [ $t^{-1}$ ] ;

$L_0 =$  BOD iniziale.

$$BOD_t = BOD_{tot} * (1 - e^{k_e t}) \quad (1.4)$$

con  $BOD_t$  ossigeno consumato in  $mg/L$  al tempo  $t$ .

Il parametro BOD generalmente viene espresso con  $mg$  di  $O_2/l$  che vengono ossidate in 120  $h$ , pari a 5 giorni (68% della richiesta totale). Invece per ottenere il  $BOD_{tot} = BOD_{20}$ , ovvero quello che corrisponde al soddisfacimento del 99% della richiesta, sono necessari in media 20 giorni.

### 1.1.7 C.O.D.

La richiesta chimica di ossigeno, indicata come  $COD$  (*Chemical Oxigen Demand*), rappresenta la quantità di ossigeno necessaria al fine di ossidare completamente, per via chimica, i composti organici ed inorganici presenti nel

campione d'acqua. Si esprime in milligrammi di ossigeno per litro ( $mgO_2/l$ ). Ad atto pratico, il COD fornisce una misura indiretta del tenore di sostanze organiche presenti nel refluo. Si divide in due frazioni, il bCOD (biodegradabile) o il nbCOD (non biodegradabile) che, per quello che concerne le acque reflue municipali, rappresenta circa il 15 % del totale [1]. Esiste una più particolare distinzione:

- **COD rapidamente biodegradabile (rbCOD)** rappresenta il tenore di molecole organiche semplici, a basso peso molecolare (amminoacidi, zuccheri, alcoli, aldeidi, ecc.), presenti in soluzione nel refluo. Tale materia organica può essere direttamente metabolizzata dai batteri aerobi. La sua incidenza è generalmente pari a 10 – 60 % [1]  $COD_{tot}$ . Questa grande variabilità è giustificata dall'eterogeneità del tempo di permanenza dei liquami in fognatura, che dipende fortemente dalla struttura della fognatura stessa, in cui i batteri iniziano la loro attività metabolica ossidando biomassa.
- **COD lentamente biodegradabile (sbCOD)** rappresenta il tenore di molecole a medio e alto peso molecolare (sostanze in sospensione) non di immediata utilizzazione da parte dei batteri; sono quindi molecole che per essere ossidate richiedono una preventiva trasformazione in composti più semplici. La sua incidenza è generalmente pari a 40 – 60 % del  $COD_{tot}$  [1].

Il valore del COD è di regola superiore al BOD (5 – 10% maggiore [1]), infatti:

- Generalmente le sostanze organiche sono più facilmente ossidabili per via chimica che biologica.
- Alcuni inquinanti possono causare rallentamenti all'attività biologica, riducendo quindi il valore di BOD.

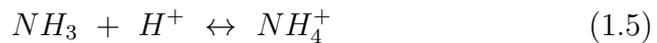
### 1.1.8 Componenti Inorganiche

I reflui di origine municipale (*municipal waste*) contengono al loro interno componenti inorganiche che si manifestano in diverse condizioni di ossidazione. Tali sostanze svolgono un ruolo di alta importanza per quello che concerne il metabolismo batterico ed algale; poichè da un lato fanno parte degli elementi costitutivi la sostanza organica e dall'altro sono in natura meno presenti nelle acque rispetto agli altri elementi quali carbonio idrogeno e ossigeno, fungendo talvolta da agente limitante nella crescita della popolazione e assumendo, di conseguenza, lo status di *nutrienti*. Tra le principali componenti inorganiche si annovera:

- **Azoto** Componente presente in diverse stadi di ossidazione sia in acque naturali che in sistemi di depurazione. Esso si divide:

**Azoto organico**  $N_{org}$  Consiste nell'azoto costitutivo della sostanza organica (biomassa attiva) presente nel liquame. L'azoto organico del substrato si trasforma attraverso la lisi cellulare in azoto ammoniacale.

**Azoto amoniacale** Si trova in acqua disciolto in forma ionica  $NH_4^+$  (ione ammonio) in ammoniaca in forma di gas  $NH_3$  seguendo la reazione:



Per pH elevati si ha uno spostamento dell'equilibrio di reazione verso sinistra con una conseguente emissione di ammoniaca in forma gassosa, caratterizzata da un'elevata tossicità causando problemi a gran parte degli organismi della fauna ittica.

**Azoto Kjeldahl (TKN)** Si determina dalla somma di *Azoto organico* e *Ammoniacale* e rappresenta la totalità dell'azoto che usualmente è presente nei liquami di origine strettamente domestica.

**Azoto Nitroso** ( $N - NO_2^-$ ) Si caratterizza come una forma intermedia e instabile, è generalmente presente a basse concentrazioni negli scarichi urbani: Valori anomali posso indicare un trattamento incompleto, con una fase aerobica avvenuta solo parzialmente.

**Azoto Nitrico** ( $N - NO_3^-$ ) Si caratterizza come la forma ossidata del nitrato. La quantità di azoto nitrico aumenta col procedere dei meccanismi di ossidazione. In particolare, al fine depurativo è essenziale la trasformazione dei nitrati in azoto molecolare da parte delle biomasse batteriche facoltative. Questi batteri sono in grado, utilizzando la molecola di ossigeno rilevata del nitrato, di ridurre la molecola del nitrato stesso attraverso il proprio apparato metabolico. Tale processo avviene in condizione anossiche dove non vi è ossigeno in forma disciolta e l'unica molecola di ossigeno a disposizione è appunto fornita dal nitrato.

**Azoto Molecolare** ( $N_2$ ) Si caratterizza come l'azoto in stato gassoso che se rilasciato in acqua si volatilizza in atmosfera. Viene spesso sfruttato per sintesi da alcune specie batteriche ed algali.

**Azoto Totale** ( $N_{tot}$ ) Cioè la totalità dell'azoto presente nel liquame:

$$N_{tot} = TKN + (N - NO_2^-) + (N - NO_3^-) = N_{org} + (N_{NO_4^+}) + (N - NO_2^-) + (N - NO_3^-) \quad (1.6)$$

- **Fosforo** Il fosforo, come l'azoto, è un nutriente fondamentale alla crescita di organismi biologici che, quando scaricato in natura, diviene un

forte inquinante per via dell'attitudine a favorire fenomeni di eutrofizzazione e crescita algale. Nelle acque reflue il fosfato si trova in forma di: **Ortofosfati** (40%), **Polifosfati** 30% e **Fosforo organico** 30%. In Italia, il limite di fosforo allo scarico è contenuto nel Decreto Legislativo n°.152/06.

## 1.2 Trattamento tradizionale: Fanghi attivi

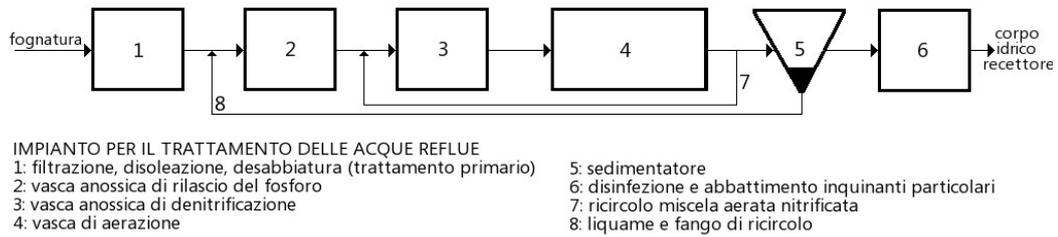
Un tipico impianto di depurazione reflui di divide, a livello strutturale, in due linee specifiche:

- **Linea acque:** dove vengono trattati i veri e propri liquami grezzi provenienti dagli scarichi.
- **Linea fanghi:** vengono trattati gli inquinanti rimossi dall'effluente nei sedimentatori.

Per quanto concerne la linea acque si possono distinguere le fasi principali di trattamento:

- **Pre-trattamento** Un processo di natura fisica imputato alla rimozione di una parte delle sostanze organiche sedimentabili contenute nel refluo nonché i residui grossolani che potrebbero inefficiare il corretto trattamento. Si compone di grigliatura, desabbiatura e disoleazione e la sedimentazione primaria.
- **Ossidazione biologica** Il processo biologico promosso dai batteri aerobici alla rimozione di sostanze organiche sedimentabili e non sedimentabili contenute nel liquame. Si compone di ossigenazione e sedimentazione secondaria.
- **Denitrificazione** Il trattamento a valle dell'ossidazione che permette la rimozione dei nitrati ad opera di batteri anaerobici.
- **Ulteriori trattamenti** Quei processi a monte o a valle dell'ossidazione che permettono un affinamento del grado di depurazione. Sono per esempio defosforazione per precipitazione, sgrassatura ecc..

Nella linea fanghi vengono trattati i fanghi che sono stati separati dal refluo chiarificato durante le fasi di sedimentazione (primaria e secondaria) previste nella linea acque. Lo scopo della linea fanghi risiede nella stabilizzazione del materiale organico e nella distruzione degli organismi patogeni presenti, permettendo quindi uno smaltimento sicuro e meno costoso. In Figura 1.2 uno schema tradizionale di un impianto di depurazione.



**Figura 1.2:** Schema di un tradizionale impianto trattamento acque reflue. (<https://it.wikipedia.org/wiki/Trattamento.delle.acque.reflue>)

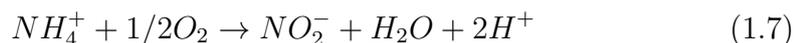
### 1.2.1 Accenni fase biologica

Tralasciando la fondamentale fase di pre-trattamento, indispensabile per il corretto avanzamento del trattamento di depurazione, si è scelto di porre un accenno unicamente alla fase biologica, sia perchè essa rappresenta il cuore di tutto il trattamento, sia, e soprattutto, perchè una preliminare conoscenza del fenomeno risulta essere essenziale alla valutazione dei processi che i microrganismi promuovono sulla membrana oggetto della trattazione. In effetti, la tecnologia che auspica trattare l'elaborato favorisce gli stessi processi che sono in seguito descritti e tradizionalmente adottati, costituendo di fatto una risorsa utile unicamente a rendere più efficienti gli stessi meccanismi che tutt'ora vengono svolti attraverso semplici vasche di nitrificazione e di denitrificazione.

#### Nitrificazione

La *fase ossidativa* avviene nelle vasche di aerazione e prevede un abbondante ossigenazione per garantire la degradazione della sostanza organica ad opera dei batteri aerobi (Nitrosomonas e i Nitrobacter). In loco avviene il processo denominato nitrificazione nel quale i batteri autotrofi litotrofi aerobici (circa il 4% sul totale dei batteri presenti [1]) utilizzano il carbonio organico sotto forma di  $CO_2$  per la sintesi cellulare con l'ossidazione di  $NH_4^+$ ;  $NO_2^-$ ;  $NO_3^-$ .

In particolare:



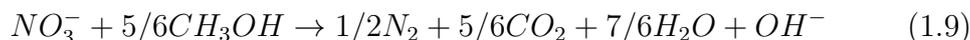
I Nitrosomonas e i Nitrobacter imputati all'ossidazione dei composti azotati si caratterizzano per una velocità di crescita notevolmente inferiore ai

batteri chemioeterotrofi che causano l'ossidazione delle sostanze organiche, perciò necessitano di un adeguata età del fango affinché abbiano tempo per riprodursi senza il pericolo di continue dilavazioni con fanghi di supero che pregiudicherebbero la riuscita del trattamento. La temperatura ottimale che caratterizza i processi è compresa fra 25 e 32°C.

L'acqua in uscita dal reattore aerobico, che ha subito l'ossidazione delle sostanze organiche e contemporaneamente, la nitrificazione, viene messa in ricircolo pompandola a monte nella vasca imputata al processo di denitrificazione.

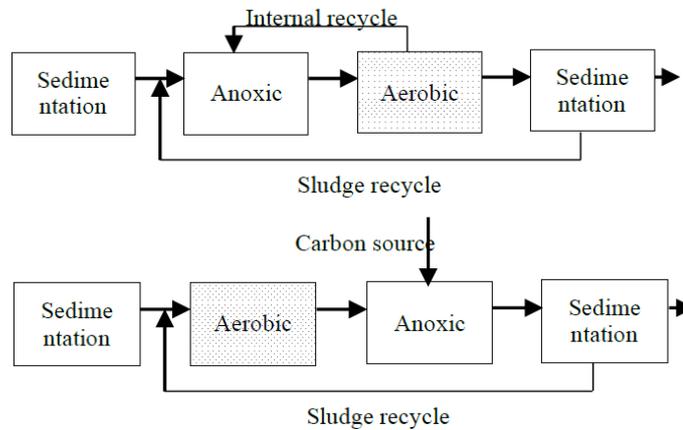
### Denitrificazione

La denitrificazione è anch'esso un processo di natura biologica ad opera di batteri eterotrofi (*Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas denitrificans*, *Paracoccus denitrificans*, *Thiobacillus denitrificans*) che, in condizioni anossiche, favoriscono la conversioni dei nitrati  $NO_3^-$  in azoto gassoso  $N_2$ . In particolare:



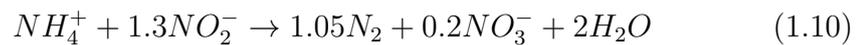
I batteri eterotrofi necessitano di carbonio disponibile a cedere elettroni al fine di favorire il proprio metabolismo, tali condizioni sono presenti in un fango "giovane" dove si hanno percentuali non esigue di carbonio organico. La vasca di denitrificazione nel caso di assetto *pre-denitro* viene quindi collocata a monte dell'ossidazione affinché siano presenti sia il refluo derivante dai pretrattamenti (quindi contenente abbondanti quantità di carbonio organico), sia il refluo che è già stato oggetto dell'ossidazione biologica (contenente quindi i nitrati da convertire in azoto) il quale, come già specificato, viene fatto opportunamente ricircolare nella vasca denitrificante. Si richiama, per maggior chiarezza, lo schema riportato in Figura 1.2. Tuttavia, la presenza di ossigeno nella zona anossica dovuta al riciclo interno dalla zona aerobica potrebbe rallentare il processo di denitrificazione.

In alternativa, molti impianti attualmente implementano un schema *post-denitro* in cui l'effluente primario scorre nella zona aerobica, dove avviene la nitrificazione, per poi entrare in vasca anossica per la denitrificazione. Poiché la maggior parte del COD interno viene ossidato durante la fase di aerazione, la fonte di carbonio interna che raggiunge la vasca anossica risulta essere insufficiente. Diviene quindi necessario aggiungere una fonte di carbonio esterna al fine di favorire la riuscita delle reazioni di denitrificazione. Entrambe le configurazioni presentate in Figura 1.3.



**Figura 1.3:** Rappresentazione schematica Pre-denitro (in alto) e Post-denitro(basso).

In alcuni casi, qualora la quantità di ossigeno insufflata non è sufficiente per la formazione dei nitrati ovvero il carbonio organico disponibile risulti essere insufficiente rispetto all'azoto presente, avviene un tipo di processo denominato *Anamox*. In particolare, esso si sviluppa con l'ossidazione anaerobica dell'Azoto ammoniacale in ( $N_2$ ) ad opera di microrganismi anaerobi. Tale processo si verifica grazie alla presenza all'interno del reattore di nitriti, che vengono forniti dalla fase di nitrificazione aerobica, in quanto fungono da recettori di elettroni. In particolare la reazione è definita:



Si sottolinea inoltre come le configurazioni presentate siano solo una delle possibili modalità di trattamento dei reflui; tuttavia, esse rappresentano la metodologie con i migliori benefici e sono, ad oggi, le modalità più diffuse per il trattamento dei liquami municipali, nonché le più significative dal punto di vista teorico e didattico.

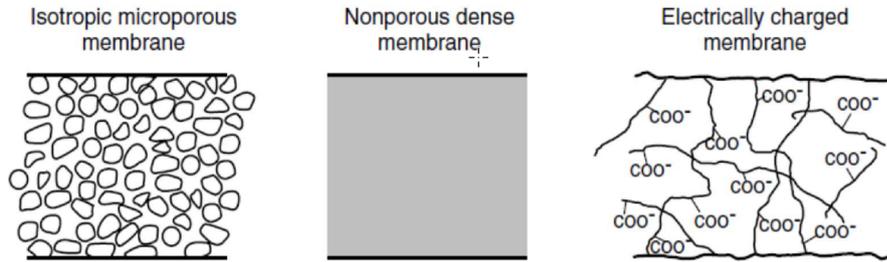
# Capitolo 2

## “Membrane Aerated Biofilm Reactor”

### 2.1 Tipologie di membrane

Le membrane sono barriere fisiche e selettive che impediscono il passaggio di alcune particelle mentre lo permettono di altre. La selettività dipende dalle dimensioni dei pori che permette il passaggio delle particelle più piccole. Analogamente la velocità di permeazione si determina in base alle caratteristiche del flusso, la porosità e la pressione nominale applicata. Per ogni dimensione dei pori è associata una pressione di esercizio, a minor dimensione corrisponderà maggiore pressione da applicare al fine di un corretto trattamento. Le membrane possono essere distinte in isotrope ovvero anisotrope. Le prime si suddividono in sottocategorie:

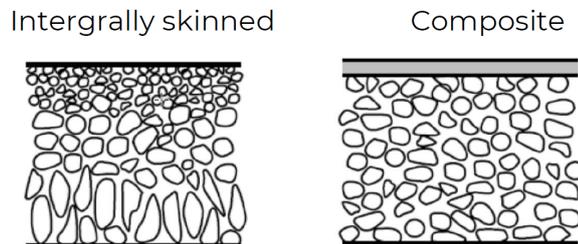
- **Membrane microporose:** Sono membrane che si caratterizzano per un alta densità dei pori interconnessi e distribuiti casualmente. Il diametro della porosità è compreso nell'ordine di  $10^{-2} - 10 \mu m$ .
- **Membrane dense non porose:** Sono membrane che si caratterizzano per uno strato denso attraverso il quale il trasporto avviene esclusivamente grazie alle forze diffusive. In questo caso la separazione si basa sulle caratteristiche di diffusività e solubilità della specifica sostanza imputata.
- **Membrane caricate elettricamente:** Sono membrane nel quale la separazione avviene per scambio ionico tra la soluzione e la membrana. Tale processo dipende dalla carica e dalla concentrazioni degli ioni in soluzione.



**Figura 2.1:** Membrane microporose, dense, caricate elettricamente. [9]

Per quanto concerne le membrane anisotrope si può caratterizzare una distinzione basata sulla composizione della membrana; si distingue:

- **Integrally skinned:** Composta da un unico materiale ma non omogeneo.
- **Composite:** Costituita da materiali differenti.



**Figura 2.2:** Rappresentazione membrane anisotrope. [9]

In Tabella 2.1 sono riportati più nel particolare i principali tipi di membrana, distinti per tipologia di processo di filtrazione; in Figura 2.3 la loro classificazione per dimensione dei pori.

Ulteriore distinzione e classificazione del processo è determinata dalle modalità di alimentazione delle membrane. Risulta essere possibile, difatti, discernere tra una alimentazione di tipo “*cross-flow*” cioè con direzione parallela alla superficie di membrana, piuttosto che *dead-end*, in direzione invece ortogonale. Si predilige la modalità ortogonale in caso di filtrazione di un flusso concentrato poiché si raggiungono elevate velocità nella superficie di contatto tra l’alimento e la membrana che riduce lo *sporciamento* della

	<b>RO</b> ( 2- 10 MPa )	<b>NF</b> ( 1 - 3 MPa )
Monovalent ions	>98 %	<50 %
Divalent Ions	>99 %	>90 %
Macrosolute(MW>100)	>90 %	>50 %
Microsolute (MW<100)	0 - 99 %	0 - 59 %
Bacteria and viruses	>99.9 %	>99.9 %
TSS (mg/l)	ND	ND
Turbidity	ND	ND
COD/BOD (mg/l)	>99 %	>98 %
	<b>UF</b> ( 0.1 - 1.5 MPa )	<b>MF</b> ( 0.01 - 0.2 MPa )
Monovalent ions	\	\
Divalent Ions	\	\
Macrosolute(MW>100)	>50 %	\
Microsolute (MW<100)	\	\
Bacteria and viruses	>99.9 %	95 - 100 %
TSS (mg/l)	100 %	>98 %
Turbidity	ND	>99 %
COD/BOD (mg/l)	>95 %	>90 %

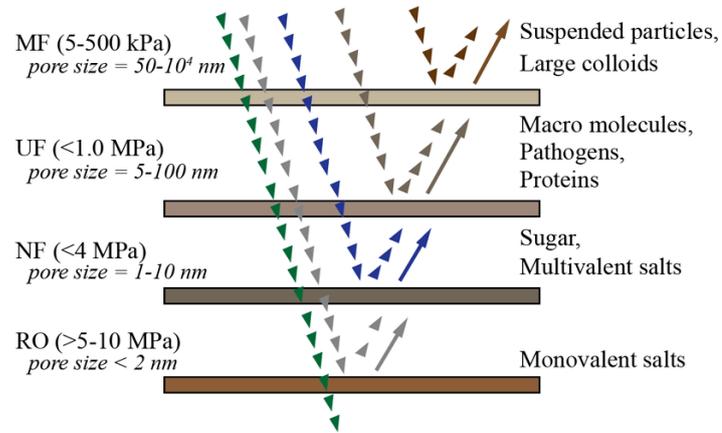
**Tabella 2.1:** Risultati di performance tipiche delle membrane. [5]

membrana allontanando i solidi. Invece, la modalità *cross-flow* consente di ridurre il fenomeno del *cake layer*, in sostanza la formazione di uno strato di sporco che aderisce alla membrana e che funge da un lato come una sorta di pre-filtro, dall'altro comporta un aumento della resistenza idraulica con il rischio di occlusione(Rappresentate in Figura 2.4).

Ulteriore distinzione può essere fatta in base al materiale costituente le membrane, alla loro struttura e alle configurazioni adottate. Per quanto concerne i materiali, si possono realizzare membrane di componenti:

- Organici cioè materiali polimerici naturali quali cellulosa o acetato
- Inorganici quali tra i più diffusi le ceramiche
- Sintetici come plastiche e polimeri

Per quanto riguarda la struttura in moduli si può distinguere tra (Si riportano in Figura 2.5):



**Figura 2.3:** Classificazione dei processi di separazione a membrana in base alla loro porosità.[5]

- Piane (*Plate and frame*).
- Fibre cave (*hollow fiber*).
- Spirale (*spiral wound*).

Per quanto concerne i campi di applicabilità si utilizzano per le configurazioni sommerse generalmente membrane piane o a fibre cave, mentre quelle a spirali avvolte si prediligono per le configurazioni side-stream; tuttavia, quest'ultima configurazione, risulta essere molto più soggetta al fenomeno del fouling.

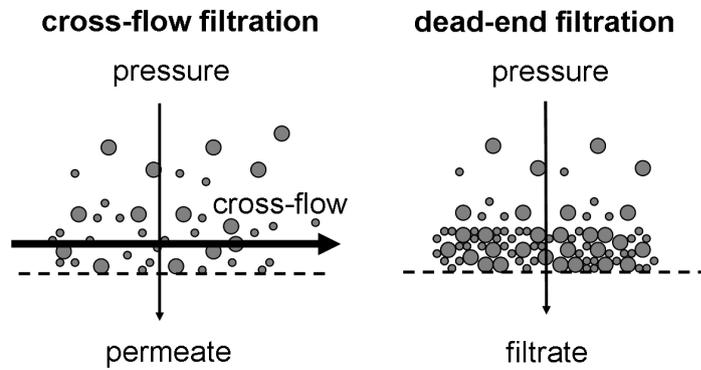


Figura 2.4: Rappresentazione schematica di "cross-flow" e "dead end".

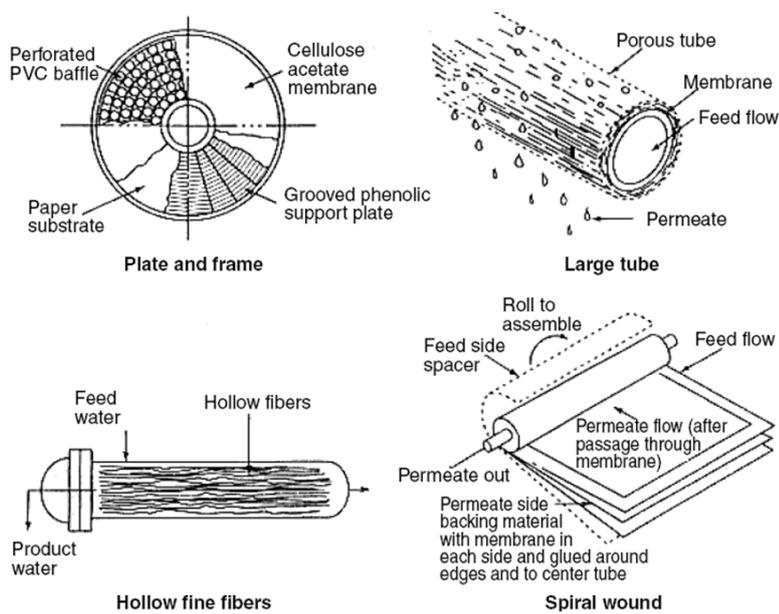


Figura 2.5: Rappresentazioni grafiche moduli di membrana.

## 2.2 MABR

Attualmente, la crescente domanda in termini di volume d’acqua da trattare, unita alla necessità di ottemperare a limiti che la normativa pone sempre più stringenti, corrisponde alla necessità di promuovere ampliamenti e adeguamenti agli impianti oggi in essere, nonché nuove installazioni. Tali operazioni si traducono in termini di richiesta di nuove aree da adibire agli impianti di trattamento. Per ovviare a ciò, la ricerca affronta problematiche riguardanti la necessità di ottimizzare i processi di trattamento, al fine di ridurre quella che è la richiesta di spazi sempre più di difficile reperimento.

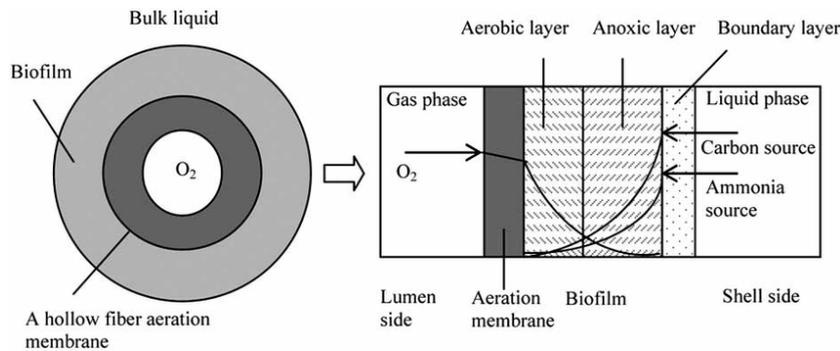
Contemporaneamente alle esigenze prettamente tecniche e di funzionamento, vi sono le richieste dei detentori di impianti che, dal canto loro, ricercano buone performance accompagnate da una ponderazione dei costi di gestione. Attualmente, la voce che pesa maggiormente nei bilanci degli impianti di trattamento riguarda il consumo energetico (rappresenta il 50-70% dei costi di esercizio), dovuti in particolare ai sistemi di areazioni della biomassa. Idealmente, gli sforzi si orientano verso l’individuazione di un sistema auspicabilmente economico e contemporaneamente capace di raggiungere elevate efficienze in uno spazio il più possibile ridotto.

A tal proposito, nell’ultimo decennio si sta diffondendo una tecnologia capace di rendere estremamente più efficiente la diffusione dell’ossigeno nella biomassa attraverso l’uso di membrane permeabili, chiamata appunto MABR. La tecnologia MABR consiste in un processo di trattamento capace di integrare contemporaneamente i processi di nitrificazione e denitrificazione, favorendo in una sola vasca entrambi gli ambienti aerobici e anaerobici. (Si veda figura 2.6) Tale configurazione si basa sull’uso di membrane ossigeno permeabile con una conformazione tale da favorire l’adesione di uno strato di biomassa sulla superficie della membrana stessa, chiamato biofilm. Si ottengono quindi, contemporaneamente e in un’unica vasca, processi promossi dal biofilm adeso, di tipo aerobico, e quelli favoriti dalla biomassa sospesa, in condizioni anaerobiche<sup>1</sup>. Si ottiene quindi un processo ibrido in cui il biofilm adeso, grazie all’elevata presenza di ossigeno sulla membrana e la diffusività dell’ammoniaca, svolge attività specializzata nitrificante, mentre la biomassa sospesa, presente grazie al ricircolo di fango dall’unità di separazione finale, consentirà lo sviluppo di processi di denitrificazione favorita dalle condizioni anaerobiche. Quest’ultimo processo può attuarsi anche direttamente nello spessore del biofilm, purchè con spessore sufficiente, dove finisce l’attività di nitrificazione (tutto l’ossigeno immesso viene consumato) e la frazione più

---

<sup>1</sup>Tutto l’ossigeno immesso viene, a rigore, assimilato dal biofilm lasciando quindi la vasca in condizione anossiche.

esterna viene colonizzata da batteri anaerobi; tale fenomeno è condizionato soprattutto dallo spessore del biofilm e dalla concentrazione dell'ossigeno disciolto, il carbonio, al contrario, non sarà fattore limitante data l'importante presenza nel refluo.



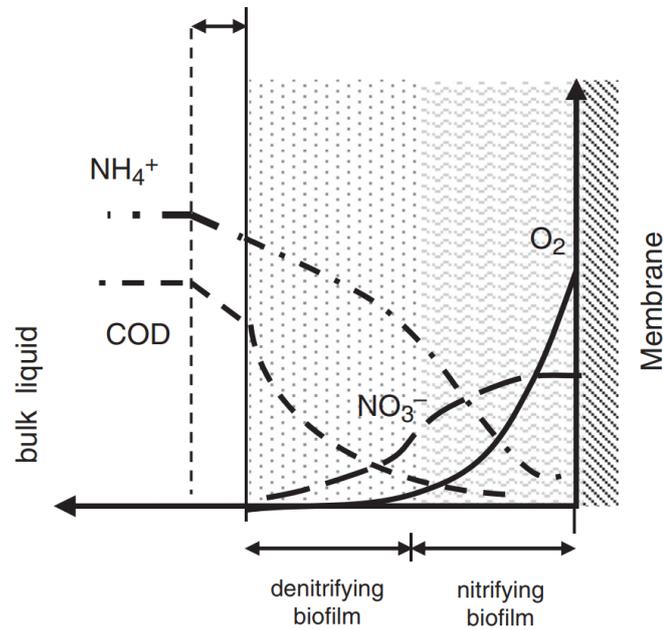
**Figura 2.6:** Rappresentazione schematica processo MABR [29]

Le membrane scelte per questa tecnologia sono, in genere, fibre cave nel quale viene insufflata aria dall'interno verso l'esterno. Generalmente vengono scelti materiali polimerici con porosità dell'ordine di  $100\mu m$ , che favoriscono un'altissima efficienza nel trasferimento di ossigeno poiché in tal modo viene insufflata in forma molecolare e non in bolle. Ciò permette una nitrificazione molto spinta ed efficiente, riducendo in modo significativo (circa 4 volte[8]) rispetto una comune vasca di ossidazione.

La (Figura 2.7) illustra come i batteri nitrificanti si trovino limitrofi alla membrana dove hanno accesso ad alte concentrazioni di ossigeno, mentre, al contrario, i batteri eterotrofi imputati alla denitrificazione riescano a crescere utilizzando sia i nitrati prodotti da quelli nitrificanti che il COD presente nel bulk liquido. Così si ottengono facilmente, in contemporaneo, sia il processo di nitrificazione che di denitrificazione.

In sintesi si osserva il biofilm vicino alla membrana ricco di ossigeno ma povero di substrato organico; condizioni che favoriscono la crescita dei nitrificanti e la produzione di nitrati. Al centro del biofilm è ancora presente DO e le maggiori concentrazioni di substrato organico favoriscono la crescita di batteri eterotrofi aerobici a crescita più rapida. Invece nelle regioni esterne del biofilm, l'elevata concentrazione di substrato organico e l'assenza di DO favoriscono la denitrificazione e la crescita degli anaerobi.

Diversi studi recenti hanno fatto maggior chiarezza riguardo al comportamento delle membrane a biofilm adesivo. Riportando conferma a quanto descritto.



**Figura 2.7:** Gradienti del substrato in un MABR per l’ossidazione di COD, la nitrificazione e la denitrificazione.

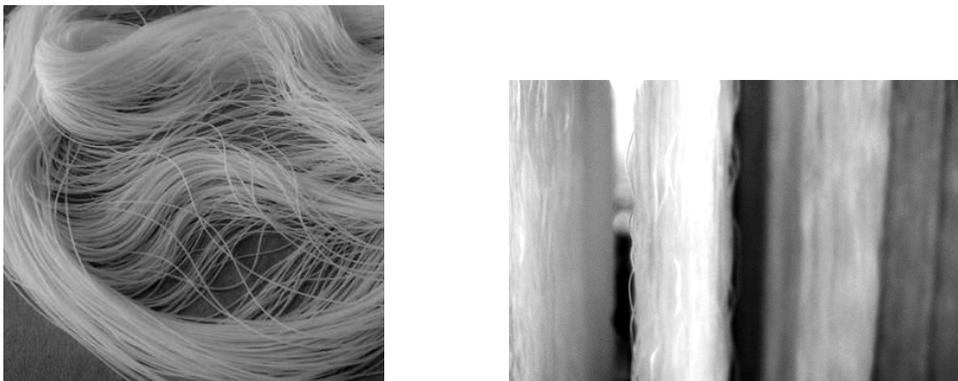
- Si è evidenziata negli studi[23][24] una rimozione dello ione ammonio (*Nitrificazione*) di circa il 99% in caso di alimentazione sintetica contenente circa 50 mg/L di ammonio-N ma nessun substrato organico (COD 0,5 mg/L) e caratterizzata da un DO mantenuto nell’intervallo di 6 – 12 mg/L. Si evince come l’alto DO e il basso COD hanno limitato il fenomeno di denitrificazione.
- Lo studio[25] evidenzia una percentuale pari al 75% di abbattimento per denitrificazione in un periodo operativo di 10 giorni. Tali risultati sono stati evinti con alimento caratterizzato da 290 mg/L di COD e 50 mg/L di ammonio-N. Appena ridotto lo spessore del biofilm attraverso una procedura di contro-lavaggio, l’abbattimento per denitrificazione è sceso al 20%. Il risultato è stato giustificato da un incremento del OD distribuito in tutto il reattore a seguito della riduzione dello spessore del biofilm.
- Uno studio[26] nel quale si è operato con acque reflue municipali sintetiche per circa 90 giorni, ha riportato un’eccellente rimozione del BOD e una nitrificazione superiore al 90% con un tempo di detenzione di 12 ore. Gli autori hanno però riscontrato una denitrificazione mini-

ma, questo perché il contenuto di DO dell’acqua è stato mantenuto costantemente tra  $2 - 6 \text{ mg/L}$ .

- Ulteriore risultato è riportato nello studio[27] in cui si evidenzia come la rimozione dell’azoto è stata fortemente influenzata e regolata dal rapporto COD/N nelle acque reflue influenti, ottenendo efficienze di abbattimento diverse.

In sostanza, gli studi riportati, dimostrano come al variare delle condizioni al contorno si possa effettivamente favorire meccanismi di rimozione del COD, nitrificazione e denitrificazione. E soprattutto, alle corrette condizioni, ottenere la contemporaneità dei processi.

I principali aspetti critici che rallentano la diffusione della tecnologia riguardano i costi di messa in opera più elevati, rispetto tradizionali denitro-nitro, dovuti al costo di acquisto delle membrane (fino ad  $40\text{eur}/\text{m}^2$  [21]). Inoltre si nutre ancora qualche perplessità riguardo l’affidabilità della MABR, in particolare dovuta alla difficoltà di mantenere le condizioni in grado di favorire contemporaneamente la proliferazione di batteri eterotrofi (per COD e Denitrificazione) e autotrofi(nitrificazione). Ciò è dovuto principalmente all’assenza di una ricca bibliografia e conoscenza approfondita dei processi, favorendo in molti casi i più affidabili e conosciuti WWTP. Inoltre, sono state evidenziate critiche riguardanti sia una gestione non semplice della membrana per quello che concerne la gestione dello sporcamento "*fouling*" sia difficoltà in fase di miscelazione del refluo dovute ad un sistema di areazione che non movimentata sufficientemente il refluo. Una non totale miscelazione comporta una eterogeneità di processi che pregiudica il corretto funzionamento dell’impianto, per ovviare a ciò, vengono spesso utilizzate anche insufflazioni intermittenti (2,5-5% del tempo)[11] di bolle grosse nella parte inferiore del MABR.



**Figura 2.8:** Membrane a fibre cave (<https://www.oxymem.com>).

### 2.2.1 Applicazioni sistemi MABR

Gli aspetti positivi che hanno spinto una diffusione degli impianti MABR risiedono nella notevole efficienza per la rimozione dell'azoto totale (TN) grazie alla nitrificazione particolarmente efficiente in concomitanza con la denitrificazione. Tale caratteristica, fino ad oggi, viene soprattutto utilizzata per ingrandire impianti esistenti. Infatti, si possono ottenere migliori prestazioni in termini di volume di refluo trattabile senza dover ingrandire fisicamente l'impianto, né cambiarne la configurazione; contemporaneamente si ha un abbassamento dei consumi energetici dovuti all'aerazione e degli annessi costi di gestione. L'assenza di bolle ha anche il beneficio di ridurre la formazione di schiume flottanti che emergono generalmente in superficie.

Grande importanza risiede nel sottolineare come il reattore MABR sostituisce da un punto di vista di processo un tradizionale reattore denitro-nitro, favorendo, in pratica, il processo biologico dei microorganismi. Analogamente al comparto "Denitro-nitro", al fine di completare il ciclo di trattamento è necessario implementare di un ulteriore step che può essere esplicitato, per esempio, da un comune sedimentatore ovvero, come verrà riportato nel paragrafo sulle implementazioni<sup>5</sup>, da un reattore implementante MBR. La differenza, oltre le prerogative già affrontate in termini di riduzione di spazio ed efficienza nella scelta di un reattore MABR rispetto ad un comune impianto a fanghi attivi, risiede nel non dover progettare e prevedere un ricircolo interno dei nitrati poiché entrambi i processi di nitro-denitro si susseguono sul biofilm stesso e, di conseguenza, nella stessa vasca.

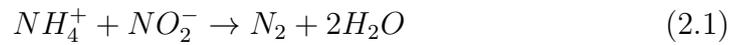
Per quanto concerne i fattori di preoccupazione inerenti all'applicazione degli impianti MABR si evidenziano:

- La crescita del biofilm potrebbe portare all'ostruzione dei pori di membrana incrementando la resistenza idraulica.
- Possibile resistenza dei batteri al trasferimento di ossigeno poiché esso avviene comunque attraverso la fase liquida. Al contrario, il fouling, fortemente dibattuto nel paragrafo riferito a MBR, assume ruolo marginale poiché abbattuto dalla continua immissione d'aria, necessaria per l'ossidazione, che svolge un'efficiente pulizia sulla membrana, inoltre, ciò è ulteriormente giustificato dalle concentrazioni di solido in vasca che non presentano valori elevati come nei reattori MBR.

### 2.2.2 Biofilm

Per *biofilm* si intende uno strato di biomassa che si forma attorno alla superficie di membrana fornendo le prerogative necessarie all'attuazione del

trattamento. Per quanto concerne lo strato limitrofo alla membrana, la biomassa adesa (biofilm) è costituita da popolazioni batteriche aerobiche<sup>2</sup> il cui metabolismo viene favorito dall'ossigeno che viene insufflato attraverso la fibra cava della membrana. Al contrario, nello strato più esterno si riscontrano condizioni di anossia e alti carichi inquinanti che favoriscono l'insediarsi di popolazioni eterotrofe facoltative capaci di attuare il processo di denitrificazione. (Dettaglio dei processi in Figura 2.9). Tale processo *Anammox*, che consiste nell'ossidazione anaerobica dell'azoto ammoniacale, avviene principalmente ad opera di alcune specie batteriche appartenenti al ceppo dei *Planctomycetes* e seguono la reazione:



Le efficienze di rimozione [17] si aggirano nel range 70 – 80% con temperatura pari a 25°C. La conversione Anammox introduce una via più breve e alternativa nel ciclo dell'azoto. In condizioni fortemente anaerobiche, l'ammonio è convertito ad azoto gassoso  $N_2$  sfruttando il nitrito come accettore di elettroni. Dal momento che i microrganismi responsabili della conversione sono autotrofi, il processo avviene utilizzando la  $CO_2$  come principale fonte di carbonio, senza bisogno di substrati organici. La crescita dei batteri Anammox è molto lenta, con tempo di duplicazione prossimo agli 11 giorni: per questo sono necessari lunghi tempi per l'avviamento del processo ed è attuabile in soluzioni impiantistiche che consentano un'elevata ritenzione dei fanghi.

I potenziali vantaggi dell'applicazione di questa biotecnologia emergono se si prendono in considerazione le differenze rispetto ai processi convenzionali. Dal punto di vista energetico, i processi tradizionali, il processo non sono ottimale in quanto si raggiunge il massimo grado di ossidazione ( $NO_3^-$ ) dell'azoto a partire da quello minimo ( $NH_4^+$ ) con consumo di ossigeno e si torna indietro ad azoto molecolare con consumo di carbonio (COD). Sia la nitrificazione che la denitrificazione sono in effetti processi a due step. Il primo dei due step che conducono all'ossidazione dell'ammonio a nitrato è l'ossidazione a nitrito (nitrosazione) e il secondo è l'ossidazione del nitrito a nitrato (nitratazione); viceversa il primo step della denitrificazione è la riduzione del nitrato sempre a nitrito, ed il secondo è la riduzione del nitrito a  $N_2$ . Se ne deduce quindi che un processo energeticamente più sostenibile è quello di accoppiare la nitrosazione alla denitrificazione da nitrito (Anammox).

Queste prerogative sono garantite solo per uno spessore di biofilm idoneo, infatti negli stati iniziali del trattamento la membrana non presenta

---

<sup>2</sup>Procedendo verso l'interno si trovano batteri autotrofi aerobi ed i batteri eterotrofi aerobi, che operano rispettivamente per il processo di nitrificazione ed la degradazione della sostanza organica.

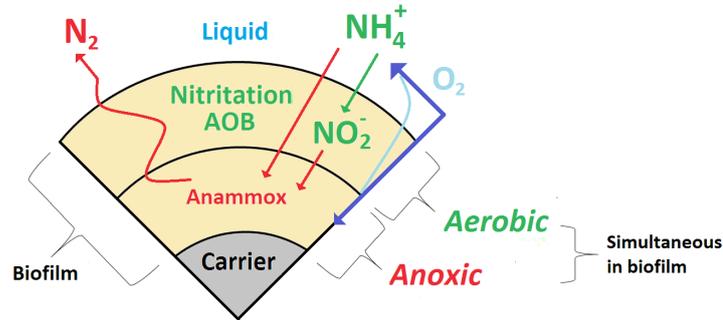


Figura 2.9: Processo Anamox in biofilm.[17]

uno strato abbastanza spesso da favorire le condizioni anossiche<sup>3</sup> e quindi la crescita dei batteri che svolgono il processo di denitrificazione, riducendo il processo, di conseguenza, ad un trattamento solo parziale. Analogamente, un biofilm troppo spesso comporta anch'esso alcune problematiche; infatti si può osservare come ci sia una riduzione del trasferimento di massa del substrato verso l'interno del biofilm causando un difetto di nutrienti che si traduce in una ridotta attività batterica e perdite di carico. Risulta essere quindi necessario un controllo dello spessore del biofilm con tecniche quali *sparging* d'aria, economico e di facile applicazione, o l'aggiunta di sostanze chimiche che però in alcuni casi possono portare al distacco completo del biofilm ovvero a complicare il trattamento diventando nuovi componenti che necessitano di rimozione. La frequenza e l'entità dei processi di pulizia dipendono da fattori pratici come il tasso di crescita del biofilm, la quantità di nutrienti ed il tempo di ritenzione del liquame in vasca.

Un altro fattore importante risiede nella densità del biofilm, che dipende dal tipo di membrana (grandezza pori e ruvidità), poichè influenza il coefficiente di diffusione e quindi il trasporto dei nutrienti attraverso il biofilm stesso. Un'alta densità si potrebbe tradurre in un difetto di nutrienti con conseguente auto-fagocitosi batterica e formazione di materia extra-cellulare. Rappresentazione grafica in Figura 2.10.

### 2.2.3 Parametri caratteristici

Analogamente ad un impianto di trattamento a fanghi attivi, l'utilizzo di un reattore MABR pone delle prerogative inevitabili riguardanti le condizioni di utilizzo al fine di favorire un corretto e completo trattamento. Tra i

<sup>3</sup>OD minore di 0.5 mg/l

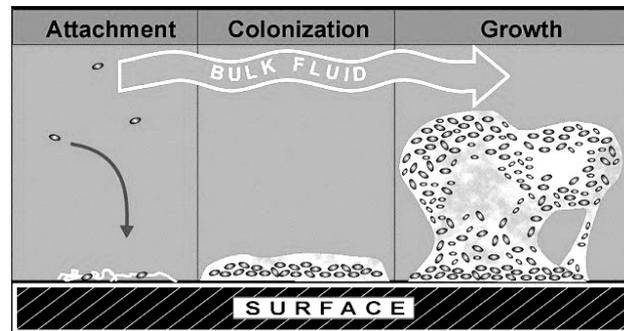


Figura 2.10: Processo di crescita del biofilm.

fattori che maggiormente influenzano le prestazioni di una MABR si possono annoverare: OTR e OD, spessore del biofilm, pressione di areazione, carico inquinante e quantità di nutrienti, temperatura.

### Ossigeno

L'ossigeno e più in particolare l'ossigeno disciolto(OD) è il componente chiave per favorire il metabolismo dei batteri eterotrofi aerobici ed essenziale per la buona riuscita dei processi di rimozione dei nutrienti e di nitrificazione. Ad una maggior disponibilità di ossigeno si associa una miglior rimozione in termini di efficienza sia della sostanza organica che dell'azoto ammoniacale. Si osserva tuttavia un'inversione di processo, con un drastico abbattimento dell'efficienza, qualora si verificano concentrazioni di OD troppo elevate, in tal caso si avrebbe infatti fenomeni quali la lisi microbica unita all'impossibilità di ottenere uno stato anossico per favorire la rimozione dei nitrati.

### Spessore Biofilm

Come già accennato precedentemente, lo spessore del biofilm caratterizza fortemente il trattamento e la rimozione degli inquinanti; dalle evidenze sperimentali si è riscontrato come il range ideale si assesti tra:  $600 \mu m$  –  $1200 \mu m$  [15]. Lo spessore ideale si caratterizza poichè garantisce un'adeguata permeabilità ai nutrienti che vengono metabolizzati dai batteri nella parte del biofilm limitrofa alla membrana ed, al contempo, garantisce uno spessore tale da assicurare condizioni anossiche alla frazione più esterna per garantire il processo di denitrificazione.

### Trasferimento di ossigeno

All'interno di una membrana MABR il trasferimento di gas avviene per mezzo di fenomeni diffusivi di natura Fickiana, in tal modo il trasporto avviene seguendo il gradiente di concentrazione, in particolare in caso monodimensionale:

$$J = -D \frac{dC}{dz} \quad (2.2)$$

Si riporta inoltre l'equazione che caratterizza il passaggio da fase gassosa e liquida in condizioni stazionarie:

$$J = \frac{1}{\frac{RT}{S_{MG}K_m} + \frac{H}{K_L}} (p - HC_c) \quad (2.3)$$

Dove  $T$  è la temperatura del sistema,  $R$  è la costante dei gas,  $H$  è la costante di Henry,  $K_G$ ,  $K_m$  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.

In particolare, per l'ossigeno:

$$J = K_m(C_{O_2,mg} - C_{O_2,mb}) \quad (2.4)$$

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 in cui si ha il biofilm. Si ha  $K_m = \frac{D}{z_m}$  con:  $D$  diffusività ed  $z_m$  spessore della membrana. Per il raggiungimento delle condizioni migliori è necessario massimizzare il grado di trasferimento ( $J$ ) e di conseguenza massimizzarne il coefficiente ( $K_m$ ). Per farlo è possibile aumentare la pressione ( $p$ ) al fine di incrementare la forza spingente che induce ad ottenere un maggior flusso di gas, il limite di tale procedura risiede sulla resistenza di membrana<sup>4</sup> e sul processo per cui ad elevate pressioni si formano bolle d'aria che rallentano l'assorbimento di ossigeno ad opera della biomassa. In alternativa, il coefficiente  $K_m$  è dipendente sia dal tipo di membrana che dal tipo di gas impiegato.

Identificati i processi fisici, si sottolinea come aerare la biomassa sia essenziale allo sviluppo e alla crescita di batteri aerobi imputabili al trattamento dei nitrati. Garantire un'alta efficienza di trasferimento (OTE) diviene essenziale durante la progettazione di un impianto, una bassa efficienza di trasferimento equivale alla necessità di insufflare più aria, il che implica più energia ed il conseguente lievitare dei costi. Basti pensare come l'areazione della

---

<sup>4</sup>Casa produttrice SUEZ riporta una pressione di esercizio non superiore ad 1500 *mbar*.

biomassa rappresenti la voce che più grava nei costi di gestione di un impianto, facile capire l'importanza di efficientare il processo. Un reattore MABR garantisce efficienze OTE molto elevate; qualora sia presente un biofilm sano e produttivo tutto l'ossigeno che viene insufflato attraverso la membrana è disponibile e viene consumato. Si distinguono configurazione *aperte*, in cui le membrane sono aperte all'estremità garantendo un'uscita dell'aria immessa, oppure *dead-end* ossia quando ci siano le estremità sigillate.

Una maggior grado di OTE si ottiene con la configurazione *dead-end*<sup>5</sup> poichè si ha la membrana sigillata all'estremità e l'aria può uscire esclusivamente attraverso le fibre cave. Tuttavia, vi sono evidenze[16] in cui viene spiegato come la configurazione chiusa sia più soggetta a retro-diffusione dei gas, in tal modo si diffondono all'interno del biofilm(verso l'interno) diluendo l'ossigeno, causando un abbassamento dell'OTR e quindi di efficienza. In tal modo, i migliori risultati evidenziati prevedono l'utilizzo di una configurazione chiusa prevedendo periodiche ventilazioni, nel quale si aprono i moduli (configurazione aperta), al fine di scongiurare il fenomeno di retrodiffusione.

## Nutrienti

La quantità di nutrienti, che si traduce in termini di azoto e sostanza organica all'interno del refluo, caratterizza e condiziona fortemente le prestazioni di un reattore implementante la tecnologia MABR. La bibliografia sperimentale ha evidenziato come il rapporto COD/TN presenti evidenti correlazioni con l'andamento prestazionale delle membrane testate[14]; in particolare, per quanto concerne la rimozione dei nutrienti i migliori risultati sono stati ricavati con un rapporto *COD/TN compreso tra 3–5.75* con prestazioni di rimozione evidenziate che ammontano al 80% per la sostanza organica e al 70% per l'azoto[15], graficamente in Figura 2.11, e del 83%; 93%; 84.6% rispettivamente per il COD, l'azoto ammoniacale e l'azoto totale [14]. I risultati discussi sono in completo accordo con le condizioni che sono mediamente riscontrabili in un refluo municipale <sup>6</sup>.

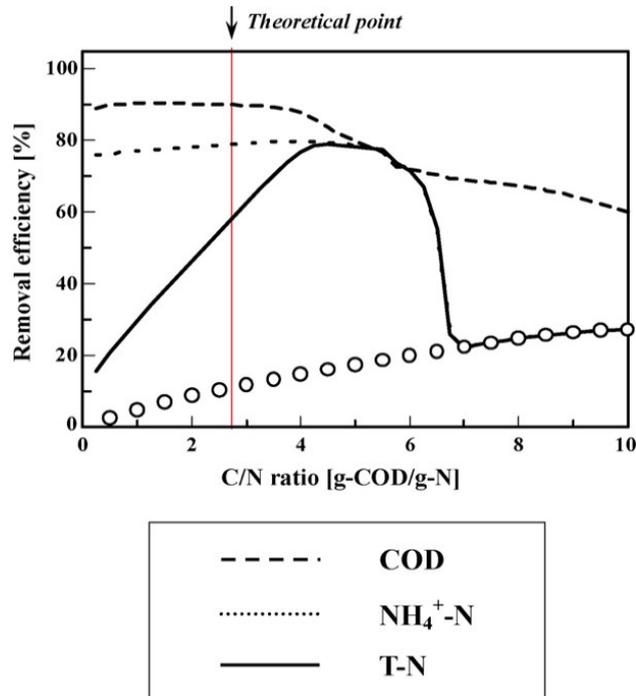
## pH

Come già specificato il pH è uno di quei parametri fondamentali che regolano e condizionano il metabolismo batterico. Si è riscontrata dall'analisi bibliografica evidenze che affermano come il range di lavoro di una MABR si assesta tra 7–9. In questo modo si ha una buona attività per i batteri nitrificanti e denitrificanti che favoriscono un ambiente alcalino, mentre è stata ve-

---

<sup>5</sup>Teoricamente anche il 100% dell'ossigeno può essere trasferito.

<sup>6</sup>Rapporto  $COD/TN = (5 - 7)[1]$ .



**Figura 2.11:** Effetti del rapporto COD/TN sulla rimozione dei nutrienti. Il flusso relativo di ossigeno vs. ammonio di  $4.57g - O_2/g - N$ , spessore biofilm  $750\mu m$ , concentrazione ammonio all'ingresso di  $50g - N/m^3$  [15].

rificata una buona adattabilità dei microrganismi eterotrofi a tale condizione raggiungendo ottime efficienze di rimozione della sostanza organica.

### Temperatura

Uno dei parametri fisici che più influenza l'attività dei microrganismi, oltre che la diffusione delle sostanze all'interno del biofilm, è la temperatura. Se la temperatura diminuisce, decresce il metabolismo batterico con la necessità di avere più biomassa a parità di carico inquinante in ingresso. Le migliori condizioni si assestano con temperature elevate ma per semplicità di operatività e riduzione dei costi la temperatura di esercizio si assesta tra  $20 - 25\text{ }^\circ C$ .

## HRT

Le prestazioni di un reattore MABR dipendono fortemente dall'HRT e dal tempo che le masse batteriche batteri hanno a disposizione per specializzarsi e riprodursi. Risulta quindi essere molto importante raggiungere tempi di ritenzione adeguati ma, contemporaneamente, non troppo alti da causare ad un aumento dei costi. Infatti, al crescere del HRT corrisponde un aumento del volume necessario a ritenere il liquame, da qui l'aumento dei costi di investimento.

### 2.2.4 Stato dell'arte

I reattori MABR costituiscono un recente sviluppo nell'ambito delle tecniche di trattamento liquami. Per questo motivo, ad oggi non è molto frequente l'adozione di tale tecnologia e quindi l'applicabilità è ancora molto ridotta. Esistono però nel panorama mondiali già impianti completamente funzionanti che evidenziano i benefici che tale tecnologia appone al trattamento, evidenziando elevati risparmi in termini di spazio ed economicità. Attualmente In Italia alcun impianto risulta adottare tale tecnologia e nel panorama mondiale solo due aziende commercializzano sistemi MABR tra cui “SUEZ” e “Fluence”. In Tabella 2.2 è riportato l'elenco degli impianti oggi esistenti e operativi che adottano tecnologia MABR. Gli impianti esistenti sono generalmente a media-piccola scala e costruiti non come nuovi impianti *"ex novo"* ma per implementare la capacità di impianti pre-esistenti. La diffusione di MABR è in crescita e offre ottime prospettive per il futuro.

	Paese	Q [ $m^3d^{-1}$ ]	Anno
HaYogev	Istrael	125	2016
Bordeaux Region, St Thomas	USA	95	2016
Mayan ZVI Mekele	Istrael	6000	2016
University Hospital	Etiopia	320	2016
Yorkville Bristol Sanitary District	USA	14000	2017
Hassi Messaoud	Algeria	100	2017
Xiagan	Cina	200	2018
Oregon	USA	70	2018
Miedes del Aragon	Spagna		2018
Manila	Filippine	400	2018
Hebei province	Cina	20	2018
Outang Village	Cina	40	2018
Schilde	Belgio	8800	2018
Ejby Molle WWTP Vand Center Syd	Danimarca	41000	2018
Guizhou province	Cina	1000	2018
Xiaogan, Hubei Province	Cina	200	2018
Luolong Henan	Cina	300	2019
Burwood Brickwor	Australia	60	2019
Panjin	Cina	800	2019
Xilingang	Cina	800	2019
Jilin	Cina	1500	2019
LNG worksite, Texas	USA	125	2019
Buenos Aires	Argentina	60	2019
Subiaco	Australia	640	2020
Hespeler WWTP, Waterloo	Canada	9320	2020
Redditch Sernal Worcestershire	UK	920000	2020
Sihanoukville Por	Cambogia	6100	2020

**Tabella 2.2:** Elenco impianti esistenti con MABR. (OxyMem Limited; Fluence Corporation; Suez Technologies & Solutions.)

## Capitolo 3

# Modello a scala di laboratorio

Si è svolto un lavoro di ricerca nell'auspicio di testare una tecnologia ancor poco conosciuta e diffusa quale l MABR. L'importanza di far progredire la ricerca indagando i vantaggi e le problematiche riguardanti l'adozione di reattori a e membrana aerati con biofilm adesivo, nasce dal tentativo di fornire una risposta facilmente implementabile all'esigenza di efficientare i processi e ridurre gli spazi adibiti al trattamento reflui. Manca in questo caso una ricca bibliografia e coerenti studi sperimentali che possano stimolare e sensibilizzare i costruttori in direzione di progettare impianti con tecnologia MABR. Per questo motivo, nel laboratorio biologico del dipartimento DIATI, Politecnico di Torino, è stato installato un impianto a scala di laboratorio, la cui sperimentazione è divenuta oggetto dell'elaborato.



**Figura 3.1:** Fotografie modulo installato nel laboratorio biologico DIATI.

Depth (A)	Height (B)	Width (C)
mm	mm	mm
112	613	23

**Tabella 3.1:** Dimensioni "ZeeLung lab scale module"

Max temperature °C	pH	Air flow L/h
40	2-13	Process: 1-2 Mixing: 50-100

**Tabella 3.2:** Caratteristiche operative "ZeeLung lab scale module"

### 3.1 Caratteristiche di membrana

La membrana scelta per i test consiste in un modello prodotto dalla Suez (SUEZ Water Technologies and Solutions, Oakville, ON, Canada) concepito appositamente per i test a scala di laboratorio, denominata "*ZeeLung lab scale module*" rappresentata in Figura 3.2. La casa produttrice promette nella scheda tecnica efficienze di trasferimento di ossigeno quattro volte maggiore rispetto all'areazione a bolle convenzionale, con conseguente riduzione significativa del consumo energetico e quindi dei costi. Nel reattore è stato installato 1 modulo ZeeLung. Tale modulo di membrana presenta  $0.25 m^2$  di superficie disponibile per la crescita del biofilm. Il modulo è composto da svariate corde, ogni corda è costituita da un supporto in poliestere intrecciato, circondato da una serie di filamenti. Ciascuno ha un diametro pari ad  $1.2 mm$  e una lunghezza di  $1 m$ . Ogni lume è rivestito da una densa membrana non porosa (*hollow fiber*) gas permeabile; rispetto ai materiali porosi e microporosi, le membrane dense risultano essere meno suscettibili al *clogging* e al *wetting*, il che rende il processo più economico grazie alla necessità di meno manutenzione. Il trasporto di ossigeno non avviene attraverso i pori della membrana (densa e non porosa) ma per via del gradiente di concentrazione, presente tra la luce di membrana e la soluzione che favorisce processi di diffusione molecolare. Per vincere la resistenza alla diffusione è necessario un'insufflazione d'aria nella membrana ad alte pressioni, possibili attraverso l'ausilio di un compressore esterno. La scelta del materiale del cordone, in poliestere intrecciato, rende la membrana particolarmente resistente in modo tale da risentire il meno possibile dell'usura di esercizio. Le caratteristiche tecniche specifiche riportate in Tabella 3.1, Tabella 3.2, Tabella 3.3.

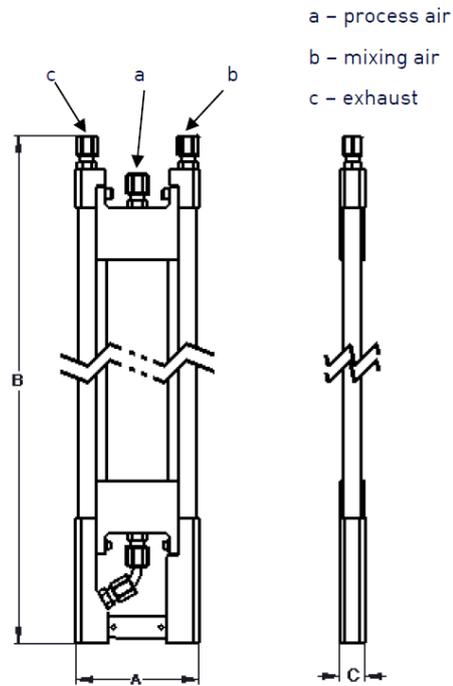


Figura 3.2: Rappresentazione grafica "ZeeLung lab scale module"

Superficie nominale $m^2$	Diametro medio mm	Massimo peso di trasporto Kg
0.25	0.7	1.2

Tabella 3.3: Proprietà "ZeeLung lab scale module"

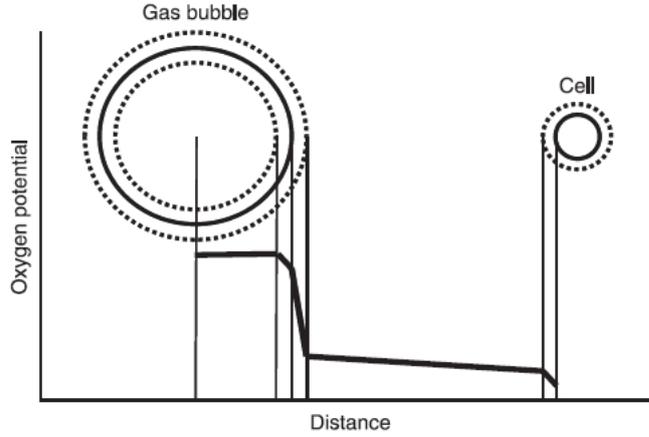
## 3.2 Definizione dell'Oxygen Transfert Rate

In prima istanza, si è svolta una valutazione riguardante le performance di membrana per quanto concerne il trasferimento di ossigeno. Si è scelto inizialmente di valutare le membrana in acqua pulita, anche se diversi ricercatori[11] riportano migliori performance di trasferimento con la presenza dell'inoculo batterico.

### 3.2.1 Modelli

Sono stati sviluppati numerosi modelli per prevedere l'OTR, tre dei quali sono stati i più ampiamente documentati, vale a dire la *teoria dei due film (TFT)*, la *teoria della penetrazione (PT)* e la *Teoria del Rinnovamento della Superficie (SRT)*. Il TFT è di gran lunga la metodologia più utilizzata, e ben supportata da una ricca bibliografia. Il TFT si basa sulla teoria del "*film stagnante*" che enuncia come su entrambi i lati di qualsiasi interfaccia di fase si verrà a formare un film, in tal modo il trasporto di ossigeno avverrà per diffusione molecolare, condizionata esclusivamente dalla resistenza presente all'interno del film (Lewis and Whitman's, 1924). In questo modo, in un mezzo liquido, durante il trasferimento di ossigeno che avviene dalle particelle d'aria insufflate ai microrganismi aerobi, le molecole di ossigeno incontreranno una resistenza dovuta: al trasferimento alla fase gassosa, all'interfaccia gas-liquido, al film liquido all'interfaccia gas-liquido, una resistenza del liquido allo spostamento dell'ossigeno verso il film liquido adiacente alla parete cellulare, una resistenza del film liquido adiacente alla cellula, alla fase liquida all'interfaccia liquido-cellula e alla resistenza alla diffusione dovuta alla velocità di utilizzo (consumo) dell'ossigeno all'interno della cellula. (Figura 3.3).

Quando si considera la bassa solubilità dell'ossigeno nella fase liquida e la sua elevata diffusività in fase gassosa, la resistenza di trasferimento nel film di gas *stagnante* all'interfaccia gas-liquido è insignificante se confrontata con la resistenza al trasferimento nel film *liquido* stagnante all'interfaccia gas-liquido. In questo modo, anche quando si considerano i diametri relativi alla bolla di gas rispetto a quella dei singoli microrganismi è chiaro come la resistenza nel film liquido attorno alla bolla di gas è significativamente più alta rispetto a quella nel film liquido attorno al batterio, Inoltre anche riguardo alla resistenza alla diffusione dovuta alla velocità di utilizzo (consumo) dell'ossigeno all'interno della cellula, si può constatare come sia generalmente trascurabile essendo il gradiente di concentrazione sempre garantito (avremo concentrazione nulla nella cellula). In sintesi, l'OTR attraverso l'interfaccia



**Figura 3.3:** Resistenze al trasferimento di ossigeno secondo la teoria TFT.[18]

liquido stagnante può essere approssimata come resistenza del film liquido adiacente all'interfaccia gas-liquido.

La diffusione molecolare è regolata dalla legge di *Fick* per il quale è direttamente proporzionale alla *driving force* data dalla differenza di concentrazione (saturazione-dissolto) ( $C_{sat} - C$ ) e inversamente allo spessore del film stagnante( $\delta$ ).

$$J = -D \frac{dC}{cz} = \frac{D}{\delta} (C_{sat} - C) \quad (3.1)$$

Il flusso molare risulta, ad atto pratico, di misura eccessivamente difficoltosa<sup>1</sup>; per questo motivo, il flusso molare viene misurato in termini di flusso molare per unità di volume ( $N$ ).  $N$  si ottiene moltiplicando  $j$  per l'area di interfaccia per unità di volume ( $a$ ). Il termine  $\frac{D}{\delta}$  corrisponde alla resistenza inversa alla diffusione molecolare, formalmente viene rappresentata con il coefficiente di trasferimento dell'ossigeno ( $K_L$ ). Si ottiene:

$$OTR = K_L a (C_{sat} - C) V \quad (3.2)$$

Con  $V$  volume d'acqua, il parametro  $K_L a$  è utilizzato universalmente a causa delle difficoltà associate alla misurazione di l'area interfacciale per unità di volume<sup>2</sup>.

Tuttavia, una delle principali critiche al TFT consiste nell'ipotizzare una relazione lineare tra  $K_L a$  e la diffusività, mentre, al contrario, i risultati spe-

<sup>1</sup>Difficoltà nel determinare la superficie di bolla.

<sup>2</sup>Sono state svolte con grande successo misurazioni dell'area interfacciale per unità volume mediante fotografia ad alta velocità e analisi delle immagini.[18]

rimentali suggeriscono una dipendenza dalla radice quadrata [18]. Ipotizzare una relazione di tipo lineare è una conseguenza dell'implicito presupposto di fissare un gradiente costante sin dall'istante di inizio del contatto gas-liquido. In realtà, nelle prime fasi di contatto, l'ossigeno nel film è analogo a quello riscontrabile nel liquido sfuso e segue un periodo transitorio per poi, solo successivamente, raggiungere uno stato stazionario.

### OTE

L'efficienza di trasferimento (O.T.E.) indica il rapporto tra l'ossigeno trasferito nella fase liquida del reattore e quello inviato complessivamente al reattore:

$$OTE = \frac{(O_{2,in} - O_{2,out})}{O_{2,in}} \quad (3.3)$$

Con  $O_{2,in}$ ,  $O_{2,out}$  portate in massa.

Questa relazione può essere analogamente scritta:

$$OTE = \frac{K_L a (C_s - C) V}{0.21 F \rho} \quad (3.4)$$

Con:

- $k_L a (C_s - C)$  è il flusso di massa di ossigeno trasferito al reattore [ $kgm^{-3}h^{-1}$ ],
- $V$  è il volume del reattore [ $m^3$ ],
- 0.21 è la percentuale di ossigeno nell'aria,
- $F$  è la portata di aria inviata al reattore [ $m^3h^{-1}$ ],
- $\rho$  è la densità del fluido [ $kgm^{-3}$ ].

### Condizioni di processo

Per quanto concerne le condizioni reali di processo, nel quale è necessario considerare l'apporto dato dalla respirazione endogena dei microrganismi, assumendo che l'ossigeno consumato dipenda dalla velocità di consumo ad opera della biomassa:

$$N_{O_2,C} = Q_{O_2} X \rightarrow \text{consumo} \quad (3.5)$$

Dove  $Q_{O_2}$  velocità specifica di consumo [ $mgO_2 mgX^{-1}h^{-1}$ ],  $X$  concentrazione della biomassa [ $mg l^{-1}$ ]. In sintesi,  $Q_{O_2} X$  può essere definito come il tasso di

ossigeno usato dai microrganismi. Dal bilancio di materia quindi la variazione dell'ossigeno disciolto:

$$\frac{DC_L}{dt} = K_L a (C_{sat} - C) - Q_{O_2} X \quad (3.6)$$

Generalmente, il consumo dell'ossigeno è in relazione con la concentrazione di ossigeno disciolto ( $C$ ) attraverso un'equazione (Michaelis-Menten):

$$Q_{O_2} = Q_{O_2, max} \frac{C_L}{K_{O_2} + C} \quad (3.7)$$

dove  $K_{O_2}$  rappresenta la costante di semisaturazione riferita all'ossigeno [ $mg\ l^{-1}$ ] (essendo un valore circa di  $0.1\ mg/1$  si ha pertanto generalmente  $Q = Q_{max}$ )

$$C_L = C_{sat} \frac{K_{O_2} K_L a / (Q_{O_2, max} X)}{1 - C_{sat} k_L a / (Q_{O_2, max} X)} \quad (3.8)$$

Si noti come l'aumento di ( $k_L a$ ) origini un duplice incremento di  $C_L$  nella formula sopra descritta: al numeratore (quindi proporzionalità diretta) ma anche al denominatore, in quanto è presente nel termine sottrattivo ad 1. Aumentando  $k_L a$  diminuisce il denominatore ed aumenta  $C_L$ : è per questo motivo che nei reattori si tende a scegliere un sistema di trasferimento dell'ossigeno ad elevata efficienza (alti valori di  $k_L a$ ) e, contestualmente, a migliorare il più possibile la miscelazione in modo tale da massimizzare il trasferimento di ossigeno in fase liquida.

Per quanto concerne la velocità di trasferimento dell'ossigeno, si utilizzano parametri empirici come fattori di correzione al fine di rilevare una corretta quantificazione dell'OTR. In particolare:

$$OTR = \alpha K_L a (\beta DO_{sat} - DO) V \quad (3.9)$$

Dove  $\alpha$  consiste nel fattore di riduzione del trasferimento causato dalle impurità presenti nel liquame, non di facile determinazione;  $\beta$  consiste nel fattore di riduzione del trasferimento imputato all'aumento della salinità del refluo.

$$\beta = \frac{C_s(soluzione)}{C_s(acqua)} \quad (3.10)$$

$$\alpha = \frac{K_L a(soluzione)}{K_L a(acqua)} \quad (3.11)$$

Si può quindi riassumere la velocità effettiva di trasferimento:

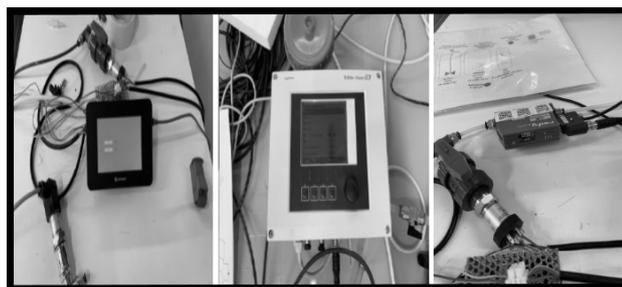
$$OTR = OTR_{(Standard\ condition)} \frac{\beta C_s - C_L}{C_s} (1,024)^{T-20} \alpha F \quad (3.12)$$

con:

- OTR, velocità di trasferimento dell'ossigeno, [ $kgO_2/h$ ].
- $OTR_{(Standard\ condition)}$ , velocità di trasferimento in condizioni standard ( $20^\circ C$  e  $C$  iniziale pari a 0).
- $C_s$ , concentrazione dell'ossigeno a saturazione, [ $mg/LO_2$ ].
- $C_L$ , concentrazione dell'ossigeno operativa, [ $mg/LO_2$ ].
- T, temperatura effettiva, [ $^\circ C$ ].
- F, fattore di "sporco" degli aeratori (compreso tra 0,65 e 0,9).
- $\beta$  e  $\alpha$  fattori correttivi.

### 3.2.2 Analisi acqua pulita (OTR & OTE)

In assenza di biomassa, al fine di determinare l' *oxigen transfert rate* si valuta il profilo di concentrazione dell'ossigeno disciolto nel tempo, fino al raggiungimento della condizione di saturazione. Le prove sono state eseguite a circa  $25^\circ C$ . In particolare, si è proceduto ad i test sul reattore variando portata e pressione di aria immessa nella membrana<sup>3</sup> per determinare l'influenza di questi parametri nel trasferimento di ossigeno. Fissate portata e pressione si è stato misurato ad intervalli regolari l'andamento della concentrazione nel reattore attraverso un sensore di ossigeno disciolto (riportata in Figura 3.4). Il reattore, precedentemente all'inizio della prova, è stato portato ad una saturazione di ossigeno disciolto prossima allo zero attraverso un processo di stripping con insufflazione di Azoto( $N_2$ ).



**Figura 3.4:** Foto particolari di strumentazione: misuratore pressione (sinistra), OD (centro) e di portata (destra).

---

<sup>3</sup>Pressione intra-membrana e portata all'ingresso monitorate costantemente attraverso sensoristica elettronica.

### Acqua pulita, configurazione "aperta"

I primi test, come già annunciato, si sono svolti con il reattore immerso in acqua pulita. Si è quindi svolta una prima comparazione tra quelle che sono le prestazioni di una MABR per quanto concerne OTR e OTE in acqua pulita, rispetto ad i tradizionali sistemi di areazione enunciati nel paragrafo 3.2.3. Le prove si sono incentrate sulla valutazione della concentrazione di ossigeno disciolto nella vasca, rispetto al tempo.

I test hanno avuto luogo per pressioni entranti diverse, rispettivamente  $P_{in}[mbar]$ :

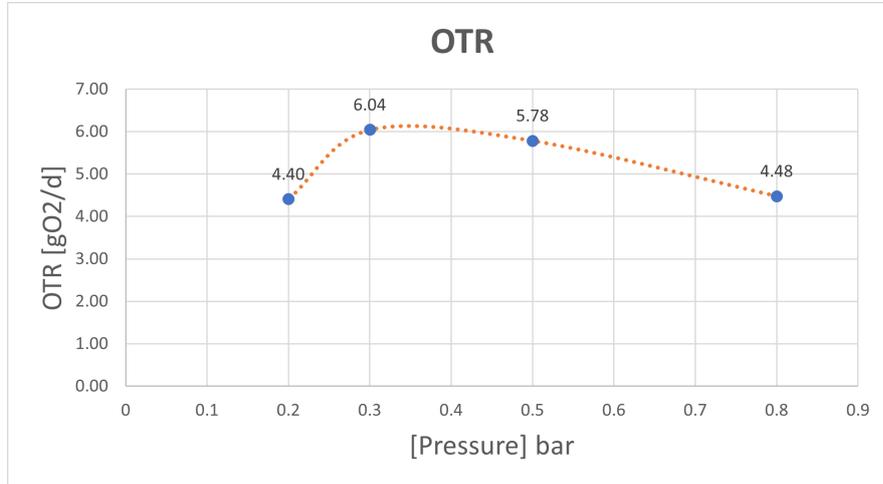
- 800 *mbar*
- 500 *mbar*
- 300 *mbar*
- 200 *mbar*

Di conseguenza, a portate intra-membrana variabili. Per ogni pressione sono state eseguite quattro prove, poi mediate scartando il risultato più discostante.

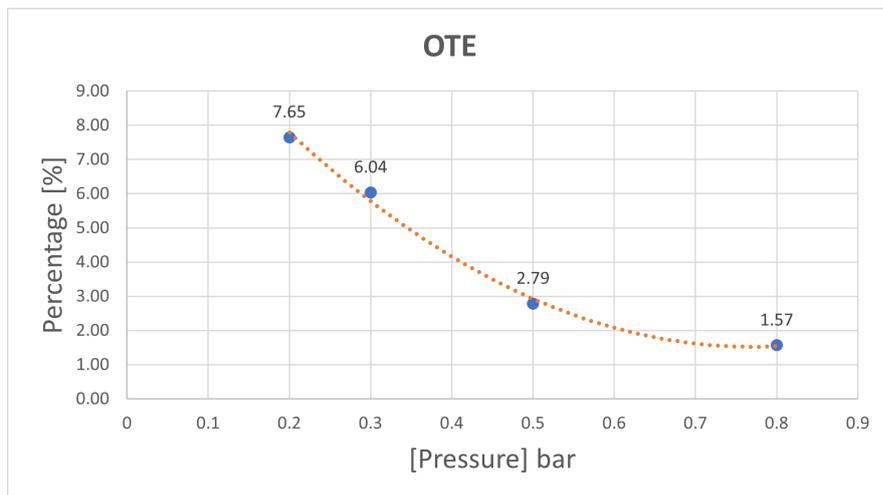
Si noti come tutti i test sono stati eseguiti a configurazione **aperta**<sup>4</sup>. La scelta è stata condizionata da due fattori: in prima istanza, si è deciso di sperimentare la pressione consigliata dal produttore di membrana "Suez" pari a (1000 – 800 *mbar*) per poi testare pressioni minori dove presumibilmente si sarebbero avute migliori performance in accordo con la letteratura[11]. I risultati delle prove sono stati esposti in Figura 3.5. 3.6.

---

<sup>4</sup>L'estremità della fibra cava in uscita dalla membrana non è stata strozzata al fine di permettere al flusso un'espulsione libera e senza impedimenti



**Figura 3.5:** Risultati test OTR in acqua pulita per le diverse configurazioni di pressione.



**Figura 3.6:** Risultati test OTE in acqua pulita per le diverse configurazioni di pressione.

### 3.2.3 Valutazioni risultati in acqua pulita

#### Considerazione dei test

Riprendendo le Figure 3.5. 3.6, si evince come le migliori performance in termini di OTR si sono riscontrate con una pressione attorno alle 0.3 *bar*. Tale assunto evidenzia come un semplice aumento di pressione e quindi di aria immessa nella membrana <sup>5</sup> non porti necessariamente a migliori performance nel trasferimento di ossigeno, come logicamente si potrebbe pensare; al contrario, si è verificato, sempre ricordando che i test svolti considerano una configurazione aperta, come il processo di diffusione sia ottimizzato per pressioni piuttosto moderate poiché il flusso di aria mantiene velocità più basse. Infatti, all'aumentare di pressione e quindi portata, si ottengono velocità di flusso relativamente troppo elevate che comportano una perdita di efficienza per la diffusione particellare attraverso la membrana, infatti l'aria che non diffonde finisce per essere espulsa senza entrare in soluzione. Diversamente, per pressioni minori di 0.3 *bar* si è visto come non si immette aria nel sistema con una pressione sufficiente a favorire buone performance di diffusione, quindi di fatto si evince come la diffusione fatichi effettivamente ad avvenire.

Per quanto riguarda i risultati dell'OTE (in Figura 3.6), sono in linea con quanto affermato; in particolare, si evince come ad un aumento di pressione si accompagna un drastico calo di rendimento, infatti, Per raggiungere pressioni più elevate, per sezione di fibra cava costante, aumenta fortemente quindi la portata d'aria immessa, perciò, sebbene le performance in termini di trasferimento aumentino<sup>6</sup>, si avrà sempre più aria che non riesce a diffondere e viene quindi espulsa senza entrare effettivamente in soluzione. Sostanzialmente quindi, si ottiene una maggior perdita d'aria dall'estremità di sfianto della fibra cava, che ad atto pratico corrisponde ad un abbassamento del rapporto tra aria immessa e aria ossigeno disciolto nel reattore.

#### Performance diffusori tradizionali

Per un coerente confronto si accenna alle performance di ossigenazione per quanto riguarda le comuni tecniche adottate nei tradizionali WWTP. L'efficienza del trasferimento di ossigeno (OTE), nel caso di sistemi di aerazione tradizionali, dipende da più fattori; tra cui si annoverano i principali e più importanti: il tipo, la forma e la grandezza dei diffusori; la portata d'aria in ingresso; la profondità a cui vengono installati i diffusori; geometria di

---

<sup>5</sup>Una maggior portata d'aria, per quanto concerne i sistemi tradizionali, comporta un maggiore gradiente di ossigeno che si dissolve in acqua, rispetto al tempo.

<sup>6</sup>Fino ad 0.5 mbar

vasca e le caratteristiche del refluo. Generalmente, le performance dei diffusori vengono valutate ad acqua pulita, ed i risultati vengono successivamente trasposti, attraverso l'uso di coefficienti correttivi, alle condizioni operative in base al refluo (Per maggior chiarezza si richiama la Sezione 3.2.1). Le tipiche efficienze<sup>7</sup> e le portate, divise per tipo di diffusore, sono riportate in Tabella 3.4[1].

In generale, il fattore che maggiormente influenza l'efficienza di trasferimento ossigeno in condizioni standard (SOTE) è la profondità di vasca; infatti una maggiore profondità corrisponde a più tempo per l'evacuazione delle bolle d'aria e, di conseguenza, una maggior disponibilità di tempo per l'ossigeno di entrare in soluzione. Un'eccessiva profondità di vasca comporterebbe però problemi sia per quanto concerne l'eventuale manutenzione, sia risulta essere problematica per l'attitudine a favorire la ritenzione del fango, dovuta alla crescente difficoltà di mantenere un buon miscelamento. Inoltre, un altro fattore fondamentale che condiziona il processo riguarda l'intasamento interno ed il *fouling* dei diffusori; infatti, la precipitazione di materiale organico può depositarsi sui diffusori finendo per intasarli. In tal modo, si consiglia di implementare i calcoli di OTE e OTR di un fattore di riduzione  $F$  compreso [0.65 – 0.9][1] espresso come frazione decimale di efficienza persa per unità di tempo.

Analizzando però i risultati ricavati, rispetto a quelle che sono le tipiche performance dei diffusori comunemente utilizzati negli impianti WWTP 3.4, si evince come per quanto riguarda l'acqua pulita si ottengono, per il MABR, efficienze di trasferimento molto più basse. Parlare di OTE più bassi ricavate in acqua pulita non è direttamente correlato a minor efficienze di trasferimento di ossigeno nel caso di trattamento liquame, infatti, la differenza risiede nella diversa modalità di funzionamento tra vasca di ossidazione e membrana a biofilm adesivo; per quanto riguarda la prima, l'areazione coinvolge tutta la biomassa nella vasca, mentre per la MABR la biomassa aerobica si deposita sulla superficie di membrana, per cui l'areazione è altamente selettiva e coinvolge solo lo strato di biofilm riuscendo a raggiungere efficienze di trasferimento prossime al 100% [19]. Altro punto a favore, e fattore non trascurabile, viene presentato nelle ricerche[19][21][22] dove si suggerisce come i risultati ricavati ad acqua pulita siano problematici poichè non rappresentativi delle effettive caratteristiche del processo; infatti i test effettuati in condizioni operative con biofilm adesivo alla membrana hanno mostrato rendimenti in termini di OTR molto più elevati (Figura 3.7), al contrario, per i tradizionali insufflatori i risultati tra acqua pulita e fango non si discostano in maniera significativa.

---

<sup>7</sup>Esposte per profondità di 4.5m poichè la più tipica e diffusa.

Diffuser type	Air flowrate( $m^3/min$ )	SOTE*(%) at 4.5 m submergence.
Ceramic discs-grid	0.01-0.1	25-35
Ceramic domes-grid	0.015-0.07	27-37
Ceramic plate-grid	0.6-1.5	26-33
Rigid porous plastic tube		
- <i>Grid</i>	0.07-0.11	28-32
- <i>Dual spiral roll</i>	0.08-0.3	17-28
- <i>Single spiral role</i>	\	13-25
Non rigid porous plastic tube		
- <i>Grid</i>	0.03-0.2	26-36
- <i>Single spiral roll</i>	0.6-0.17	19-24
- <i>Perforated membrane panels</i>	\	38-43
Jet aeration		
- <i>Side header</i>	1.5-8.5	15-24
Non porous diffuser		
- <i>Dual spiral roll</i>	0.1-0.28	12-13
- <i>Mid width</i>	0.12-1.25	10-13
- <i>Single spiral roll</i>	0.28-1.0	9-12

**Tabella 3.4:** Informazioni tipiche sull'efficienza di trasferimento di ossigeno in acqua pulita per vari diffusori[1].

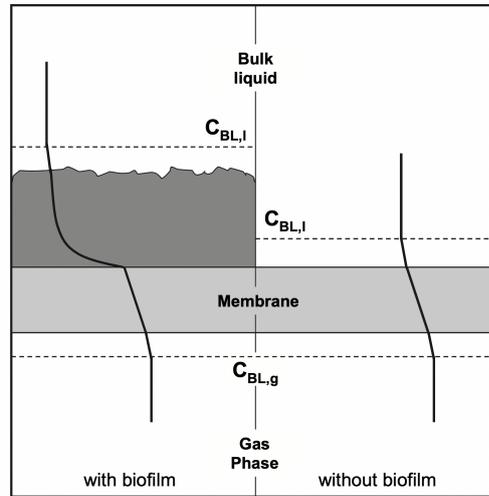
\* SOTE, standard condition: 20°C, tap water, and initial dissolved oxygen  $C_0 = 0$ .

### 3.2.4 Configurazione "dead end"

Come più volte si è specificato, i risultati riportati in termine di OTR e OTE sono stati ricavati con l'estremità di fibra della membrana aperta.

Causa mancanza di strumentazione, non si è potuto testare configurazioni caratterizzate dalla totale o parziale chiusura dell'estremità di membrana.

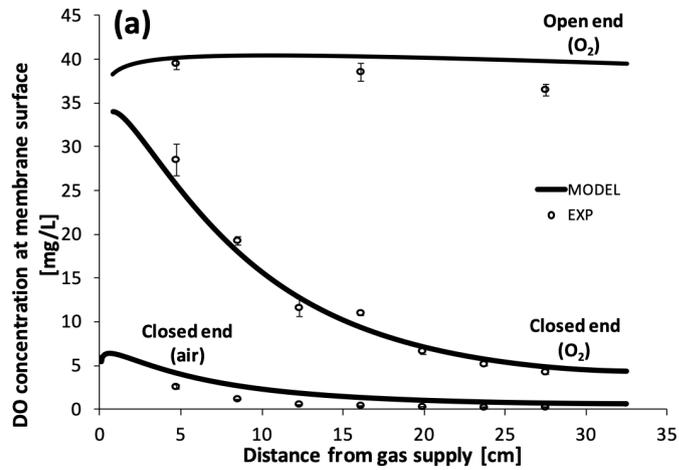
Ad ogni modo si ritiene comunque utile enunciare quali sono le prerogative di tali configurazioni poichè, come verrà poi riportato, si è scelto comunque di predisporre la sperimentazione con un assetto "*close fiber*" pur non avendolo testato. Con le estremità aperte, la velocità lungo la fibra cava raggiunge valori elevate lungo tutta l'altezza. Ad alte velocità, il trasporto di massa advettiva nella fibra è molto maggiore del trasporto diffusivo che avviene attraverso la parete della membrana. Ciò si traduce in una completa uniformità della concentrazioni di ossigeno nel lume, portando a buoni rendimenti in termini di OTR. Tuttavia, una grande quantità di gas immesso viene persa dall'estremità aperta della membrana. Per il MABR, un OTR complessivo



**Figura 3.7:** Disegno concettuale della diffusione dell'ossigeno nel sistema del reattore a biofilm aerato a membrana con e senza biofilm con la posizione relativa dello strato limite liquido.[21]

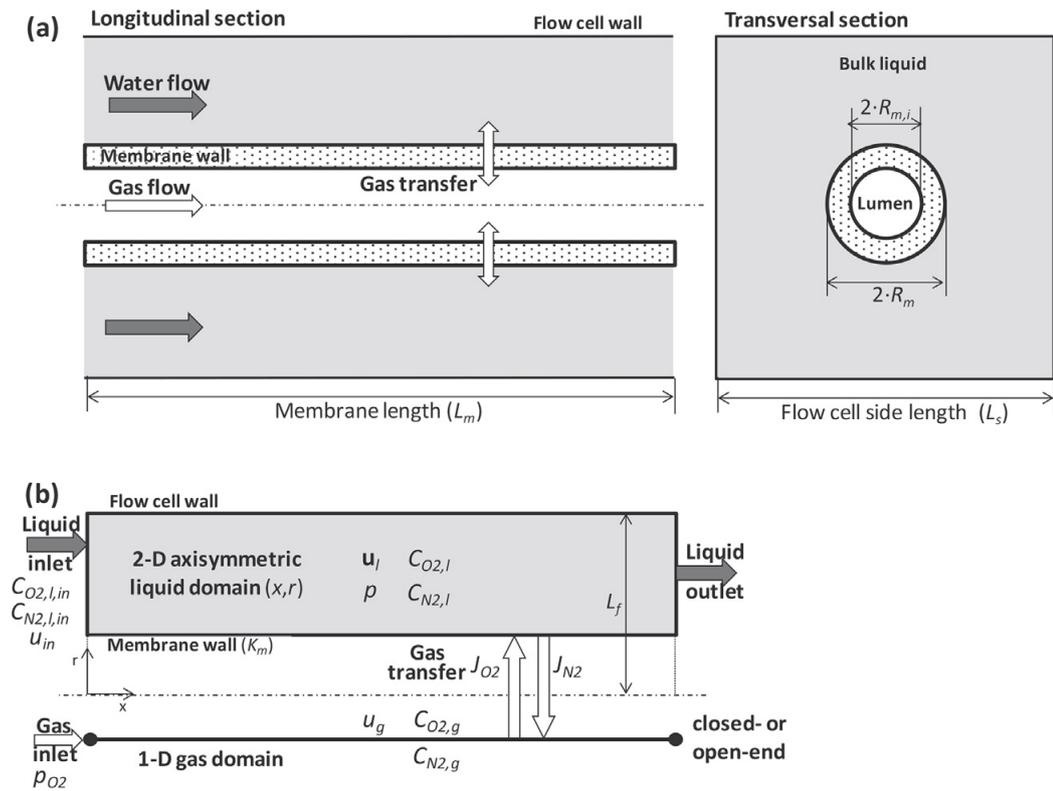
inferiore si traduce in un valore inferiore dei flussi medi di rimozione del substrato definiti da letteratura come (j). Al contrario, configurazioni con fibre chiuse, hanno altissimi rendimenti in termini di OTE, prossimi al 100% [19]. L'aria immessa viene insufflata a pressione costante e, una volta entrata nella fibra di membrana, può uscire esclusivamente per diffusione attraverso i pori di membrana, minimizzando quindi le perdite d'aria che non entrano nel reattore. Il 100% si ottiene, come già precedentemente esposto (riferimenti in Sezione 3.2.3) grazie alla formazione di uno spessore di biofilm batterico che sfrutta l'ossigeno diffuso. Sono stati però riscontrati[28] notevoli peggioramenti in termini di OTR dovuti principalmente ad una non uniforme diffusione dell'ossigeno e presenza di fenomeni di retro-diffusione (*Back diffusion*), dove  $N_2$  e altri gas disciolti si diffondono nel lume della membrana, con direzione opposta al flusso di ossigeno.

Questi gas rimangono quindi all'interno della luce di membrana e, non riuscendo a sfatare, rallentano il passaggio di ossigeno creando quindi un profilo di pressione dell'ossigeno non omogeneo su tutta la lunghezza. (Figura 3.8) Una riduzione del profilo di concentrazione all'interno della luce, data la natura *Fickiana* della diffusione, rallenta il passaggio di ossigeno nel reattore. Per questo motivo, si è dimostrato come la retro-diffusione comporti[28][21] velocità medie di trasferimento di ossigeno inferiori (OTR) rispetto al funzionamento open-end.

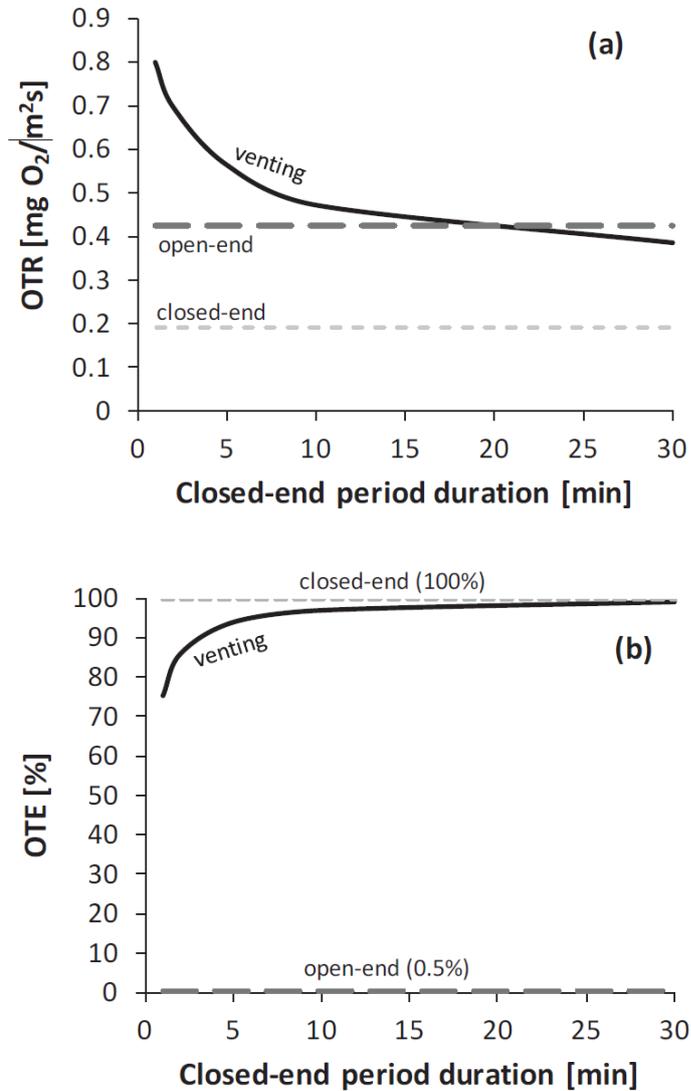


**Figura 3.8:** Profilo concentrazioni ossigeno in configurazione Close end ed Open end. [28]

Al fine di ovviare al problema si sono studiati approcci per massimizzare contemporaneamente OTR(alto per membrana aperta) ed OTE(alto per membrana chiusa). Tra le migliori soluzioni si annovera[28] la possibilità di aprire periodicamente le fibre di membrana in modo da consentire ai gas di retro-diffusione di essere scaricati all'esterno in modo da ristabilire un profilo di pressione dell'ossigeno uniforme lungo tutta la lunghezza. Un esempio di risultati[28] riportati in Figura 3.10.



**Figura 3.9:** Rappresentazione schematica del sistema sperimentale di aerazione co-corrente di una singola fibra all'interno di una cella di flusso a sezione quadrata riempita di liquido.[28]



**Figura 3.10:** Confronto(alto) delle velocità di trasferimento di ossigeno (OTR) e in basso le efficienze (OTE) per funzionamento aperto, funzionamento chiuso e apertura intermittente. La modalità di sfiato è stata testata per intervalli di sfiato (tempo tra gli sfiati) che vanno da 1 a 30 min, con fasi aperte di 20 s. [28]

### 3.3 Sperimentazione

Successivamente alla caratterizzazione della membrana per quello che concerne le performance ad acqua pulita; si è deciso di eseguire test inoculando il reattore con un fango prelevato da una vasca di ossidazione estratto dal centro SMAT<sup>8</sup> nell'impianto di *Risanamento Acque di Castiglione Torinese*. In particolare, si vuole verificare effettivamente come si comporta il reattore alla presenza di microrganismi in relazione a sistemi tradizionali CAS.

Come punto di partenza si è identificata la pressione entrante fissata ad 800 *mbar* identificata come più efficiente nello scambio di ossigeno in riferimento alla Sezione 3.2.3. Disponendo di migliori strumentazione si è deciso di implementare i test cominciando da una configurazione dove l'estremità della membrana in uscita fosse completamente chiusa, seguendo le evidenze bibliografiche[11][21][28], le quali evidenziano miglior performance in termini di OTR.

Durante le prove si è scelto di monitorare costantemente:

- Pressione entrante
- Pressione intra-membrana
- Portata entrante
- Ossigeno disciolto in vasca

Inoltre a cadenza giornaliera si sono misurati i parametri chimici all'interno del reattore.

#### 3.3.1 Reattore Batch

Le prove sono state svolte in modalità Fed-batch. Il metodo consiste in un sistema semi-aperto, in quanto è aperto solo in entrata, ma non in uscita, perciò sostanzialmente a volume variabile. Si ha una fase in batch<sup>9</sup> ma, a differenza del batch, è stato estratto a cadenza giornaliera un volume di acqua dall'interno del reattore. Il reattore è stato inoculato con un fango di vasca di ossidazione<sup>10</sup> e, a cadenza giornaliera e regolare, sono stati estratti 300 *ml* (pari ad 1/10 del volume del reattore di 3 *l*) di acqua per poi essere ripristinati inserendo la medesima quantità di alimento. In questo modo i microrganismi ottengono il substrato necessario (in termini di COD ed *NH4*) per favorirne

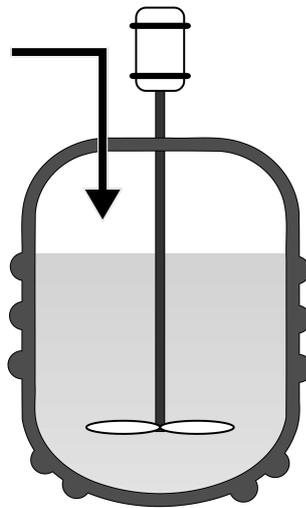
---

<sup>8</sup>Società metropolitana acque di Torino

<sup>9</sup>Batch è un sistema chiuso e miscelato. La cinetica di crescita è caratterizzata da quattro fasi: latenza, crescita esponenziale, stazionaria e letalità.

<sup>10</sup>da SMAT Torino

il metabolismo mantenendo, contemporaneamente, il volume all'interno della vasca invariato, Figura 3.11. Come già enunciato, le condizioni di operatività del sistema consistono in una pressione di ingresso pari ad 800 *mbar* e la luce di membrana completamente chiusa. A queste condizioni la portata in ingresso rimane costante a circa 0.45 *m/s*. Inoltre, al fine di facilitare la miscelazione all'interno del reattore è stata installato un piccolo compressore con un accensione temporizzata che immette aria a bolle grandi a cadenza regolare (ogni 30 min per due min).



**Figura 3.11:** Rappresentazione schematica fed-batch.

### Configurazione

In Figura 3.12 viene riportata lo schema di configurazione adottato. La prerogativa ricercata in fase di progettazione è stata quella di trovare un reattore in grado di garantire un'adeguata miscelazione, da cui fossero facili le fasi di campionamento e alimentazione. In figura si notano inoltre il tipo e la disposizione dei sensori adottati, tra cui sensore di ossigeno disciolto, regolatore di portata e pressione per l'aria in ingresso, misuratore di pressione all'uscita della luce di membrana e due compressori, di cui uno imputato all'areazione della membrana, ed il secondo per insufflare aria al fine di movimentare la biomassa. Sono inoltre presenti due pompe che ricircolano l'acqua all'interno del sistema, la prima richiama dal fondo per scaricare in superficie mentre la seconda agisce più centralmente da un lato all'altro del reattore.

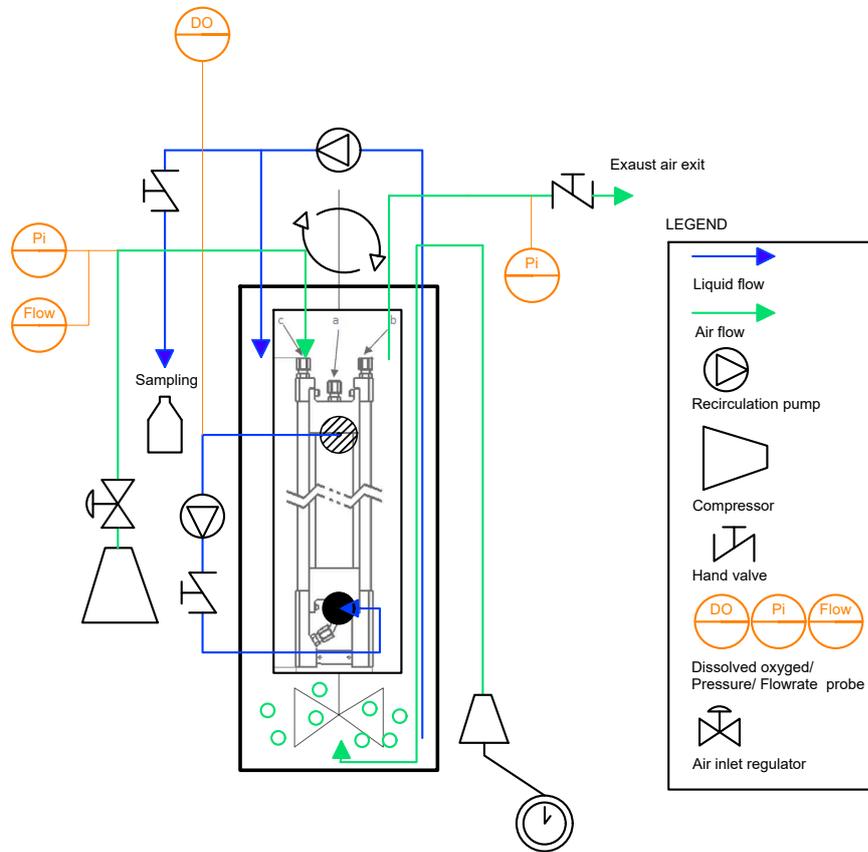


Figura 3.12: Schema di funzionamento del reattore MABR.

### 3.3.2 Alimento

La sperimentazione è stata divisa in tre fasi di alimentazioni differenti. In prima fase, si è deciso di predisporre la sperimentazione alimentando il reattore con un refluo sintetico che potesse replicare le concentrazioni tipiche di un refluo civile a valle dei pre-trattamenti. In tal modo ci si è interfacciati con la normativa riguardante i limiti allo scarico in fognatura, per poi ipotizzare un abbattimento dovuto appunto al pre-trattamento. Il riferimento alla normativa<sup>11</sup> in Figura 3.5.

Per un stimare l'abbattimento imputabili al pre-trattamento, ai limiti imposti in fognatura, si è aggiunto uno stadio di sedimentazione primaria. In tal modo si sono ottenuti i valori di di interesse per quello che riguarda

<sup>11</sup>Tab. 3 All. 5 – D.LGS 152/2006

Parametri	Unità di misura	Scarico in rete fognaria
Colore	-	non percettibile diluito 1:40
Odore	-	non molesto
Matera grossolana	-	assenti
Speciali totali	mg/L	≤ 200
BOD5 (come O2)	mg/L	≤ 250
COD (come O2)	mg/L	≤ 500
Fluoruri	mg/L	≤ 12
Fosforo totale	mg/L	≤ 10
Azoto ammoniacale	mg/L	≤ 30
Azoto nitroso	mg/L	≤ 0.6
Azoto nitrico	mg/L	≤ 30

**Tabella 3.5:** 152/05 Tab 3 All 5 - (Estratto) Scarichi in acque superficiali e in rete fognaria.

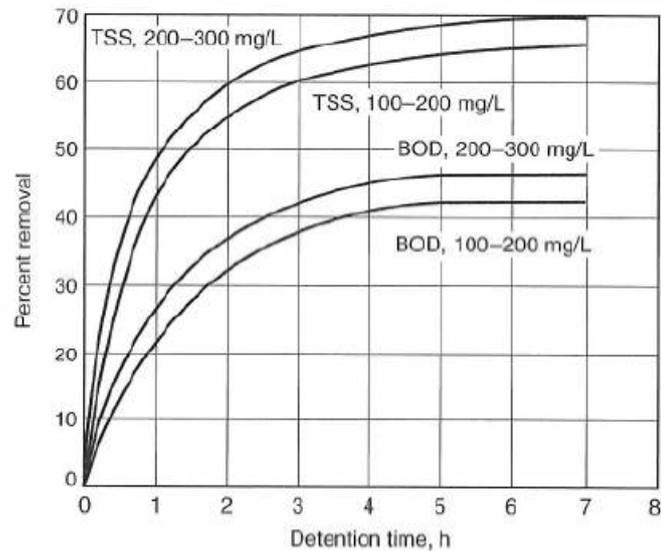
la concentrazione di COD, N-ammonio e fosforo. Per farlo ci si è basati su una stima delle efficienze di rimozioni ad opera del sedimentatore primario, mostrata in Figura 3.13.

Ottenute le concentrazioni obiettivo, si sono scelti sali inorganici di facile reperibilità<sup>12</sup> da disciogliere in acqua al fine di ottenere la quantità di nutrienti cercata. *Essendo sali inorganici, tutto il COD immesso si considera come biodegradabile(bCOD)*. Si richiamano i calcoli in Appendice:5.2. In Tabella 3.6.

Volume [3 l]	Sale	[g]
Prima fase	CH3COONa	1.9
	NH4CL	0.4
	K2HPO4	0.2
Seconda fase	CH3COONa	5.7
	NH4CL	0.4
	K2HPO4	0.2

**Tabella 3.6:** Quantità di sali per alimento.\*Fosforo immesso solo su necessità.

<sup>12</sup>Sono stati scelti come sali  $CH_3COONa$ ,  $NH_4CL$ ,  $K_2HPO_4$  per ottenere nel feed corrette concentrazioni di carbonio, ammoniaca, potassio.



**Figura 3.13:** Efficienza abbattimento del sedimentatore primario[1].

Si ottengono quindi, vista la quantità di sali, le concentrazioni riportate in 3.7.

Volume [3 l]	Concentrazioni	[mg/l]
Prima fase	COD	300
	NH4	50
	p	10
Seconda fase	COD	900
	NH4	50
	P	10

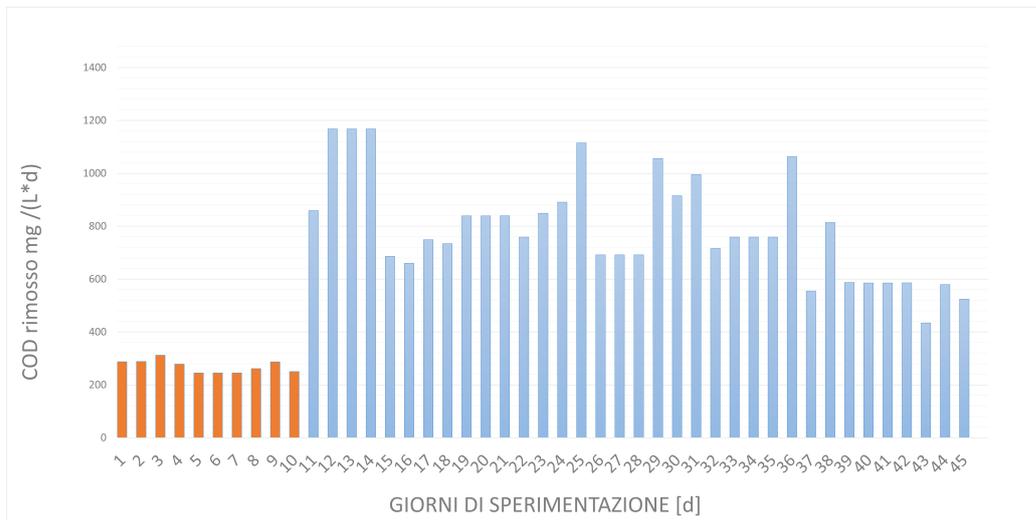
**Tabella 3.7:** Concentrazioni dei nutrienti nell'alimento con in soluzione le quantità di sali calcolate.\*Fosforo immesso solo su necessità.

Come in Sezione 3.3.1 verrà specificato, e motivato, dopo una prima fase in cui sono state replicate condizioni simili ai reflui reali, a fronte dei risultati, si è scelto di aumentare il carico di COD, triplicandolo. Una terza fase della sperimentazione è stata invece atta a valutare la quantità di carico necessario a ottenere bassi valori di ossigeno disciolto lungo tutta la giornata di lavoro. Infatti, alzando il valore di nutrienti si massimizza il metabolismo dei batteri eterotrofi che, in base alla propria potenzialità, consumano COD e ossigeno.

Maggiore sarà il COD alimentato, più ossigeno servirà ai batteri per ossidarlo e, di conseguenza, data la portata costante di ossigeno immesso, ci vorrà più tempo a fornire alla biomassa tutto l'ossigeno necessario.

Per quanto riguarda il fosforo, almeno inizialmente, dopo aver acquisito i primi dati, si è scelto di monitorarne la concentrazione per poi aggiungerlo all'alimento solo in base alla necessità.

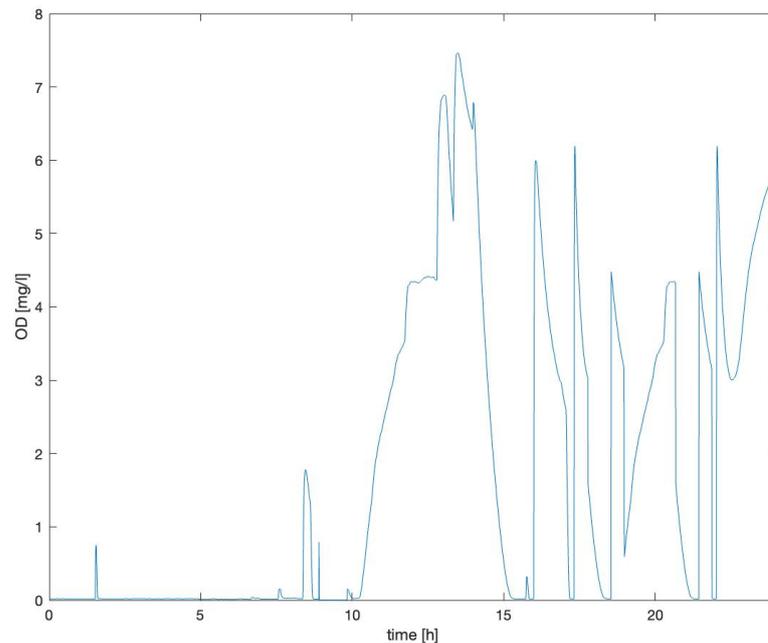
In questo paragrafo si ritiene utile riportare parte dei risultati che verranno poi ripresi e commentati; la Figura 3.14 mostra l'abbattimento misurato del COD, giorno per giorno, lungo il corso della sperimentazione. I due colori mostrano una prima fase (arancione) con bassi carichi di COD alimentati, in blu si nota il progressivo aumento dei carichi fino ad ottenere una misura della massima capacità di substrato che il sistema è capace di trattare sulle 24h.



**Figura 3.14:** Abbattimento di COD misurati giorno per giorno, in arancione giornate con alimentazione 300 mg/l, in blu 900 mg/l.

La differenza di alimentazione ha mostrato anche un diverso comportamento per quello che concerne l'ossigeno disciolto. In prima fase di alimentazione, con 300 mg/l, le condizioni anossiche al di fuori del biofilm si potevano osservare solo per qualche ora; dopo aver aumentato il carico, invece, si sono raggiunte condizioni anossiche costanti su tutto l'arco delle 24 h. Il cambio di alimentazione ha condizionato fortemente la biomassa, in prima fase si è potuto osservare una evidente difficoltà di attaccamento alla membrana, con la maggior parte della biomassa presente nel reattore in forma sospesa. Dopo aver aumentato il carico, le condizioni anossiche raggiunte per tutte

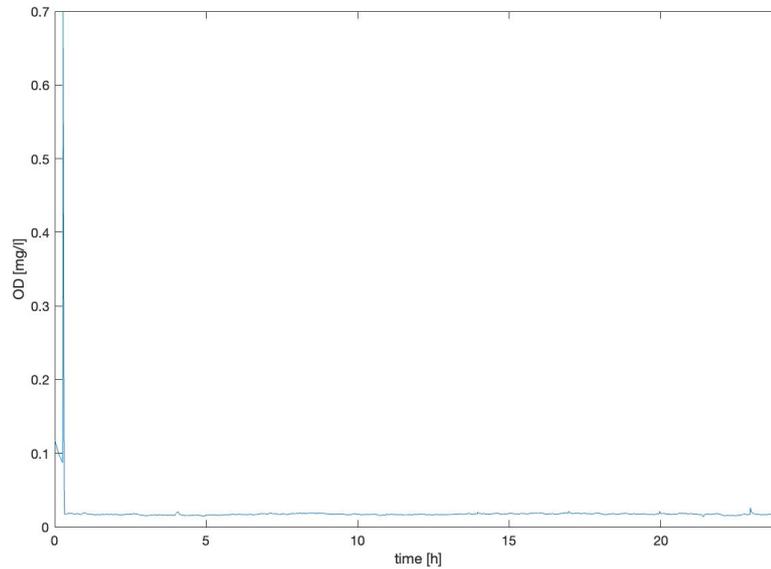
le 24h hanno condizionato l'attaccamento della biomassa alla membrana che si è localizzata nei punti con più ossigeno. Si riportano in Figura 3.15 3.16 due giornate tipo nel quale si aveva alimentazione di prima fase(normativa) e di terza fase(massimo potenzialità). Si evidenzia come il crescere del substrato alimentato abbia portato ad un lasso di tempo maggiore (fino 24h con massime potenzialità) di condizioni anossiche.



**Figura 3.15:** Andamento ossigeno disciolto 27/01/2022 con alimentazione in prima fase.

### 3.3.3 Metodo d'analisi

Al fine di monitorare il funzionamento del sistema e per ottenere feedback riguardanti il metabolismo batterico e l'andamento delle concentrazioni all'interno del reattore, sono stati previsti, a cadenza giornaliera (ogni 24h), misurazione sui campioni. Vengono prelevati due campioni al giorno, uno appena prima ed il secondo in seguito all'estrazione di 300 ml e reintegrazione della stessa quantità di alimentazione (fed-batch con estrazione). Sono stati prelevati saltuariamente campioni la mattina per verificare l'andamento dopo 12 ore dall'alimentazione. Le misurazioni hanno riguardato:



**Figura 3.16:** Andamento ossigeno disciolto 4/03/2022 con alimentazione a massima potenzialità.

- COD
- Ione ammonio
- Nitrati
- Nitriti
- Fosforo

Sono stati inoltre monitorati, due volte a settimane, i fanghi attraverso l'analisi delle percentuali di TSS e VSS.

**BOD** Per quanto concerne le misurazioni del BOD, si è utilizzato un metodo di rilevazione basato sull'utilizzo di uno spettro-fotometro<sup>13</sup>. Attraverso l'utilizzo di un reagente, si misura la relazione lineare tra adsorbanza e concentrazione di COD nel campione. A tal scopo si utilizzano kit di reagenti divisi per concentrazioni rilevabili nel campione, in particolare:

- Low range: 3 - 150 mg/L, meets ISO 15705:2002.

---

<sup>13</sup>MD 600, Lovibond

- Middle-low range: 15 - 300 mg/L, meets ISO 15705:2002.
- Middle range: 20 - 1500 mg/L, meets ISO 15705:2002.
- High range: 200 - 15000 mg/L.

**Ione ammonio** Per la misurazione dello ione ammonio si è utilizzato lo Spettrofotometro UV/VIS "ONDA" TOUCH UV-31 SCAN, range 190 - 1100 nm. Attraverso il kit di reagenti "ammonium" di "nanocolor", sensibili all'ammoniaca, si determina la concentrazione dello ione ammonio tramite letture spettrofotometriche determinando la relazione tra adsorbanza e concentrazione.

**Nitriti, nitrati e fosforo** Il metodo utilizzato per la quantificazione dei nitrati si basa sull'utilizzo di un gas cromatografo ionico "Hewlett Packard 6890 FID TCD System".

Questa tecnica di rilevazione si fonda sulla diversa ripartizione delle sostanze fra la fase stazionaria e mobile, essa varia in funzione dell'affinità che ha ogni composto con la propria fase stazionaria. In particolare, vengono sfruttati meccanismi quali:

- Adsorbimento: la fase stazionaria è un solido sulla cui superficie si trovano dei siti attivi in grado di stabilire una serie di legami secondari (dipolo-dipolo, ponte idrogeno, Van der Waals, dipolo-dipolo indotto, ecc.) con le diverse molecole della miscela da risolvere, si parla perciò di cromatografia gas-solido (GSC, gas-solid chromatography).
- Ripartizione: se la fase stazionaria è liquida si verifica una vera e propria solubilizzazione delle sostanze nella fase stazionaria che si ripartiscono tra le due fasi immiscibili. Si parla di cromatografia gas-liquido (GLC, gas-liquid chromatography).

**Fanghi** Per quanto concerne la determinazione delle caratteristiche dei solidi si procede:

- Cottura 24h in forno a  $105^{\circ}C$  per la quantificazione dei TS.
- Muffola ( $600^{\circ}C$ ) per due ore al fine di quantificare VS e FS.
- Filtrazione a  $0.45\mu m$  per ricavare i TSS.

# Capitolo 4

## Risultati e discussione

L'elaborazione dei risultati si è concentrata nel ricercare quali potessero essere le performance ottenibili da un reattore MABR al fine di valutare i benefici di una possibile implementazione per un configurazione reale. Si è inoculato il reattore con un fango prelevato dalla vasca di ossidazione dell'impianto SMAT di Castiglione Torinese; la sperimentazione ha abbracciato un periodo di circa 90 giorni ed è stata divisa in più fasi di alimentazione:

- Una prima fase in cui si sono replicate le condizioni analoghe ad un plausibile refluio municipale in fognatura alimentando il sistema secondo le prescrizioni normative (152/06).
- In seconda istanza, si è aumentato il carico al fine di verificare le potenzialità di trattamento.

### 4.1 Flusso di substrato in un biofilm

Per comprendere la metodologia con il quale la biomassa adesa ottiene nutrimento disciolto in soluzione si è riportata la rappresentazione analitica del flusso di substrato attraverso il biofilm[1]. Per lo strato stagnante:

$$r_{sw} = -D_w \frac{ds}{dx} = -D_w \frac{S_b - S_s}{L} \quad (4.1)$$

con:

- $r_{sf}$  velocità flusso di superficie del substrato
- $D_w$  coefficiente diffusione del substrato in acqua
- $S_b$  concentrazione substrato nel bulk liquido

- $S_s$  concentrazione substrato superficie biofilm
- $L$  spessore strato stagnante

Attraverso il biofilm:

$$r_{sf} = -D_e \frac{\delta S_f}{\delta x} \quad (4.2)$$

con:

- $r_{bf}$  velocità di trasferimento di substrato nel biofilm
- $D_e$  coefficiente di diffusività effettiva nel biofilm
- $\frac{\delta S_f}{\delta x}$  gradiente concentrazione di substrato

Per quello che concerne la velocità di utilizzazione del substrato all'interno del biofilm si considera:

$$r_{su} = -\frac{kS_f X}{K_s + S_f} \quad (4.3)$$

con:

- $r_{su}$  velocità utilizzazione substrato nel biofilm
- $S_f$  concentrazione substrato in un determinato punto del biofilm

## 4.2 OTR con inoculo

In prima istanza, si è calcolato quale potesse essere il corrispettivo OTR, come fatto nel caso di *clean water*, per il reattore inoculato con una biomassa. Le condizioni di partenza scelte sono state definite:

- Pressione fissata a 800mbar.
- Portata misurata<sup>1</sup>.
- Configurazione *dead end* con l'estremità della luce di membrana chiusa, per massimizzare OTE come affrontato in sezione 3.2.4.
- Miscelazione a bolle grossolane intermittente per 15 sec ogni 30 min.

---

<sup>1</sup>Variata nel corso della sperimentazione [0.35 0.26]Nl/h

I calcoli per OTR:

$$\dot{n}_{gas,Out} = 0^2 \quad (4.4)$$

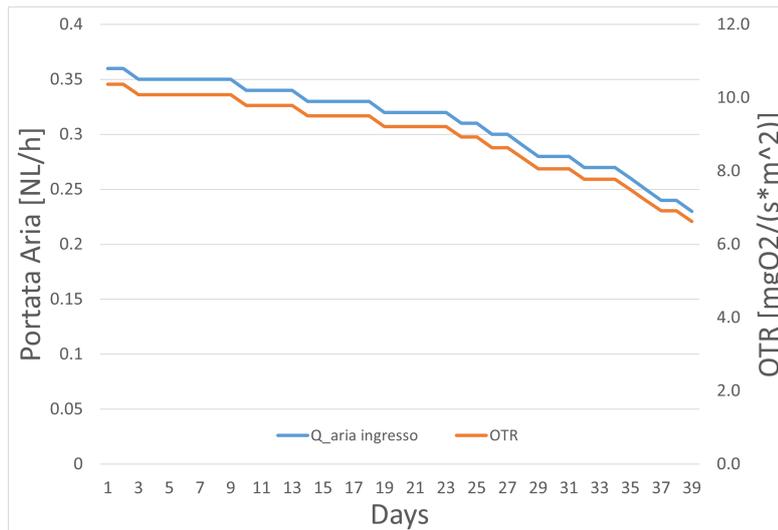
$$\dot{n}_{gas,in} = \frac{\dot{v} * 24}{22.4} [mol/d] \quad (4.5)$$

$$\dot{m}_{gas,in} = \dot{n}_{gas,in} * 32 [g/d] \quad (4.6)$$

$$OTR = \frac{\dot{m}_{gas,in} * 1}{A_{membrane}} [gm^{-2}d^{-1}] \quad (4.7)$$

con  $\dot{v}$  [Nl/h], 22.4 l/mol per un gas perfetto, 32 [g/mol] peso molare ossigeno.

Si riportano in Figura 4.1 l'andamento dell'OTR nel corso della sperimentazione.



**Figura 4.1:** Andamento OTR e portata entrante nel corso della sperimentazione, fissata pressione 800 mbar.

I valori ottenuti risultano essere in linea con altre sperimentazioni svolte in condizioni comparabili[21][19][31], si può notare una riduzione sia della portata entrante rilevata<sup>3</sup> sia dell'OTR. Questo comportamento fornisce un'ulteriore conferma a quanto esplicitato in sezione 3.2.4, infatti, durante

<sup>2</sup>Configurazione con luce di membrana chiusa

<sup>3</sup>Pressione costante 800 mbar

il tempo di prova si è evidenziato il fenomeno di retro-diffusione. Periodicamente è stata aperta la luce di membrana al fine di misurare le caratteristiche del gas interno; in tal modo si sono potute verificare le concentrazioni alte di  $N_2$  presenti all'interno della luce che non potendo sfiatare, rendono meno efficiente la diffusione di ossigeno. I valori rilevati, in data 11/03/2022 in Tabella 4.1.

Analisi Gas	[%]
CH4	0
CO2	1.8
O2	9
N2	89.2

**Tabella 4.1:** Analisi gas luce di membrana 11/03/2022

Si può verificare come le concentrazioni di ossigeno siano ridotte rispetto l'aria atmosferica (9% contro 21%) a fronte di concentrazioni  $N_2$  più alte. Minori concentrazioni corrispondono a gradienti minori e di conseguenza diffusione Fickiana meno efficiente.

### 4.3 OTE

Il cuore della sperimentazione ha riguardato l'analisi dell'efficienza di diffusione dell'ossigeno nel nostro reattore. Come definito precedentemente, OTE consiste nella definizione di quanto ossigeno viene effettivamente metabolizzato e utilizzato dalla biomassa, rispetto all'ossigeno che viene immesso. Per la determinazione dell'ossigeno insufflato all'interno del reattore si è considerata la portata entrante di aria ed il corrispettivo 21% come portata di ossigeno. La scelta della configurazione con luce di membrana chiusa ha permesso di trascurare perdite, per cui, tutta la portata insufflata è di fatto entrata nel reattore. I calcoli sono stati eseguiti attraverso l'analisi della crescita batterica.

#### Crescita batterica in reattore Batch

La crescita della biomassa in un reattore "Batch" si divide in più fasi ben identificabili[1]:

1. **Fase di latenza** che corrisponde al tempo di acclimatazione dei microrganismi. In questa fase non avviene alcuna particolarmente significativa divisione cellulare e riproduzione batterica.

2. **Fase di crescita esponenziale** nel quale si ha massima velocità di riproduzione e massima attività metabolica. La curva batterica aumenta in modo esponenziale
3. **Fase stazionaria** dove il substrato diviene limitante e la crescita batterica è in equilibrio con il decadimento endogeno.
4. **Fase di decadimento** nel quale la variazione del numero di cellule è dovuta alla morte dei batteri.

Per i batteri eterotrofi, si introduce<sup>[1]</sup>  $Y(gCOD_{biomass}/gCOD_{substrato})$  "Rendimento di sintesi della biomassa" come il rapporto tra la biomassa che si forma all'interno del reattore ed il substrato cioè il donatore di elettroni utilizzato.

Al fine di ottenere una misura sulla crescita della biomassa si sono eseguite analisi sull'SSV. La biomassa è costituita principalmente da sostanza organica, i "Solidi Sospesi Volatili" sono stati analizzati per quello che concerne la biomassa in sospensione, ipotizzando un equilibrio tra la sintesi di nuovo biofilm e i batteri che morendo si sono staccati dalla membrana. Partendo dalla crescita della biomassa e dalle analisi di  $COD$ ,  $NH_4$ , *nitriti* e *nitriti* si è calcolato la domanda di ossigeno richiesta dal sistema, in particolare essendo tutto il COD rapidamente biodegradabile: Il consumo di ossigeno  $accumulo = ingresso - uscita + reazione$

$$0 = COD_{in} - COD_{out} - \text{Ossigeno consumato espresso come COD} \quad (4.8)$$

con

$$COD_{out} = bsCOD_{out} + \text{biomassa out}_{come\ cod} \quad (4.9)$$

Il COD in uscita è composto dal substrato non degradato e dalla biomassa. Considerando l'apporto di nitrificazione e denitrificazione:

$$OD = Q(S_0 - S) - 1.42P_{x,bio} + 4.33NO_x * Q - 2.86(NO_x - NO_{3,e}) \quad (4.10)$$

con:

- $(S_0 - S)$  substrato consumato nell'arco di 24 h
- $P_{x,bio}$  come  $gVSS/gCOD$ , in particolare  $\frac{Y}{1.42}$
- $NO_x$   $gO_2/g(N - NH_4^+)$
- $NO_x - NO_{3,e}$   $g(O_2)/g(N - NO_3^-)$

I valori 4.33 e 2.86 si evincono dalle relazioni stechiometriche: Per la nitrificazione:

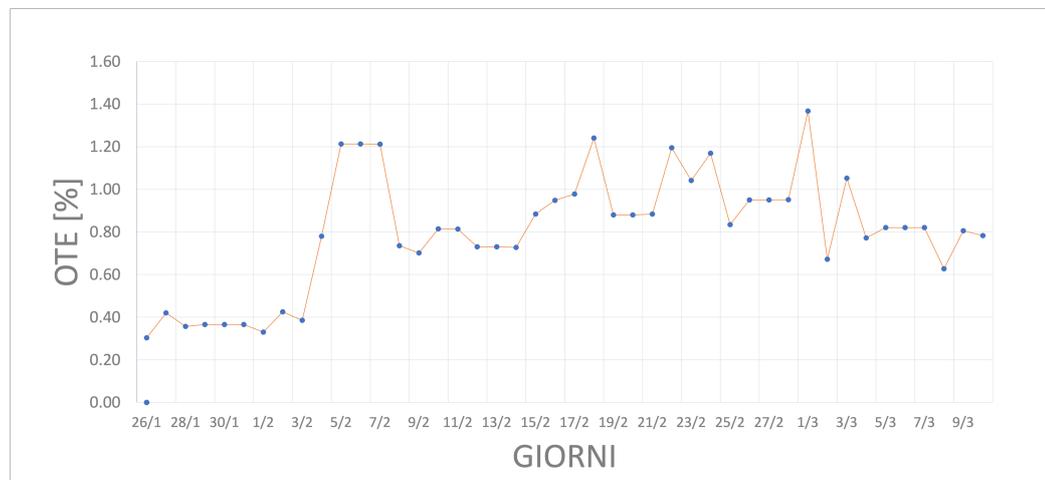


Per la denitrificazione:



L'equazione della domanda di ossigeno al bilancio del COD somma l'apporto fornito dalla nitrificazione che non utilizza substrato pur richiedendo ossigeno, mentre sottrae alla relazione il COD rimosso in fase di denitrificazione poichè le reazioni avvengono in condizioni anossiche.

In figura Figura 4.2 si riportano i valori di OTE [%] ricavati. Si nota come per la prima frazione della sperimentazione, quando si era alimentato con un substrato con valori tipici allo scarico in fognatura, l'efficienza di trasferimento dell'ossigeno era bassa. Infatti, come detto in Sezione 3.3.2, per buona parte delle 24h la concentrazione rilevata di ossigeno disciolto era maggiore di zero poichè il substrato fungeva da agente limitante del metabolismo. Dal 3/02 invece si è operato con una quantità di substrato alta in modo da evidenziare il massimo potenziale di riduzione del COD nell'arco delle 24h. In questa fase si è evinto un **OTE medio** pari al 91%.



**Figura 4.2:** Andamento OTE calcolato per le giornate di sperimentazione.

## 4.4 Azoto

Come precedentemente specificato, MABR non è solo un ottimo diffusore di ossigeno. Le prerogative tecniche della membrana permettono l'otteni-

mento, in unica vasca, di condizioni anossiche ed aerobiche. Durante la sperimentazione, si è cercato di massimizzare il tempo per il quale si sono ottenute concentrazioni di OD prossime a zero, alimentando il reattore con substrato sufficiente a favorire il metabolismo batterico eterotrofo per tutto l'arco delle 24h. In Figura 4.3 sono riportate le concentrazioni medie di nitrati e nitriti per le due fasi di alimentazioni. In prima fase, dove il substrato si caratterizzava come agente limitante e la biomassa si caratterizzava come prevalentemente sospesa, si sono osservate alte concentrazioni di nitrati ( $NO_3^-$ ) e basse di nitriti ( $NO_2^-$ ). Più nello specifico, la presenza di concentrazioni di ossigeno disciolto prossime a zero solo per qualche ora durante la giornata hanno favorito processi di nitrificazione (batteri autotrofi) e sfavorito la denitrificazione (batteri eterotrofi che lavorano in ambiente anossico). Si vede quindi come l'alta concentrazione di nitrati a discapito dei nitriti è indice di nitrificazione completa, nitrati però che nel corso della giornata sono stati denitrificati solo parzialmente. Viceversa, durante la seconda fase, dove si è alimentato il reattore a massima capacità, il comportamento si è invertito (Figura 4.3). Si notano, infatti, alte concentrazioni di nitriti e basse di nitrati. La concentrazione di OD prossima a zero nell'arco delle 24 h ha favorito

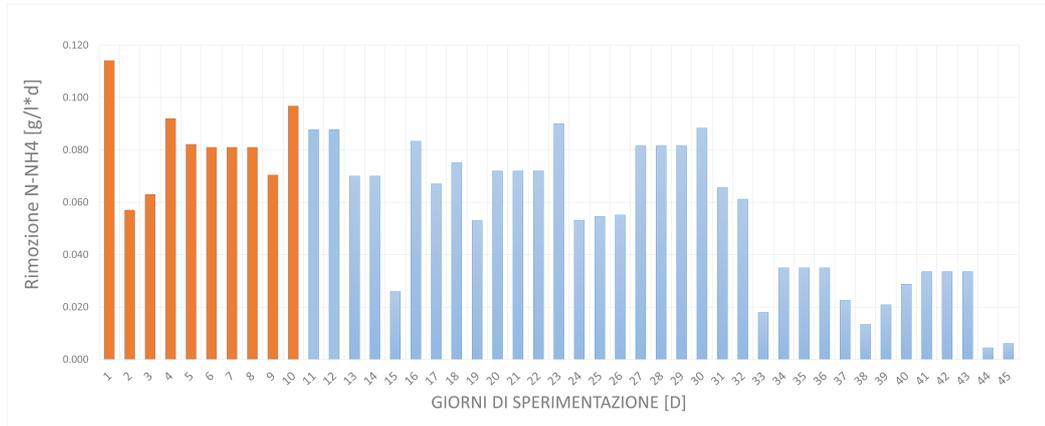


**Figura 4.3:** Concentrazioni medie Nitriti e nitrati, Sinistra prima fase, Destra seconda fase.

metabolismo eterotrofo per la denitrificazione, mantenendo basse concentrazioni di nitrati subito metabolizzati ad  $N_2$ . Diversamente, la nitrificazione è avvenuta più lentamente. In Figura 4.4 si può notare come la rimozione di azoto ammoniacale sia diminuita nel corso della sperimentazione. Si ritiene che la modalità fed batch, dato il lento processo di duplicazione dei batteri autotrofi rispetto agli eterotrofi, abbia causato un dilavamento dei batteri autotrofi stessi, incentivato da una prima fase in cui il biofilm non si era ancora formato. L'articolo [19] evidenzia come i batteri autotrofi siano i primi ad insediarsi sulla superficie di membrana, le condizioni di prima fase non hanno però favorito un immediato attaccamento, portando al dilavamento dei batteri autotrofi durante le prime settimane di alimentazione.

## CAPITOLO 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

Per questo motivo, non ci è stato possibile valutare in modo obiettivo le efficienze di abbattimento dell'azoto ( $N_2$ ).



**Figura 4.4:** Rimozione azoto ammoniacale durante la sperimentazione.

# Capitolo 5

## Possibili implementazioni

Lo studio e la caratterizzazione di un reattore MABR ha la finalità di definire una possibile alternativa rispetto ai tradizionali CAS per il trattamento di municipal solid waste o uno strumento utile al fine di implementare le performance di impianti già esistenti. A tal fine è stato quindi definito uno schema pilota per svolgere un trattamento coerente con la normativa vigente 152/06. In prima battuta, a monte della sperimentazione del reattore MABR, si è pensato come potesse funzionare, a scala di laboratorio, un impianto completo che riportasse la tecnologia *Membrane Aerated Biofilm Reactor*. A discapito del classico sedimentatore, si è pensato di predisporre un trattamento di filtrazione attraverso *MBR* al fine di studiarne i possibili benefici. Si riporta quindi lo schema di impianto, a scala di laboratorio, che verrà predisposto a valle della caratterizzazione del reattore oggetto del presente elaborato, Figura 5.1.

### 5.1 Filtri a membrana e MBR

Gli impianti che implementano le tecnologie a membrana, e più in particolare MBR, a partire dagli anni '90, hanno subito una notevole diffusione in sostituzioni alla tradizionale tecnologia a fanghi attivi dotati di sedimentatori. Ciò è dovuto dai tangibili vantaggi per quanto concerne una sensibile riduzione delle dimensioni planimetriche grazie alla sostituzione della vasca di sedimentazione finali con l'utilizzo di membrane che necessitano di uno spazio di installazione molto minore. Inoltre, tale risultato, è accompagnato da tangibili risultati riguardo una migliore qualità del refluo in uscita, che risulta caratterizzata dalla presenza di una concentrazione di residui molto al di sotto della normativa<sup>1</sup>. A ciò si somma un ulteriore beneficio dovuto al

---

<sup>1</sup>Tab. 3 All. 5 – D.LGS 152/2006

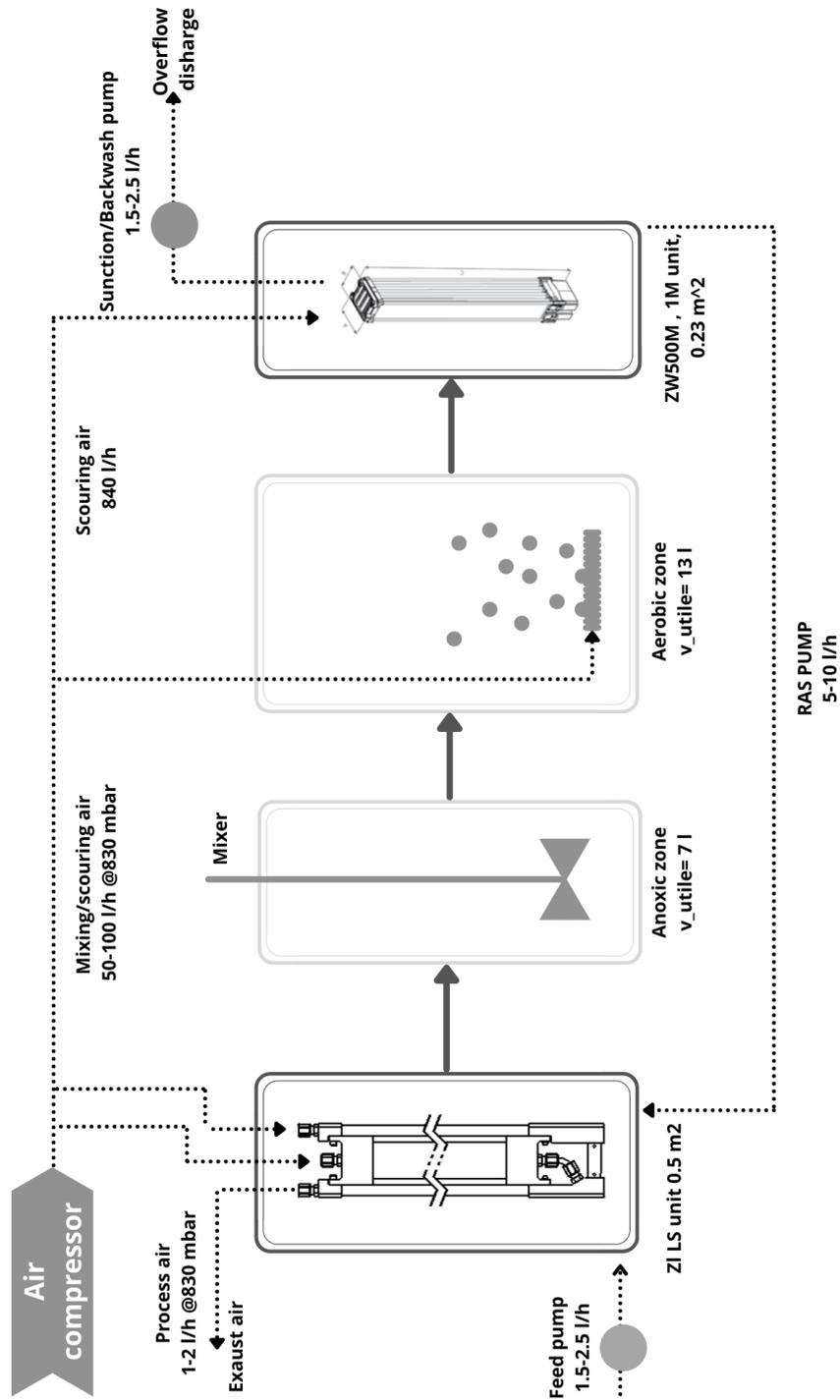


Figura 5.1: Schema di impianto a scala pilota che implementa MABR e MBR.

funzionamento della membrana che, agendo da barriera fisica, contribuisce ad un netto abbattimento anche di parametri microbiologici agendo come un filtro, ritenendole sulla superficie. Si evidenzia in tal modo anche la possibilità di evitare il trattamento di disinfezione o, eventualmente, implementarlo solo in caso di necessità, con conseguente riduzione di costi e ulteriore spazio.

Ad ultimo evidenti benefici si hanno anche nelle caratteristiche del ritenuto della membrana che risulta essere uno scarto più concentrato rispetto i tradizionali metodi a fanghi attivi. In tal modo si avrà una riduzione di costi di trattamento fanghi e/o di eventuale trasporto.

Tuttavia, i risultati degli impianti in auge, evidenziano problematiche legate all'utilizzo di membrane MBR, in particolare i principali:

- Il fouling (*sporramento*) che può indurre alla necessità di una troppo frequente pulizia a scapito della portata effettiva trattata.;
- I costi dovuti alla messa in opera e all'esercizio connessi al costo energetico allocato al fouling.;
- La lunghezza di vita delle membrane, per non ottimale gestione, risulta essere molto breve e ne comporta una frequente e costosa sostituzione.
- Si evidenzia inoltre come l'adozione di tali processi a membrana necessita di un pretrattamento efficace e svolto a regola d'arte. L'eventuale mancata rimozione di residui grossolani, inerti o olii e grassi determinerebbe l'intasamento (*clogging*) e un danneggiamento della membrana precludendone l'effettivo utilizzo.
- Si consiglia fortemente adottare una vasca di equalizzazione che riduca le variazioni di portata; le membrane infatti risultano essere molto sensibili a quelle che sono gli aumenti rispetto alle portate di progetto e le variazioni della qualità del trattato poiché possono causare una riduzione evidente della durata dei reattori.

### 5.1.1 Caratteristiche

La tecnologia su cui si fondano impianti che implementano la tecnologia tecnologie di filtrazione a membrana, e più in particolare di MBR, consiste nella sostituzione, rispetto i tradizionali impianti a fanghi attivi, del reattore di sedimentazione finale con l'utilizzo di membrane atte alla separazione attraverso filtrazione. Le membrane generalmente usate attuano processi di microfiltrazione ( $0.1 - 1\mu m$ ) o ultrafiltrazione ( $0.01 - 0.1\mu m$ ) per ottenere una efficiente rimozione dei soliti sospesi e, per le particelle più grandi, anche una

rimozione di solidi disciolti (Per definizione particelle passanti da un filtro di  $0.45\mu m$ )[1]. Risulta essere necessario quindi identificare una porosità idonea al fine di garantire una buona filtrazione e contemporaneamente un equilibrio tra il flusso permeato e le pressioni applicate. Tali assunzioni condizionano fortemente quelli che sono i parametri chiave caratterizzanti del processo, in particolare:

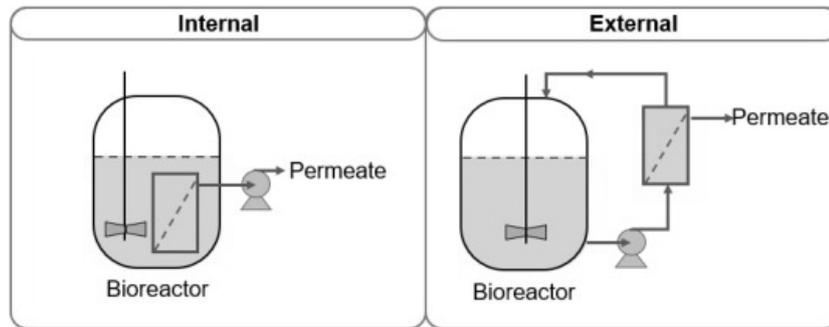
- La separazione dei solidi non è condizionata dalla loro “sedimentabilità” quanto alle dimensioni delle particelle e quindi alla loro attitudine alla filtrazione a seguito di determinate dimensioni della porosità di membrana. Con conseguenti efficienze notevolmente più alte data la natura dei processi.
- La filtrazione comporta efficienze maggiori data la capacità di un’intercettazione pressoché totale dei solidi con conseguente raggiungimento di concentrazione di massa attiva molto maggiore rispetto ai tradizionali impianti dove il fango uscente dai sedimentatori ha un tenore solido, in media, compreso tra il 3-6% [1]. Si ottengono quindi benefici, a parità di biomassa, nella riduzione dei volumi dei reattori o maggiori età del fango di supero con vantaggi sul grado di stabilità . Un’età del fango maggiore comporta uno sviluppo di batteri nitrificanti che contribuiscono fortemente all’abbattimento dei nutrienti riducendo la necessità di una successiva stabilizzazione.

Esistono tre principali configurazioni adottanti tecnologia MBR:

- “*Side stream*”: sono di fatto membrane esterne al reattore nel quale la miscela aerata viene pompata attraverso le membrane grazie a compressori (1-5 bar) e conseguente ricircolo del ritenuto nella stessa vasca (il fattore di recupero che si stima è compreso tra il 10 e il 50 %)[2]. I principali vantaggi allocati a tale configurazione consistono nel garantire elevati flussi di permeato con una conseguente riduzione delle superfici di membrana, di una forte limitazione di sporcamento e fouling grazie alle elevate velocità tangenziali ed infine una miglior manutenibilità grazie alla collocazione esterna al reattore biologico. Di contro si hanno costi energetici allocati all’esercizio molto elevati che ne pregiudicano una diffusione in contesti industriali.
- “*Membrane sommerse*”: consiste in una configurazione dove il permeato attraversa la membrana grazie a pressioni negative di circa 0.1-0.5 bar senza la necessità di ricircolare il ritenuto. Si hanno benefici dal punto di vista dei consumi ma al contempo per evitare lo sporcamento

della membrana è necessario implementare un flusso d'aria che funge da contro-lavaggio.

- “*Membrane sommerse in vasca separata*” risulta essere la configurazione ad oggi più diffusa, rispecchiando caratteristiche intermedie delle configurazioni precedenti conservandone i benefici. In particolare, ridotti costi energetiche dovuti a pressioni negative basse per l'attraversamento del permeato e l'installazione all'esterno del reattore biologico che ne semplifica la manutenibilità. Tuttavia la presenza di un comparto separato necessita un ricircolo continuo di un'elevata portata che si stima essere tra le 4 e 6 volte le portate medie di esercizio, al fine di assicurare elevate concentrazioni di solidi nella vasca biologica e di scongiurare possibili accumuli di biomassa nella vasca di membrana.



**Figura 5.2:** Rappresentazione grafica della configurazione MBR sommersa o sommersa in vasca separata (le più diffuse).

Argomentazione dibattuta[3] risiede sulla valutazione dell'importanza di utilizzare un reattore MBR e non il solo ausilio della membrana filtrante. In particolare, il reattore biologico a membrana unisce alla propria capacità di filtrazione uno sviluppo dei composti in forma prevalentemente disciolta attraverso i processi biologici. Se così non fosse sarebbe molto difficile garantire un'adeguata qualità del refluo poiché, in principio, l'efficienza di rimozione è dovuta per un 90% ad il processo biologico (solo 10% alla membrana)<sup>2</sup> e contemporaneamente è problematico utilizzare meccanismi di microfiltrazione ed ultrafiltrazione privi di un precedente reattore biologico, data la presenza eccessiva di solidi sospesi, che intaserebbero facilmente le membrane. L'importanza del processo biologico risiede anche nell'ottimo rendimento

<sup>2</sup>Valori ricavati per confronto tra la qualità del filtrato e quella del surnatante della miscela aerata sottoposto a sedimentazione statica per due ore.

per quanto riguarda la nitrificazione e, più in generale, l'abbattimento dei nutrienti. Il tutto, viene sommato ai benefici allocati sia ad un'elevata età del fango sia ad alta concentrazione di biomassa che permettono di raggiungere ottime performance utilizzando uno spazio decisamente ridotto.

Ultima importante considerazione risiede sul sottolineare come il substrato creatosi attraverso processi MBR sia sostanzialmente diverso dai tradizionali visibili negli impianti a fanghi attivi. Differenti processi di crescita e selezione del substrato garantisce, di conseguenza, efficienze differenti; In particolare ciò è causato dai diversi meccanismi di selezione delle biomasse dove, per i MBR, sono basati sulla “*filtrabilità*” mentre, al contrario, nel caso dell'utilizzo di sedimentatori sulla “*sedimentabilità*” che non seleziona, scaricando, fiocchi di piccole dimensioni invece ritenuti dalla membrana.

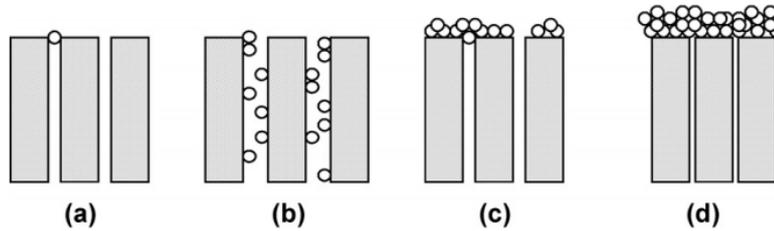
Attualmente, si stanno valutando[4] i benefici delle membrane sia per quanto concerne la rimozione di virus e microorganismi che scongiurerebbero l'esigenza di una vera propria disinfezione, di cui è impensabile la sostituzione negli impianti tradizionali, sia per quanto riguarda la capacità di rimozione dei microinquinanti. I dati mostrano come le membrane raggiungono ottime performance nella ritenzione dei microrganismi e patogeni tanto che, nella maggioranza dei casi, sostituiscono a tutti gli effetti un ulteriore trattamento di disinfezione; inoltre, la possibilità di ridurre i microinquinanti potrebbe rappresentare un ulteriore passo verso una miglior condizione delle acque scaricate. I microinquinanti sono un numero elevato di sostanze che anche se presenti in piccolissime concentrazioni risultano essere nocive per l'ambiente e l'uomo. Alcune di queste sono già state selezionate dell'Unione Europea ed inserite nell'elenco degli “*Inquinanti Prioritari*” e quindi oggetto di normazione; ad esse vanno aggiunte sostanze denominate, data la sospetta pericolosità, come “*Inquinanti emergenti*” ma ancora oggetto di studi e che non presentano normativa di riferimento.

### 5.1.2 Caratteristiche operative e inefficienze

Al fine di un corretto dimensionamento è essenziale evidenziare quelle che risultano essere le caratteristiche operative degli impianti MBR, in particolare: La resistenza di membrana [ $m^{-1}$ ] si definisce:

$$R_t = \frac{T * M * P}{J * \mu} \quad (5.1)$$

Con TMP [Pa] è definita come “Pressione transmembrana” applicata tra le due superfici della membrana,  $\mu$ [Pas] viscosità del permeato e J [ $m^3m^2s^{-1}$ ] flusso del permeato. La resistenza totale considera congiuntamente i tre meccanismi di *sporramento* della membrana, in particolare si ha una componente



**Figura 5.3:** Meccanismi di fouling di membrana: (a) partial blocking, (b) standard blocking, (c) complete blocking, (d) cake enhanced.

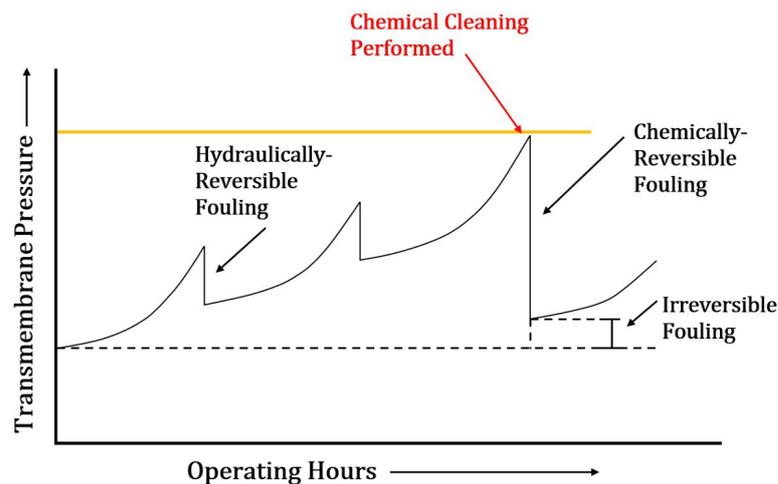
definita resistenza intrinseca pari a quella che si ottiene con la filtrazione di acqua pulita, la resistenza reversibile dovuta dallo strato di “*Cake enhanced*” cioè il ritenuto che si deposita sulla superficie ed infine la resistenza, in parte irreversibile, dovuto al fouling ed allo *sporramento* dei pori.[5] Il valore ricavato di resistenza totale è facile dedurre come sia quindi correlato in modo inversamente proporzionale al concetto di permeabilità [ $m^{-2}s^{-1}$ ]. In particolare:

$$K = \frac{J}{TMP} \quad (5.2)$$

Si è visto come esistano meccanismi di sporramento (*fouling*) quando avviene un deposito di materiale indesiderato che pian piano inficia l’utilizzo della membrana. Il deposito di particelle, sulla superficie della membrana, comporta una riduzione del flusso permeato a parità di pressione applicata, o, al contrario, necessità un aumento della pressione per mantenere la stessa portata di permeato. Il grado di fouling dipende sia dalle caratteristiche della membrana, dimensioni dei pori su tutte, sia dalle caratteristiche del refluo.[6] In Figura 5.3 sono rappresentati i principali meccanismi di sporramento che possono essere totali, parziali ovvero causare un vero e proprio deposito di materiale sulla superficie di membrana chiamato *cake enhanced*.

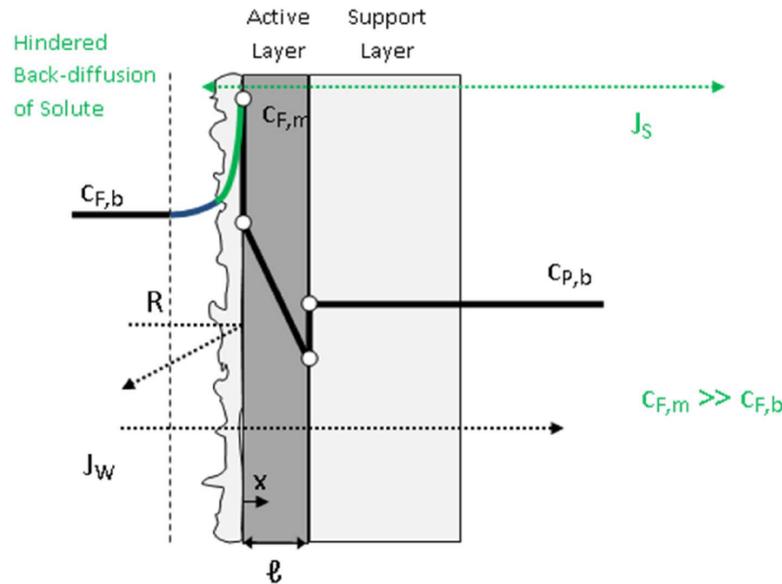
Diviene quindi di vitale importanza adottare strategie atte al ripristino della permeabilità iniziale, in particolare lavaggi fisici o chimici. I lavaggi fisici avvengono attraverso tecniche di lavaggio inverso (*back washing*) per mezzo di insufflazioni generalmente d’aria, d’acqua o inversione del flusso. Sono da programmare con elevata frequenza e permettono di eliminare la frazione di fouling reversibile. Andamento dei lavaggi in Figura 5.4. Diversamente, i lavaggi chimici avvengono attraverso l’ausilio di additivi chimici. Sono necessari quando si ha una importante caduta delle performance e sono caratterizzati dall’eliminazione parziale anche del fouling irreversibile. Come pocanzi enunciato, esistono due tipo di fouling:

- Reversibile, che è facilmente rimuovibile attraverso appropriati lavaggi fisici. Importante è sottolineare come teoricamente tenderebbe sempre ad aumentare producendo una continua perdita di flusso. Questo tipo di deposito avviene, generalmente, a valle del processo di fouling irreversibile.
- Irreversibile, in tal caso si ha un'ostruzione dei pori che può essere eliminata, se pur mai completamente, attraverso intensivi lavaggi chimici. Quanto la frazione di fouling, che inevitabilmente permane anche a seguito dei lavaggi chimici, diviene tale da non consentire più il corretto utilizzo della stessa, la membrana non potrà che essere sostituita.



**Figura 5.4:** Andamento delle prestazioni di membrana nel tempo di utilizzo a seguito dei lavaggi.[5]

Altro meccanismo di fouling, già precedentemente introdotto, che assume un'elevata importanza riguarda la formazione di uno strato di precipitazione dei soluti organici sulla superficie di membrana; tale fenomeno viene definito *cake enhanced concentration polarization*. Il deposito di materiale porta ad un aumento della concentrazione sulla superficie di membrana costituendo un vero e proprio strato gelatinoso (*cake*) che causa un aumento della selettività della barriera con una conseguente diminuzione della permeabilità. Esempio di deposito riportato in Figura 5.5.



**Figura 5.5:** Andamento della concentrazione in formazione del fenomeno di cake enhanced[5].

### 5.1.3 Calcolo della superficie di membrana

Il dimensionamento della superficie specifica è la grandezza chiave durante la progettazione di un impianto MBR. Vista la non stazionarietà del processo dovuto ad un progressivo accumulo di materiale sulla membrana, per la quantificazione della superficie specifica è necessario fissare una grandezza tra la TMP, pressione applicata, ovvero la portata di flusso che si vuole permei attraverso la membrana. Fissando quindi una delle due grandezze, si ha l'altra caratterizzata da una natura variabile influenzata dall'andamento del fouling di membrana. Com'è facile dedurre con l'aumentare del fouling ci si troverà di fronte a due scenari; il primo in cui si ha una diminuzione del flusso se si agisce a pressione costante, un secondo con la necessità di aumentare la pressione se si vuol operare, al contrario, con portata di esercizio costante.

Per quanto concerne la determinazione del flusso, il flusso massimo di progetto è una grandezza definita dal tipo di membrana e dalla configurazione scelta; ad un flusso basso corrisponde la necessità di un'ampia superficie di membrana con conseguenti elevati costi annessi, con un flusso alto, invece, si ha un incentivo del fenomeno del fouling con un aumento nella frequenza dei processi di pulizia. La bibliografia fa riferimento alla determinazione

di un flusso adeguato definito critico  $J_{cr}$ , cioè tale da non comportare variazioni apprezzabili della derivata nel tempo della resistenza di filtrazione, scongiurando di fatto frequenti lavaggi chimici. Tale valore, non di univoca definizione, dipende dalle condizioni di alimentazione e dal tipo di membrana. Solitamente le aziende produttrici forniscono tale valore, in genere nell'ordine di  $15 - 20 \text{ l/m}^2 \text{ ora}$ . Attraverso il valore di  $J_{cr}$  è possibile ricavare un valore di  $J_{net}$  corrispondente all'effettiva portata trattata dall'impianto. Tale valore prende in considerazione l'alternanza dei cicli di alimentazione e contro lavaggio che, come è facile capire, comporta una diminuzione del flusso permeato realmente prodotto, inoltre, il flusso di netto considera un coefficiente di sicurezza pari 0.8 rispetto  $J_{cr}$ .

Si procede ricavando la superficie totale di membrana che permette, in funzione del tipo di configurazione scelta, di determinare il numero di moduli necessario al trattamento. In particolare:

$$A = \frac{Q_{max}}{J_{net}} \quad (5.3)$$

Dove  $Q_{max}$  portata massima. La portata massima necessita anch'essa di evidenti accorgimenti nella sua scelta. A portate alte si relazionano costi di costruzioni elevati, a troppo basse, invece, aumento del fouling intra-membrana. Generalmente[2] si opta per l'adozione di vasche di equalizzazione per evitare oscillamenti troppo elevati della portata al fine di ovviare ai problemi appena definiti.

#### 5.1.4 Calcolo del sistema di areazione

L'areazione del processo ha un ruolo fondamentale per quanto concerne la buona riuscita del trattamento. In particolare, areare la biomassa nel reattore MBR è essenziale per:

- Garantire la corretta areazione del processo biologico per permettere agli organismi eterotrofi per ossidare la massa organica e l'azoto ammoniacale.
- Limitare sporcamento della membrana attraverso il favorire turbolenza in corrispondenza delle fibre di membrana.
- Aiutare la miscelazione completa, necessaria al trattamento.

Occorre quindi quantificare la portata d'aria necessaria; Per quanto riguarda garantire la miscelazione completa si utilizza il parametro di progetto definito come portata specifica di areazione (SAD)[7]La domanda specifica di

areazione viene definita come il rapporto tra  $Q_a(l/h)$  portata di areazione e la superficie complessiva di membrane:

$$SAD = \frac{Q_a}{A}; \left[ \frac{1}{m^2 ora} \right] \quad (5.4)$$

Il parametro SAD è un altro di quei valori che vengono forniti dai produttori delle membrane, generalmente compresi in un range di  $200 - 800l/m^2h$ .

La portata necessaria per garantire la corretta areazione della biomassa per favorire il processo biologico viene calcolata parimenti alla determinazione dell' *oxigen demand* di un impianto tradizionale. La differenza sta nel considerare un diverso coefficiente di *oxigen transfert rate* che tenga conto sia delle concentrazioni maggiori di biomassa sia della diversa composizione granulometrica dovuta alla selezione non più per sedimentazione ma per filtrabilità. In particolare, una maggiore concentrazione di solidi sospesi totali determina un abbassamento del coefficiente di trasferimento e, viceversa, granulometria media più fine ad un innalzamento.

### 5.1.5 Altri elementi di dimensionamento

Basandosi sul tipo di membrana e configurazione scelta è fondamentale, in fase di progettazione, considerare anche i seguenti parametri:

- Dimensionare un sistema di lavaggio coerente che mantenga efficiente l'impianto, pianificando quindi cicli di pulizia fisica e chimica.
- Potenza di areazione delle pompe coerente con la richiesta d'aria calcolata.
- Definizione dell'età del fango e portata del fango di supero.

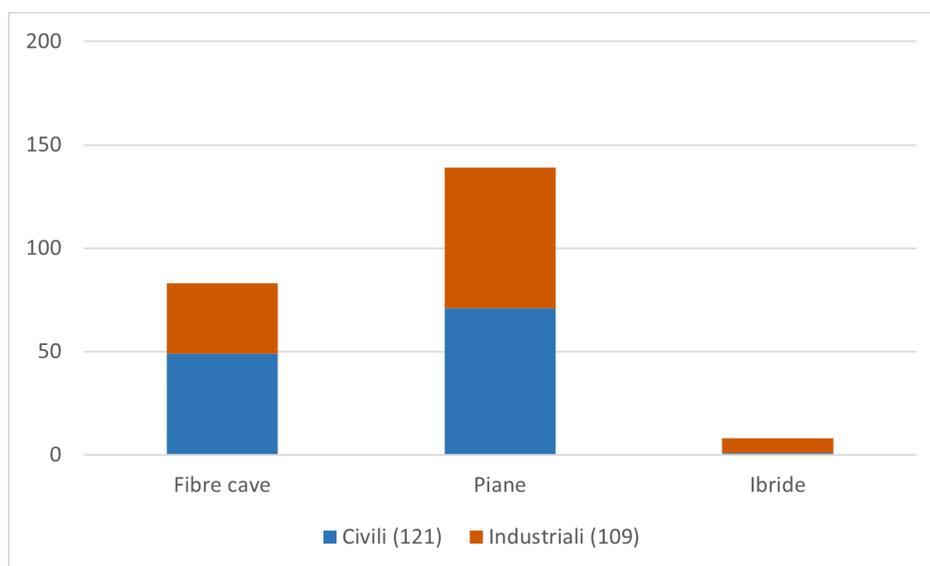
Per quanto riguarda la pianificazione dei lavaggi si deve considerare l'alternanza tra cicli di trattamento e di controlavaggio. In tal modo, durante la progettazione, è necessario pianificare la frequenza ed i tempi di lavaggio, considerando quindi una sospensione dell'esercizio durante i lavaggi. Per ovviare allo stop dell'impianto si installano più moduli in modo da garantire l'esercizio continuo.

Per quanto concerne l'areazione, essa costituisce la voce di costo che, nei sistemi MBR, incide maggiormente. Si stima che il costo allocato al consumo energetico delle pompe di areazione sia compreso tra il 60-70% dei costi totali all'esercizio.

Garantire un'età del fango idonea è essenziale per assicurarsi un corretto, secondo normativa, trattamento e conseguente abbattimento dei nutrienti.

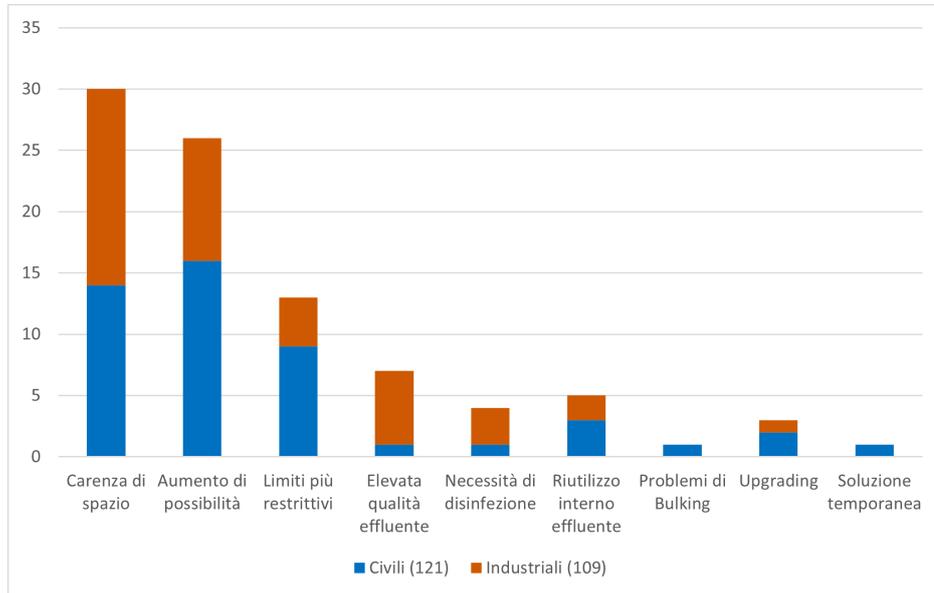
## 5.2 Stato dell'arte

Osservando il panorama italiano per quanto riguarda le tecnologie depurative fin qui trattate, si possono sicuramente annoverare come consolidati i processi biologici a membrana (MBR). I numerosi vantaggi in termini di riduzione dell'ingombro planimetrico e abbattimento dei costi visibili sia per quello che concerne l'installazione che la gestione dell'impianto; portano i progettisti a guardare sempre più in direzione di un accoppiamento tra i tradizionali processi a biomassa sospesa ed i processi di filtrazione su membrane microporose o ultra-porose. Sono inoltre verificati vantaggi per quanto riguarda i limiti allo scarico e l'aumento di capacità depurative accompagnate da una maggior semplicità di gestione e una riduzione della quantità di fanghi che risultano essere più concentrati. In particolare si stima (dati del 2019[2]) che in Italia siano presenti circa 280 impianti che adottano la tecnologia MBR, di questi circa i 2/3 trattano reflui civili ed i restanti industriali. La maggior parte degli impianti risulta essere implementato nel nord Italia (63 %); inoltre, gli impianti imputati ai rifiuti solidi urbani generalmente non superano i 10.000 AE, quindi di medio-piccole dimensioni. Per quanto concerne il tipo di membrana si predilige generalmente piane (*Plate and frame*) (61%) e a fibra cava (*Hollow fiber*) (35 %), Dati riportati in Figura 5.6.



**Figura 5.6:** Diffusione delle membrane in base al tipo ed al refluo trattato.

Le criticità maggiori che rallentano la diffusione di una tecnologia quale MBR consistono nella necessità di ripulire la membrana (*fouling*) attraverso



**Figura 5.7:** Motivi imputati all'installazione di MBR.

lavaggi in direzione inversa. Ciò è necessario per un mantenimento delle prestazioni e onde evitare fermi dell'impianto è inevitabile una pianificazione di processi regolare di *recovery* e *cleaning* con una necessità conseguente di un personale qualificato che segua i processi. In figura 5.7, si riportano i dati riguardanti i principali motivi di adozione, nel mondo, delle membrane MBR.

# Conclusioni

La tecnologia *Membrane Aerated Biofilm Reactor* è a tutti gli effetti una tecnologia in via di sviluppo nel campo dei WWTP; i promettenti risultati mostrano come sovvertire le tradizionali configurazioni di impianti CAS favorendo processi a biomassa adesa e/o mista. Il fascino delle possibili applicazioni rientrano in tangibili vantaggi in campo energetico uniti ad una riduzione della "Foot print" imputata alle nuove installazioni o per allargamenti di impianti in essere. Inoltre, MABR rende possibile predisporre condizioni anossiche ed aerobiche in un unico reattore favorendo processi *denitro-nitro* in unica vasca.

Il presente elaborato, attraverso una campagna sperimentale, evidenzia e riporta taluni vantaggi. Le prove, "Fed-Batch" con alimentazione sintetica e inoculo di un fango di ossidazione<sup>3</sup>, hanno evidenziato ottime performance del reattore per quello che concerne sia il grado "OTR" sia l'efficienza "OTE" nel trasferimento di ossigeno al sistema. Rispetto ad un impianto CAS, nel quale si hanno OTE pari a circa 15%<sup>[1]</sup>, si è calcolata un'efficienza media di trasferimento dell'ossigeno pari al **91%**.

Per quanto concerne la rimozione totale di azoto, le modalità di sperimentazione non hanno permesso una coerente definizione delle efficienze di processo denitro-nitro. Il reattore fed-batch con estrazione di 1/10 del volume di acqua (300 ml) ha causato il dilavamento dei batteri autotrofi con un lento metabolismo di duplicazione. Il risultato è visibile sia in una evidente diminuzione di rimozione dell'azoto ammoniacale nel corso della sperimentazione, sia in un aumento della concentrazione di nitriti, sintomo di una nitrificazione avvenuta solo parzialmente.

In riferimento all'articolo<sup>[30]</sup>, nel quale viene mostrata un'analisi dei dispendi energetici durante il funzionamento dell'impianto SMAT di Castiglione torinese nel quale circa il 50% è dovuta al processo di ossigenazione della biomassa, si sono mostrati gli evidenti benefici di un OTE più alto per quello che concerne i costi di esercizio. Si riportano in Tabella 5.1 l'elenco dei processi indagati nell'impianto SMAT ed i relativi pesi energetici.

---

<sup>3</sup>SMAT Castiglione Torinese

## CONCLUSIONI

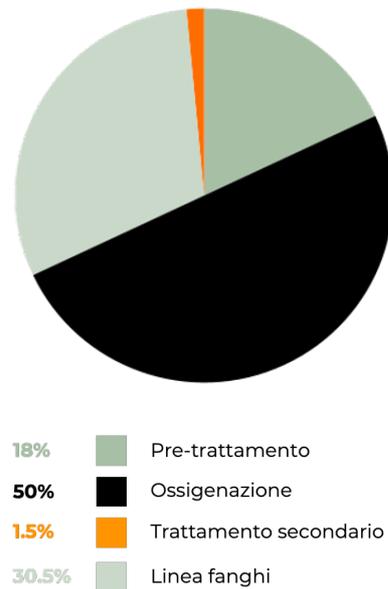
---

Device/phase	%
<b><i>Water line</i></b>	
Grid screen 1	0.27
Grid screen 2	0.24
Grit and grease removal	1.05
Primary settling	0.91
Denitrification and biological oxidation	7.92
Screw conveyors	7.42
Blowers	50.34
Secondary settling	0.28
Phosphorous removal	0.03
Final filtration	0.5
Industrial waterwork	1.77
<b><i>Sludge line</i></b>	
Pre-thickening	2.53
Anaerobic digestion	14.04
Post-thickening	0.03
Conditioning	0.52
Filter presses	2.07
Centrifuges	5.95
Dryers	1.4
Final deodorization	0.88
Boiler	0.43
CHP engines	1.42

**Tabella 5.1:** Consumo energia elettrica (Percentuale) per ogni fase di trattamento nell'impianto WWTP SMAT di Castiglione T.se (Italy). [30]

## CONCLUSIONI

---



**Figura 5.8:** Rappresentazione grafica apporti di consumo energia elettrica (Percentuale) nell'impianto WWTP SMAT di Castiglione T.se (Italy). [30]

Si dimostra facilmente come l'adozione di un sistema MABR, date le efficienze ricavate in corso di sperimentazione, comporterebbe una netta riduzione per quello che concerne i costi energetici di gestione; In riferimento nuovamente all'articolo[30], viene riportato il consumo energetico totale dell'impianto SMAT pari ad  $182'951 Kw h/d$  di cui il 50% pari a circa  $90'000 Kw h/d$  dovuto all'areazione. Grazie ad un OTE del 91% (MABR) rispetto al 15% (CAS), si ottiene una riduzione della richiesta di energia per l'ossigenazione pari al **83.5 %** che si ripercuote sul bilancio totale con un taglio al consumo del **42.04 %**. Ipotizzando un costo dell'energia di  $0.20 KW h$  l'adozione del sistema MABR promuoverebbe un risparmio stimato<sup>4</sup> pari a circa **15'000 €** giorno.

Tuttavia, lo sviluppo di questa tecnologia, allo stato attuale, viene ostacolata da un ancor alto, ma in forte diminuzione, costo delle membrane stimato fino a  $40 €/m^2$  (2008)[19], un costo che periodicamente si ripropone data la necessità di sostituire le membrane. In queste circostanze, per la messa in opera di nuovi impianti si predilige ancora come più conveniente la scelta di

---

<sup>4</sup>Non sono considerati nel calcolo sia i costi necessari alla miscelazione del reattore per MABR, sia il costo di ricircolo di fango in CAS.

## CONCLUSIONI

---

una tecnologia a bolle fini. Si tengano però presenti i presupposti che rendono MABR una delle tecnologie più promettenti nel campo dei WWTP; in particolare, i vantaggi in OTE sono da unirsi con gli ottimi gradi di trasferimento di ossigeno di circa  $10 \text{ mg } O_2 / (s * m^2_{\text{dimembrana}})$  che permettono di concentrare il trattamento in spazi ridotti, rendendo MABR un'ottima soluzione qualora si debba aumentare la capacità produttiva di un sito senza la necessità di modifiche strutturali alle vasche. Infine si sono analizzate prospettive future e possibili implementazioni nel il quale si auspica uno sviluppo di processi biologici integrativi capaci di sfruttare la possibilità favorire i processi di denitrificazione e nitrificazione in vasca unica al fine di eliminare le inefficienze presenti nei tradizionali CAS dovute alla necessità di progettare più ricircoli della biomassa. Una soluzione come MABR renderebbe non più indispensabili i ricircoli di fango riuscendo contemporaneamente a fornire alla biomassa sia alte concentrazioni di substrato che condizioni aerobiche ed anossiche.

# Appendice

## 5.3 Caratterizzazione dell'alimentazione

Nel seguente paragrafo si riportano i calcoli svolti per la caratterizzazione dell'alimento in ingresso.

Si sono identificati, con approccio conservativo, i limiti imposti dalla normativa 152/06 per quando concerne gli scarichi in fognatura.

```
input - Hp di concentrazioni massime ammesse - Conservativo
Valori DA NORMATIVA, tab 3 all 5 152/06.
clc
close all
clear all
COD= 500; %mg/l
BOD5=250; %mg/h
p=10; %mg/l
NH4= 50; %mg/h
```

Ai valori limite riscontrati in tabella si è ipotizzata una rimozione dovuta alla sedimentazione primaria, si è utilizzato un grafico riportante l'efficienza[1] che si basa sul *retention time*(*h*).

```
% valutazione rimozione sedimentazione primaria
HRT= 3; %h ipotizzo un tempo di sedimentazione tipico
Eff =1-0.42; % Percentuale effettiva di BOD5
% post sedimentazione.
% 0.42 dal grafico di rimozione.
BOD5= Eff*BOD5; % mg/l
```

## APPENDICE

Su un litro di sostanza, sono stati scelti come sali facilmente reperibili quali:  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  per ottenere nel feed corrette concentrazioni di carbonio, ammoniaca, potassio.

HP: % 1l di soluzione

% Reazione di Ammoniaca:  $4\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$   
 $\text{NH}_4 = \text{NH}_4/1000$ ; %g ammoniaca dopo la sed. primaria

$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4/18.039 * 53.49$  %g/l (18.039 peso molare  $\text{NH}_4$ ,  
%53.4 Peso molare  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

$\text{NH}_4\text{Cl} = 0.1483$

% 53.49 peso molare  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

% Reazione di Carbonio:

$2\text{CH}_3\text{COONa} + 4\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$

$\text{bcod} = 1.6 * \text{BOD}_5/1000$ ; %g/l

$\text{bcod} = \text{bcod} - \text{NH}_4/18.04 * (7)/4 * 16$ ;

% rimuovo l'ossidato dall'ammonio g/l

$\text{mol}_{\text{O}_2} = 2 * \text{bcod}/16$ ;

$\text{CH}_3\text{COONa}_{3\text{H}_2\text{O}} = 2/4 * \text{mol}_{\text{O}_2} * 136.0796$  %g/l %considero 3 molecole

$\text{CH}_3\text{COONa}_{3\text{H}_2\text{O}} = 1.9723$

% acqua in cui è disciolto il sale

% (136.079 peso molare  $\text{CH}_3\text{COONa}_{3\text{H}_2\text{O}}$ )

% Fosforo:

$\text{P} = \text{p}/1000$ ; %g fosforo dopo sed primaria

%(non ha rimozione nel sed)

$\text{K}_2\text{HPO}_4 = \text{P}/30.973 * 174.176$  % %g/l (30.973 peso molare P)

% 174.2 peso molare  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

% g per giorno

$\text{K}_2\text{HPO}_4 = 0.0562$

## APPENDICE

Quantità di reagente in acqua in [g] in base ai litri d'acqua presenti nel reattore; **Volume= 3l**.

```
% g per giorno
p=1; %Portata l/h
ore=2.5;%ore esemplificative
Ch3COONa=CH3COONA_3H2O*p*ore; %g
NH4CL=NH4Cl*p*ore;
K2HP04=K2HP04*p*ore;
H2O=p*ore;
```

Arrotondo le quantità che ho calcolato e, per verifica, determino le quantità specifiche di nutrienti per le quantità arrotondate:

```
Ch3COONa=round(Ch3COONa); %g
NH4CL=round(NH4CL);
K2HP04=round(K2HP04);
T=table({"Ch3COONa";"NH4CL";"K2HP04";"H2O"},...
[Ch3COONa;NH4CL;K2HP04;H2O]);
T.Properties.VariableNames = {'OGGETTO','g'}
```

Si vedano i risultati in Tabella 5.2.

	<b>OGGETTO</b>	<b>g</b>
<b>1</b>	"Ch3COONa"	1.9
<b>2</b>	"NH4CL"	0.4
<b>3</b>	"K2HP04"	0.2
<b>4</b>	"H2O→ l"	3

**Tabella 5.2:** Risultati in g di reagente per "x" ore di funzionamento

```
% 2 CH3COONa +4 O2 -> 4 CO2 + 3 H2O + Na2O

mol_O2= bcod/16;
% 2 CH3COONa +4 O2 -> 4 CO2 + 3 H2O + Na2O
COD=Ch3COONa/(H2O)/136.0796*4/2*1000*16+NH4/18.04*(7/4)*16;
```

## APPENDICE

---

```

%mg/l (2 e 4 moli, 16 Mmol 02)
%Ammoniacca

NH4=NH4CL/(H2O)*18.039/53.49*1000; %mg/l
% (18.039 peso molare NH4, 53.49 peso molare NH4CL)

%fosforo
P= K2HP04/(H2O)*30.973/174.176*1000; %mg/l
% (30.973 peso molare P, 174.2 peso molare K2HP04

T=table({"COD";"NH4";"P"}, [COD;NH4;P]);
T.Properties.VariableNames = {'CONCENTRAZIONI', 'mg/l'}
    
```

	CONCENTRAZIONI	mg/l
<b>1</b>	"COD"	300
<b>2</b>	"NH4"	50
<b>3</b>	"P"	0
<b>4</b>	"H2O → l"	3

**Tabella 5.3:** Concentrazioni dei nutrienti con le concentrazioni di sali calcolate.

Si vedano i risultati Tabella 5.3.

# APPENDICE

Giorno	Giorno settimana	Alimentazione S(1) No (0)	HRT (d)	COD alimentato (g)	Sali alimentati	N-NH4 alimentato (g)	SCOD (calcolato) (mg/L)	SCOD mg/L nel reattore	SSV g/L	Acido ammoniacale (N) mg/L	Nitriti (N) mg/L	Nitrati (N) mg/L	sNtot mg/L	Posfati (P) mg/L
24/01/2022	lunedì	Pre alimentazione	0					465		38,0	0,000	0,388	38,469	6,538
24/01/2022	lunedì	Post alimentazione	1	0,894		0,105	0	549		6,00	0,000	0,600	6,000	0,400
25/01/2022	martedì	Pre alimentazione	0					612		0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
25/01/2022	martedì	Post alimentazione	1	0,894		0,105	298	965		38,041	0,000	12,669	50,710	0,662
26/01/2022	mercoledì	Pre alimentazione	0					1077		27,4	0,000	11,511	38,880	0,168
26/01/2022	mercoledì	Post alimentazione	1	0,894		0,105	298	45		0,000	0,259	9,115	9,374	1,977
27/01/2022	giovedì	Pre alimentazione	0					36		0,000	0,000	11,501	11,505	0,168
27/01/2022	giovedì	Post alimentazione	1	0,894		0,105	298	284		27,379	0,259	9,115	36,753	1,977
28/01/2022	venerdì	Pre alimentazione	0					6		0,0	0,436	20,050	20,486	0,843
28/01/2022	venerdì	Post alimentazione	1	2,682		0,000	894	802		0,000	0,405	17,565	17,970	1,285
29/01/2022	sabato													
30/01/2022	domenica													
31/01/2022	lunedì	Pre alimentazione	0					67		0,000	0,994	4,947	5,941	1,487
31/01/2022	lunedì	Post alimentazione	1	0,894		0,105	298	295		23,48	1,057	5,646	30,187	1,471
01/02/2022	martedì	Pre alimentazione	0					34		0,01	1,01	17,98	18,994	1,002
01/02/2022	martedì	Post alimentazione	1	0,894		0,105	298	318		32,26	0,36	16,76	49,383	1,397
02/02/2022	mercoledì	Pre alimentazione	0					31		0,00	0,99			1,398
02/02/2022	mercoledì	Post alimentazione	1	0,894		0,105	298	251		29,37				
03/02/2022	giovedì	Pre alimentazione	0					41		0,13	0,88	3,03	34,044	3,525
03/02/2022	giovedì	Post alimentazione	1	3,294		0,105	1192	136		29,08	0,45	0,26	30,717	3,008
04/02/2022	venerdì	Pre alimentazione	0					42		0,12	0,87	3,02	34,044	3,525
04/02/2022	venerdì	Post alimentazione	1	10,729		0,314	3576	3579		26,34	1,69	0,94	26,974	4,259
05/02/2022	sabato													
06/02/2022	domenica													
07/02/2022	lunedì	Pre alimentazione	0					35		0,43	3,30	0,09	4,315	3,300
07/02/2022	lunedì	Post alimentazione	1	2,682		0,105	894	296		27,89	0,26	0,28	28,746	0,769
08/02/2022	martedì	Pre alimentazione	0					292		0,12	0,13	0,00	0,151	2,050
08/02/2022	martedì	Post alimentazione	1	2,682		0,105	894	289		23,68	0,50	0,19	24,371	1,235
09/02/2022	mercoledì	Pre alimentazione	0					129		1,33	2,99	0,83	5,134	2,16
09/02/2022	mercoledì	Post alimentazione	1	2,682		0,105	894	35		25,81	3,48	0,98	30,266	0,56
10/02/2022	giovedì	Pre alimentazione	0					137		0,77				
10/02/2022	giovedì	Post alimentazione	1	2,682		0,105	894	885		12,68			12,680	
11/02/2022	venerdì	Pre alimentazione	0					151		0,78	2,89	7,79	11,46	1,63
11/02/2022	venerdì	Post alimentazione	1	8,047		0,314	2,682	105	<b>2833</b>	<b>105,55</b>			105,55	
12/02/2022	sabato													
13/02/2022	domenica													
14/02/2022	lunedì	Pre alimentazione	0					315		33,58			33,58	
14/02/2022	lunedì	Post alimentazione	1	2,682		0,105	894	1059		70,76			70,76	
15/02/2022	martedì	Pre alimentazione	0					300	0,21	69,42			69,42	
15/02/2022	martedì	Post alimentazione	1	2,682		0,000	894	0		<b>62,48</b>			<b>62,48</b>	
16/02/2022	mercoledì	Pre alimentazione	0					302		<b>40,29</b>			<b>40,29</b>	
16/02/2022	mercoledì	Post alimentazione	1	3,294		0,000	1098	0	1,48	<b>59,89</b>			<b>59,89</b>	
17/02/2022	giovedì	Pre alimentazione	0					360						
17/02/2022	giovedì	Post alimentazione	1	3,294		0,000	1098	0	1,45					
18/02/2022	venerdì	Pre alimentazione	0					300						
18/02/2022	venerdì	Post alimentazione	1	9,882		0,288	3294	96	2,62	<b>97,55</b>			<b>97,550</b>	
19/02/2022	sabato													
20/02/2022	domenica													
21/02/2022	lunedì	Pre alimentazione	0					377	0,77	45,95	5,11	0,00	21,862	2,61
21/02/2022	lunedì	Post alimentazione	1	3,294		0,144	1098	48		53,78	<b>4,60</b>	0,00	58,277	3,93
22/02/2022	martedì	Pre alimentazione	0					373		52,86	4,65	0,00	57,519	1,61
22/02/2022	martedì	Post alimentazione	1	3,294		0,144	1098	48	1,15	21,88	4,65	0,00	27,529	1,61
23/02/2022	mercoledì	Pre alimentazione	0					300		51,01	5,47	0,00	56,487	2,96
23/02/2022	mercoledì	Post alimentazione	1	3,294		0,000	1098	1380	1,15	46,91	5,80	0,00	51,718	2,48



# Bibliografia

- [1] Metcalf and Eddy, George Tchobanoglous - “ *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery.*”
- [2] Gaspare Viviani, Michele Torregrossa, Giorgio Mannina, Daniele Di Trapani - “*BioMac 2019- Impianti MBR e trattamenti avanzati per la sostenibilità ed il trattamento delle acque reflue*” VII edizione.
- [3] Xiao, Kang; Liang, Shuai; Wang, Xiaomao; Chen, Chunsheng; Huang, Xia (2018). “*Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review.*” *Bioresource Technology*
- [4] Sun, Fei-yun; Wang, Xiao-mao; Li, Xiao-yan (2013). “*An innovative membrane bioreactor (MBR) system for simultaneous nitrogen and phosphorus removal.*” *Process Biochemistry*, 48(11), 1749–1756.
- [5] Tiraferri Alberto (2019) “*Notions of membranes and membrane processes.*” - Applied Environmental Engineering DIATI - Politecnico di Torino
- [6] Wenchao Xue, Yifan He, Sahawat Yumunthama, Nutkritta Udomkittayachai “*Membrane cleaning and performance insight of osmotic microbial fuel cell*”.
- [7] Judd S.J. (2007) “*The status of MBR technology.*”, *Trends Biotechnol*
- [8] Nerenberg, Robert (2016). “*The membrane-biofilm reactor (MBfR) as a counter-diffusional biofilm process.*” *Current Opinion in Biotechnology*
- [9] Baker R., 2004 “*Membrane Technology and Applications.*”, 2nd ed., Wiley
- [10] Qianqian Li, “*Pilot-scale plant application of membrane aerated biofilm reactor(MABR) technology in wastewater treatment.*”

## BIBLIOGRAFIA

---

- [11] Philipp Bunse\*, Laura Orschler, Shelesh Agrawal, Susanne Lackner; *"Membrane aerated biofilm reactors for mainstream partial nitrification/anammox: Experiences using real municipal wastewater."*
- [12] Nerea Uri-Carreño, Per H. Nielsen, Krist V. Gernaey, Xavier Flores-Alsina; *"Long-term operation assessment of a full-scale membrane-aerated biofilm reactor under Nordic conditions."*
- [13] 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 81 versus bacterial ammonia oxidation"*, Chemical Engineering Journal, vol. 302, pages 535-544;
- [14] 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 and Biodegradation, vol. 113, pages 74-79
- [15] 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;
- [16] Martin K.J. et Nerenberg R., 2012, "The membrane-biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment: Principles, applications and recent developments."
- [17] Andrea G. Capodaglio<sup>1</sup>; Petr Hlavínek<sup>2</sup>; Massimo Raboni<sup>3\*</sup>; *"Advances in wastewater nitrogen removal by biological processes: state of the art review."*
- [18] Kim Gail Clarke; *"Bioprocess Engineering - An Introductory Engineering and Life Science Approach."*
- [19] Casey, E., Glennon, B., Hamer, G., 2000. *Biofilm development in a membrane-aerated biofilm reactor: effect of intra-membrane oxygen pressure on performance.* *Bioprocess Eng.* 23(5), 457-465. <https://doi.org/10.1007/s004499900175>.
- [20] Jacome, J., Molina, J. Lopez, J, Monzo *Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds in autoaerated biofilms.*
- [21] Lackner, S., Terada, A., Horn, H., Henze, M., Smets, B.F., 2010. *Nitrification performance in membrane-aerated biofilm reactors differs from*

## BIBLIOGRAFIA

---

- conventional biofilm systems. Water Res.* 44(20),6073e6084. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.074>.
- [22] Shanahan, J.W., Semmens, M.J., 2006. *Influence of a nitrifying biofilm on local oxygen fluxes across a micro-porous flat sheet membrane. J. Membr. Sci.* 277 (1), 65e74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.010>.
- [23] Brindle K, Stephenson T. *Nitrification in a bubbleless oxygen mass transfer membrane bioreactor.* Water Sci Technol 1996;34(9):261–7.
- [24] Brindle K, Stephenson T, Semmens M. *Nitrification and oxygen utilization in a membrane aeration bioreactor.* J Membr Sci 1998;144:197–209.
- [25] Pankhania M, Stephenson T, Semmens MJ. *Hollow fiber bioreactor for wastewater treatment using bubbleless membrane aeration.* Water Res 1994;28(10):2233–6.
- [26] Yamagiwa K, Ohkawa A. *Simultaneous organic carbon removal and nitrification by biofilm formed on O<sub>2</sub> enriched membrane.* J Chem Eng Japan 1994;27(5):638–43.
- [27] Osa JJ, Eguia E, Vidart T, Jacome A, Lorda I, Amieva JJ, Tejero I. *Water treatment with biofilm membrane reactors.* In: International Conference on Advanced Wastewater Treatment Processes, Leeds University, UK, 1997.
- [28] P. Perez-Calleja a, b, M. Aybar a, c, C. Picioreanu d, A.L. Esteban-Garcia b, K.J. Martin e, R. Nerenberg a, *Periodic venting of MABR lumen allows high removal rates and high gas-transfer efficiencies.*
- [29] Kelly J. Martin, Robert Nerenberg *The membrane biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment: Principles, applications, and recent developments*
- [30] Deborah Panepinto, Silvia Fiore, Mariantonia Zappone, Giuseppe Genon, Lorenza Meucci *Evaluation of the energy efficiency of a large wastewater treatment plant in Italy.*
- [31] Cole A.C., Shanahan,J.Semmens, LaPara *Preliminary studies on the microbial community structure of membrane aerated biofilm treating municipal wastewater.*

## BIBLIOGRAFIA

---

- [32] Stamatopoulou P., 2019, *Partial Nitrification Anammox Process for Sidestream Wastewater Treatment in MABR Technology*, *Electronic Thesis and Dissertation Repository*, 6757;
- [33] Yu Liu, Jun Gu and Meng Zhang *Towards Energy Self-sufficient Municipal Wastewater Treatment*