

POLITECNICO DI TORINO

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Realizzazione ed avviamento di un reattore
biologico e alla scala di laboratorio per il
trattamento di acque reflue con tecnologia
MABR (Membrane Aerated Biofilm
Reactor)**



Relatore:

Prof.ssa Mariachiara Zanetti
Prof. Giuseppe Campo

Candidato:

Alessandro Maria Negro

Luglio 2023

Indice

1.	Introduzione	6
2.	Fondamenti teorici	8
2.1	Cenni introduttivi	8
2.2	Parametri caratteristici	8
2.2.1	Temperatura	8
2.2.2	Solidi Totali	9
2.2.3	Torbidità.....	10
2.2.4	Colore e odore.....	11
2.2.5	pH.....	11
2.2.6	Conduttività	12
2.2.7	ORP.....	12
2.2.8	Alcalinità.....	12
2.2.9	Durezza	13
2.2.10	BOD	13
2.2.11	COD	15
2.2.12	Cloruri.....	15
2.2.13	Azoto.....	16
2.2.14	Fosforo	17
2.3	Limiti allo scarico	18
2.4	Trattamento tradizionale: cenni sul comparto biologico.....	19
2.4.1	Fase ossidativa	20
2.4.2	Nitrificazione	20
2.4.3	Denitrificazione	21
3.	Membrane Aerated Biofilm Reactor.....	23
3.1	Tipologia di membrane (Per tutte le figure, se non autoprodotte, è necessario inserire la fonte).....	23

3.2	Proprietà delle membrane MABR.....	25
3.2.1	Materiali.....	30
3.2.2	Processi di trattamento.....	31
3.2.3	Biofilm.....	32
3.2.4	Microorganismi.....	34
3.3	Caratteristiche del sistema.....	38
3.3.1	Spessore del biofilm.....	38
3.3.2	Ossigeno.....	38
4.	Descrizione dell'esperimento	44
4.1	Sperimentazione.....	45
4.1.1	Reattore.....	46
4.1.2	Alimentazione.....	47
4.1.3	Metodo di analisi	48
4.1.4	COD.....	48
4.1.5	Ione ammonio	50
4.1.6	Nitriti e nitrati	51
4.2	Risultati.....	53
4.2.1	Cinetiche di crescita.....	54
4.2.2	Flusso di substrato nel biofilm.....	55
4.2.3	Azoto.....	58
4.2.4	Ossigeno.....	61
	OTE.....	62
5.	Attuali applicazioni e futuri impieghi.....	68
6.	Conclusioni	76
7.	Bibliografia	78

Elenco delle figure

Figura 2.1.1 Dimensione Solidi totali	10
Figura 3.1: membrana hollow fiber.....	26
Figura 3.2: membrane flat sheet.....	26
Figura 3.3: membrane hollow fiber.....	27
Figura 3.4 a) rappresentazione schematica di una membrana tipo cassette hollow fiber; b) profili di concentrazione nei MABR; c) MABR tipologia spiral wound sheet. Fonte Water Science&Technology vol.84 No.9	28
Figura 3.5: Diverse configurazioni MABR: a) Co-current flow; b) Counter-current flow; c)Cross-current flow. Fonte Water Science&Technology vol.84 No.9	28
Figura 3.6: Schema di processo MABR Hybrid, a) MABR sommerso nella zona anossica; b) MABR sommerso nella zona aerobica. Fonte Water Science&Technology vol.84 No.9	30
Figura 3.7: Geometria di un modulo MABR e profili di concentrazione del substrato. Fonte: Adhena Ayaliew Werkneh; Environmental Challenges 8 (2022) 100529.....	31
Figura 3.8: Concentrazione del substrato in funzione dello spessore del biofilm Fonte: Fluence corporation	34
Figura 3.9: Crescita biomassa rispetto al tempo Fonte: Adhena Ayaliew Werkneh; Environmental Challenges 8 (2022) 100529.....	35
Figura 3.10: Tasso di trasferimento di ossigeno OTR e l'efficienza di trasferimento OTE per le operazioni aventi configurazioni open-end e closed-end, ventilazione periodica con aperture di 20 s in un intervallo variabile. Fonte: Martin et Nerenberg, 2012.	41
Figura 3.11:Sommaro dei parametri operativi di areazione in precedenti studi. Fonte: Huanqi He et all. Water Science & Technology Vol 84 No 9, 2138	42
Figura 4.1:ZeeLung* lab scale module.....	44
Figura 4.2 Reattore MABR installato nel laboratorio biologico DIATI del Politecnico di Torino	46
Figura 4.3 schema funzionamento reattore MABR	47
Figura 4.4 Stazione di misura comprendente fotometro, reattore per la digestione e porta cuvette Fonte: Lovibond.com	49
Figura 4.5: valori COD riferiti ai due campioni prelevati durante il periodo di studio.....	50
Figura 4.6 Spettrofotometro UV/VIS "ONDA" TOUCH UV-31 SCAN.....	51
Figura 4.7 Hewlett Packard 6890 FID TCD System.....	52
Figura 4.8: sCOD rimosso giornalmente	53
Figura 4.9: Rendimento di crescita	55
Figura 4.10: Velocità di utilizzazione del substrato.....	56
Figura 4.11: Biomassa spurgata	57

Figura 4.12: Azoto ammoniacale rimosso giornalmente	58
Figura 4.13: Concentrazione nitriti (mg/l)	59
Figura 4.14: Concentrazione nitrati (mg/l).....	59
Figura 4.15 Azoto rimosso per la crescita della biomassa, in funzione del rendimento di crescita della biomassa.	60
Figura 4.16 Azoto totale rimosso giornalmente, comprensivo degli apporti relativi alla sintesi della biomassa, denitrificazione, nitrificazione e azoto ammoniacale.	60
Figura 4.17: Ossigeno consumato giornalmente, comprensivo dell'ossigeno utilizzato dall'ossidazione dei NO ₃ e per la sintesi della biomassa.	61
Figura 4.18: Andamento OTR nel corso della sperimentazione	62
Figura 4.19 OTE calcolato durante la sperimentazione	63
Figura 4.20; Tradizionale configurazione di aerazione per una vasca di ossidazione biologica	65
Figura 4.21 Disco in ceramica per diffusione Fonte: Ecoflex.com.....	65
Figura 5.1: Cassette 2.0 Suez water technologies	68
Figura 5.2: Schema di funzionamento cassette MABR, fonte: waterspin s.r.l.....	69
Figura 5.3: Fluence Aspiral L3, illustrazione che mostra la divisione in moduli MABR.....	69
Figura 5.4: Caratteristiche Aspiral L3 DEMO, Fonte Fluence Corporation	70
Figura 5.5: Rendimenti di depurazione ottenuti durante la sperimentazione con L3 Aspiral Demo, fonte: Fluence Corporation.....	71
Figura 5.6: Schema di processo impianto Sesto fiorentino, fonte waterspin s.r.l.	72
Figura 5.7: Diversi impianti che utilizzano MABR sviluppati da Fluence Corporation.....	74

1. Introduzione

La crescita della popolazione e il conseguente aumento dello standard della qualità della vita hanno portato ad un aumento significativo della domanda d' acqua da parte di centri urbani ed industriali.

Nel contesto attuale l'ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio assume un ruolo fondamentale nella ricerca di soluzioni innovative per affrontare le problematiche legate al trattamento efficiente delle acque reflue.

L'attenzione sulle modalità di trattamento da parte della comunità scientifica ha portato allo sviluppo di nuove tecnologie per implementare al meglio i nuovi standard qualitativi ed aumentare l'efficienza di rimozione degli inquinanti, puntando ad ottenere impianti più flessibili, meno impattanti e green, focalizzandosi sull'ottimizzazione energetica durante l'esercizio.

Le acque reflue, provenienti da insediamenti urbani, industriali o agricoli, presentano una complessa matrice di inquinanti organici e inorganici che richiedono un adeguato trattamento prima di essere restituite all'ambiente. In questo contesto oggi il sistema di trattamento più diffuso per il trattamento di acque reflue è il processo a fanghi attivi, che utilizza reattori biologici a biomassa sospesa. Questo processo, avente ottimi rendimenti di rimozione degli inquinanti, è molto energivoro (Wu et al. 2019); energia utilizzata in larga parte per l'aerazione dei reattori biologici (45-75% del costo totale dell'energia; syram et al 2015).

La tecnologia MABR (Membrane Aerated Biofilm Reactor) emerge come un approccio promettente per il trattamento delle acque reflue, offrendo numerosi vantaggi rispetto ai sistemi convenzionali, questa tecnologia rappresenta un nuovo approccio applicabile ai tradizionali sistemi di trattamento, attraverso una membrana idrofobica gas-permeabile in cui avviene trasferimento di ossigeno *bubbleless*. L'aerazione tramite membrana si attesta su efficienze di trasferimento di ossigeno molto superiori, fino al 100% (Casey et al., 1999), risultando così più vantaggiosa rispetto ai tradizionali CAS (*Classic Aeration System*).

L'obiettivo di questa tesi magistrale è analizzare l'applicazione della tecnologia MABR per il trattamento delle acque reflue e valutarne l'efficienza, la sostenibilità e l'affidabilità, tramite lo studio avvenuto su un reattore a scala di laboratorio.

Attraverso un'approfondita revisione della letteratura scientifica, saranno esaminate le ricerche e gli studi condotti in precedenza sull'applicazione della tecnologia MABR. Saranno analizzati i risultati ottenuti e i principali fattori che influenzano l'efficienza e le prestazioni del sistema, nonché le possibili sfide e limitazioni associate alla sua implementazione su larga scala.

In conclusione, questa tesi magistrale si propone di fornire una panoramica sull'utilizzo della tecnologia MABR nel trattamento delle acque reflue, evidenziando i suoi vantaggi e i potenziali sviluppi futuri. L'obiettivo finale è promuovere l'adozione di soluzioni innovative e sostenibili per il trattamento delle acque reflue, contribuendo così alla conservazione delle risorse idriche e alla tutela dell'ambiente.

2. Fondamenti teorici

2.1 Cenni introduttivi

Prima di entrare nel merito dello studio sperimentale si ritiene doveroso introdurre dapprima le metodologie, i parametri fondamentali e le procedure che caratterizzano uno scarico di refluo ed il relativo trattamento.

Le acque reflue sono di norma classificate e caratterizzate in termini di carico inquinante in riferimento a diverse caratteristiche quali-quantitative come proprietà: fisiche, chimiche e microbiologiche, inoltre si descriveranno brevemente i principali processi chimico biologici che provvedono alla degradazione degli inquinanti.

2.2 Parametri caratteristici

Di seguito elencati e spiegati i principali parametri che caratterizzano un refluo e influenzano la tipologia di trattamento ad esso associato:

2.2.1 Temperatura

Parametro riferito al refluo in ingresso all'impianto di depurazione, dovuto alla temperatura delle acque in fognatura; alcuni reflui di origine urbana od industriali possono essere convogliate calde in fognatura con temperature superiori a quelle ambiente, ciò influenza la solubilità dell'ossigeno e la velocità delle reazioni biochimiche.

Le condizioni tipiche di esercizio fanno riferimento ad una temperatura del refluo tra 3° e 27°, è importante notare come la temperatura ottimale per l'attività biologica sia nell'intervallo 25°-35°, La temperatura è un parametro fondamentale, in quanto condiziona i valori assunti dalle costanti di equilibrio e dal prodotto di solubilità, in particolare seguendo l'equazione di van't Hoff Arrhenius si nota la dipendenza delle costanti di velocità (k) rispetto questo parametro (T).

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

2.2.2 Solidi Totali

Stabilire il contenuto di solidi totali di un refluo è lo studio più rappresentante tra le caratteristiche fisiche, tra i solidi totali sono comprese le sostanze flottabili, sedimentabili, particelle colloidali e materiale in soluzione.

I solidi presenti nelle acque reflue sono presenti in dimensioni molto eterogenee, da materiale grossolano (che viene allontanato prima della determinazione dei solidi) fino alla grandezza di particelle colloidali.

I solidi totali si dividono a loro volta in:

- **Solidi totali TS (TSS+TDS):**
rappresentano la massa solida totale presente nel refluo in sospensione ed in soluzione rimanenti in un contenitore dopo l'evaporazione di un volume noto di acqua a 105°, con la massa del residuo in relazione al volume noto si ricava il valore dei TS, espresso in mg/l. Di questo residuo fanno parte i residui sedimentabili (SSS) o non sedimentabili (SSNS), la valutazione avviene ponendo il campione in un cono Imhoff per un intervallo di tempo di due ore.
- **Solidi Sospesi Totali SST:**
Valutati sperimentalmente come i solidi ritenuti dopo un processo di filtrazione di un volume noto con un filtro da 0.45 μm . Dalla massa residua diviso il volume campionato si ricava il valore di TSS in mg/l.
- **Solidi disciolti totali SDT:**
Calcolati come differenza tra solidi totali e solidi sospesi, rappresenta la frazione disciolta e solidi colloidali.
- **Solidi volatili VSS e VS:**

Solidi che si ottengono dopo il processo di combustione del campione di TS o TSS a 600° in un forno muffola per un tempo superiore a tre ore. La differenza di peso tra il campione prima e dopo il processo rappresenta la parte che si ossida, ovvero i solidi volatili.

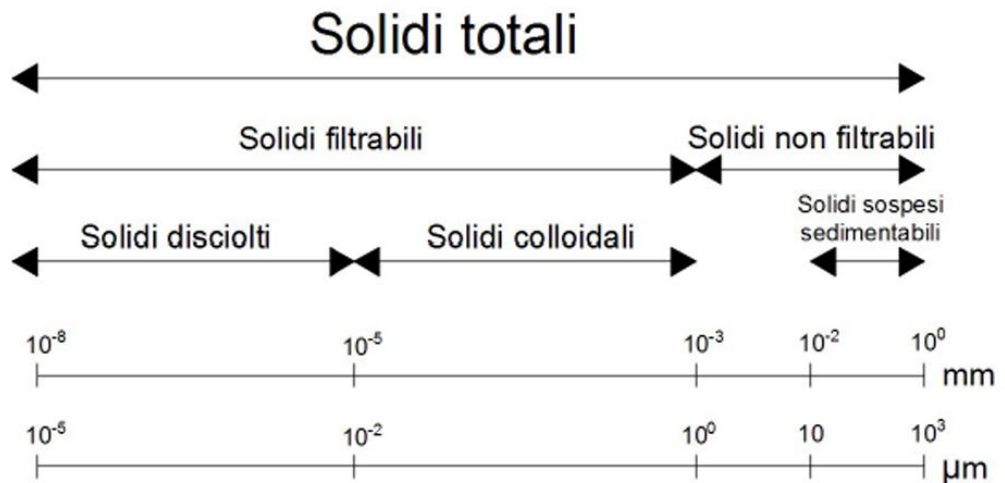


Figura 2.1.1 Dimensione Solidi totali

2.2.3 Torbidità

La torbidità rappresenta un parametro discriminante per la qualità delle acque, poiché funzione della quantità di solidi colloidali e sostanza organica in esse presenti, qualità analizzata tramite specifiche tecniche, detti metodi "torbidimetrici", che misurano la quantità di luce assorbita dal campione in esame.

Sperimentalmente l'analisi avviene tramite confronto del campione di acqua con un campione di riferimento posto in condizioni standard (di solito viene utilizzata una sospensione di Formazina) e i risultati vengono espressi in unità NTU (*Nefelometric turbidity unit*).

Bisogna considerare che molti fattori, come la presenza di microbolle di aria nel campione o la presenza di determinati solidi colloidali, possono influire sulla corretta analisi e sfalzare quindi la misura. In via generale quindi questa procedura non risulta caratterizzante verso il fango in ingresso al reattore, ma risulta comunque utile per un'analisi post depurazione, in quanto si può mettere in relazione il valore con la presenza di solidi sospesi totali in uscita secondo questa relazione: $SST = SST_f \cdot T$; dove SST_f

rappresenta il fattore di conversione da unità di torbidità a SST (caratteristico del tipo di impianto di trattamento), e T il valore misurato di torbidità.

2.2.4 Colore e odore

Colore e odori sono parametri caratteristici del refluo che ne valuta qualitativamente l'età del fango. Il colore di un refluo dipende dalla presenza di sostanze sospese o disciolte, e fornisce informazioni sull'origine del liquame, mentre l'intensità può indicare l'intensità della contaminazione.

Un esempio:

- Grigio: liquame fresco;
- Grigio scuro: liquami sottoposti a processi anaerobici e settici.
- Marrone: colorazione comune ai reflui nelle vasche di areazione, tramite i processi aerobici avviene la crescita della biomassa sospesa.

Sovente i reflui che permangono per lunghi periodi di tempo all'interno del circuito fognario assumono una colorazione scura, fino ad un colore nero, indice di condizione di setticità, oppure molto spesso può dipendere dalla formazione, in condizioni anaerobiche, di solfuri metallici.

2.2.5 pH

Il pH, ovvero la concentrazione idrogenionica rappresenta un importante parametro di qualità delle acque reflue; definito come $pH = -\log_{10}[H^+]$, è discriminante per la valutazione delle attività biologiche che avvengono naturalmente nell'intervallo 6-9 unità pH.

Essendo un indicatore diretto delle reazioni biologiche, si nota nella pratica che incrementi di pH possono essere imputati a condizioni anossiche e di denitrificazione, mentre un calo può essere imputato a processi di nitrificazione biologica o digestione anaerobica.

È un parametro facilmente individuabile sia in laboratorio che direttamente in impianto, mediante specifiche sonde di analisi in continuo.

2.2.6 Conduttività

La conduttività di una soluzione elettrolitica è la misura della capacità del fluido di permettere il passaggio di corrente elettrica e, indirettamente, rappresenta una stima dei solidi disciolti totali. La misura di questo parametro nel contesto dei reflui civili ed industriali concorre alla valutazione in merito all'uso in agricoltura.

La conducibilità è espressa in millisimens per metro (mS/m) nel SI, e la relazione che lega il valore misurato di conducibilità alla concentrazione di solidi disciolti è:

$$\text{solidi disciolti totali } \left(\frac{mg}{l}\right) \approx \text{conducibilità elettrica } \left(10^{-1} \frac{mS}{m}\right) \cdot (0,55 \div 0,7)$$

2.2.7 ORP

Il potenziale di ossido riduzione è la misura della capacità di una soluzione elettrolitica di ossidare o ridurre un'altra sostanza. Un valore positivo indica la proprietà ossidante del campione, un valore negativo una proprietà riducente. Nel campo di studio dei reflui tale parametro può essere un indicatore di eventuale contaminazione.

2.2.8 Alcalinità

Il parametro dell'alcalinità indica la capacità di una soluzione di neutralizzare un acido, quindi di opporsi a cambiamenti di pH.

È dovuta alla presenza di ioni idrati $[OH^-]$, carbonati $[CO_3^{2-}]$ e bicarbonati $[HCO_3^-]$ di specie come calcio, magnesio, potassio, sodio e ammoniaca. Solitamente i reflui devono la loro alcalinità all'apporto dato dalle acque di prima pioggia, sotterranee o a composti usati nelle attività domestiche raccolte.

Il valore dell'alcalinità viene misurato tramite titolazione di una soluzione acida di riferimento, i quali valori vengono espressi in mg $CaCO_3/l$ o in termini di concentrazione molare:

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

2.2.9 Durezza

La durezza di un fluido, espressa in ppm, rappresenta la concentrazione di ioni di magnesio e calcio disciolti nel campione.

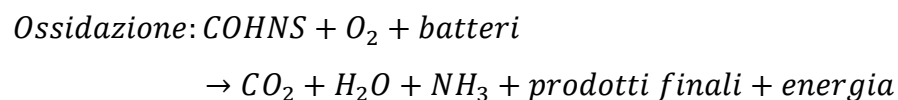
2.2.10 BOD

La richiesta biochimica di ossigeno (*Biological Oxygen Demand*), nella pratica indicata come BOD₅ rappresenta il parametro più utilizzato per la caratterizzazione dell'inquinamento da sostanza organica nelle acque reflue e superficiali.

Analiticamente calcolato come quantità di ossigeno disciolto consumata dai microorganismi per l'ossidazione biochimica della sostanza organica in un litro di soluzione dopo 5 giorni di incubazione ad una temperatura costante di 20 gradi (circa il 68% del BOD totale, si considera un intervallo temporale di 5 giorni in quanto un'analisi completa del BOD si spendono 20 giorni di analisi).

Lo studio di questo parametro basa il suo fondamento sull'attività biologica dei microorganismi, e, studiando nel dettaglio la degradazione biochimica si identificano tre stadi ben definiti:

La prima fase consiste nella fase ossidativa di una parte della sostanza organica (COHNS), con produzione di energia e prodotti di reazione.



La seconda fase consiste alla sintesi di nuovo tessuto cellulare utilizzando parte dell'energia precedentemente sviluppata:

Sintesi: $COHNS + O_2 + \text{batteri} + \text{energia} \rightarrow C_5H_7NO_2$ (tessuto cellulare)

Come ultima fase vi è il processo di respirazione endogena, ovvero quando tutta la materia organica è stata consumata dalle fasi precedenti, i microrganismi iniziano a produrre energia a scapito del proprio tessuto cellulare:

Respirazione endogena: $C_5H_7NO_2 + 5O_2 \rightarrow 5CO_2 + NH_3 + 2H_2O$

La reazione di rimozione del BOD viene approssimata con una reazione avente cinetica del primo ordine:

$$\text{velocità di rimozione del BOD: } \frac{dL}{dt} = -k_e S_t$$

$$\text{Integrando } S = S_0 \cdot e^{k_e t}$$

S_t = sostanza organica ancora da ossidare al tempo t ;

k_e = costante di reazione del primo ordine [t^{-1}]

S_0 = BOD iniziale

È inoltre fondamentale considerare l'influenza dei microrganismi nitrificanti che possono alterare la corretta lettura del parametro. Durante le reazioni di idrolisi di composti organici complessi tra gli elementi finali vi è anche l'ammoniaca, poiché alcune tipologie di batteri sono in grado di ossidare l'azoto ammoniacale ad azoto nitroso, e successivamente ad azoto nitrico, secondo una reazione complessiva di questo tipo: $NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$.

Se la presenza di tali microrganismi è sufficientemente elevata, quindi il consumo di ossigeno ad essi imputabile, allora l'influenza di tali reazioni possono interferire con la corretta interpretazione della prova.

I principali limiti che emergono nella determinazione di questo parametro sono diversi:

- è necessaria un elevata quantità di microrganismi ben acclimatati;
- in presenza di sostanze pericolose o tossiche per le comunità di microrganismi bisogna pretrattare il campione;
- bisogna limitare l'influenza di microrganismi nitrificanti
- Possono essere valutati solo i composti organici biodegradabili.

2.2.11 COD

La richiesta chimica di ossigeno, COD (*Chemical Oxygen Demand*), rappresenta la quantità equivalente di ossigeno richiesto per ossidare completamente per via chimica le sostanze organiche nel campione. La prova viene realizzata utilizzando un agente ossidante, il bicromato di potassio, in ambiente acido. La quantità di ossigeno si esprime come mgO_2/l e fornisce una misura indiretta della quantità di sostanze organiche presenti nel campione.

È importante notare che il valore di BOD e COD non coincidono poiché molte sostanze organiche che si ossidano con difficoltà per via biologica sono invece facilmente ossidabili per via chimica, e che la presenza di sostanze inorganiche ossidabili dal bicromato partecipano alla misura, nonché alcune sostanze organiche tossiche per i microrganismi per via chimica partecipano alla reazione di ossidazione. Il COD, dunque, rappresenta una stima in eccesso (del 5-10%) rispetto alla controparte biologica, ma dal punto di vista prettamente operativo, la prova della durata di 2,5 ore è temporalmente molto vantaggiosa, a discapito dei 5 giorni richiesti per il calcolo del BOD.

L'evoluzione della tecnica nei processi di trattamento ha reso indispensabile una distinzione tra COD:

- COD rapidamente biodegradabile: rappresenta la quantità di sostanza organica semplice, a basso peso molecolare come alcoli o aldeidi, presenti in soluzione e quindi facilmente metabolizzabile. A causa della grande disuguaglianza tra specie in esame il range di incidenza è tra $10 \div 60\% \text{COD}_{tot}$.
- COD lentamente biodegradabile: ovvero la quantità della sostanza organica con molecole a medio alto peso molecolare. Questa massa non è direttamente utilizzabile da parte dei microrganismi, ma necessitano di preventivi passaggi di scomposizione idrolitica.

2.2.12 Cloruri

I cloruri, composti contenenti atomi di cloro facilmente solubili in acqua, rappresentano un parametro di estrema importanza nella descrizione analitica di un'acqua,

specialmente delle acque trattate in uscita dall'impianto di trattamento, in quanto può condizionare il possibile riutilizzo di tali acque.

Si deve la presenza di cloruri principalmente all'effetto dilavante delle acque sui suoli o rocce contenenti tali sostanze, o a fenomeni di intrusione salina tipici di zone costiere, intrusione di acque sotterranee negli scarichi, nonché per i contributi normalmente presenti negli scarichi di origine civile, agricola o industriale.

Il contenuto medio di cloruri nei reflui di origine domestica, perlopiù imputabili alle deiezioni umane si attesta sui 6g giorno/AE (Metcalf&Eddie 2006) ma in zone dove sono presenti sistemi di addolcimento delle acque dure questo valore cresce esponenzialmente.

2.2.13 Azoto

L'azoto rappresenta uno dei nutrienti basilari nella crescita di specie vegetali ed animali, così come per i microorganismi, in quanto elemento essenziale per la sintesi proteica.

L'importanza di questo elemento lo rende un parametro limitante relativo all'applicabilità dei trattamenti biologici, o trattamenti preliminari di rimozione, nel caso la crescita algale risulti particolarmente favorita dall'abbondanza di tali composti.

L'azoto perviene alle acque reflue da diverse fonti, come composti azotati di origine vegetale ed animale, dalla fissazione dell'azoto atmosferico o da processi industriali.

Nelle acque reflue questo elemento è presente in diverse forme e numeri di ossidazione, perlopiù come azoto organico, ammoniaca libera ($NH_3, -III$) o ione ammonio ($NH_4, -III$), azoto gassoso ($N_2, 0$), nitrito ($NO_2^-, +III$) o nitrato ($NO_3^-, +V$) (Metcalf&Eddie 2006).

L'azoto organico è composto da diversi componenti complessi come amminoacidi, zuccheri e proteine, in soluzione o no, che vengono rapidamente convertiti in ione ammonio dai microorganismi presenti nelle acque (conversione che elimina praticamente tutta l'urea dagli scarichi civili).

Proprio per valutare la fattibilità di trattamento biologico, è divenuta fondamentale la corretta caratterizzazione di tale parametro (nonostante non vi sia una procedura standardizzata), che avviene seguendo la teoria del frazionamento, ovvero la determinazione di specifiche specie quali:

- ammoniaca libera;

- azoto inorganico;
- azoto organico solubile biodegradabile e non biodegradabile;
- azoto particolato biodegradabile e non biodegradabile;

L'azoto ammoniacale può essere presente nel refluo in due forme: ione ammonio (NH_4^+) o ammoniaca libera (NH_3) in funzione del pH del campione poiché segue la seguente reazione di equilibrio $NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$, che si sposta verso destra in condizioni basiche, mentre si sposta verso sinistra in condizioni acide.

Oltre ai suddetti composti, anche la definizione corretta dei valori di nitriti e nitrati è fondamentale per la corretta caratterizzazione del refluo.

I nitriti (NO_2^-) sono composti per lo più instabili, facilmente ossidabili a nitrati, generalmente presenti in modeste quantità, ma, nonostante ciò, a causa della elevata tossicità verso le specie acquatiche e ittiche sono fortemente attenzionati. Inoltre poiché ossidati facilmente dagli additivi clorati, l'utilizzo per il trattamento va considerato nei costi di gestione.

2.2.14 Fosforo

Elemento fondamentale per la crescita degli organismi insieme all'azoto, è un parametro che risulta di particolare importanza nel controllo della crescita algale e relative condizioni di eutrofizzazione.

Il contenuto stimato per reflui civili risulta in un intervallo di 4-16 mg/l di fosforo (P), presente in soluzione acquosa perlopiù sotto forma di fosfato organico, orto e polifosfato.

Gli ortofosfati (PO_4^{3-} ; HPO_4^{2-} ; $H_2PO_4^-$; H_3PO_4) sono i composti facilmente disponibili per il metabolismo (i polifosfati, molecole più complesse con due atomi di fosforo, vengono convertiti in ortofosfati) nonostante la cinetica risulti lenta. Per questa ragione viene data meno importanza rispetto che ad altri parametri con più alto carico inquinante, ma potrebbe essere presente in quantità più impattanti in scarichi industriali.

2.3 Limiti allo scarico

I principali valori limite allo scarico, oggetto di verifica prestazionale per un impianto, sono indicati dal combinato disposto dalla Tab 1 e 3 del D.Lgs. 152/06, ovvero:

PARAMETRO	UM	Valore	RIFERIMENTO
BOD ₅	mg/l	25	Tab. 1 D.Lgs 152/06
COD	mg/l	125	
SST	mg/l	35	
Escherichia coli	UFC/100 ml	5.000	
Azoto ammoniacale (NH ₄ ⁺)	mg/l	15	Tab. 3 D.Lgs 152/06
Azoto nitroso (NO ₂ ⁻ - N)	mg/l	0,6	
Azoto nitrico (NO ₃ ⁻ - N)	mg/l	20	
P-P _{tot}	mg/l	10	

2.4 Trattamento tradizionale: cenni sul comparto biologico

È opportuno presentare una breve descrizione di come si configura un tradizionale impianto di trattamento acque reflue in modo da avere un opportuno metro di paragone per i risultati conseguiti dalla sperimentazione e per contestualizzare al meglio la tecnologia esaminata.

In un tradizionale impianto di depurazione, la filiera di trattamento si divide concettualmente e strutturalmente in due linee ben distinte: la linea acque, dove vengono trattati i reflui in arrivo all'impianto, e la linea fanghi, dove si trattano i fanghi proveniente dai sedimentatori.

Si descriverà brevemente la prima linea indicata, in quanto rappresenta il segmento della filiera in cui la tecnologia MABR si pone innovatrice.

La linea acque tradizionale si divide in step successivi che avvengono in comparti specializzati, di seguito un esempio basato su uno schema d'impianto reale:

1. Sollevamento iniziale e misura della portata
2. Grigliatura grossolana
3. Grigliatura fine
4. Dissabbiatura e disoleatura
5. Vasca volano e rilancio delle portate accumulate
6. Flocculazione di emergenza
7. Sedimentazione primaria, sollevamento fanghi primari e schiume
8. Equalizzazione
9. Comparto biologico anossico di Denitrificazione
10. Comparto biologico di Ossidazione/Nitrificazione
11. Ricircolo miscela areata
12. Produzione aria compressa per il comparto biologico
13. Ripartitore e Sedimentazione secondaria
14. Ricircolo fanghi secondari
15. Sollevamento schiume e surnatanti
16. Disinfezione con ipoclorito di sodio
17. Misura di portata e scarico

Si possono distinguere quattro macro-fasi principali di trattamento: il pre-trattamento (punti 1-7); fase di ossidazione biologica (punto 9), fase di denitrificazione (punto 8) e fase di disinfezione ed ulteriori trattamenti (punto 16).

La fase operativa di seguito meglio descritta è la fase di ossidazione biologica e di denitrificazione, in quanto la tecnologia MABR può essere impiegata per favorire tali processi (o sostituirli in alcuni casi) in modo da ottimizzare le performance e, soprattutto, ridurre i costi di gestione.

2.4.1 Fase ossidativa

In questo comparto avvengono i processi biologici utilizzati per la rimozione della sostanza organica disciolta, convertendola in prodotti più semplici, nonché la rimozione di elementi quali azoto, fosforo o determinati elementi, tramite l'utilizzo di batteri e microorganismi eterotrofi. Questi organismi, organizzati in colonie batteriche, provvedono alla rimozione dei solidi sospesi per effetto di fenomeni di adsorbimento. Le colonie batteriche possono essere sospese nella miscela aerata, sottoforma di fiocco, o adese a supporti sottoforma di biofilm.

Presso il comparto biologico, in una vasca che funge da reattore, i microorganismi eterotrofi, dopo un determinato tempo di contatto col liquame, procedono alla rimozione di una parte notevole di sostanza organica che viene ossidata e conversione della rimanente in nuove cellule, successivamente ossidate durante la fase di respirazione endogena. La biomassa prodotta viene mantenuta sospesa tramite l'impianto di aerazione, e reintegrata in continuo tramite il ricircolo di fango. La biomassa in eccesso, fanghi si supero, viene allontanata e convogliata nella linea fanghi.

La stechiometria riguardo i processi di ossidazione biologica è stata riportata precedentemente.

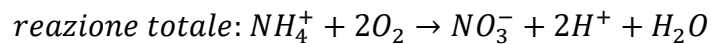
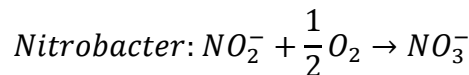
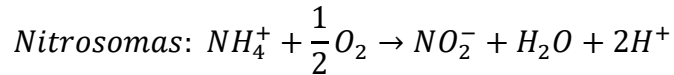
La rimozione biologica dell'azoto avviene tramite il processo della nitrificazione (processo in cui i batteri necessitano di ossigeno per l'ossidazione) e il processo della denitrificazione che avviene in condizione anossiche.

2.4.2 Nitrificazione

Col termine nitrificazione si intende il processo a due stadi che vede l'ossidazione dell'azoto ammoniacale a nitriti e successivamente da nitriti a nitrati. Il processo è fondamentale nel contesto della depurazione in quanto l'azoto ammoniacale modifica la

concentrazione di ossigeno disciolto nei corpi idrici recettori e risulta tossico per la fauna ittica.

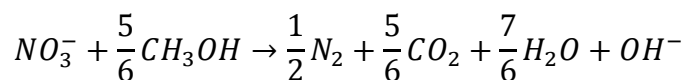
Le fasi di ossidazione avvengono grazie all'operato di alcuni gruppi di batteri specifici, *Nitrosomas* e *Nitrobacter*, i primi (e tutti i batteri con nomenclatura *nitro-*) operano l'ossidazione da ammoniaca a nitriti ed i secondi (*Nitrobacter* e le altre famiglie dal suffisso *-nitro*) compiono l'ossidazione da nitriti a nitrati.



Considerando la stechiometria di reazione ed i processi di sintesi batterica, si ricava che la richiesta di ossigeno per la completa ossidazione risulta di $4.57 \frac{gO_2}{gNH_4^+}$.

2.4.3 Denitrificazione

Col termine denitrificazione si intende il processo di ossidazione dei nitrati ad azoto gassoso. Il processo, detto riduzione dissimilatoria dei nitrati (o denitrificazione biologica) è un fenomeno relativo alla catena respiratoria di trasporto degli elettroni (Metcalf&Eddy), dove nitriti si comportano da accettori di elettroni nelle reazioni di ossido-riduzione.



Operativamente la configurazione impiantistica più comune negli impianti di trattamento risulta lo *schema modificato di Ludzak-Ettinger*, altresì conosciuto come *pre-denitrificazione*, ovvero una vasca anossica che precede la vasca aerobica di ossidazione.



Figure 2.1 schema pre-denitrificazione,

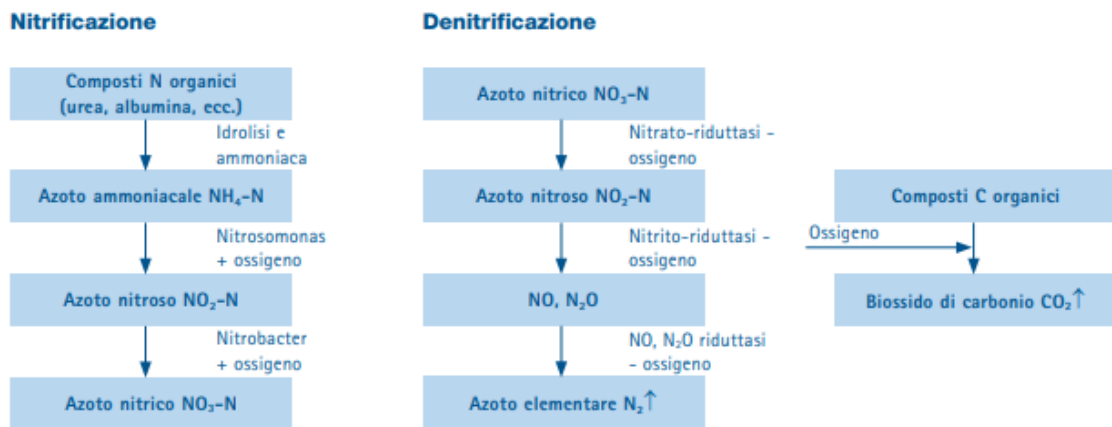


Figure 2.2: sintesi dei processi che avvengono nel comparto biologico

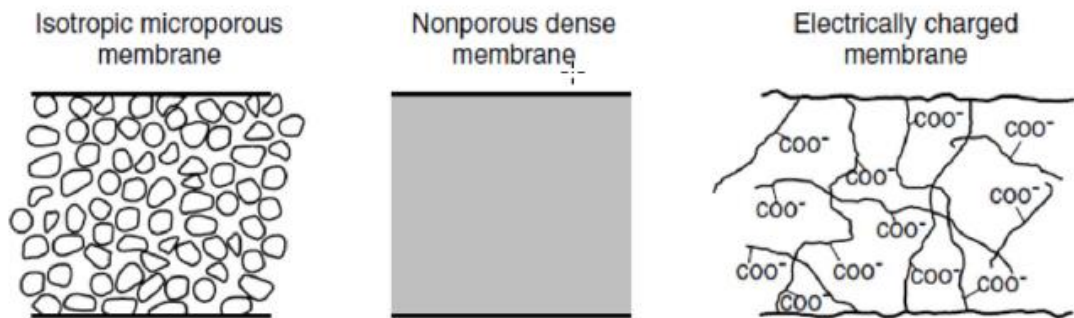
3. Membrane Aerated Biofilm Reactor

3.1 Tipologia di membrane (Per tutte le figure, se non autoprodotte, è necessario inserire la fonte)

Le membrane sono barriere fisiche selettive e permeabili che si interpongono tra due fluidi, in virtù di queste proprietà sono percorse da alcune particelle e impermeabili ad altre. La selettività dipende dalla dimensione dei pori, definendo quali particelle passano la luce dopo l'applicazione di una forza spingente, ovvero una pressione che sarà direttamente proporzionale alla grandezza dei pori.

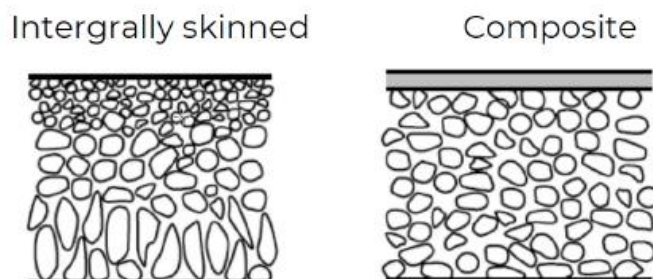
Le membrane si dividono in due categorie: isotrope o anisotrope, le prime, dalle caratteristiche uniformi, si suddividono in:

- Membrane microporose: caratterizzate da una densità di pori molto alta, interconnessi e distribuiti casualmente, dal diametro dei pori di circa $10^{-2} - 10 \mu m$.
- Membrane dense non porose: caratterizzate da uno strato denso, attraverso il quale il flusso avviene grazie a forze diffusive. In questo caso il processo di separazione è governato dalla solubilità e diffusività della sostanza in quello specifico materiale.
- Membrane cariche elettronicamente: il processo di separazione avviene tramite scambio ionico tra ioni carichi ugualmente tra soluzione e membrana, ovviamente lo scambio sarà influenzato dalla carica e dalla concentrazione di ioni in soluzione.

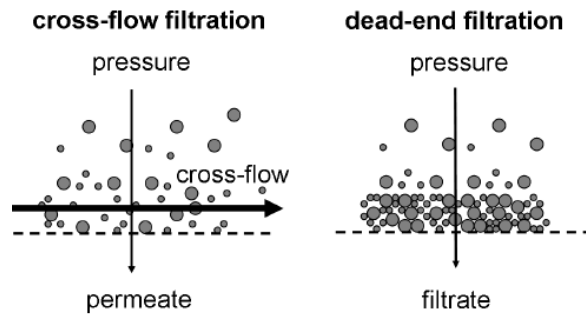


Le membrane anisotrope possono essere distinte in base alla composizione della membrana:

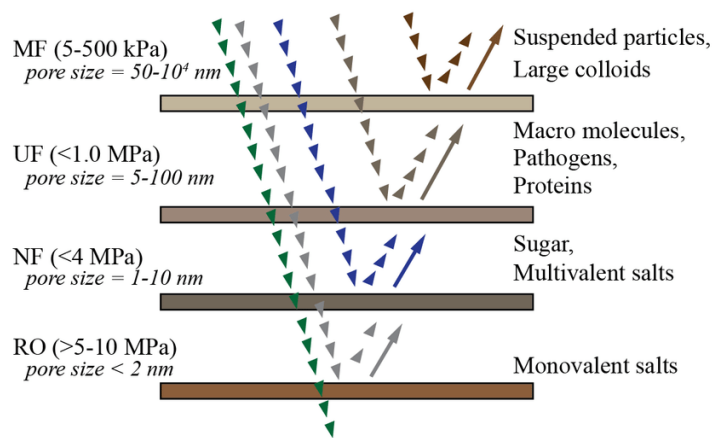
- *Integrally skinned*: membrane composte da un materiale unico anisotropo e non omogeneo.
- *Composite*: membrane composte da più materiali differenti



Vi sono diversi altri metodi di classificazione per le membrane, per esempio in base al materiale costituente (materiali organici, inorganici o sintetici); in base alla modalità di alimentazione richiesta come per l'alimentazione tipo “*cross flow*” (parallela alla superficie della membrana) o “*dead end*” (in direzione ortogonale alla superficie);



Oppure una classificazione in base alla porosità



Un'altra importante distinzione può essere fatta in base alla struttura dei moduli:

- *Plate and frame*: ovvero strutture piane dove la membrana è tenuta in tensione da due piastre terminali, da entrambi i lati della membrana, generalmente utilizzate per configurazioni sommerse;
- *Hollow fiber*: ovvero dalle fibre cave, anch'esse molto utilizzate in configurazioni sommerse;
- *Spiral wound*: ovvero a spirale avvolte, utilizzate in configurazioni *side-stream*.

3.2 Proprietà delle membrane MABR

Ci sono diverse tipologie di membrane utilizzate nella tecnologia MABR (Membrane Aerated Biofilm Reactor), ognuna con caratteristiche specifiche. Di seguito sono elencate alcune delle principali tipologie di membrane MABR:

- Membrane in fibra cava (Hollow Fiber): Le membrane in fibra cava sono comunemente utilizzate nel MABR. Queste membrane presentano una struttura porosa con numerosi piccoli canali all'interno, che consentono il passaggio dell'ossigeno e dei nutrienti necessari per la crescita del biofilm. La superficie esterna della membrana fornisce un supporto per il biofilm aerobico.



Figura 3.1: membrana hollow fiber

- Membrane a piastre (Flat Sheet): Le membrane a piastre sono costituite da fogli sottili e piatti che separano il comparto dei batteri dal liquido di trattamento. Queste membrane possono essere realizzate con diversi materiali, come polimeri o ceramiche, e possono fornire una maggiore area di superficie per il biofilm rispetto alle membrane in fibra cava.

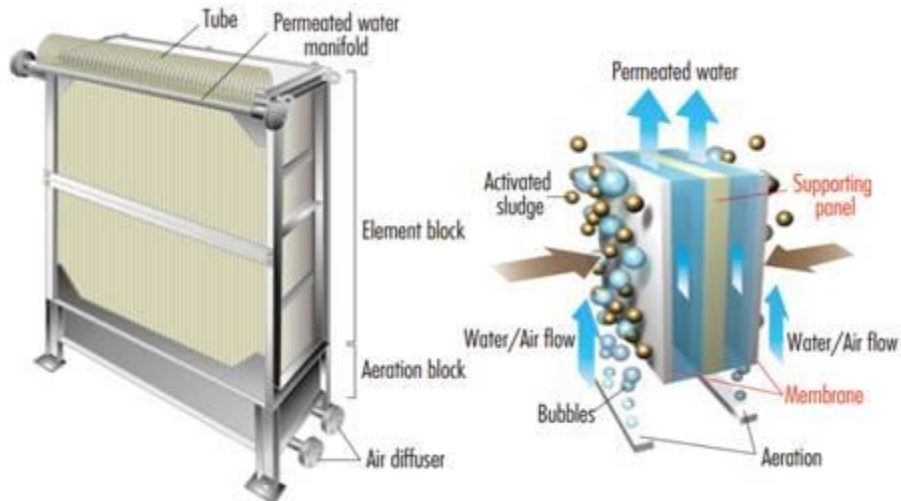


Figura 3.2: membrana flat sheet

- Membrane tubolari (Tubular): Le membrane tubolari hanno una forma cilindrica e possono essere utilizzate nel MABR. Queste membrane offrono

una superficie esterna sulla quale il biofilm può crescere, consentendo il trattamento delle acque reflue.



Figura 3.3: membrane hollow fiber

- Membrane ad alta pressione (High-pressure): Le membrane ad alta pressione sono progettate per operare a pressioni elevate, consentendo una maggiore efficienza del trasferimento di ossigeno. Queste membrane sono spesso utilizzate in impianti MABR che richiedono elevate prestazioni e abbattimento dei contaminanti.
- Membrane ibride (Hybrid): Le membrane ibride combinano diverse caratteristiche e materiali per fornire vantaggi specifici. Ad esempio, possono essere realizzate con una combinazione di materiali polimerici e ceramiche per garantire una maggiore durata e prestazioni.

Le membrane in fibra cava (hollow-fiber) e a piastre (flat sheet) sono due configurazioni comuni di membrane utilizzate nei MABR e sono entrambe disponibili commercialmente (Syron & Heffernan 2017; Shechter et al., 2020a, 2020b). Nella pratica, centinaia di membrane in fibra cava vengono inserite in un modulo, e i moduli vengono installati in cassette per essere utilizzati nei bioreattori (Figura 1(a)). ZeeLung MABR e OxyMem MABR utilizzano cassette per le membrane, mentre il sistema Fluence MABR fornisce un sistema a piastre in cui una guaina di membrana è avvolta a spirale attorno a un nucleo, e il flusso del liquido segue un percorso verticale, salendo attraverso gli spazi a spirale e scorrendo verso il basso attraverso il nucleo (Figura 1(c)).

In entrambi i design, l'ossigeno entra nel biofilm dal lume e viene consumato. Allo stesso tempo, i substrati liquidi diffondono nel biofilm dallo strato limite con le loro concentrazioni che diminuiscono verso il biofilm interno (Figura 1(b))

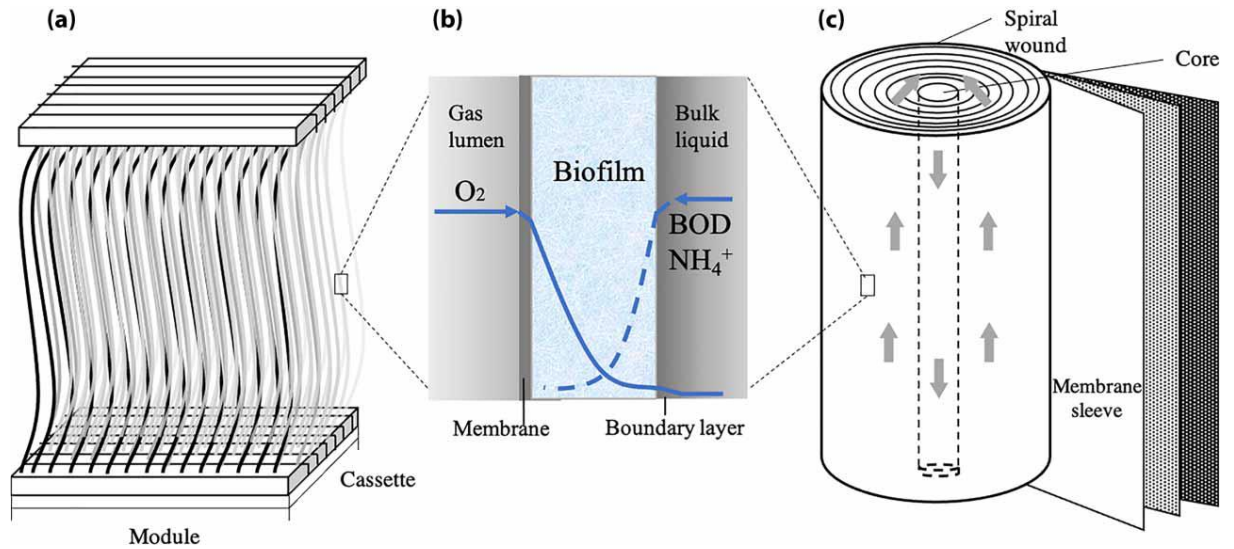


Figura 3.4 a) rappresentazione schematica di una membrana tipo cassette hollow fiber; b) profili di concentrazione nei MABR; c) MABR tipologia spiral wound sheet. Fonte Water Science&Technology vol.84 No.9

Le direzioni del flusso del liquido possono essere in *co-current flow* (Pellicer-Nàcher et al., 2013; Castrillo et al., 2019), in *counter-current flow* (Christenson et al., 2018) o in *cross-current flow* (Kunetz et al., 2016) rispetto al flusso del gas in ingresso (Figura).

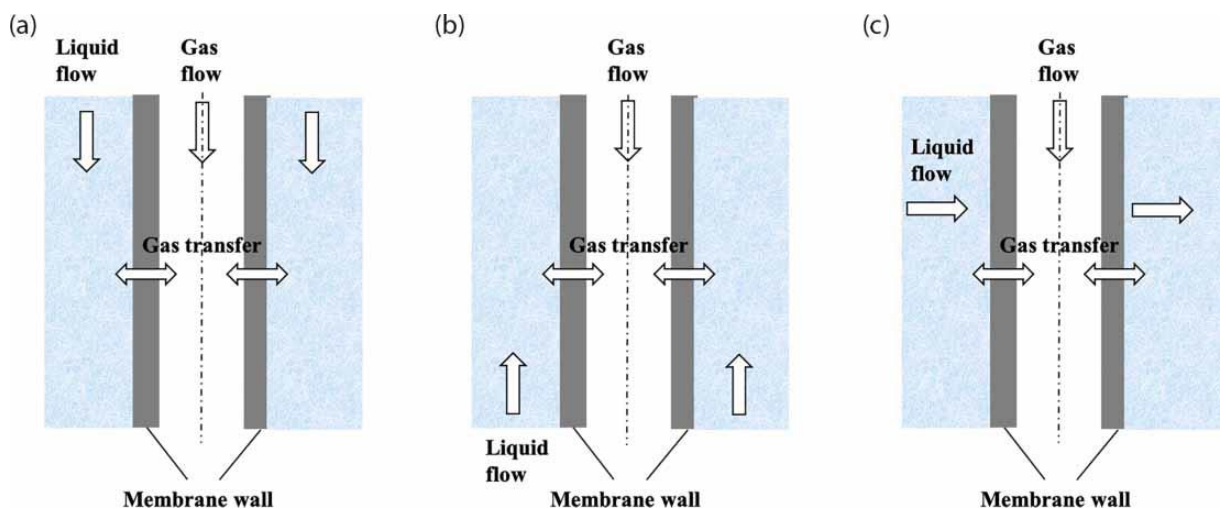


Figura 3.5: Diverse configurazioni MABR: a) Co-current flow; b) Counter-current flow; c) Cross-current flow. Fonte Water Science&Technology vol.84 No.9

Uno studio su scala di laboratorio ha confrontato il meccanismo di trasferimento dell'ossigeno nei MABR in co-corrente e in controcorrente (Perez-Calleja et al., 2017). Si è osservata una pressione parziale di ossigeno più significativa alla fine nel MABR in controcorrente rispetto a quello in co-corrente. Tuttavia, per le applicazioni su scala pilota o di dimensioni maggiori, a causa del modesto consumo dell'ossigeno, della maggiore velocità del flusso e delle condizioni ben miscelate nei bioreattori, l'impatto delle diverse direzioni del flusso del fluido è generalmente modesto.

L'unità MABR può essere utilizzata come processo individuale o accoppiata con sistemi a fanghi attivi (AS) convenzionali come processo ibrido (Daigger, 2020; Carlson et al., 2021). Una differenza fondamentale tra i due processi è la posizione in cui avviene il metabolismo del carbonio organico (Carlson et al., 2021). Nei processi che sfruttano solamente biofilm, il carbonio organico viene utilizzato nello strato esterno del biofilm adiacente al liquido di alimentazione da organismi eterotrofi e la nitrificazione avviene nella porzione interna del MAB (Syron et al., 2015; Kunitz et al., 2016; Bicudo et al., 2019).

Nei processi ibridi MABR/AS, il carbonio organico viene principalmente utilizzato per la crescita della biomassa sospesa, mentre la rimozione dell'ammoniaca avviene a ridosso del biofilm attaccato alla membrana (Houweling et al., 2018; Shechter & Dagai, 2018).

Il processo ibrido MABR/AS rappresenta una soluzione su scala reale per l'aggiornamento degli impianti di trattamento delle acque preesistenti. Nella pratica, le unità MABR sono comunemente immerse in vasche anossiche per aumentare la concentrazione di biomassa, intensificare il processo AS convenzionale e aumentare la capacità di trattamento dell'impianto (Figura 3(a)). Con il MABR aerobico presente nella zona anossica, il processo ibrido MABR/AS può facilitare la nitrificazione e la denitrificazione simultanea (SND) in un singolo serbatoio ed eliminare il riciclo interno del nitrato (Carlson et al., 2021).

Tuttavia, in un tale sistema ibrido MABR/AS anossico, una modesta quantità di ossigeno verrà trasferita nella zona anossica quando viene applicato il lavaggio ad aria per il

controllo dello spessore del biofilm, il che potrebbe influire sulle attività di denitrificazione.

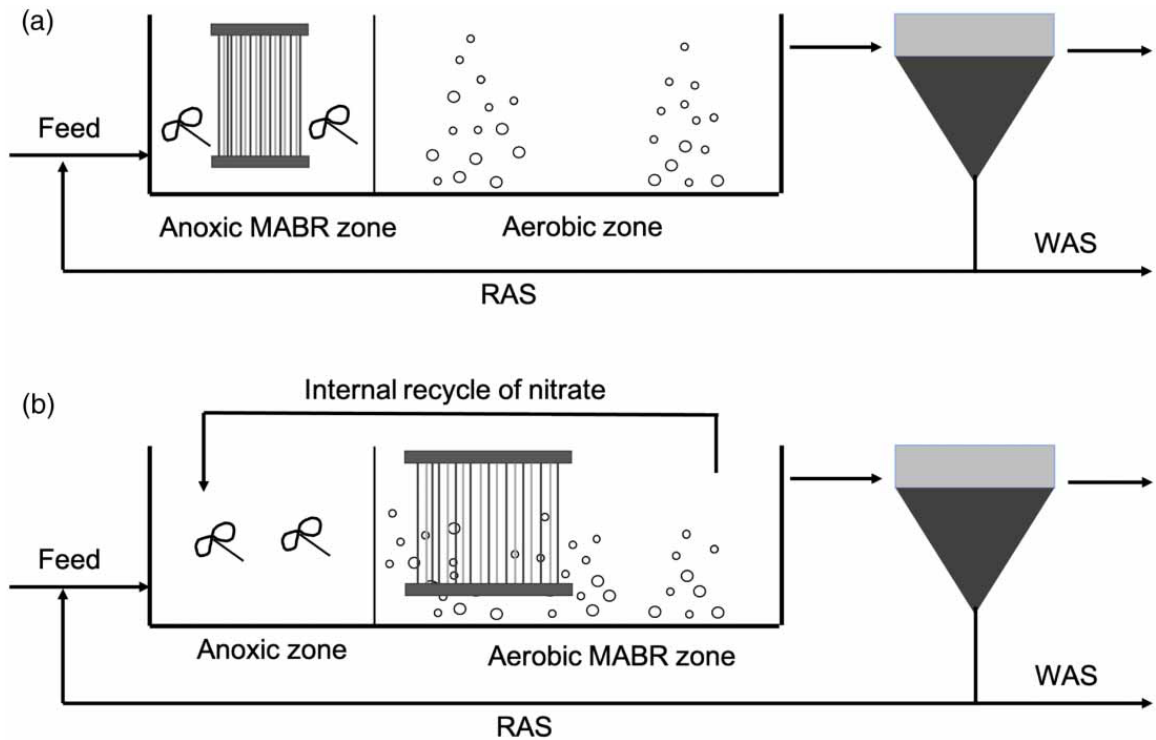


Figura 3.6: Schema di processo MABR Hybrid, a) MABR sommerso nella zona anossica; b) MABR sommerso nella zona aerobica. Fonte Water Science&Technology vol.84 No.9

3.2.1 Materiali

Le proprietà delle membrane, tra cui la morfologia della superficie, la porosità e la permeabilità, hanno un impatto significativo sulle prestazioni del MABR in quanto influiscono sull'affinità microbica per la membrana e sul trasferimento di ossigeno, che a loro volta influiscono sulle caratteristiche del biofilm e sui rendimenti di reazione biochimica (Syron & Casey, 2008a; Lu et al., 2020).

Materiali di membrana inadeguati possono portare a bassi tassi di trasferimento di ossigeno e scarsa adesione della biomassa, compromettendo le prestazioni del MABR con una fase di avvio più lunga. Le membrane nei MABR sono tipicamente composte da materiali idrofobici come il Polivinilidenefluoruro (PVDF) e il polipropilene (PP) per migliorare l'adesione microbica e formare un biofilm funzionale (Hou et al., 2013; Lu et al., 2020; Xiao et al., 2021).

3.2.2 Processi di trattamento

La tecnologia MABR prevede un processo di trattamento in grado di integrare contemporaneamente i processi di nitrificazione e denitrificazione, coadiuvando in una sola vasca gli ambienti aerobici e anaerobici.

Forza di questa tecnologia è la contemporanea esistenza nella medesima vasca di processi propri di un biofilm adesivo, quindi di tipo aerobico, e quelli favoriti dalla biomassa sospesa, agenti in condizioni anaerobiche.

Il processo che si ottiene, di tipo ibrido, è governato dalla presenza di un biofilm adesivo che, grazie all'elevato scambio di ossigeno tramite la membrana e la diffusività dell'ammoniaca, svolge attività specializzata nitrificante, mentre la biomassa sospesa consentirà lo sviluppo di processi di denitrificazione nelle zone anaerobiche presenti nel reattore.

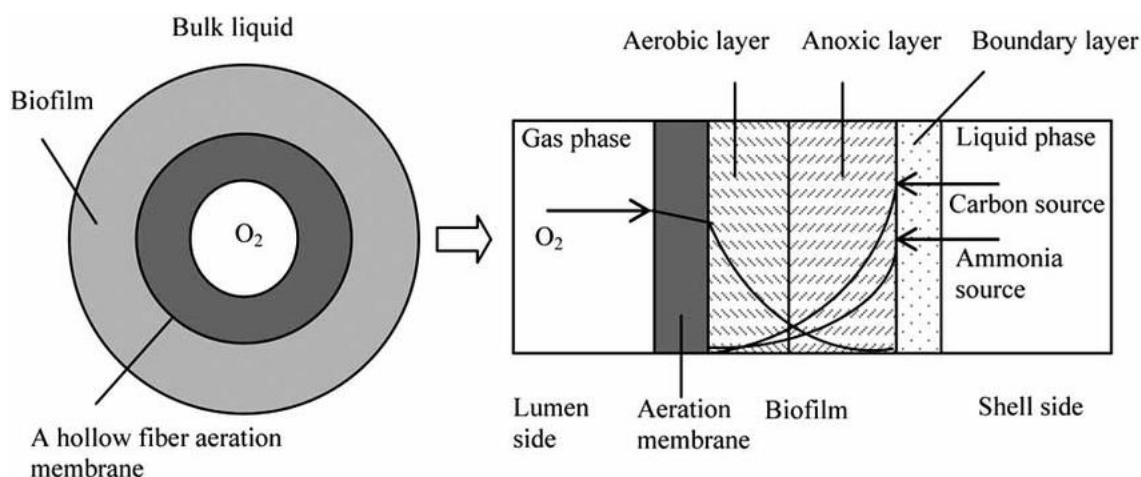


Figura 3.7: Geometria di un modulo MABR e profili di concentrazione del substrato. Fonte: Adhena Ayaliew Werkneh; *Environmental Challenges* 8 (2022) 100529

Il grafico soprastante illustra l'andamento di crescita delle diverse colonie batteriche, si nota che i batteri nitrificanti, limitrofi alla membrana, hanno accesso ad alte concentrazioni di ossigeno, mentre i batteri eterotrofi facoltativi imputati alla denitrificazione riescano a crescere i composti dell'azoto (nitrati) prodotti che il COD solubile presente nel bulk liquido. Così, a livello teorico, avvengono contemporaneamente i due processi, di nitrificazione e denitrificazione.

Il processo di denitrificazione è legato indissolubilmente alla concentrazione di sostanza organica, in quanto è limitato dal basso contenuto di BOD e, essendo un processo anossico, non deve essere presente in vasca ossigeno disciolto superiore a 0.5 mg/l. Per questo motivo durante le prime fasi dello studio sperimentali non sono stati considerati i dati riguardanti la denitrificazione.

3.2.3 Biofilm

Il biofilm e le sue caratteristiche rappresentano il cuore della tecnologia MABR, esso è uno strato di biomassa formatosi attorno alla superficie della membrana, l'aria, e quindi l'ossigeno utile ai processi di crescita organica, viene insufflato in direzione opposta rispetto all'ingresso dei reflui da trattare nel reattore. In questo modo nello strato adiacente la membrana il biofilm è costituito da popolazioni batteriche autotrofi ed eterotrofi aerobi, responsabili dei processi di nitrificazione e della degradazione della sostanza organica.

Il biofilm deve essere mantenuto ad un certo spessore costante, in modo da evitare l'attaccamento delle fibre cave (Semmens et al., 2003) sia per avere un corretto funzionamento del sistema a membrana (Ahmadi Motlagh et al., 2006).

L'eccessivo spessore del biofilm (frequente problema riscontrato nella pratica) solleva preoccupazioni per l'aumento della resistenza al trasferimento di massa e problemi d'intasamento della membrana. Nella pratica, il controllo dello spessore del biofilm viene comunemente ottenuto promuovendo il distacco del biofilm, introducendo bolle d'aria che scorrendo sulla superficie del biofilm ne rimuovono lo strato esterno (Heffernan et al. 2017).

In molte membrane commerciali (Come per OxyMem MABR) sono progettati sistemi di pulizia con gas inerte a pressione erogata in modo intermittente e, tramite un test sul decadimento della pressione, misura del relativo spessore del biofilm rimanente (Casey et al. 2014).

Tuttavia, se viene rimosso troppo biofilm, il rimanente potrebbe non trattenere una biomassa adesiva funzionale sufficiente, diminuendo le prestazioni. Diversi studi hanno riportato un degradamento delle prestazioni a seguito di eventi di distacco del biofilm dovuti al numero ridotto di organismi nel MABR, tale condizione può perdurare fino a

diversi mesi prima che venga recuperata la piena efficienza (Shanahan et al. 2005; Bunse et al. 2020).

Il MABR nei sistemi ibridi si comporta in modo diverso rispetto a quello nei sistemi a biofilm puro. Lo spessore MAB nei sistemi ibridi è solitamente spesso, quindi necessita meno controllo. Questo avviene perché la biomassa sospesa nel bulk liquido; ciò si verifica perché la crescita sospesa nel liquido consuma COD solubile, riducendo così al minimo la crescita eterotrofica nel biofilm (Downing et al. 2010; Uri et al. 2018).

Lo spessore del biofilm è influenzato anche dalla temperatura e dalle condizioni operative, si è constatato che biofilm più spessi tendono a formarsi durante l'inverno e a bassi SRT (*Sludge retention time*), mentre si assottigliano durante l'estate e condizioni di lunghi SRT.

Inoltre, la crescita eccessiva del film porta a problemi nel sistema non solo di intasamento, ma anche di diminuzione nel trasferimento di massa a causa della ridotta superficie effettiva dove avviene lo scambio. Un altro problema riscontrabile potrebbe essere la diminuzione del volume utile alla biomassa sospesa e conseguente riduzione delle prestazioni (Houweling & Daigger 2019).

Come per il caso negativo di un biofilm troppo spesso, anche avere uno spessore ridotto di biofilm è negativo in quanto riduce notevolmente la rimozione dei contaminanti, non ottenendo risultati soddisfacenti per gli standard richiesti per il trattamento dei reflui, a causa della mancanza dei microorganismi o per la loro inibizione.

Per mantenere un determinato spessore del biofilm è necessario adottare misure di manutenzione della membrana adatte, come *air sparging* con aria o aggiunta di additivi chimici, al fine di distaccare una porzione precisa di biomassa adesa.

L'insufflazione dell'aria è la tecnica più utilizzata, di facile applicazione a tutte le scale, consiste in una ventilazione periodica e di breve durata con bolle di dimensioni consistenti, atte a far erodere lo strato superficiale del film. La frequenza di pulizia dipende da fattori come il tasso di crescita del biofilm o la natura del trattamento. Si possono anche applicare metodi chimici che possono avere anche effetti indesiderati come il distacco completo del biofilm o l'aggiunta di una ulteriore sostanza al refluo che dovrà essere opportunamente trattata prima dello scarico.

Si è pensato anche di adottare metodi quali forze di taglio, ma risultano essere inadeguate in quanto i batteri sottoposti a determinate condizioni di stress rispondono producendo più

materia polimerica extracellulare e adattandosi alle nuove condizioni ambientali (Ahmadi Motlagh et al., 2006).

Lo spessore eccessivo ha dirette conseguenze operative poiché ad uno spessore e densità elevata corrisponde un coefficiente di diffusione delle sostanze minore, con conseguente autodigestione dei microorganismi sull' interfaccia della membrana, rilascio di materia extracellulare e, intasamento dei pori della membrana a causa dell'accumulo di materia adsorbita (Wu et al., 2019).

L'intasamento dei pori può esser dovuto anche al proliferare di microorganismi all'interno dei pori stessi, favorito da fenomeni di retrodiffusione del vapore acqueo all' interfaccia pori-biofilm. La conseguenza dell'intasamento è la drastica riduzione delle performance, legata alla diminuzione della permeabilità dell'ossigeno. Una prima indagine su questa condizione operativa si può fare analiticamente analizzando il parametro OTR nel tempo, in quanto una diminuzione di OTR comporta una probabile otturazione dei pori della membrana microporosa; le membrane dense o composite non sono soggette a questo fenomeno.

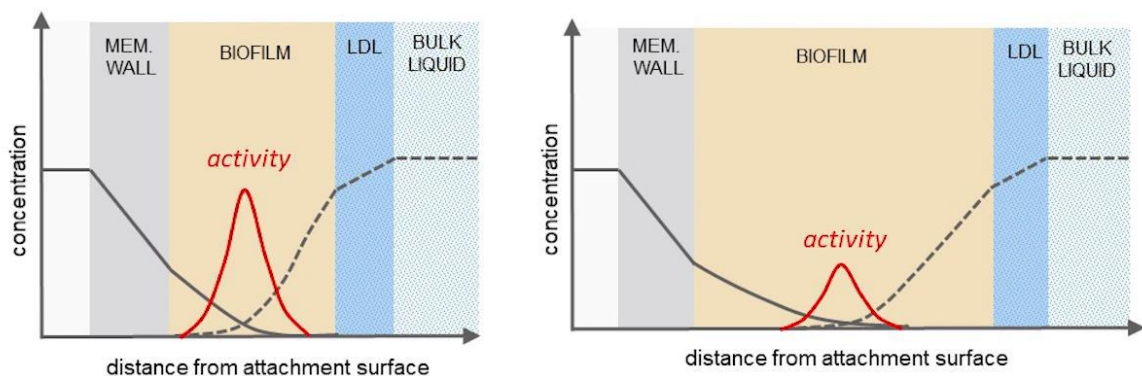


Figura 3.8: Concentrazione del substrato in funzione dello spessore del biofilm Fonte: Fluence corporation

3.2.4 Microorganismi

Le attività delle comunità microbiche che si formano sono alla base delle trasformazioni biologiche che avvengono nei sistemi MABR.

Elementi importanti nell'ecologia della comunità microbica sono: la diversità tassonomica, le vie funzionali e le interazioni tra gruppi microbici (Konopka 2009).

Un'ecologia della comunità microbica definita in modo significativo è fondamentale per sviluppo di una strategia operativa che influisce sulle prestazioni del sistema, sul consumo energetico e sui costi. Ad oggi, la diversità tassonomica, ovvero la complessità delle specie abitanti una certa regione, ed i percorsi funzionali nei MABR sono stati studiati utilizzando una serie di avanzate tecnologie. Tuttavia, le conoscenze sono ancora limitate per

comprendere sistematicamente le interazioni microbiche nei MABR e i loro cambiamenti in risposta alle condizioni operative.

Le prestazioni del bioreattore sono direttamente influenzate dalle comunità microbiche (Mei et al., 2019b). I biofilm sono sistemi dinamici strutturalmente complessi con caratteristiche di organismi multicellulari primordiali e di ecosistemi sfaccettati e compaiono su tutte le superfici che sono regolarmente a contatto con la fase liquida (Boltz et al., 2017). Il biofilm può formarsi naturalmente (Li et al., 2016) o con l'aggiunta di fanghi attivi (Wang et al., 2012). La Fig. mostra le variazioni della biomassa e della diversità microbica sul MABR durante la formazione del biofilm.

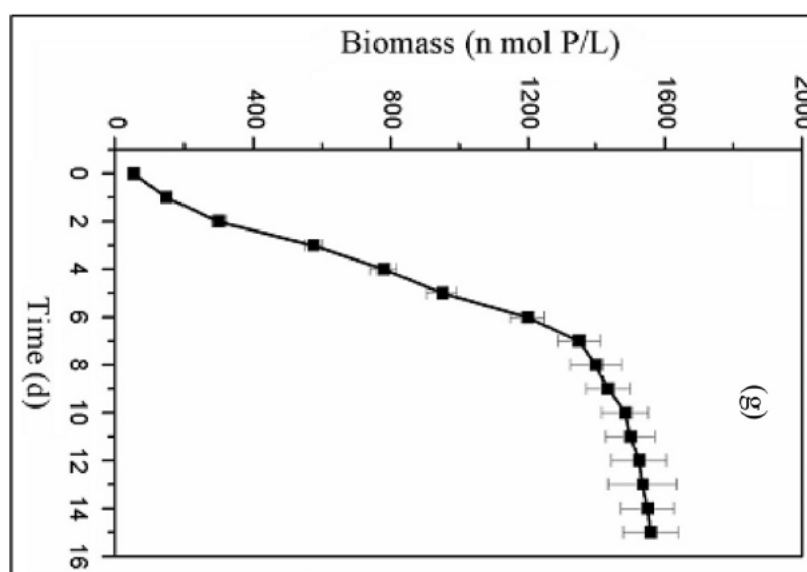


Figura 3.9: Crescita biomassa rispetto al tempo Fonte: Adhena Ayaliwe Werkneh; Environmental Challenges 8 (2022) 100529

La proprietà di *counter-diffusion* dei MAB determina strutture e comportamenti distinti della comunità microbica. Nella maggior parte degli studi, i Proteobatteri¹¹ sono il phylum (categoria sistematica superiore di classe) più abbondante presente nei MABR (Cole et al. 2004; Kinh et al. 2017a; Tian et al. 2017; Li & Liu 2019; Sathyamoorthy et al. 2019).

Si prevede che i Proteobatteri siano un attore chiave responsabile della rimozione dell'azoto e sono state osservate sia le classi AOB (*Ammonia-oxidizing bacteria*) che NOB (*Nitrite-oxidizing bacteria*) in questo phylum (Lan et al. 2018; Baskaran et al. 2020). La crescita eccessiva degli Alphaproteobacteria filamentosi e Gammaproteobatteri è comunemente associata al rigonfiamento dei fanghi e alla formazione di schiuma.

Nel complesso, diversi ricercatori in questi anni di sperimentazione hanno identificato categorie chiave di organismi che svolgono una varietà di funzioni all'interno della comunità microbica nei MABR. Tuttavia, questo campo necessita ancora di ulteriori ricerche per comprendere appieno le interazioni microbiche tra i gruppi microbici, come ad esempio la simbiosi, la competizione o la predazione, durante il processo di trattamento delle acque reflue. Questo è fondamentale per tradurre la biodiversità osservata nel funzionamento e nella gestione dei MABR.

Anche le forme di vita superiori, come gli eucarioti, fanno parte della comunità microbica nei MAB. A livello di genere, Aybar et al. (2019), hanno riportato una notevole abbondanza di amebe e protozoi flagellati nei MAB. Le immagini delle MAB hanno mostrato vuoti interni dovuti alla

predazione di protozoi (Kim et al. 2020). Tali vuoti possono alterare le proprietà del biofilm, come la porosità, la densità e la resistenza meccanica, il trasferimento di massa dei substrati e l'ecologia della comunità microbica, tutti fattori che in ultima analisi influenzano il tasso di reazione netto nelle MABR (Syron & Casey 2008). Sono necessarie ulteriori ricerche per caratterizzare pienamente le condizioni che influenzano il tipo e l'attività degli eucarioti

¹ I proteobatteri (Proteobacteria Garrity et al., 2005) sono un phylum di batteri. Includono un'ampia gamma di agenti patogeni parassiti, come *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Vibrio cholerae*, *Helicobacter pylori* e molti altri. Altri sono liberi nell'ambiente e sono azotofissatori. Il gruppo viene definito principalmente in termini di RNA ribosomico ed è così chiamato per il dio greco Proteo (che è anche il nome di un genere di batteri tra i proteobatteri) in grado di cambiare forma a causa della diversità delle forme riscontrabili.

e gli effetti della predazione sulla formazione del biofilm, sul distacco e sulla dinamica microbica nei MABR.

3.3 Caratteristiche del sistema

Di seguito si procede alla descrizione dei parametri caratteristici del sistema, discriminanti nel processo di progettazione e valutazione dell'applicabilità di un sistema MABR rispetto, o a supporto, di una tradizionale configurazione a biomassa sospesa. Tra questi si annoverano: spessore del biofilm (precedentemente descritto), Ossigeno e relativi parametri operativi; pressione di areazione di esercizio, carico inquinante trattato e temperatura.

3.3.1 Spessore del biofilm

Le caratteristiche del biofilm, come precedentemente descritto, influenzano enormemente le performance di trattamento, e definiscono il corretto equilibrio tra comparto anossico e aerobico che coesistono in vasca. Sperimentalmente si è identificato un range ideale di spessore compreso tra 600 μm e 1200 μm .

È quindi di essenziale importanza considerare tutte le dovute accortezze ingegneristiche atte a modulare al meglio questo parametro, come un efficace metodo per eliminare il surplus di biofilm.

3.3.2 Ossigeno

L'ossigeno disciolto (OD) è l'elemento fondamentale per il corretto sviluppo dei microorganismi aerobi ed il loro metabolismo, processo fondante i processi di rimozione delle sostanze organiche nel sistema. Ottimizzare il sistema in modo da fornire il giusto quantitativo di ossigeno disciolto è una delle discriminanti nella progettazione di impianti. Sebbene ad un aumento di OD corrisponde direttamente un aumento della prestazione di rimozione del sistema, in quanto si foraggiano le colonie batteriche aerobiche e il loro metabolismo veloce, un eccesso di OD porta ad una condizione inversa e sfavorevole: un peggioramento della riduzione di COD ed azoto.

Questa sovra presenza di OD in vasca comporta l'instaurarsi di meccanismi cellulari come la lisi microbica (rottura della membrana cellulare) e una diminuzione dello strato anaerobico utile ai batteri denitrificanti.

Sperimentalmente si è constatato come un valore di OD superiore a 2mg/l produce un peggioramento della degradazione dell'azoto e dello strato anossico (Lu et al. 2020), bilanciare la corretta insufflazione di ossigeno diventa quindi essenziale per il corretto giudizio dell'attività di rimozione.

Il processo di trasferimento di un gas all'interno della membrana è governato dal fenomeno che segue la legge di Fick che si presenta in questa forma (caso monodimensionale):

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

Dove D rappresenta il coefficiente di diffusione, e dC/dz il gradiente di concentrazione del gas.

A partire da questa equazione si può studiare come il flusso di ossigeno si trasferisce dalla fase gassosa a quella liquida in condizioni stazionarie:

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

Dove:

- T è la temperatura,
- H è la costante di Henry, per l'ossigeno $H = 4,34 \times 10^4$ atm

K_m , K_L sono i coefficienti di trasporto di massa nella membrana stessa e nello strato limite tra la membrana e il refluo.

Per l'ossigeno:

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

- $C_{O_2,mg}$ è la concentrazione di ossigeno nella membrana in corrispondenza del lato interna

- $C_{O_2,mb}$ è la concentrazione di ossigeno lungo il lato esterno dove è presente biofilm.

Si può ricavare che il valore $K_m = \frac{D}{z_m}$ ovvero diffusività per spessore membrana. Da ciò se ne deduce che per massimizzare il grado di trasferimento J, direttamente

proporzionale a K_m , si può operare un aumento di pressione p per produrre un aumento nel flusso di gas.

Tale operazione è vincolata intrinsecamente alla resistenza della membrana, che nel caso studiato è di 1500 mbar, e non superare il threshold per cui invece di un flusso costante si generano bolle d'aria che rallentano lo scambio di ossigeno con la biomassa adesa.

Parametri operativi fondamentali per lo studio dell'aerazione del sistema sono due: OTR ed OTE, definiti come:

- OTR, ovvero *Oxygen transfer rate*, definito come:

$$J_{O_2} = K \left(\frac{S_{O_2,g}}{H} - S_{O_2,bio} \right)$$

Dove J_{O_2} rappresenta l'OTR attraverso la membrana, in g/m²-d, K è il coefficiente di trasferimento di massa (m/d), $S_{O_2,g}$ and $S_{O_2,bio}$ sono le concentrazioni di ossigeno relative alla fase gas e all'interfaccia membrana-biofilm (g/m³), H è la costante di Henry (Pellicer-Nàcher et al. 2013)

- OTE, ovvero l'efficienza di trasferimento dell'ossigeno, definita come:

$$OTE = \frac{X_{O_2,in} - F_v X_{O_2,out}}{X_{O_2,in}}$$

Dove $X_{O_2,in}$ and $X_{O_2,out}$ sono i valori di frazione molare di ossigeno nell'aria che entra ed esce dal sistema; F_v è il fattore di perdita volumetrica

Le modalità di aerazione MABR possono essere classificate come *flow-through* o *dead-end*, in base a come si configura il flusso di gas.

I valori di OTR più elevati, quindi in performance di rimozione più elevate, si ottengono di solito nel funzionamento a flusso continuo piuttosto che in quello *dead-end* (Syron & Case 2008b).

Pertanto, il funzionamento a flusso continuo è preferito nelle applicazioni commerciali (Kunetz et al. 2016; Peeters et al. 2017a, 2017b; Underwood et al. 2018; Guglielmi et al. 2020). Questi valori di OTR più elevati nelle configurazione *flow-through* possono essere spiegati dalla maggiore pressione parziale dell'ossigeno che consente una velocità uniforme dell'ossigeno attraverso la membrana ed uno spessore del biofilm relativamente costante. Per il funzionamento in modalità *dead-end*, tutto l'ossigeno

fornito può essere convogliato nel biofilm, consentendo di ottenere anche un OTE del 100% ad una energia di aerazione ridotta (Tian et al. 2020). Tuttavia questa modalità comporta un OTR relativamente più bassi a causa del veloce esaurimento dell'ossigeno e la possibile retrodiffusione dei gas, che causano una significativa perdita di pressione parziale dell'ossigeno e conseguente riduzione dei tassi di reazione biologica (Perez-Calleja et al. 2017).

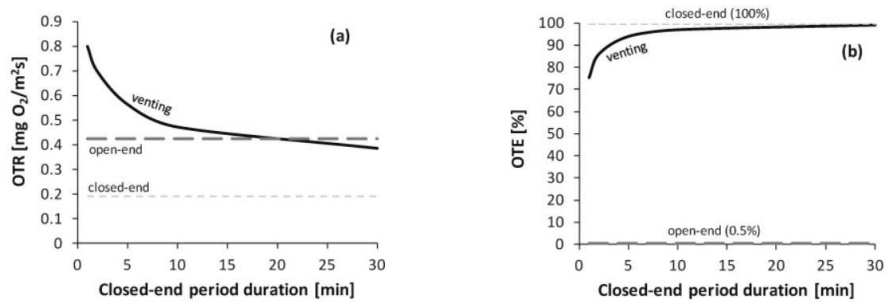


Figura 3.10: Tasso di trasferimento di ossigeno OTR e l'efficienza di trasferimento OTE per le operazioni aventi configurazioni open-end e closed-end, ventilazione periodica con aperture di 20 s in un intervallo variabile. Fonte: Martin et Nerenberg, 2012.

Nella pratica è quindi fondamentale considerare il giusto compromesso tra OTR ed OTE, e tra capacità di trattamento e di aerazione. A livello sperimentale si stanno studiando modalità di trattamento alternata tra flowtrough e dead end (Perez-Calleja et al. 2017) che evidenziano quanto questo comportamento transitorio che si instaura nel passaggio tra le due modalità di aereazione migliora quantitativamente sia OTR che OTE.

Va notato che il controllo dell'aerazione attraverso la manipolazione della pressione parziale dell'ossigeno non è spesso praticato nelle applicazioni commerciali, dove normalmente l'ossigeno viene introdotto nel lume del MABR alla portata d'aria di progetto e la pressione parziale dell'ossigeno nel lume cambia in seguito al trasferimento di ossigeno e al consumo microbico (Côté et al. 2015; Bicudo et al. 2019)

Una sintesi dei parametri di aerazione utilizzati in diverse applicazioni commerciali MABR è riportata nella Tabella.

Wastewater type and application purpose	Scale	Air feed pressure (MPa)	Airflow rate (Normal L/m ² -h)	Feed gas	Aeration mode	OTR (g O ₂ /m ² -d)	OTE (%)	Aeration efficiency (kg O ₂ /kWh)	References
Municipal wastewater for nitrogen and phosphorus removal	Pilot	0.067	4.3	Process air	Continuous flow-through	8–12	NA	6.5–7.0	Kunetz <i>et al.</i> (2016)
Municipal wastewater for N removal	Pilot	0.067	5.3	Process air	Continuous flow-through	8–15	30–40	6	Côté <i>et al.</i> (2015)
Municipal wastewater for COD and nitrogen removal	Pilot	NA	NA	Process air	Continuous flow-through	NA	NA	4.0–4.9	Sunner <i>et al.</i> (2018)
Municipal wastewater for COD and nitrogen removal	Full	0.048	4.8	Process air	Continuous flow-through	7.1–15.9	25, up to 50	NA	Guglielmi <i>et al.</i> (2020)
Municipal wastewater for nitrogen and phosphorus removal	Pilot	0.025	NA	Process air	Continuous flow-through	Average: 1.5–4.5 Peak: 9	25–50	14	Bicudo <i>et al.</i> (2019)
Industrial wastewater for COD and nitrogen removal	Pilot	0.041	1.8	Process air	Continuous flow-through	3	25	NA	Stricker <i>et al.</i> (2011)
Industrial wastewater for COD and nitrogen removal	Pilot	0.041	1.4	Process air	Continuous flow-through	2.9	31	NA	Stricker <i>et al.</i> (2011)
Landfill leachate for nitrification	Pilot	0.025	NA	Process air or pure oxygen	Continuous flow-through	8 with process air, 25 with pure oxygen	20–75 with process air; 50–80 with pure oxygen	4	Syron <i>et al.</i> (2015)

Figura 3.11: Sommario dei parametri operativi di aerazione in precedenti studi. Fonte: Huanqi He et al. *Water Science & Technology* Vol 84 No 9, 2138

Gli OTE riportati sono superiori a quelli del sistema convenzionale di aerazione a bolle fini (tipicamente 10%) (Houweling & Daigger 2019).

Nelle applicazioni commerciali tradizionali, una percentuale modesta dell'ossigeno nel gas di alimentazione (20-30%) viene trasferita nel biofilm, mentre il resto viene esaurito. Di conseguenza, la pressione parziale dell'ossigeno diminuisce leggermente lungo il lume, consentendo OTR elevati in tutta la membrana. Come già discusso in precedenza, le OTR elevate supportano attività biologiche aerobiche più elevate nella membrana, come la nitrificazione (Houweling & Daigger 2019). Tali operazioni possono massimizzare i flussi di rimozione dell'ammoniaca e ridurre al minimo le membrane

necessarie, quindi potrebbe essere un'importante scelta progettuale (ed economica) sacrificare più energia per l'aerazione in modo da ottenere una maggiore capacità di trattamento.

Poiché l'aerazione rappresenta il costo energetico più considerevole negli impianti di trattamento delle acque reflue (Longo et al. 2016), la tecnologia di aerazione senza bolle dei MABR, può portare a un significativo risparmio energetico.

L'utilizzo di ossigeno puro al posto dell'aria nei MABR migliora gli OTR e la capacità di penetrazione dell'ossigeno (Brindle et al. 1998; Cole et al. 2004), consentendo elevati tassi di rimozione di COD e ammoniaca (Syron & Heffernan 2017). Quando si opera con ossigeno puro, il processo MABR può richiedere una superficie di membrana fino a cinque volte inferiore rispetto al funzionamento con aria, con conseguente riduzione dell'investimento di capitale ed un ingombro ridotto (Syron & Heffernan 2017). Tuttavia, i MABR alimentati con ossigeno puro tendono a sviluppare biofilm più spessi e ad aumentare la resistenza al trasferimento di massa a causa della maggiore crescita di popolazioni aerobiche. Diversi studi hanno anche riportato che la tecnica dell'air-scouring tradizionalmente impiegata non è in grado di controllare efficacemente lo spessore del biofilm in questo caso, il che può limitare le prestazioni complessive di rimozione dei MABR (Stricker et al. 2011; Syron et al. 2015).

Inoltre, l'eccesso di ossigeno può creare nicchie ecologiche che sopprimono i geni *nirS* e *nirK* per la denitrificazione (Cole et al. 2004). La scelta di aria o ossigeno puro dipende dalle caratteristiche delle acque reflue, dall'obiettivo del trattamento e da considerazioni operative. Ad esempio, l'alimentazione con aria può non essere sufficiente per trattare acque reflue con un elevato carico di carbonio organico e, in questo caso, l'ossigeno puro può essere vantaggioso per migliorare l'efficienza di rimozione del COD se il biofilm non è limitato dalla biomassa.

4. Descrizione dell'esperimento

Il lavoro sperimentale è avvenuto su un reattore realizzato nel contesto del laboratorio Biologico ~~aeque~~ presso il Dipartimento di Ingegneria del l'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture (DIATI) del Politecnico di Torino

Lo studio è avvenuto su un modulo contenente una membrana microporosa sviluppata dall'azienda SUEZ Water Technologies and Solutions, specifica per un uso in laboratorio chiamata *ZeeLung* lab scale module*.

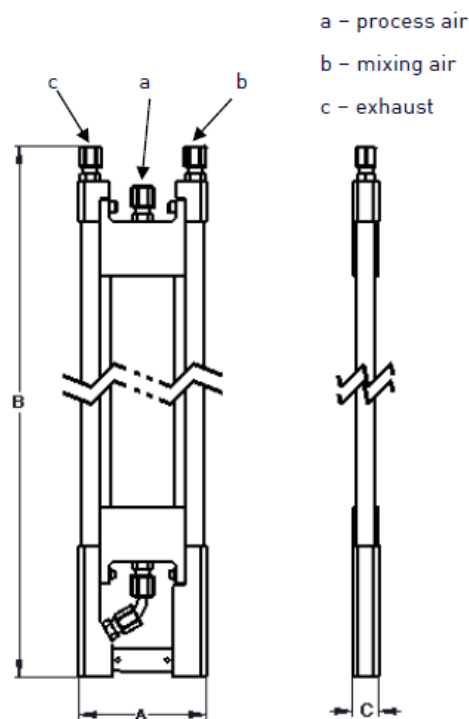


Figura 4.1: ZeeLung* lab scale module.

Il modulo, dalle dimensioni di 112x813x23 mm (AxBxC nell'immagine soprastante) raccoglie una membrana di 0.25 m² il cui corpo è costituito da numerose elementi tubolari formati da un supporto di poliestere e numerosi filamente intrecciati, ciascuna "corda" ha un diametro di 0,7 mm e una lunghezza di 1m. La membrana risulta una membrana densa a fibra cava del tipo *hollow-fiber*, quindi ~~teoricamente~~ più resistente a

fenomeni come *clogging* e *wetting* e conseguentemente con meno necessità di manutenzione.

La membrana ha le seguenti specifiche tecniche di esercizio:

- Temperatura massima di esercizio: 40°;
- Range di pH di esercizio: 2-13;
- Portata volumetrica: 1-2 l/h

4.1 Sperimentazione

La sperimentazione ha avuto come obiettivo finale l'identificare le capacità di trasferimento di ossigeno di una membrana MABR in relazione ai tradizionali sistemi di diffusione tradizionale, in modo da produrre un confronto coerente tra le performance e identificare al meglio i parametri che regolano il trasferimento di ossigeno.

La sperimentazione è avvenuta basandosi sul reattore predisposto in laboratorio, con un modulo *Zeelung lab scale* installato ed inoculato con un fango prelevato dal compartimento di ossidazione del Depuratore Centrale SMAT S.p.A. di Castiglione torinese.

Durante la sperimentazione si sono alternate diverse configurazioni, ma considerando il periodo preso in considerazione per le analisi del seguente elaborato, la configurazione presa in considerazione ha: una pressione di entrata fissata 0.4 bar, la temperatura di esercizio del reattore in esame è stata mantenuta mediamente a 25 gradi, un'alimentazione con refluo sintetico in fed-batch ed una impostazione aperta per quanto riguarda l'estremità della membrana.

Va considerato da questo punto in avanti che i dati elaborati e le conclusioni ottenute fanno riferimento ad periodo definito di tempo, dal 21 febbraio al 21 maggio, ed ad una configurazione sub-ottimale, resa necessaria all'insorgere di diversi problemi tecnici durante l'iter seguito; ma si confermano in prima istanza i punti di forza della tecnologia, e si auspicano risultati più fedeli a quelli riportati nella letteratura scientifica adottando una configurazione con una maggiore pressione e una impostazione dead-end della membrana.

4.1.1 Reattore

L'esperimento è avvenuto mediante l'uso di un bioreattore in modalità Fed-batch, ovvero in un sistema semi-aperto (aperto solo in entrata e chiuso in uscita) che permette l'aumento del tempo di crescita dei microorganismi prima dello stato stazionario. Si differenzia dal sistema ideale Batch, ovvero un sistema discontinuo completamente miscelato, in quanto permette cicli lunghi di esercizio ed esercitare più controllo sui nutrienti e sul processo.

Anch'esso si divide in più fasi, inizialmente si ha una fase batch e, quando la biomassa ha raggiunto valori adeguati all'interno del sistema, inizia il processo propriamente fed-batch.

Operativamente si procedeva con l'estrazione del campione (pari ad un decimo del volume totale del reattore, quindi 300 ml) su cui effettuare le analisi con cadenza giornaliera e si procedeva con l'alimentazione di acqua distillata e sali inorganici disciolti in volume pari a quello prelevato.

Questa modalità permette di fornire con precisione l'alimento (descritto con precisione nel prossimo capitolo) e mantenere invariati i volumi all'interno del reattore.

Il reattore è fornito di sistemi di monitoraggio dei parametri quali pressione (entrante ed uscente), pressione intra-membrana ed ossigeno disciolto in vasca, oltre che un sistema temporizzato di miscelazione a mezzo di bolle grandi emesse da un compressore ad intervalli regolari (30 secondi ogni 30 minuti).

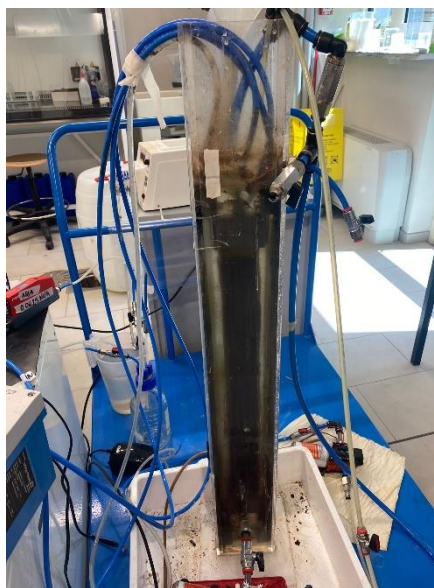


Figura 4.2 Reattore MABR installato nel laboratorio biologico DIATI del Politecnico di Torino

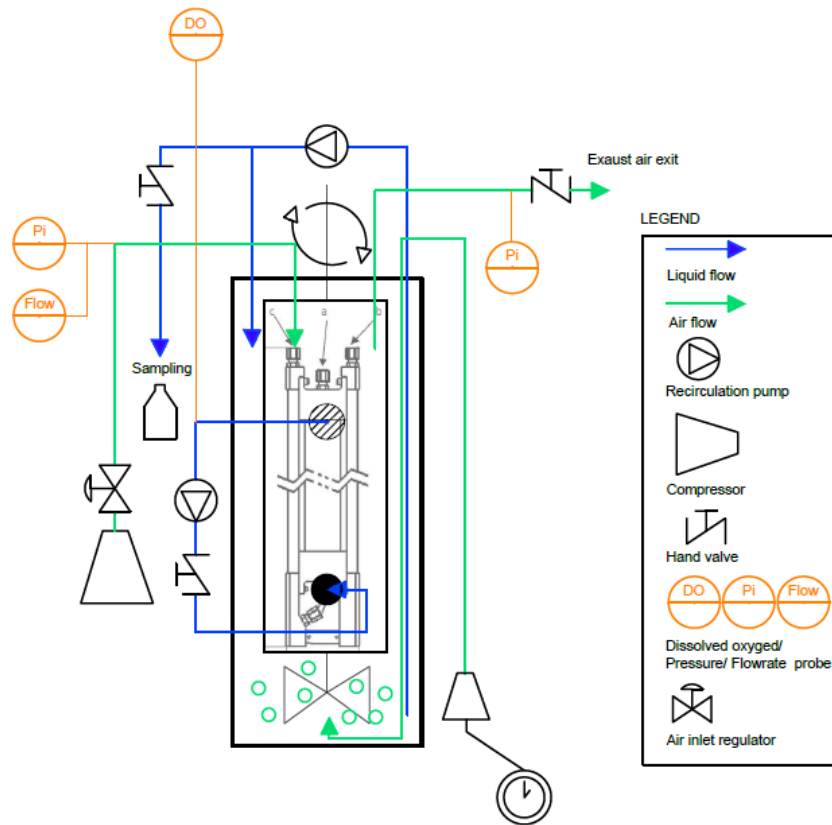


Figura 4.3 schema funzionamento reattore MABR

4.1.2 Alimentazione

L'alimentazione fornita al reattore MABR è stata concepita in modo tale che potesse replicare i quantitativi di carico inquinante proprio di un refluo civile che, dopo gli opportuni pre-trattamenti e sedimentazione primaria che avvengono durante il processo nella linea acque, sopraggiungono al comparto biologico.

Si è effettuata un'alimentazione sintetica tramite due sali inorganici disciolti in 300 ml di acqua distillata, volume pari a quello prelevato per le analisi, in modo tale che la dissociazione portasse a determinati valori di COD, NH_4 e fosforo: l'acetato triidrato di sodio ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) ed il fosfato di ammonio ($(NH_4)_3PO_4$).

L'alimentazione è avvenuta giornalmente, e le concentrazioni dei sali somministrati sono stati pesati in modo tale da mantenere un certo equilibrio di nutrienti, considerando sempre le analisi effettuate sullo stato del reattore e aumentando le dosi in corrispondenza dei venerdì per sopperire alla mancata alimentazione durante il fine settimana o giorni festivi.

Considerando la stechiometria della dissociazione dei sali utilizzati si ottiene una concentrazione di COD proveniente da 1g di acetato pari a 157 mg/l, così come si ottiene 91 mg/l di NH₄ in seguito della dissociazione di 1g di fosfato di ammonio..

Il reattore è stato alimentato in modo da avere una concentrazione costante di nutrienti all'interno del bioreattore, alimentazione che si attesta su un valore medio di $700 \frac{mg\ COD_{eq}}{l\ giorno}$ e $71 \frac{mg\ NH_4\ eq}{l\ giorno}$, con eccezioni dovute principalmente alla instabilità del sistema nelle prime settimane dopo l'inoculo.

La differenza di alimentazione più consistente si ha per quanto riguarda la somministrazione di fosfato di ammonio, visto l'iniziale difficoltà del sistema ad avviarsi, che si è tradotta in una mancata alimentazione per diversi giorni in modo da far diminuire i valori di ione ammonio non processati.

4.1.3 Metodo di analisi

Di seguito viene descritto l'iter di campionamento ed analisi adottato per tutto il periodo di sperimentazione.

Con cadenza giornaliera è avvenuto il campionamento di due volumi di acqua (300 ml) e reintegrazione della stessa quantità per fornire l'alimentazione (fed-batch con estrazione). Le analisi, avvenute nel laboratorio chimico presso il DIATI, Politecnico di Torino, sono state:

- COD
- Ione ammonio
- Nitriti
- Nitrati
- VSS e TSS

4.1.4 COD

Per le analisi del COD presente in soluzione si è utilizzato uno spettrofotometro MD 600 della Lovibond che misura la relazione lineare tra adsorbanza e concentrazione del COD dopo la reazione con un reagente in una cuvetta del medesimo produttore.

Dopo aver selezionato la cuvetta dalla sensibilità adatta alla misura, ve ne sono di quattro taglie:

- *Low range* 3-150 mg/l;
- *Mid-low range* 15-300 mg/l;

- *Mid range* 20-1500 mg/l;
- *High range* 200-15000 mg/l

e aver aggiunto 2 ml di campione, viene riscaldata a 150° per due ore; dopo il raffreddamento misurato direttamente nel fotometro.



Figura 4.4 Stazione di misura comprendente fotometro, reattore per la digestione e porta cuvette Fonte: Lovibond.com

Sono stati analizzati giornalmente i valori di COD di due campioni: il primo, denominato “pre alimentazione” rappresenta il campione prelevato dal reattore dopo un giorno dalla precedente alimentazione, quindi rappresentante il valore di concentrazione all’interno del reattore dopo l’attività metabolica. Il secondo campione, prelevato dopo circa 120 minuti dall’alimentazione, serve a rappresentare un dato coerente per valutare la quantità di COD all’interno del reattore disponibile per i processi metabolici.

La differenza tra due valori (rispettivamente post-alimentazione del giorno precedente e pre-alimentazione del giorno successivo) rappresenta un primo valore quantitativo della rimozione di sostanza organica nel sistema.

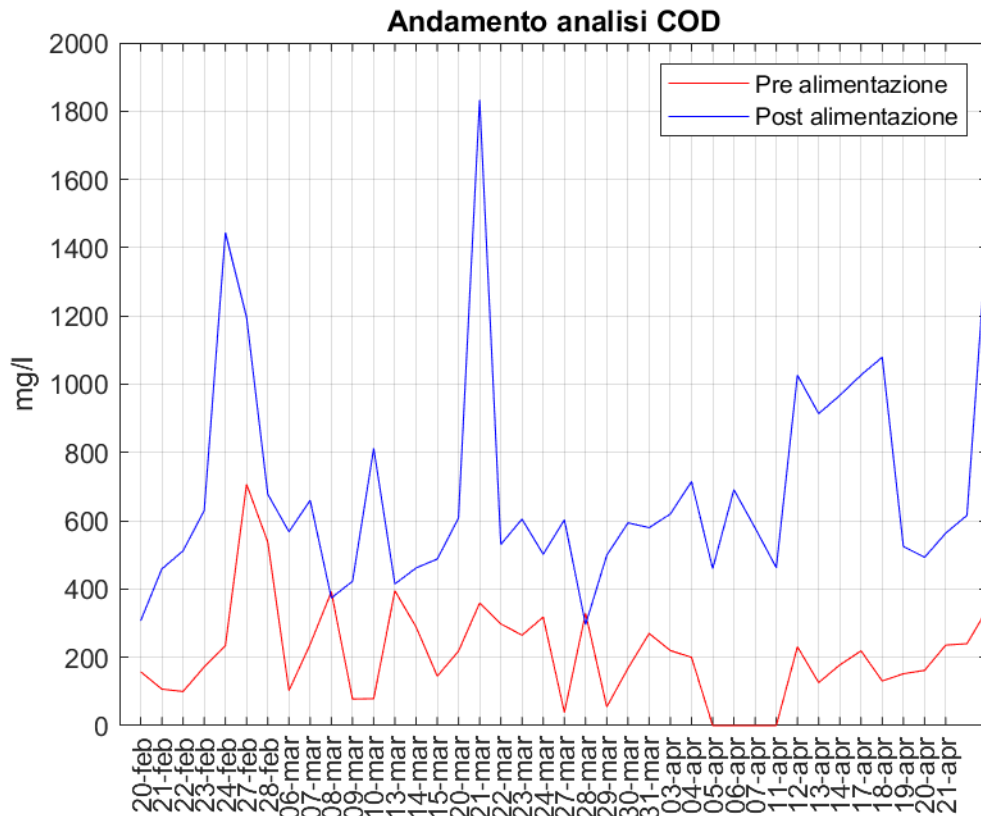


Figura 4.5: valori COD riferiti ai due campioni prelevati durante il periodo di studio

4.1.5 Ione ammonio

Per la misura della quantità si è utilizzato uno spettrofotometro uv-visibile “onda touch uv-31 scan”.

Una volta campionato, si preparano diverse soluzioni diluite (in proporzione 1:40) di campione, acqua ultrapura ed il contenuto del kit “ammonium” di *nanocolor*.

Si nota come le soluzioni a diverse concentrazioni di ione ammonio si colorino con gradazioni più profonde di verde, scostandosi dalla soluzione “zero” dove si ha solo acqua ultrapura ed il kit “ammonium”.

Si determina quindi la misura della concentrazione di ione ammonio tramite le letture spettro-fotometriche della soluzione.



Figura 4.6 Spettrofotometro UV/VIS "ONDA" TOUCH UV-31 SCAN

4.1.6 Nitriti e nitrati

Per la misura del valore dei nitriti e nitrati si è impiegato un gas cromatografo ionico con colonna capillare, modello “ Hewlett Packard 6890 FID TCD System”.

Questo macchinario sfrutta i meccanismi propri della ripartizione delle sostanze rispetto la propria fase mobile e stazionaria, e permette l’analisi di campioni gassosi, liquidi o solidi.

Il procedimento che sfrutta i meccanismi cardine della gascromatografia, quali *adsorbimento* (dove sulla superficie della fase stazionaria si formano dei siti attivi in grado di stabilire legami secondari con le molecole della miscela) e *ripartizione* (dove se la fase stazionaria è liquida si ottiene una solubilizzazione delle sostanze nella suddetta fase in due fasi immiscibili).

Il campione, opportunamente diluito, viene inserito in testa alla colonna e viene sottoposto ad un flusso costante di gas di trasporto che lo separa nelle diverse componenti in funzione della loro affinità alla fase stazionaria. Il campione in uscita dalla colonna, eluito, viene convogliato in un rivelatore che lo analizza e descrive tramite un segnale in funzione del tempo il cromatogramma del campione, ovvero una serie di picchi di ampiezza in funzione del tempo. Il tempo di ritenzione di ogni picco permette di identificare la concentrazione dei vari composti presenti nel campione analizzato.



Figura 4.7 Hewlett Packard 6890 FID TCD System

4.2 Risultati

Dopo un periodo di analisi di circa 90 giorni si sono analizzati i dati raccolti in modo da quantificare e ragionare sulle potenziali performance ottenibili da un reattore MABR in relazione a possibili implementazioni a scale diverse da quelle di laboratorio.

Come prima considerazione si sono analizzati i dati ottenuti dalle misurazioni effettuate in laboratorio riguardanti il COD solubile rimosso dal sistema, quindi per ottenere una prima immagine che fosse rappresentativa delle capacità di rimozione del sistema.

Dopo aver ordinato i dati ottenuti tramite il software *Excel* di Microsoft è stato redatto un algoritmo nell'ambiente di calcolo numerico *Matlab*, qui si è calcolato il COD rimosso come semplice differenza tra i valori di COD post-alimentazione (quindi la concentrazione all'interno del reattore dopo l'arrivo di un reflujo sintetico) e i valori ottenuti dopo 24 ore, periodo durante il quale i microorganismi hanno proceduto col proprio metabolismo e sfruttato il COD disponibile, normalizzato rispetto al volume del reattore (3 litri) e rispetto i giorni senza analisi (week-end e giorni festivi).

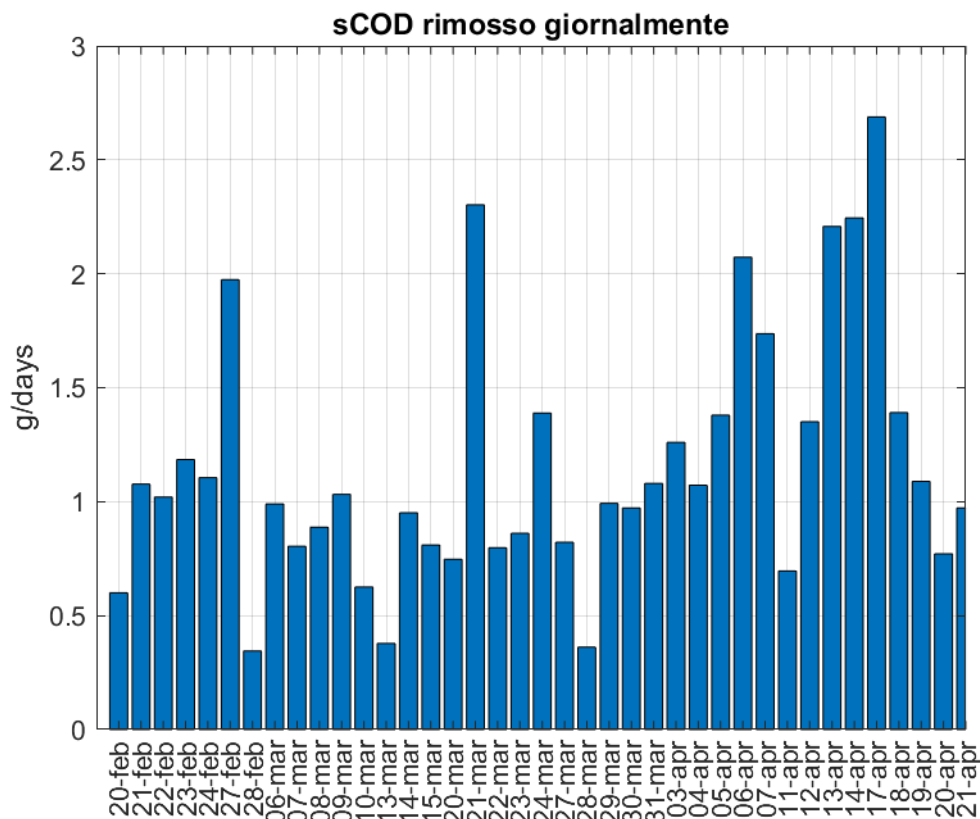


Figura 4.8: sCOD rimosso giornalmente

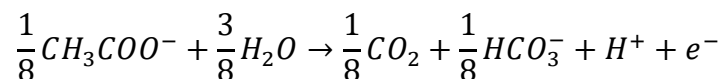
4.2.1 Cinetiche di crescita

L'analisi si è poi focalizzata sul valutare il coefficiente che caratterizzano le cinetiche di utilizzazione del substrato e di crescita batterica, in modo da comprendere come procede la crescita dei microorganismi che formano la biomassa adesa alla membrana (il biofilm) e comprendere al meglio i fattori ambientali, come l'apporto di nutrienti, impatta questo sviluppo.

Il rendimento di sintesi della biomassa (Y) rappresenta il rapporto tra la quantità di biomassa prodotta e la quantità di substrato rimosso, espressa in funzione del donatore di elettroni utilizzato (METCALF&EDDY 2006);

$$Y = \frac{g \text{ biomassa prodotta}}{g \text{ substrato consumato}}$$

Nel caso della sperimentazione presa in esame il donatore di elettroni è l'acetato che viene fornito durante l'alimentazione sotto forma di acetato triidrato di sodio. La semi-reazione che coinvolge l'acetato risulta:



Il rendimento di sintesi della biomassa per la configurazione in esame è stato calcolato per ogni giorno di sperimentazione, il valore medio risulta $Y = 0.34$,

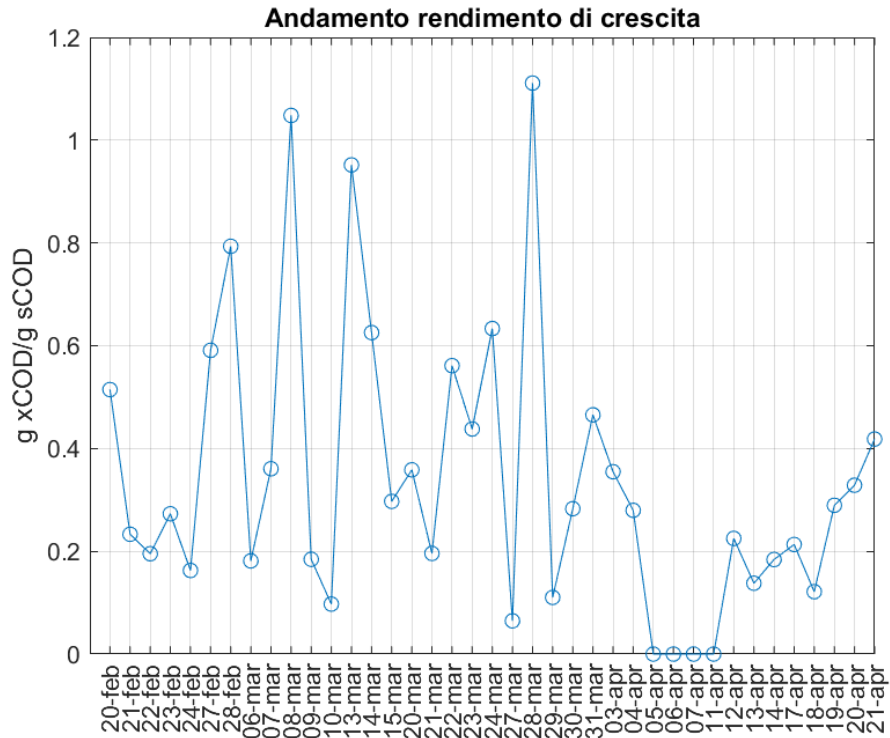


Figura 4.9: Rendimento di crescita

4.2.2 Flusso di substrato nel biofilm

Per caratterizzare al meglio l'andamento di crescita della biomassa ed anche il conseguente consumo di ossigeno, si sono analizzati altri parametri analitici.

Il flusso di substrato attraverso il biofilm si può descrivere, per lo strato stagnante con questa relazione:

$$r_{sw} = -D_w \frac{ds}{dx} = -D_w \frac{S_b - S_s}{L}$$

Relazione (Metcalf & Eddy, 2006) che definisce come la velocità di flusso di substrato attraverso il biofilm dipenda da fattori come: il coefficiente di diffusione del substrato in acqua (D_w), la concentrazione del substrato nel bulk liquido (S_b) e nella superficie del biofilm (S_s) rispetto allo spessore dello strato stagnante (L).

La velocità di utilizzo del substrato all'interno del biofilm rappresenta un parametro utile per la stima della velocità con cui si modifica il substrato in relazione all'utilizzo da parte della biomassa.

$$r_{su} = - \frac{kXS}{K_s + S}$$

Con:

- k = velocità specifica massima di utilizzazione del substrato, pari a $5 \frac{g \text{ bsCOD}}{g \text{ SSV day}}$
- X = concentrazione di biomassa
- S = concentrazione in soluzione del substrato che risulta limitante per la crescita
- K_s = costante di semi-velocità, ovvero la concentrazione di substrato corrispondente ad una velocità di utilizzazione dimezzata, pari a $40 \frac{mg}{l} \text{ bsCOD}$

È importante notare che il segno negativo nell'espressione è presente perché si calcola il consumo di substrato nel tempo.

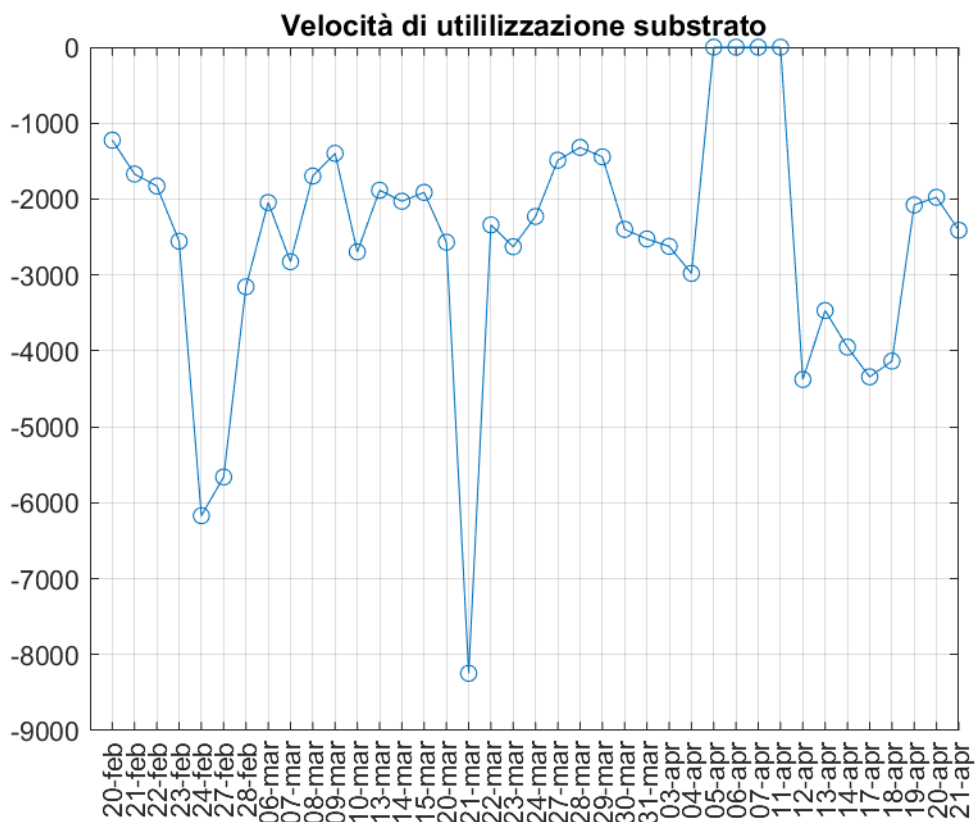


Figura 4.10: Velocità di utilizzazione del substrato

Successivamente si è studiato il valore di velocità netta di produzione della biomassa, fattore proporzionale alla velocità di scomparsa del substrato attraverso il coefficiente di massima crescita e dipendente anche dalla concentrazione di biomassa presente.

La trasversalità di questa espressione la rende valida sia per reattori batch che per reattori a flusso continuo, inoltre risulta fondamentale per valutare i rendimenti netti della crescita di biomassa e le velocità di utilizzazione teorica dell'ossigeno.

$$r'_g = -Yr_{su} - k_d X$$

Il valore medio risulta $r'_g = 108,5 \frac{g}{m^3 day}$,

Successivamente si è analizzata la velocità di utilizzazione dell'ossigeno, ovvero come diminuisce nel tempo la concentrazione di ossigeno a causa dell'utilizzo da parte della biomassa; il consumo è legato sia alla rimozione del substrato che alla crescita batterica, mentre il valore 1.42 che compare nell'espressione rappresenta il valore di COD corrispondente al tessuto cellulare

$$r_o = -r_{su} - 1.42 r'_g$$

Si ottiene un valore di $r_o = 110 \frac{gO_2}{m^3 day}$;

Si è anche calcolata la biomassa giornalmente spurgata dal sistema:

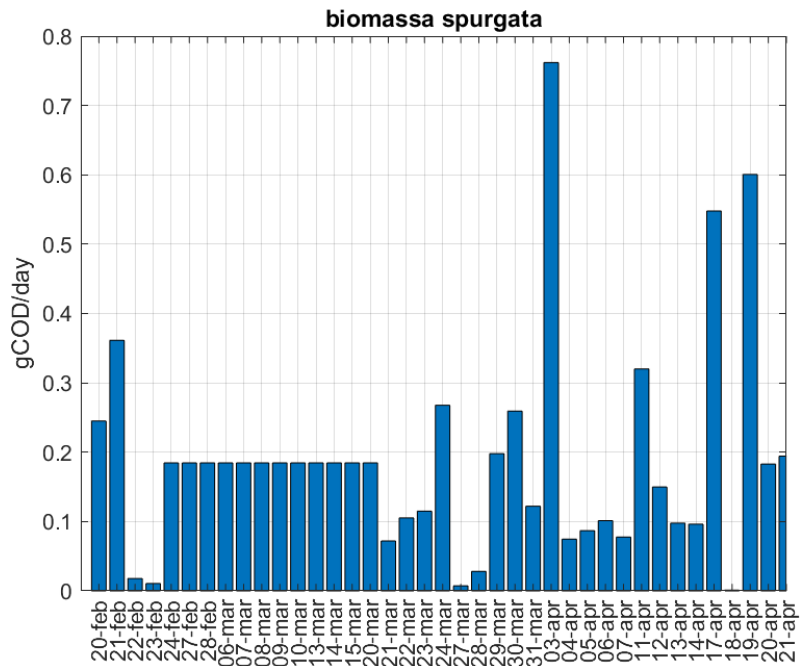


Figura 4.11: Biomassa spurgata

4.2.3 Azoto

La tecnologia MABR è concepita per il trattamento di reflui con alti valori di azoto, con rendimenti elevati nella rimozione di nitriti e nitrati nello stesso comparto.

Le analisi sull'azoto ammoniacale mostrano un comportamento altalenante, dovuto in parte alla lentezza di duplicazione dei batteri autotrofi durante la prima parte della sperimentazione, fattore limitante rispetto ai più veloci batteri eterotrofi, in parte imputabile ad un dilavamento dei batteri autotrofi durante il periodo di lavoro, in conseguenza ad un biofilm non ancora stabile o completamente attaccato.

Il controllo dell'azoto ammoniacale si configura come un parametro di controllo fondamentale per la corretta analisi sullo stato della membrana (Zhan e Zhang, 2012).

La sperimentazione ha evidenziato una buona resa di rimozione tramite denitrificazione, mentre la concentrazione di nitrati si è mantenuta relativamente costante a valori non elevati per quasi tutto l'arco dell'esperimento.

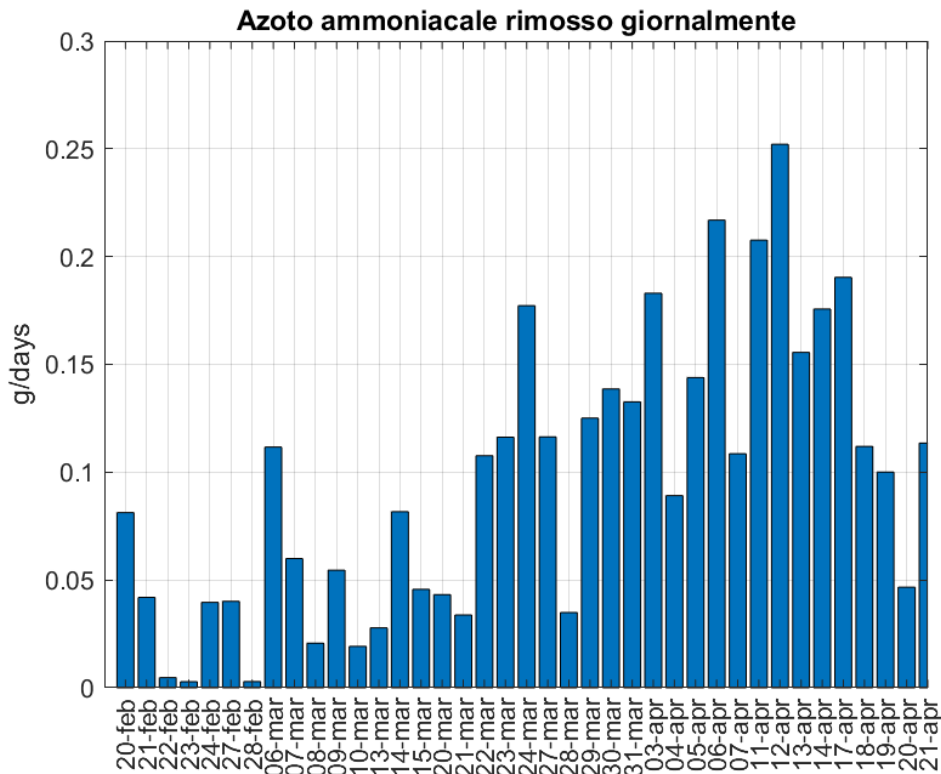


Figura 4.12: Azoto ammoniacale rimosso giornalmente

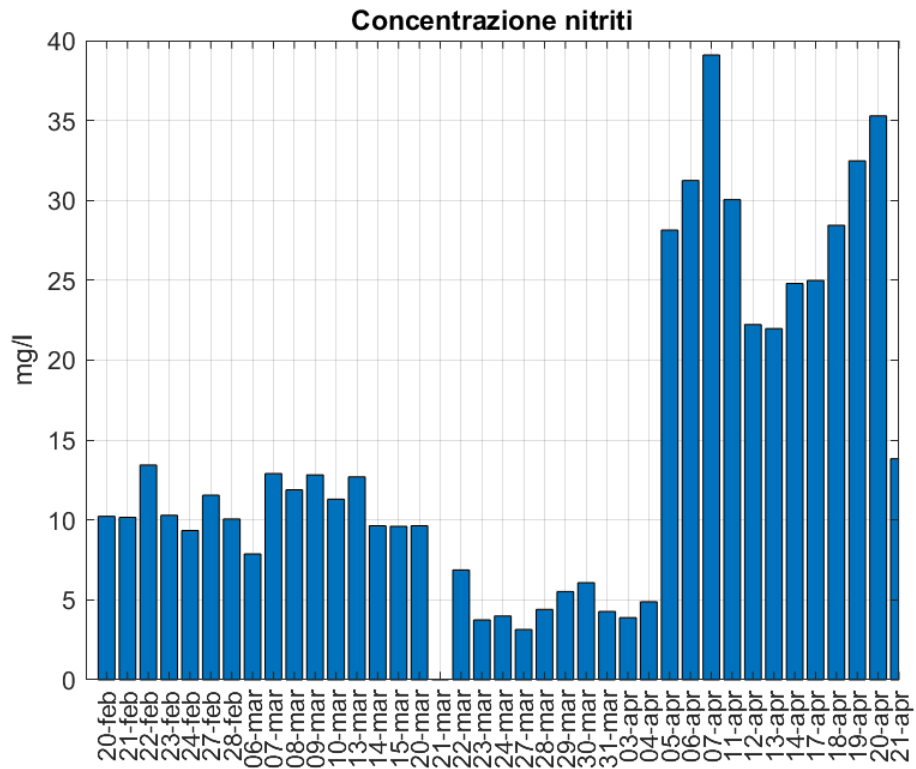


Figura 4.13: Concentrazione nitriti (mg/l)

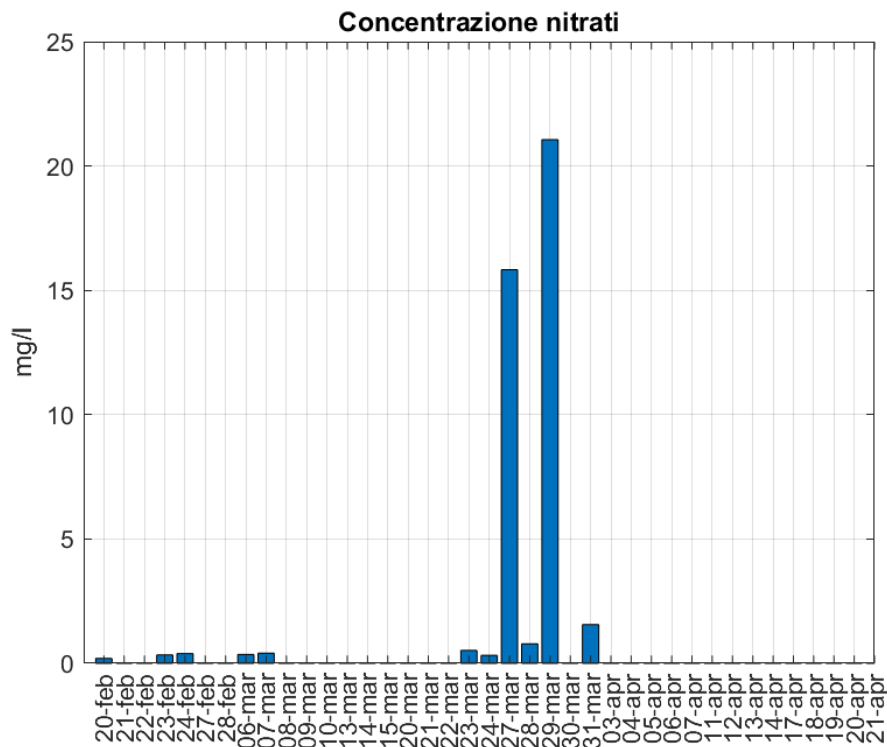


Figura 4.14: Concentrazione nitrati (mg/l)

Si è poi valutato l'azoto totale rimosso, considerando anche l'apporto di azoto consumato dalla sintesi della biomassa (0.016 g/giorno)

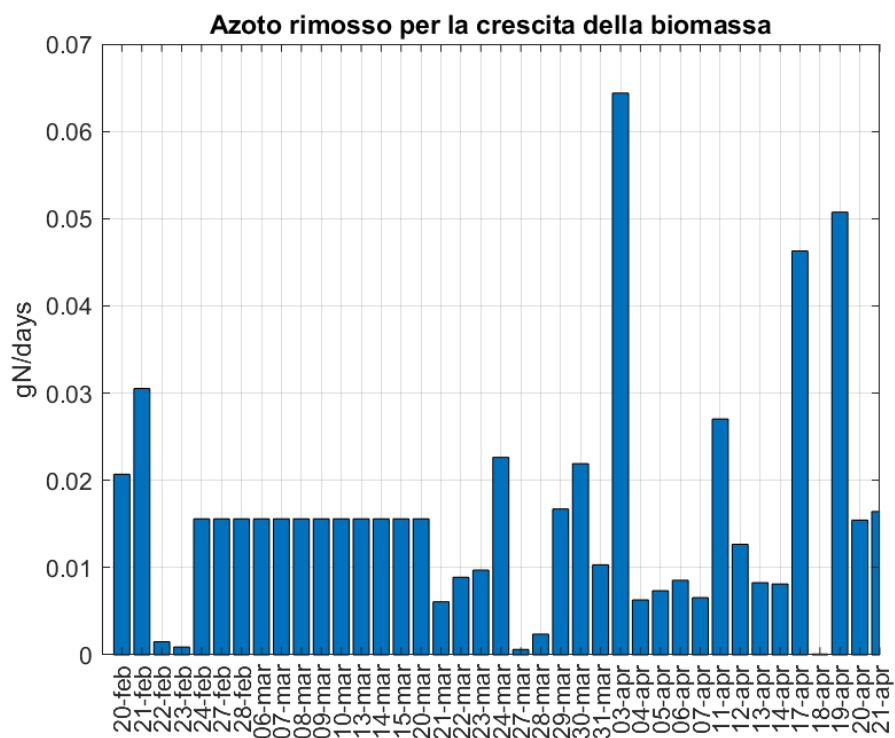


Figura 4.15 Azoto rimosso per la crescita della biomassa, in funzione del rendimento di crescita della biomassa.

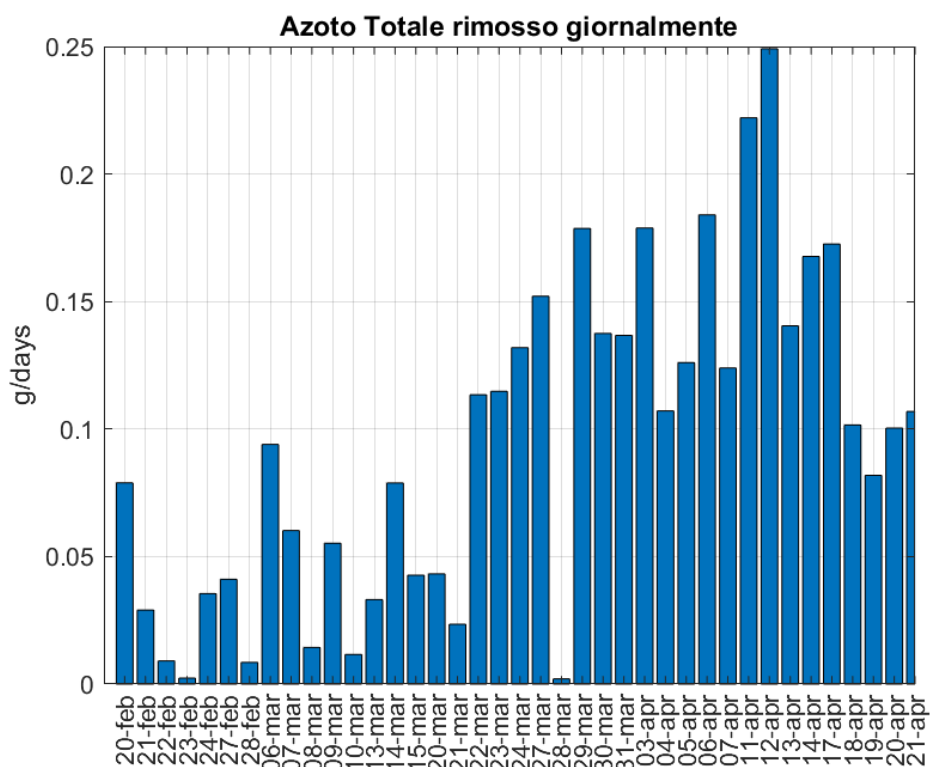


Figura 4.16 Azoto totale rimosso giornalmente, comprensivo degli apporti relativi alla sintesi della biomassa, denitrificazione, nitrificazione e azoto ammoniacale.

I rendimenti di rimozione in relazione al metro quadro di membrana saranno descritti nel dettaglio nel prossimo paragrafo sui rendimenti.

4.2.4 Ossigeno

Per quanto riguarda l'apporto di ossigeno, si è dapprima valutato il consumo di ossigeno per il funzionamento del comparto, parametro influenzato dalle reazioni precedentemente descritte, analiticamente valutato come:

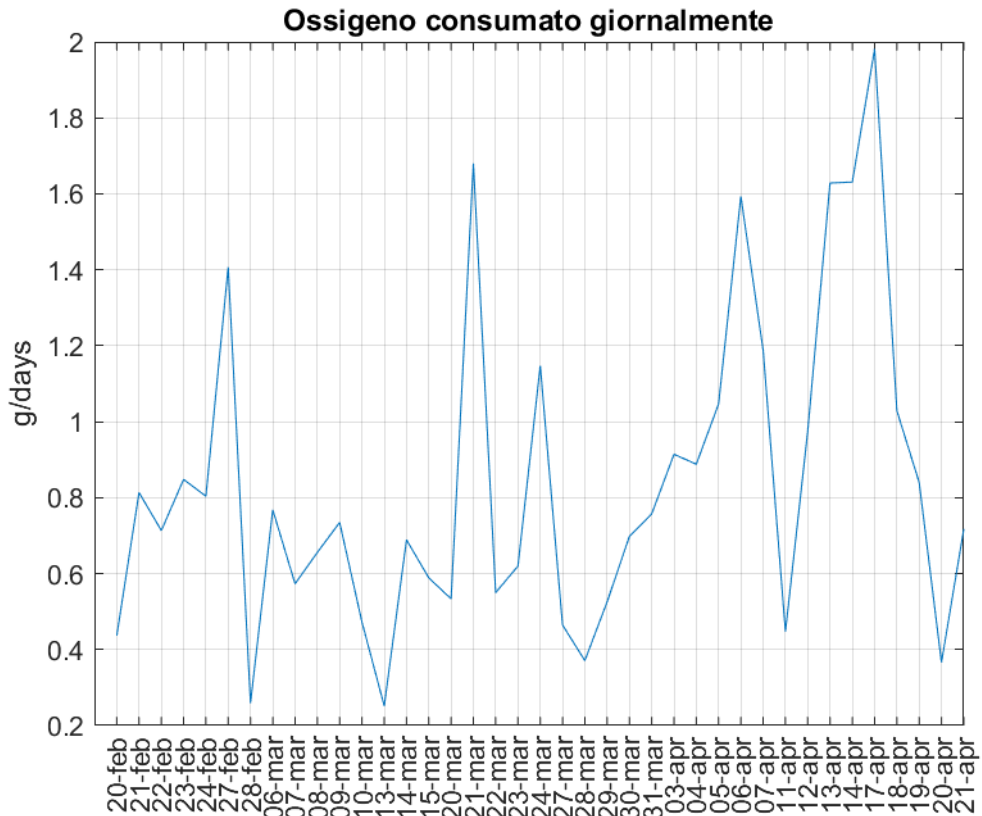


Figura 4.17: Ossigeno consumato giornalmente, comprensivo dell'ossigeno utilizzato dall'ossidazione dei NO₃ e per la sintesi della biomassa.

Per il calcolo del valore di OTR, *Oxygen transfer rate*, per il reattore nelle condizioni operative precedentemente descritte, si è proceduto con i seguenti calcoli:

$$\dot{n}_{gas,in} = \frac{\dot{v} * 24}{22.4}$$
$$\dot{m}_{gas,in} = \dot{n}_{gas,in} * 32 \frac{gO_2}{mol}$$
$$OTR = \frac{\dot{m}_{gas,in}}{A_{membrana}}$$

Avendo:

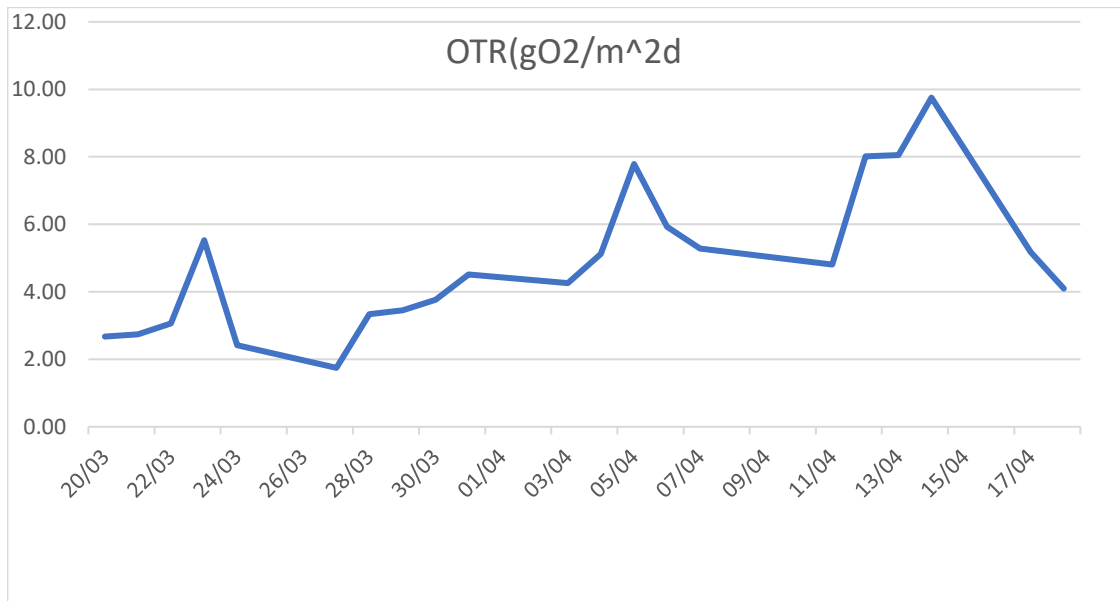


Figura 4.18: Andamento OTR nel corso della sperimentazione

- $\dot{v} \left[\frac{NI}{h} \right]$;
- $22,4 \frac{l}{mol}$ rapporto valido per un gas perfetto
- 32 [g/mol] Peso molare dell'ossigeno

Con un valore medio ($4.82 \text{ gO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) in linea con i dati provenienti dalla letteratura scientifica ($5-8 \text{ gO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{day}$).

OTE

Di seguito si riporta l'andamento del parametro OTE (*Oxygen transfer efficiency*) valutato durante la sperimentazione, poiché la configurazione di partenza ha subito diversi cambiamenti, per le conclusioni riguardo aspetti operativi ed energetici ci si soffermerà sulla condizione operativa messa in atto nell'ultimo segmento di sperimentazione, dal 19/04/2023 al 8/05/2023, configurazione *flow-through* con membrana aperta, pressione in ingresso pari a 0,4 bar, pressione in uscita 0,38 bar.

Si riporta comunque un'immagine del reattore durante tutto il percorso sperimentale, dove si mostra che nonostante le pressioni di esercizio lontane dall'optimum operativo si ottiene un valore medio calcolato OTE_{reale} pari al 28,99% con picchi fino al 70%, condizione superiore ai maggiori sistemi di diffusione aria utilizzati operativamente, come dischi a ceramica, piatti in ceramica, tubi in plastica porosa o tubi a membrana forata.

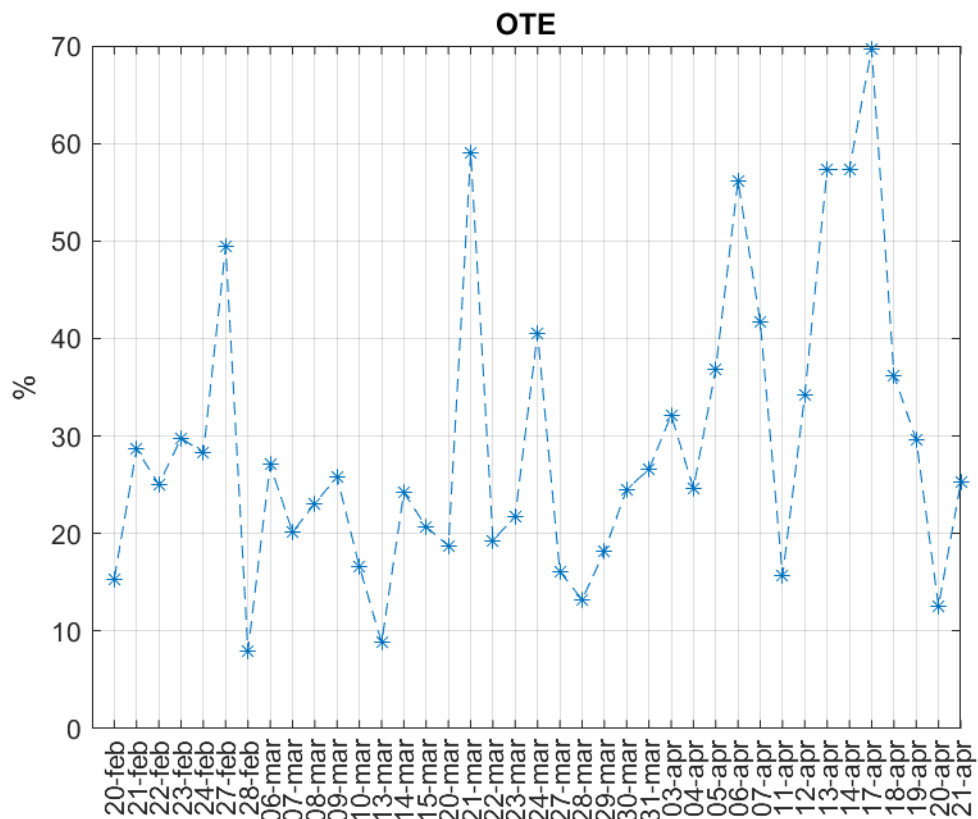


Figura 4.19 OTE calcolato durante la sperimentazione

Considerando la configurazione (membrana aperta, pressione in ingresso pari a 0,4 bar, pressione in uscita 0,38 bar.) ed i relativi parametri operativi si ottenuto un valore di $OTE_{teorico}$, che risulta mediamente pari a 56,7%; valore elevato in relazione ai tradizionali sistemi di diffusione, ma coerente con i valori ottenuti nelle precedenti sperimentazioni, dove si attestano rendimenti di trasferimento molto elevati, fino a 100% (Martin et Nerenberg 2012), condizione non raggiungibile sperimentalmente in quanto ottenuta con pressioni maggiori rispetto quella studiata.

La portata massica di ossigeno addotta al sistema, partendo dai dati operativi di 9,36 NI/giorno di aria insufflata, considerando la concentrazione di ossigeno pari a 20,3% ed una massa molare di 32,0 g/mol, risulta di $2,71 \frac{g_{O_2}}{giorno}$.

	Pin [l/h]	Pout [l/h]	%O	OTEth
19/04	0.4	0.25	13.2	59%
20/04	0.4	0.25	13.1	60%
21/04	0.4	0.25	12.2	63%
26/04	0.4	0.25	13.9	58%
27/04	0.4	0.25	14.0	58%
28/04	0.4	0.25	15.0	54%
02/05	0.4	0.25	16.1	51%
03/05	0.4	0.25	15.5	52%
04/05	0.4	0.25	14.8	55%
05/05	0.4	0.25	14.4	56%
08/05	0.4	0.25	13.5	59%
media	0.4	0.25	14.2	57%

Questi rendimenti di trasferimento così elevati rappresentano uno dei punti di forza di questa tecnologia, in quanto l'areazione risulta uno dei comparti più energivori presenti nel processo di depurazione delle acque reflue.

Nonostante si possa ottenere un valore di trasferimento più elevato con una maggiore pressione applicata alla membrana (quindi una configurazione il più conforme possibile a quella consigliata dal produttore), di seguito si analizzerà per mezzo dei dati ottenuti i potenziali vantaggi che si potrebbero ottenere in un impianto che implementa la tecnologia MABR dal punto di vista energetico.

Per fare un confronto con un esempio operativo si considerino i principali sistemi di diffusione a disposizione negli impianti WWTP tradizionali: Dischi in ceramica disposti a griglia, con un'efficienza di trasferimento dell'ossigeno per sommersa di 4.5 metri pari a 10-15%.



Figura 4.20; Tradizionale configurazione di aerazione per una vasca di ossidazione biologica

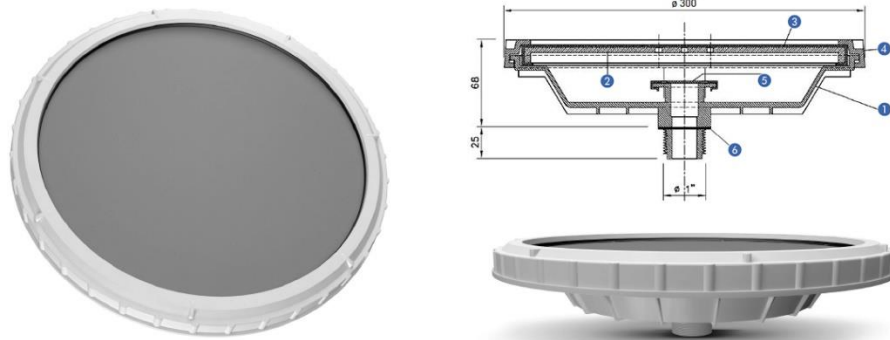


Figura 4.21 Disco in ceramica per diffusione Fonte: Ecoflex.com

Per semplicità di calcolo si consideri 1kg di ossigeno da trasferire al comparto, esso necessiterà di una diversa quantità di aria (m³) in base al rendimento di trasferimento del diffusore:

$$\frac{1kg_{O_2}}{0,285 \frac{kg_{O_2}}{m^3_{aria}} * \eta} = m^3 \text{ di aria da insufflare}$$

Risulta:

m3 di aria da insufflare		
Diffusori a bolle fini		
η 25-35%	0.15	[-]
aria necessaria	23.4	[m ³]
MABR		
η	0.57	[-]
m3 aria	6.2	[m ³]

Una minore quantità di aria da trasferire (quasi la metà) corrisponde ad un minore consumo energetico della soffiante:

$$P_w = \frac{wRT}{29.7 n e} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{0.283} - 1 \right]$$

Dove:

- w corrisponde al peso del flusso d'aria [kg/s]
- R costante universale dei gas, $8,314 \frac{kJ}{kmol K}$
- T temperatura assoluta in ingresso, in kelvin
- p₁ e p₂ pressioni assolute in ingresso ed in uscita
- n pari a 0,23 per l'aria
- e efficienza compressore, variabile tra 0,7 e 0,9

Nella configurazione in laboratorio otteniamo una potenza richiesta pari a $9,27 * 10^{-4} kW$ al giorno, un valore poco rappresentativo preso a se stante, ma se considerassimo i valori dell'esempio precedente otterremmo:

P _w		
R	8.314	[kJ/kmolK]
T	298.15	[K]
n	0.23	[-]
[(p ₁ /p ₂) ^{0.283} - 1]	0.015	[-]
e	0.8	[-]
Diffusori a bolle fini		
litri aria	23392	[NI/day]
kg aria/day	30.2	[kg/day]
w	3e-4	[kg/s]
P _w _diffusore	2.3	[kW]
MABR		
litri aria	6188	[NI/day]
kg aria/day	8	[kg/day]
w	9e-5	[kg/s]
P _w _diffusore_mabr	0.6	[kW]

Con un consumo energetico ridotto del 74% rispetto alla configurazione tradizionale. Questo aspetto operativo sarà meglio evidenziato nel prossimo capitolo, dove verranno descritti i dati reali di impianti che utilizzano questa tecnologia in ambiti operativi.

5. Attuali applicazioni e futuri impieghi

Attualmente i progettisti e gestori di impianti stanno ponendo sempre più attenzione verso nuove tecnologie che permettano una gestione smart ed un minore dispendio energetico.

Diverse aziende produttrici si stanno cimentando nel progettare o integrare la tecnologia MABR in contesti operativi, testando la fattibilità di utilizzazione di tale tecnologia su scala maggiore rispetto alle configurazioni di laboratorio.

Si riportano in questo capitolo le principali configurazioni attualmente in uso e le prestazioni ottenute in confronto ai tradizionali sistemi di depurazione acque.

La tecnologia MABR ad oggi viene implementata in diversi modi: come processo depurativo primario di acque reflue, come integrazione in configurazioni impiantistiche esistenti, o in contesti che necessitano di processi di depurazione in spazi ridotti o per ulteriore trattamento per quei reflui che necessitano un basso contenuto di azoto totale nell'effluente.

Ad oggi, commercialmente, la membrana MABR viene prodotta sotto forma di moduli di diversa forma e densità in base alla casa produttrice, per esempio *SUEZ Water Technologies* produce moduli commerciali MABR sottoforma di *cassette* da installare in vasche di ossidazione.

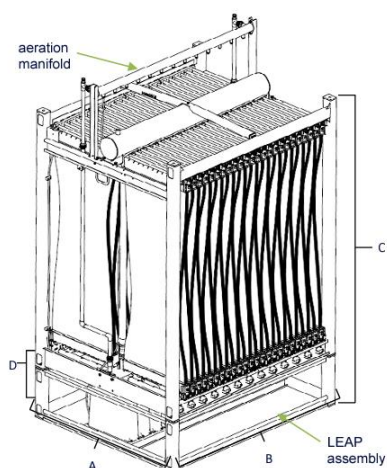


Figura 5.1: Cassette 2.0 Suez water technologies

Altri produttori sviluppano moduli preassemblati “containerizzati” da installare direttamente in loco, oltre che soluzioni di integrazione con le vasche esistenti. Ad oggi le configurazioni più diffuse sono quelle a cassette, il cui schema di funzionamento è:

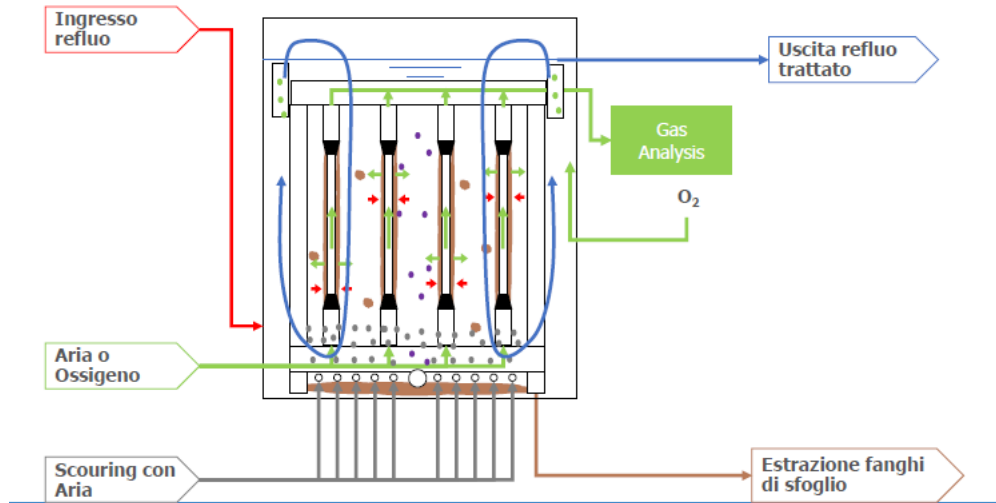


Figura 5.2: Schema di funzionamento cassette MABR, fonte: waterspin s.r.l.

Attualmente le configurazioni più diffuse al livello commerciale sono le soluzioni di integrazione ad impianti esistenti, ma vi sono anche esempi di impianti pilota che utilizzano esclusivamente questa tecnologia:

Un caso studio di impianto pilota che implementa la tecnologia MABR come processo depurativo degno di nota è l'impianto pilota Fluence *Aspiral L3 Demo*, installato presso Maayan Tzvi, in Israele, che ha prodotto notevoli risultati.

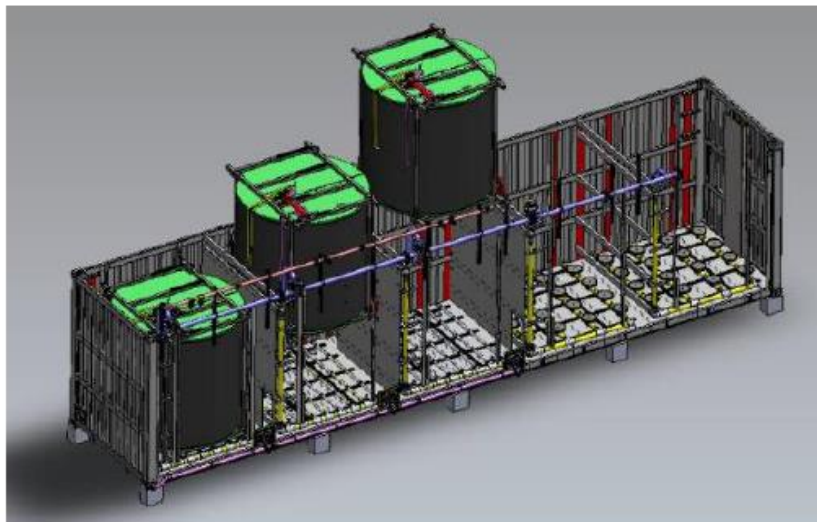


Figura 5.3: Fluence Aspiral L3, illustrazione che mostra la divisione in moduli MABR

L'impianto è stato progettato per la depurazione di acque reflue municipali, con una portata di 125 m³/giorno, con caratteristiche quali:

Progetto	Aspiral L3 DEMO
Parametri di progetto	<ul style="list-style-type: none"> ○ Portata : 125 m³/day ○ Tipologia acque : Municipale ○ Temperatura : 20°C
Caratteristiche acque da trattare	<ul style="list-style-type: none"> ○ BOD_{5,t} : 530 mg/L ○ TSS : 190 mg/L ○ Ammoniaca : 53 mg/L ○ Fosforo : 7 mg/L
Limiti richiesti su effluente	<ul style="list-style-type: none"> ○ BOD_{5,t} : 10 mg/L ○ TSS : 20 mg/L ○ Ammoniaca : 10 mg/L ○ Fosforo : 2 mg/L
Risultati	<ul style="list-style-type: none"> ○ Confermati consumi energetici ○ Elevata qualità effluente

Figura 5.4: Caratteristiche Aspiral L3 DEMO, Fonte Fluence Corporation

L'impianto prevede diversi *stage* di trattamento, con diverse vasche che si susseguono, permettendo la contemporanea azione nitrificante e denitrificante nello stesso bacino promossa dalla tecnologia MABR e con un opportuno ricircolo del fango con il refluo in ingresso.

La nitrificazione è graduale lungo il reattore ed i rendimenti di abbattimento dei parametri inquinanti risultano costanti lungo il periodo di funzionamento (dati aggiornati ad otto mesi di funzionamento continuo), con un rendimento di rimozioni pari al 90% per Azoto totale, NH₄ e fosforo.

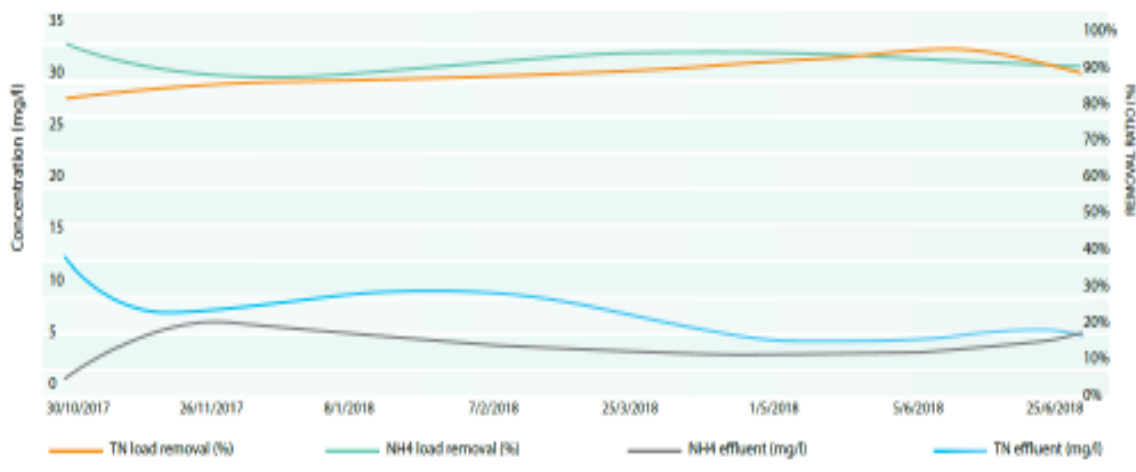


Fig 1- MABR NH₄ and TN removal rate and effluent values along 8 months of operation

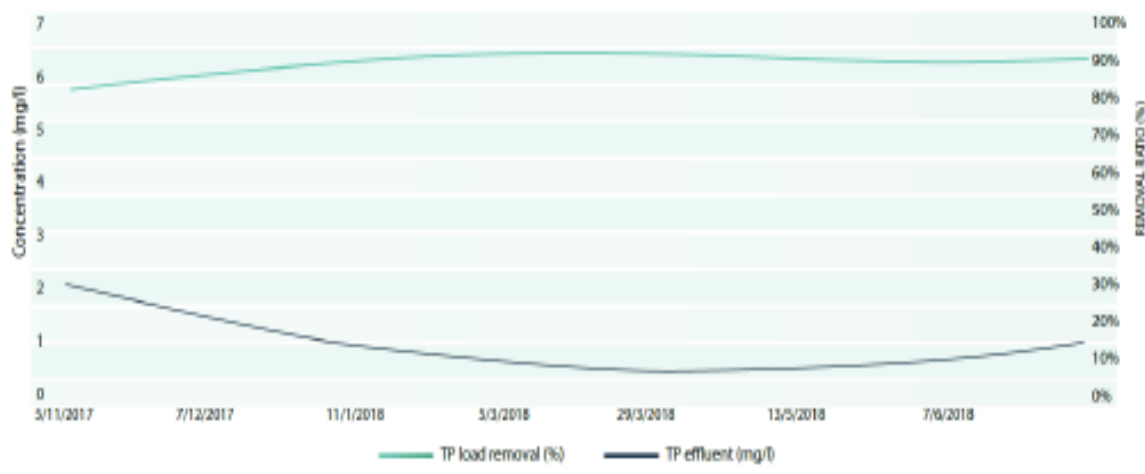


Fig 2- MABR phosphorous removal rate and effluent values along 8 months of operation

Figura 5.5: Rendimenti di depurazione ottenuti durante la sperimentazione con L3 Aspiral Demo, fonte: Fluence Corporation

Anche dal punto di vista dei consumi energetici si riporta uno scenario positivo, con consumi elettrici pari a 0.399 kWh/m³, comprensivo di tutti gli apporti del progetto, a discapito del valore di aerazione installato nella precedente configurazione (tradizionale) pari a 2.8 kWh/m³. Il sistema di aerazione MABR permette quindi di ottenere un risparmio energetico del 86% rispetto ad un impianto tradizionale delle medesime dimensioni.

Un altro esempio operativo presente sul suolo italiano è un sistema MABR progettato da *Waterspin s.r.l* che ha impiegato la tecnologia MABR *OxyMem* su un impianto attualmente in funzione presso un grande centro commerciale con sede a Sesto Fiorentino, le cui caratteristiche del refluo sono descritte di seguito:

Caratteristiche refluo in ingresso		
Portata media giornaliera	25,00	m3/d
	1,04	m3/h
Portata massima giornaliera	32,00	m3/d
COD	500,00	mg/l
	12,50	kg/d
BOD5	280,00	mg/l
	7,00	kg/d
TKN	200,00	mg/l
	5,00	kg/d
Ptot	25,00	mg/l
	0,60	kg/d
NH4	250,00	mg/l
	6,30	kg/d

L'impianto in esame ha dovuto quindi soddisfare le necessità del richiedente, come la minima impronta al suolo, bassi costi di gestione (non solo come consumi elettrici ma anche come consumo reagenti, ricambio o manutenzione) e semplicità gestionale.

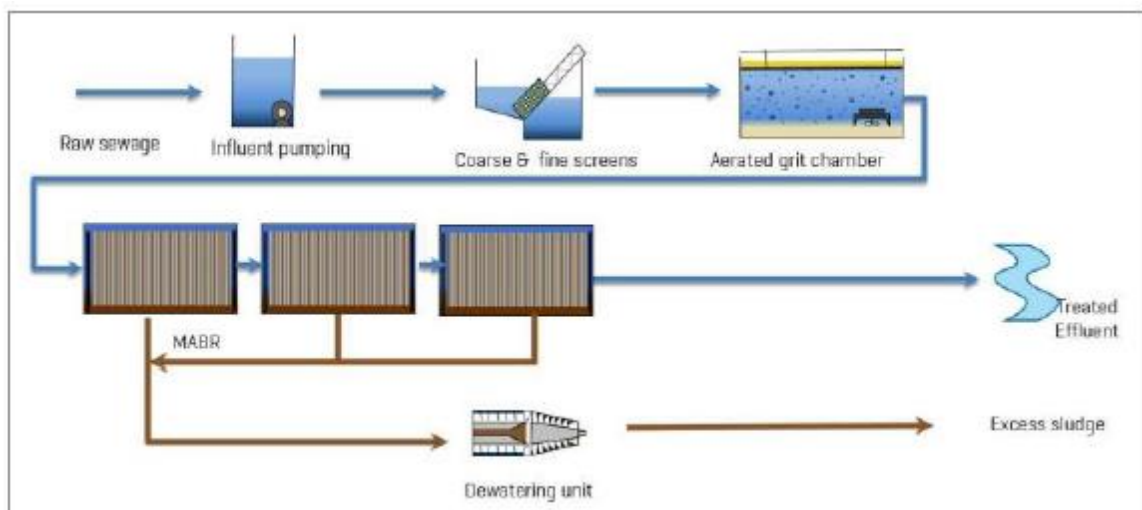


Figura 5.6: Schema di processo impianto Sesto fiorentino, fonte waterspin s.r.l.

Si nota che al raggiungimento dello stato stazionario il processo di depurazione ha prodotto uno scarico i cui valori sono ben al di sotto dei limiti richiesti dalla legislazione (dlgs 152/06 tab3).

	Scarico impianto	Limiti richiesti allo scarico		
		Fognatura	Acque superficiali	
COD	53	<500	<160	mg/l
BOD	ND	<250	<40	mg/l
NH4-N	2	<30	<15	mg/l
NO3-N	10	<30	<20	mg/l
SS	ND	<200	<80	mg/l
Ptot	1,5	<10	<10	mg/l

Anche in questo caso si evidenziano diversi vantaggi operativi:

- Un consumo minore dal punto di vista dei consumi elettrici, dove in condizioni di processo sul campo si è calcolato un valore di SAE (*Standard Aeration Efficiency*), ovvero il rapporto tra massa di ossigeno trasmessa per kWh, molto vantaggiosa rispetto ai metodi tradizionali:

Dispositivo di diffusione	SAE (kgO2/kWh)
Course bubble diffuser	1,2-3
Fine bubble diffuser	2,5-6
HDLF bubble diffuser	3,0- 8
Jet aerators	1-2,5
OxyMem MABR	6-14,8

- Minori costi di costruzione dovuti alle dimensioni ridotte delle vasche, di circa l'80%

- Minori costi di gestione dovuti alla minore produzione di fango, di circa il 50% in meno.

Le installazioni MABR si stanno affermando a livello globale, confermando i dati positivi riguardo le prestazioni e risparmio energetico, mostrando una buona versatilità verso gli upgrade di impianti esistenti.

Negli ultimi 3 anni sono comparsi oltre 160 progetti contenenti MABR, sviluppati da Fluence Corporation, tra cui degni di nota:

Site	Country	Capacity [m ³ /d]	Capacity [GPD]	Partner/client
Codiga center, Stanford	USA	12	3,000	Stanford University
Carlsbad	USA	15	4,000	MEC
CENTA	Spain	40	10,600	CENTA
One Thousand Trails	USA	70	18,500	Orenco/Equity lifestyle
Hubei Xiaogan Highway	China	200	53,000	Hubei ITEST
Luoyang	China	300	79,500	QSY
Westgrove	Philippines	400	106,000	Manila Water
Sevens	Jamaica	780	206,000	National Housing Trust
Liaoning Panjin	China	3,000	792,500	Liaoning Huahong
SV Project – PS3	Cambodia	6,100	1,616,500	Xwater
Ma'ayan Zvi	Israel	10,500	2,774,000	Ma'ayanot Hamakim

Figura 5.7: Diversi impianti che utilizzano MABR sviluppati da Fluence Corporation

L'ultimo impianto citato che sorge presso la città di Mayan Zvi, in Israele, si configura come uno dei casi più estesi nell'utilizzo della tecnologia MABR.

Il progetto prevedeva una sostituzione completa dell'impianto esistente di trattamento acque municipali, con un incremento della capacità fino a 10.500 m³/giorno, (considerando la legislazione italiana rappresentano circa 50.000 AE). I risultati mostrano anche in questo caso una riduzione del consumo specifico di energia del comportato di areazione, un aumento della capacità di rimozione dell'azoto e l'eliminazione della schiuma in eccesso prodotta dai chiarificatori.

Il processo genera un effluente consono alla qualità richiesta, con valori consoni anche alla legislazione italiana:

	Scarico impianto	
COD	25	mg/l
TN	11	mg/l
NH4-N	3	mg/l
NO3-N	8	mg/l
TSS	11	mg/l
Ptot	2	mg/l

6. Conclusioni

La tecnologia MABR, *Membrane Aerated Biofilm Reactor*, ad oggi può rappresentare una tecnologia in grado di rispondere efficacemente alle richieste di efficienza e sostenibilità dell'industria WWTP.

Il presente elaborato, dopo un opportuno studio sperimentale ed un percorso di ricerca sulle attuali implementazioni della tecnologia, pone attenzione sui risultati operativi ottenibili applicando un sistema MABR rispetto ad uno tradizionale CAS.

Le prove svolte hanno evidenziato valide performance riguardo il rendimento di trasferimento di ossigeno al sistema, OTE, pari al 56%, valore nettamente superiore ai valori medi dei sistemi di diffusione comunemente utilizzati negli impianti CAS, che si attesta sul 15% (Diffusori ceramici o a membrana elastomerica). Considerando che in un tradizionale impianto di depurazione circa il 50% dell'energia consumata viene impiegato nel processo di areazione, un valore di OTE più alto implica un netto risparmio energetico.

Inoltre, nel contesto di valutazione dei costi operativi, si deve considerare che gli impianti di trattamento CAS necessitano di ulteriori apporti energetici attribuibili al sistema di pompaggio per il ricircolo dei fanghi e della miscela areata, che incidono per circa il 17%, nonché al sistema di miscelazione della vasca anossica, con un impatto di circa il 14%. Il sistema MABR, per la configurazione impiantistica che lo caratterizza, oltre che per l'inferiore potenza necessaria alle soffianti, non necessita di ulteriori sistemi di miscelazione e pompaggio della massa fangosa.

Ulteriori vantaggi nell'applicazione MABR sono costituiti da: (Ohandja and Stuckey, 2006 ; Karna and Visvanathan, 2019 ; Tan et al., 2013)

- Il sistema di areazione *bubble-less* riduce lo strippaggio di inquinanti volatili in atmosfera;
- Ottenimento di alte percentuali di rimozione di COD;
- La simultanea nitrificazione e denitrificazione si traduce in sistemi che non necessitano di trattamenti ulteriori per gli odori.

Ulteriori studi sono stati intrapresi per comprendere più approfonditamente gli effetti del distacco del biofilm sulla comunità microbica, sviluppare tecniche automatizzate per il controllo dello spessore e di determinare metodologie per ridurre il tasso di "*gas back diffusion*" nel biofilm, effetto che influenza negativamente le prestazioni del MABR riguardo la rimozione di inquinanti ad alta concentrazione (Karna and Vis- vanathan, 2019).

Attualmente, il sistema MABR trova applicazione nella rimozione di sostanze organiche e nutrienti disciolti, ma per avere una applicazione più completa ulteriori ricerche sono necessarie per rimuovere i metalli pesanti integrando il sistema con altre metodologie di trattamento.

In sintesi, la tecnologia MABR costituisce un valido presupposto per la riduzione dei consumi energetici, il contenimento dei volumi necessari al processo, la semplificazione impiantistica in quanto non necessari sistemi di miscelazione, pompaggio fanghi, etc. e facilità di revamping di impianti esistenti.

7. Bibliografia

- Metcalf and Eddy, *“Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery.”* McGrawHill 2006.
- Giovanni De Feo, Sabino De Gisi, Maurizio Galasso *“Acque reflue- progettazione e gestione di impianti per il trattamento e lo smaltimento”* Dario Flaccovio editore 2012.
- Adhena Ayaliew Werkneh *“Application of membrane-aerated biofilm reactor in removing water and wastewater pollutants: Current advances, knowledge gaps and research needs.”*
- Huanqi He, Brett M. Wagne, Avery L. Carlson, Cheng Yang, Glen T. Daigger *“Recent progress using membrane aerated biofilm reactors for wastewater treatment A review”* Water Science & Technology Vol 84 No 9
- Robert Nerenberg *“The membrane-biofilm reactor (MBfR) as a counter-diffusional biofilm process”* Current Opinion in Biotechnology 2016
- Nerea Uri-Carreño, Per H. Nielsen, Krist V. Gernaey, Xavier Flores-Alsina 2021 *“Long-term operation assessment of a full-scale membrane-aerated biofilm reactor under Nordic conditions”* Science of the total Environment 779
- Duowei Lu, Hao Bai, Fangong Kong, Steven N. Liss & Baoqiang Liao *“Recent advances in membrane aerated biofilm reactors”* CRITICAL REVIEWS IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY 2020
- M. Castrillo, R. Diez-Montero, A.L. Esteban-García, I. Tejero *“Mass transfer enhancement and improved nitrification in MABR through specific membrane configuration”* Water research 152 2019
- Zheng Gong, Fenglin Yang, Sitong Liu, Han Bao, Shaowei Hu, Kenji Furukawa: *“Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve single-stage autotrophic nitrogen removal based on Anammox”* Chemosphere 69 (2007) 776–784
- M. Pankhaniaa, K. Brindleb, T. Stephensonb: *“Membrane aeration bioreactors for wastewater treatment: completely mixed and plug-flow operation”* Chemical Engineering Journal 73 (1999) 131-136
- Philipp Bunse, Laura Orschler, Shelesh Agrawal, Susanne Lackner *“Membrane aerated biofilm reactors for mainstream partial nitrification/anammox: Experiences using real municipal wastewater”* Water Research X 9 (2020) 100066
- M. Castrillo, R. Diez-Montero, A.L. Esteban-García, I. Tejero *“Mass transfer enhancement and improved nitrification in MABR through specific membrane configuration”*, Water Research 152 (2019) 1-11
- Ahmed Elsayed, Michael Hurdle, Younggy Kim; *“Comprehensive model applications for better understanding of pilot-scale membrane-aerated biofilm reactor performance”*, Journal of Water Process Engineering 40 (2021) 101894

- Jiayi Lin, Panyue Zhang*, Gaopeng Li, Jiang Yin, Juan Li, Xuehao Zhao “*Effect of COD/N ratio on nitrogen removal in a membrane-aerated biofilm reactor*”, International Biodeterioration & Biodegradation 113 (2016) 74-79
- M. Aybar, G. Pizarro, J. P. Boltz, L. Downing and R. Nerenberg “*Energy-efficient wastewater treatment via the air-based, hybrid membrane biofilm reactor (hybrid MfBR)*” Water research 69 2014
- C. Sanchez-Huerta, L. Fortunato, T. Leiknes, P.-Y. Hong: “*Influence of biofilm thickness on the removal of thirteen different organic micropollutants via a Membrane Aerated Biofilm Reactor (MABR)*” Journal of Hazardous Materials 432 (2022)
- Karna D., Visvanathan C. “*From Conventional Activated Sludge Process to Membrane-Aerated Biofilm Reactors: Scope, Applications, and Challenges*” Water and Wastewater Treatment Technologies. Springer, Singapore
- B. M. Wagner , G. T. Daigger and N. G. Love: “*Assessing membrane aerated biofilm reactor configurations in mainstream anammox applications*. Water Science & Technology Vol 85 No 3
- Shiping Zhan, Hong Zhang: “*Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor for wastewater on a single-stage type*”; Advanced Materials Research Vols. 518-523 (2012)