

ENEA

Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione dei trattamenti anaerobici di acque reflue urbane e fanghi della depurazione

G. Esposito, S. Papirio, F. Di Capua, A. Lanzetta, A. Cesaro, M.
Fabbricino, F. Pirozzi



Report RdS/PTR2021/186

OTTIMIZZAZIONE DI BIOREATTORI MICROAEROBICI E ANAEROBICI PER IL TRATTAMENTO DI ACQUE REFLUE URBANE E FANGHI DELLA DEPURAZIONE

G. Esposito, S. Papirio, F. Di Capua, A. Lanzetta, A. Cesaro, M. Fabbricino, F. Pirozzi
(Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale, Università degli Studi di Napoli Federico II)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 5 - Efficientamento energetico degli impianti di depurazione municipale e del trattamento delle acque reflue in ambito industriale

Linea di attività 5.7: Ottimizzazione dei trattamenti anaerobici di acque reflue urbane e fanghi della depurazione

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work package: Davide Mattioli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale (DICEA) dell'Università degli Studi di Napoli Federico II per una attività di ricerca dal titolo: *"Ottimizzazione di bioreattori microaerobici e anaerobici per il trattamento di acque reflue urbane e fanghi della depurazione"*

Responsabile scientifico ENEA: Davide Mattioli

Responsabile scientifico DICEA: Prof. Giovanni Esposito

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
1.1 TRATTAMENTO DI ACQUE REFLUE CON REATTORI UASB/EGSB.....	6
1.2 TECNICHE DI MIGLIORAMENTO DELLE EFFICIENZE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA DEI FANGHI DI DEPURAZIONE	12
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	15
2.1 RIMOZIONE DI CARBONIO E AZOTO IN REATTORE CONTINUO UASB/EGSB CON FANGO AEROBICO GRANULARE	15
2.1.1 <i>Design degli esperimenti</i>	15
2.1.1.1 Fase batch per la coltivazione della biomassa granulare.....	16
2.1.1.2 Messa in continuo di un reattore sperimentale UASB/EGSB con fango granulare.....	17
2.1.2 <i>Metodi analitici</i>	19
2.1.3 <i>Risultati</i>	20
2.1.3.1 Reattore batch.....	20
2.1.3.2 Reattore in continuo – FASE I.....	23
2.1.3.3 Reattore in continuo – FASE II	27
2.1.3.4 Reattore in continuo – FASE III	29
2.2 EFFETTO DELLA MICROAERAZIONE E MICROONDAZIONE SU AD DEI FANGHI DI DEPURAZIONE	33
2.2.1 <i>Design degli esperimenti</i>	33
2.2.2 <i>Metodi analitici</i>	34
2.2.2.1 Analisi della fase gassosa	34
2.2.2.2 Analisi della fase liquida.....	34
2.2.2.3 Analisi della fase solida	34
2.2.3 <i>Risultati</i>	34
2.2.3.1 Effetto delle differenti dosi di aria sulla produzione di metano	34
2.2.3.2 Effetto della microaerazione sulla composizione del biogas	36
2.2.3.3 Impatto delle differenti dosi di aria sull'accumulo di VFA	37
2.2.3.4 Influenza della microaerazione sulla degradazione ed umificazione dei fanghi di depurazione	38
2.2.3.5 Effetto delle differenti dosi di aria sulla produzione di metano	40
2.3 RIMOZIONE DELL'AMMONIACA IN MODALITÀ SIDE-STREAM DA UN PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA DEI FANGHI DI DEPURAZIONE AD ALTO TENORE DI SOLIDI	43
2.3.1 <i>Descrizione dell'impianto reale HSAD e del TFE</i>	44
2.3.2 <i>Condizioni operative</i>	44
2.3.3 <i>Calcoli</i>	45
2.3.4 <i>Metodi analitici</i>	46
2.3.5 <i>Risultati</i>	46
2.3.5.1 Effetto della portata d'aria sullo strippaggio dell'ammoniaca nel TFE.....	46
2.3.5.2 Influenza dello stripping di CO ₂ sulla rimozione dell'ammoniaca	48
2.3.5.3 Impatto dell'aria come gas di strippaggio sul processo HSAD	50
3 CONCLUSIONI.....	51
4 DISSEMINAZIONE	52
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	52
CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO.....	58

Sommario

L'applicazione di bioreattori UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) e EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) per la depurazione dei reflui municipali è stata poco perseguita negli anni scorsi a causa della scarsa propensione di questi reattori a rimuovere efficacemente l'azoto. L'utilizzo di fanghi granulari aerobici potrebbe tuttavia incrementare la capacità nitrificante di tali reattori, nonché dar luogo ad un processo di nitrificazione e denitrificazione simultanea (SND) qualora il reattore sia gestito a concentrazioni basse di ossigeno disciolto. Il processo SND comporterebbe una notevole riduzione dei costi di trattamento, essendo la completa rimozione dell'azoto ammoniacale svolta in un unico reattore e i costi energetici per l'aerazione del sistema notevolmente ridotti. Gli esperimenti effettuati in laboratorio durante la sperimentazione con reattori in continuo UASB/EGSB inoculati con fanghi granulari hanno mostrato ottime efficienze di rimozione del carbonio e dell'azoto ammoniacale ($\geq 70\%$) a concentrazioni di ossigeno sia maggiori sia minori (1.7 g/L) di 2 g/L. La configurazione a doppia colonna con basso grado di fluidizzazione applicata permette di limitare i consumi energetici del sistema rispetto ad una configurazione EGSB tradizionale.

L'adozione di tempi di ritenzione dei solidi prolungati durante il trattamento biologico delle acque reflue urbane è una strategia ben nota per ridurre la produzione di fanghi di depurazione. Tuttavia, si traduce anche nella produzione di un fango biologico con basse percentuali di sostanza organica biodegradabile, caratterizzato anche da alti gradi di umificazione, che possono ostacolare il trattamento di digestione anaerobica (anaerobic digestion, AD) finalizzato alla stabilizzazione dei fanghi. Per accelerare la fase idrolitica, è stata studiata l'applicazione di condizioni microaerobiche durante l'AD di fanghi di depurazione a bassa biodegradabilità. Nel corso della sperimentazione sono state effettuate sei prove di biometanazione con fango di depurazione in condizioni di microaerofilia, introducendo aria nei bioreattori con dosi comprese tra 0 e 16.83 L aria/kgVS_{in} d, al fine di valutare il dosaggio dell'aria che ottimizza la produzione di biometano e la degradazione della sostanza organica. In particolare, basse dosi d'aria, come 0.68 e 1.37 L aria/kgVS_{in} d, hanno portato a un aumento della produzione di metano fino al 19%, a causa di una maggiore degradazione dei lipidi e delle proteine totali. Inoltre, queste condizioni microaerobiche hanno comportato anche una diminuzione del grado di umificazione dei fanghi e un minore accumulo di acidi grassi volatili. L'applicazione di condizioni microaerobiche non comporterebbe costi di investimento aggiuntivi in molti impianti in cui la microaerazione dei digestori è già prevista nello spazio di testa per l'eliminazione di H₂S ad opera di microrganismi zolfo-ossidanti. Dal punto di vista dei consumi energetici, l'eventuale incremento dovuto all'aerazione aggiuntiva sarebbe compensato dalla maggiore produzione di biometano, ottenendo al contempo un digestato più stabile e volumetricamente ridotto. Il pretrattamento di microaerazione alla temperatura di 40°C ha ridotto significativamente il potenziale di biometanazione (BMP) del fango quando questo è stato digerito da solo, probabilmente a causa di un effetto inibente delle microonde sulla biomassa metanigena. Di contro, la co-digestione di ugual volumi di fango tal quale e microndato a 40°C ed 80°C è risultata in un BMP rispettivamente maggiore (+13%) o paragonabile a quello del fango tal quale. Anche in questo caso, il surplus di metano prodotto potrebbe bilanciare la spesa energetica per il trattamento di microndazione a bassa temperatura, ma un upscaling del processo è necessario per una valutazione energetica comparativa su larga scala.

Dalla sperimentazione condotta con l'evaporatore a film sottile (TFE), nessuna inibizione del processo, sia da ammoniaca sia da idrogeno solforato è stata riscontrata, ragion per cui sarebbe stato inutile costruire un modello matematico che ne descrivesse l'effetto così come previsto nel progetto presentato. In compenso è stata svolta l'attività sperimentale aggiuntiva, relativa allo studio di un post-trattamento per la rimozione dell'ammoniaca. È stato proposto per la prima volta lo stripping side-stream dell'ammoniaca utilizzando aria come gas di stripping in un TFE per controllare la concentrazione di azoto ammoniacale totale (TAN) in un impianto centralizzato che esegue l'AD ad alto tenore di solido (HSAD) dei fanghi di depurazione. In questo processo, il digestato viene continuamente ricircolato dal digestore all'unità TFE dove l'ammoniaca viene rimossa da un flusso d'aria. L'ammoniaca reagisce con l'acido solforico in un'unità di assorbimento per produrre solfato di ammonio. Le attività sperimentali hanno valutato l'effetto di diverse portate d'aria,

temperature e concentrazioni di CO₂ sullo stripping dell'ammoniaca side-stream con aria nel TFE senza aggiunta di alcali e l'impatto dello stripping dell'ammoniaca a base d'aria sulle prestazioni dell'HSAD su vasta scala. E' stata indagata anche la chimica e l'interazione tra i sottosistemi di ammoniaca e carbonato del digestato e chiarita la relazione stechiometrica tra lo stripping di ammoniaca e CO₂.

1 Introduzione

1.1 Trattamento di acque reflue con reattori UASB/EGSB

La prima attività svolta ha riguardato l'implementazione in scala laboratorio di un reattore di tipo UASB/EGSB per il trattamento la rimozione combinata di composti carboniosi e azotati da reflui municipali.

Il reattore anaerobico a letto granulare UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) viene generalmente utilizzato per il trattamento di acque reflue industriali e urbane in quanto permette il raggiungimento di notevoli risparmi economici e gestionali (Seghezze et al., 1998). Il processo è stato studiato per la prima volta a scala di laboratorio nel 1972 per il trattamento di acque reflue derivanti dalla lavorazione della barbabietola da zucchero (G. Lettinga, 1978). Dal 1974 al 1977 nei Paesi Bassi sono stati implementati 3 diversi impianti in scala pilota dal volume pari a 6, 30 e 200 m³. Il primo reattore a scala reale per un volume totale pari a 800 m³ è stato costruito nel 1978 per il trattamento di un'acqua reflua derivante dalla lavorazione della barbabietola da zucchero.

Il sistema UASB è costituito principalmente da un letto di fango, uno strato di particelle in sospensione, un separatore gas/solido (GSS) e una sezione destinata alla sedimentazione (Seghezze et al., 1998). Il letto di fango che caratterizza questo tipo di reattore è costituito da piccoli agglomerati di microrganismi (0,5 – 2 mm di diametro) che grazie al loro peso specifico riescono a resistere al dilavamento (Kaviyarasan, 2014). La formazione del letto di fango, nello specifico, risulta essere fondamentale per l'attuarsi del processo in quanto favorisce l'accumulo dei solidi sospesi in ingresso e la successiva crescita batterica (Seghezze et al., 1998). In aggiunta, al di sopra di esso, vi è uno strato di particelle mescolate con i gas prodotti nel processo. I batteri che vivono nei fanghi scompongono la materia organica per AD e la trasformano in biogas. Le bolle crescenti mescolano il fango senza l'ausilio di parti meccaniche. La turbolenza naturale causata dal flusso, in particolare, e la successiva produzione di biogas, consentono un ottimo contatto tra l'acqua reflua influente e la biomassa presente nel reattore (Seghezze et al., 1998). La particolare inclinazione delle pareti consente, inoltre, al materiale che raggiunge la parte superiore di essere spinto verso il basso. Il gas che sale verso l'alto, infine, viene indirizzato in una cupola di raccolta per poi essere utilizzato come energia (biogas) (Kaviyarasan, 2014). Un reattore UASB può implementare al suo interno, quindi, un processo di sedimentazione primaria e secondaria, una fase di AD e, infine, uno step aerobico. Tuttavia, l'effluente ottenibile necessita di un ulteriore trattamento al fine di rimuovere la materia organica residua, le sostanze nutritive e gli agenti patogeni. Tale processo è da attuare in processi aerobici convenzionali come bacini di stabilizzazione, impianti a fanghi attivi o altri (Seghezze et al., 1998) (Kubota et al., 2014). Arias et al. (2018) (Arias et al., 2018), ad esempio, hanno proposto una configurazione innovativa che accoppia un reattore di tipo UASB ad un IFAS (*Integrated Fixed-film Activated Sludge System*) per il trattamento di un refluo sintetico permettendo di ottenere, in questo modo, elevate efficienze di rimozione del COD e dell'azoto totale.

Rispetto ad altri sistemi anaerobici avanzati il processo UASB è in grado di mantenere un'alta concentrazione di biomassa con alta attività specifica e gestire elevate velocità organiche con buone rimozioni di COD. Inoltre, i costi di capitale per il processo UASB sono inferiori rispetto ai costi da sostenere per altri processi anaerobici in quanto la separazione di gas, liquido e solidi avviene interamente nel reattore e non è necessario alcun supporto per l'attecchimento batterico (Kaviyarasan, 2014). In aggiunta, il processo risulta essere caratterizzato da una maggiore facilità di gestione e manutenzione consentendo, infine, anche di ottenere una minore produzione di fango, tipicamente inferiore del 5-15% rispetto al trattamento aerobico (Uemura and Harada, 2000; Show et al., 2020). Grazie alle elevate concentrazioni di biomassa all'interno di questi reattori (30 gVSS·L⁻¹), è possibile mantenere una quantità sufficiente di batteri metanogeni a crescita lenta necessari per la rimozione degli inquinanti organici dalle acque reflue (Van der Last and Lettinga, 1992).

In generale, i principali vantaggi riguardano (Kaviyarasan, 2014; Seghezze et al., 1998):

- L'assenza di un sistema di aerazione;

- Elevata efficienza di rimozione raggiungibile anche a basse temperature;
- Bassa produzione di fanghi a causa del lento tasso di crescita dei batteri anaerobici. Il fango, inoltre, risulta essere ben stabilizzato. Esso può essere conservato per lunghi periodi di tempo senza una significativa riduzione delle attività consentendo il suo utilizzo come inoculo per l'avviamento di nuovi reattori;
- Possibilità di riutilizzare i flussi effluenti per l'irrigazione agricola grazie alla presenza di sostanze nutritive;
- Produzione di biogas;
- Riduzione delle emissioni di CH₄ e CO₂;
- Semplicità di costruzione e funzionamento;
- Basse emissioni odorose in caso di funzionamento ottimale;
- Elevata flessibilità;
- Basso consumo di energia;

Di contro, i principali svantaggi sono (Kaviyarasan, 2014; Seghezze et al., 1998):

- Necessità di personale qualificato per la costruzione, il funzionamento e la manutenzione;
- Possibile instabilità del processo a causa di carichi idraulici e organici variabili;
- Lunga fase di start-up;
- Richiesta costante di elettricità e di flusso d'acqua;
- Necessità di post-trattamento.

Al fine di favorire il contatto tra la biomassa e l'acqua reflua influente ed un uso più ottimale dell'intero volume del reattore, sono stati studiati diversi accorgimenti, quali (Van der Last and Lettinga, 1992):

- Più punti di ingresso;
- Migliorare il sistema di alimentazione;
- Velocità superficiali più elevate.

Quest'ultimo accorgimento ha portato all'implementazione del sistema EGSB (*Expanded Granular Sludge Bed*). Una maggiore velocità superficiale del liquido fa sì, infatti, che il letto granulare si espanda favorendo il contatto tra il fango e l'acqua reflua influente. Per ottenere una sufficiente espansione del letto granulare, la velocità liquida superficiale nel sistema dovrebbe essere compresa nell'intervallo 4-8 m·h⁻¹ (Van der Last and Lettinga, 1992). Ciò è stato ottenuto progettando i reattori con un più elevato rapporto altezza/diametro e applicando il ricircolo degli effluenti (Van der Last and Lettinga, 1992). I reattori EGSB consentono una adeguata rimozione degli inquinanti solubili. Di contro, i solidi sospesi non vengono rimossi dal flusso di acque reflue a causa delle elevate velocità di risalita applicate. Il ricircolo dell'effluente, inoltre, comporta una diluizione della concentrazione influente (Seghezze et al., 1998). Nei reattori UASB, il letto di fango può essere assimilato ad un letto statico, mentre nei reattori EGSB completamente espansi, esso rappresenta un serbatoio completamente misto (Rinzema, 1988). Rispetto ai sistemi UASB, inoltre, all'interno di reattori EGSB possono essere trattate anche velocità di carico organico maggiori comportando, di conseguenza, una maggiore produzione di gas, migliorando, inoltre, anche la miscelazione all'interno del reattore (Seghezze et al., 1998).

In **Fig. 1** è riportato lo schema di entrambe le tipologie reattoristiche.

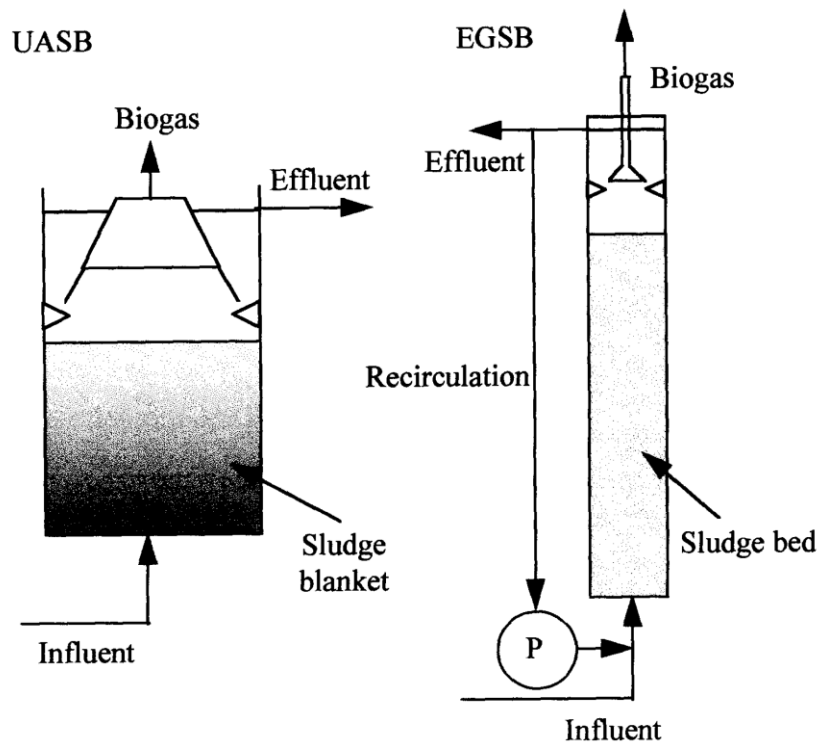


Figura 1. Schema del reattore UASB (a sinistra) e EGSB (a destra) (Seghezzeo et al., 1998).

La presenza di un fango altamente sedimentabile e attivo è generalmente considerato un parametro essenziale per il processo UASB. Nella maggior parte dei casi, questo fango è di tipo granulare (Hulshoff Pol et al., 1983). Diversi studi hanno mostrato che il meccanismo di granulazione è basato su specifiche condizioni di processo applicate in reattori a flusso ascendente. Nello specifico, il wash-out dei batteri sospesi innesca l'auto-immobilizzazione dei batteri in aggregati altamente sedimentabili (Alphenaar, 1994). Nel dettaglio, è possibile considerare tre differenti fasi del processo di granulazione. Nella prima fase il carico organico applicato è inferiore a $2 \text{ kg di COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e il letto di fango si espande significativamente a causa della produzione di gas. Durante la seconda fase la velocità di carico organico aumenta fino a circa $2\text{-}5 \text{ kg di COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e l'aumento della produzione di gas comporta il wash-out del fango più leggero (Chow et al., 2007). Il fango granulare può essere considerato come un micro-ecosistema equilibrato che comprende tutte le specie batteriche necessarie per la degradazione degli inquinanti organici presenti nelle acque reflue a cui sono esposti (Alphenaar, 1994). Morfologicamente, i granuli possono essere definiti come particelle relativamente grandi ($d > 0,5 \text{ mm}$) di forma più o meno regolare e con una superficie ben definita (Alphenaar, 1994). Nella terza fase il carico organico è ancora più elevato e la crescita dei fanghi supera il dilavamento. In alcuni casi, nel processo UASB si ottengono altre forme di fanghi piuttosto che fanghi granulari. Tuttavia, tali fanghi mostrano ancora una buona stabilità e un'elevata attività metanogenica. In conclusione, non è assolutamente necessario disporre di una forma granulare di fanghi per un buon funzionamento del processo UASB (Chow et al., 2007).

La temperatura a cui avviene il processo è un fattore importante in quanto i batteri metanogeni sono altamente sensibili alle variazioni di temperatura. In particolare, essi crescono lentamente nelle acque reflue e il loro tempo di generazione varia da 3 giorni a 35°C fino a 50 giorni a 10°C (Liu et al., 2002). Ciò implica che quando la temperatura è inferiore a 30°C nel reattore anaerobico la crescita dei metanogeni sarebbe seriamente inibita (Liu et al., 2002). Sebbene il processo di granulazione risulti essere più veloce in condizioni mesofile, il meccanismo su cui si basa risulta essere simile anche in condizioni termofile. A basse temperature, la crescita della biomassa attiva risulta essere molto lenta, rallentando il processo di granulazione (Chow et al., 2007). La temperatura adatta permette ai microrganismi di avere una viscosità inferiore e una buona

degradazione (Kaviyarasan, 2014). Alcuni studi, infatti, hanno riportato che l'attività specifica dei fanghi a 35°C risulta essere più del doppio di quella a 20°C e circa 6 volte di quella a 10°C (Chow et al., 2007). Alcuni studi hanno evidenziato la possibilità di funzionamento anche in condizioni termofile caratterizzate da un range di temperatura anche superiore a 70°C. Tuttavia, i reattori termofili UASB estremi non sembrano essere adatti o vantaggiosi in quanto richiederebbero una considerevole energia supplementare per mantenere un così alto valore di temperatura ed, inoltre, le efficienze depurative degli effluenti risulterebbero essere inferiori (Liu et al., 2002).

La reazione anaerobica coinvolge differenti specie microbiche, suddivise approssimativamente in tre categorie: a) batteri responsabili dell'idrolisi; b) batteri produttori di acido e c) batteri produttori di metano (Liu et al., 2002). I batteri produttori di acido generalmente possono tollerare un pH basso con un valore ottimale di 5,0-6,0 (Kaviyarasan, 2014). I batteri produttori di metano funzionano in modo ottimale a un pH molto ristretto variabile da 6,7 a 7,4 (Liu et al., 2002). Teo et al. (2000) (Khay-Chuan Teo, 1 Hai-Lou Xu, 2000) ha dimostrato che condizioni di pH elevato, in un intervallo variabile tra 8,5 e 11,0, porterebbero ad un indebolimento della struttura granulata. In aggiunta è stata osservata una forte diminuzione della resistenza dei granuli per un pH variabile in un range 5,0-3,0 (Khay-Chuan Teo, 1 Hai-Lou Xu, 2000). L'HRT è un parametro importante per il funzionamento di un reattore UASB. Un HRT troppo lungo influirà negativamente sul processo di granulazione, mentre un valore troppo breve potrebbe essere svantaggioso in quanto comporterebbe la fuoriuscita della biomassa dal reattore (Kaviyarasan, 2014). L'OLR si riferisce alla quantità di materiale organico per unità di volume del reattore sottoposta ad un certo processo. Un alto valore di OLR garantirebbe una rapida crescita microbica. In particolare, risulta essere fondamentale selezionare un OLR ragionevolmente elevato per favorire una rapida granulazione e stabilità del processo (Liu et al., 2002). Lo studio condotto da Fang & Chui (1993) (Herbert H.P. Fang and H. K. Chui, 1993) ha dimostrato che un modo pratico per avviare rapidamente un reattore a biomassa granulata consiste nell'aumentare l'OLR sulla base di una riduzione dell'80% della domanda di ossigeno chimico biodegradabile (COD). Un elevato valore di OLR può portare ad una ridotta resistenza dei granuli, i quali perderebbero facilmente la loro integrità strutturale fino alla disintegrazione degli stessi (J. Quarmby and C. F. Forster, 1995).

La composizione delle acque reflue svolge un ruolo importante nel processo di granulazione. La granulazione, infatti, procede più velocemente quando l'influenza è composta principalmente da carboidrati solubili. Anche in presenza di proteine la granulazione procede in modo soddisfacente; tuttavia, in condizioni di variazioni notevoli di pH possono insorgere problemi dovuti alla formazione di schiuma e alla precipitazione delle proteine. Inoltre, esse rilasciano ammoniaca al momento della degradazione, la quale può esercitare un effetto di inibizione sulle attività microbiche (Chow et al., 2007). I granuli si formano a seguito delle attività di diversi gruppi di microrganismi. Le loro superfici si presentano ruvide e irregolari e caratterizzate da alcune cavità attraverso cui viene rilasciato il biogas. Inoltre, i fanghi granulari presentano un'ottima stabilità e buone proprietà di sedimentazione dovute principalmente all'aggregazione dei microrganismi (Chow et al., 2007).

I fanghi granulari aerobici (*Aerobic granular sludge* - AGS) sono stati scoperti alla fine degli anni '90 come tecnologia innovativa per il trattamento delle acque reflue (Sarma and Tay, 2018). Sebbene i granuli anaerobici siano stati scoperti per la prima volta nel 1976, al fine di superare alcune loro limitazioni come un lungo periodo di avviamento, un'elevata temperatura di funzionamento e l'inadeguatezza per acque reflue organiche a bassa resistenza, tra il 1998 e il 2001 è iniziata una vasta ricerca sui fanghi granulari aerobici, anche se il primo studio che ha riguardato l'implementazione di un processo di granulazione di tipo aerobico in un reattore UASB è stato effettuato nel 1991 (Purba et al., 2020). Essi, inoltre, possiedono caratteristiche superiori rispetto ai normali fanghi attivi, così come mostrato in **Tabella 1**.

Tabella 1. Confronto tra le caratteristiche di un convenzionale fango attivo e una biomassa di tipo granulare.

Parametri	Fango attivo	Fango granulare aerobico
Forma e dimensioni	Irregolare, piccolo. Dimensione < 0,2 mm.	Forma sferica; Dimensione > 0.2 mm.
Struttura	Assenza di zone anaerobiche	Presenza di zone aerobiche, anaerobiche e anossiche
EPS Tolleranza nei confronti dei composti tossici	Bassa concentrazione Bassa tolleranza	Alta concentrazione Alta tolleranza

I granuli aerobici sono biofilm composti da cellule auto-immobilizzate generate durante il trattamento delle acque reflue in un reattore sequenziale SBR (*sequencing batch reactor*). Rispetto ai fanghi attivi convenzionali, i granuli aerobici sono più densi e pesanti, pertanto la durata della fase di sedimentazione può essere significativamente ridotta senza l'ausilio di agenti flocculanti (Purba et al., 2020).

La principale caratteristica dei fanghi granulari aerobici è la presenza di una struttura multistrato, costituita da uno strato esterno aerobico e un nucleo anossico o anaerobico, che facilita la coesistenza di una differente comunità microbica in ciascun granulo (Campo et al., 2021b), e quindi, la presenza di organismi nitrificanti e di organismi denitrificanti accumulatori di fosfato (PAO -*phosphorus-accumulating organisms*) nello strato esterno dei granuli, così come di organismi anaerobici al centro dei granuli stessi (Pronk et al., 2015). Grazie alla loro struttura e alla creazione di microambienti consentono la rimozione simultanea di fosforo, azoto e COD ed in particolare, per la presenza di un gradiente di concentrazione di ossigeno nella struttura dei granuli, si ottiene un'elevata efficienza di rimozione biologica di fosforo e di azoto durante la fase di aerazione (Pronk et al., 2015). La formazione di fanghi granulari aerobici si basa su due considerazioni principali: il regime "feast-famine" e l'applicazione di brevi tempi di assestamento (Pronk et al., 2015). In aggiunta, la formazione di granuli aerobici dipende fortemente dalla presenza di sostanze polimeriche extracellulari (EPS) (Sheng et al., 2010). Tali sostanze nei granuli risultano essere sintetizzate come derivato di composti organici, quali proteine, polisaccaridi, lipidi, acidi nucleici, ecc. Esse sono state identificate come il componente principale che contribuisce alla formazione di granuli aerobici in quanto induce alla formazione del biofilm tra i microrganismi (Tay et al., 2001). Un aspetto importante riguarda il mantenimento dei granuli all'interno del reattore. Secondo Sarma et al. (2017) (Sarma et al., 2017), la disgregazione dei granuli potrebbe essere causata da diversi fattori, quali una crescita microbica estensiva che porta all'aumento delle dimensioni granulari o la competizione nutrizionale tra i microrganismi.

Basandosi su concetti teorici per la morfologia del biofilm o fanghi filamentosi, è possibile prevedere che la selezione di una popolazione con un basso tasso di crescita massimo, porterebbe ad una migliore stabilità dei granuli. Un miglioramento di questo effetto potrebbe essere ottenuto alimentando il substrato in condizioni anaerobiche che consentono solo lo stoccaggio del substrato senza crescita (de Kreuk and van Loosdrecht, 2004). È stato dimostrato che questo porta effettivamente alla formazione di granuli stabili a basse concentrazioni di ossigeno. È interessante notare, inoltre, che l'uso di un periodo di alimentazione anaerobica permette di ottenere una rimozione biologica combinata di azoto e fosforo. In particolare, se vi è una presenza sufficiente del fosfato, all'interno del reattore domineranno gli organismi che accumulano fosfato. Se c'è una mancanza di fosfato, invece, i granuli saranno dominati da organismi che accumulano glicogeno. Tuttavia, la stabilità a lungo termine dei granuli è ancora un problema impegnativo ed è considerato come la principale restrizione per l'applicazione pratica di questa tecnologia (de Kreuk and van Loosdrecht, 2004). Si è cercato di superare tale problema proponendo una strategia di selezione metabolica, il cui obiettivo è quello di arricchire il consorzio batterico della biomassa dell'inoculo con microrganismi a

crescita lenta con proprietà di granulazione più elevate, come PAO e GAO (*glycogen-accumulating organisms*) che lavorano in una successione di fasi anaerobiche e aerobiche (Pronk et al., 2015). Nello specifico, durante la fase anaerobica, PAO e GAO svolgono lo stoccaggio di acidi grassi volatili (VFA) prodotti dalla fermentazione della materia organica, come poliidrossialcoati (PHA). Nel frattempo, i PAO rilasciano $PO_4\text{-P}$ nella massa derivata dall'idrolisi di poli-P intracellulari che forniscono l'energia per lo stoccaggio dei VFA come PHA, mentre i GAO ottengono l'energia per lo stoccaggio principalmente dall'ossidazione del glicogeno. Durante la successiva fase aerobica (con ossigeno disciolto) o anossica (con nitrito o nitrato), i PAO assorbono la $PO_4\text{-P}$ disciolta con un bilancio di massa netto positivo e crescono, mentre i GAO reintegrano il loro accumulo di glicogeno e crescono. Entrambi i gruppi guadagnano l'energia dall'ossidazione del PHA immagazzinato durante la fase anaerobica (Campo et al., 2021a).

La particolare struttura dei granuli aerobici, grazie alla struttura stratificata e alla conseguente formazione di zone anaerobiche, anossiche e aerobiche, permette l'attuazione del processo di nitrificazione e denitrificazione in simultanea (SND) (Nancharaiah et al., 2016). Tuttavia, tale processo risulta non essere efficiente quando la dimensione dei granuli è troppo piccola (Coma et al., 2012). Il processo di rimozione dell'azoto ad opera dei granuli aerobici è mostrato in **Fig. 2** in cui risultano essere ben visibili le differenti stratificazioni presenti.

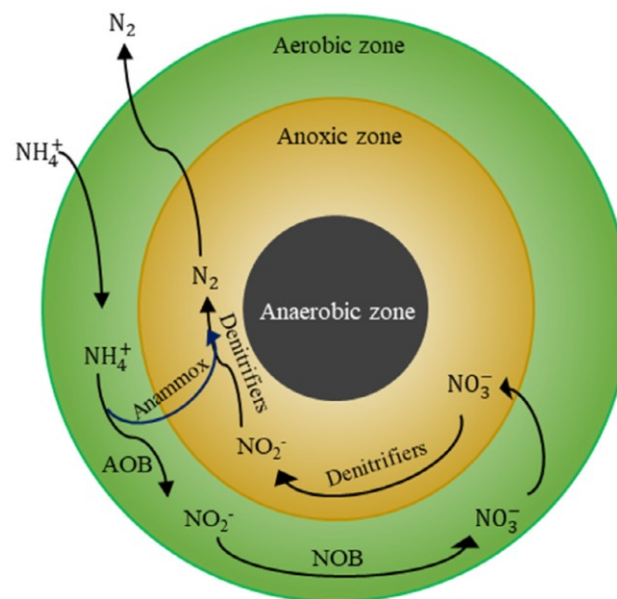


Figura 2. Processo di rimozione dell'azoto realizzabile grazie ai differenti strati presenti nei granuli aerobici.

La fattibilità del processo per la rimozione biologica dei nutrienti è stata, inoltre, studiata per il trattamento delle acque reflue urbane (Purba et al., 2020). In particolare, Pronk et al. (2015) (Pronk et al., 2015) ha studiato le prestazioni di un processo con fanghi granulari aerobici per il trattamento di un'acqua reflua reale in reattori SBR a scala reale. In particolare, le acque reflue venivano inviate a due reattori AGS (capacità di $2500 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), dotati di un sistema di ricircolo interno. Durante le fasi di aerazione la concentrazione di ossigeno è stata mantenuta tra $1,8\text{-}2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Lo studio ha evidenziato buone efficienze di rimozione e un vantaggio in termini di consumo energetico pari al 63% rispetto ad un impianto di depurazione convenzionale (Pronk et al., 2015). Lo studio condotto da M.K de Kreuk et al. (2004) (de Kreuk and van Loosdrecht, 2004), invece, ha dimostrato che granuli stabili e alte efficienze di rimozione possono essere ottenute selezionando organismi a crescita lenta come i PAO. La rimozione di COD, N e P è stata possibile a bassi livelli di saturazione dell'ossigeno (20%) a causa della crescita eterotrofa all'interno dei granuli. Il monitoraggio dei reattori a scala di laboratorio per un lungo periodo, inoltre, ha dimostrato che l'efficienza di rimozione dell'azoto dipende fortemente dal diametro dei granuli. Infine, lunghi periodi di alimentazione anaerobica hanno favorito la

formazione di granuli stabili in corrispondenza di una bassa concentrazione di ossigeno. In aggiunta, Campo et al (2020) (Campo et al., 2020) ha studiato le prestazioni di un processo con fanghi granulari aerobici per il trattamento di un'acqua reflua reale caratterizzata da un basso rapporto carbonio – azoto (C/N) attraverso l'implementazione di un reattore GSB (granular sequencing batch reactor) in scala di laboratorio. Lo studio ha evidenziato notevoli risultati, tra i quali un'alta efficienza di rimozione dell'azoto, una bassa produzione di fango e una bassa concentrazione di solidi nell'effluente. L'alta efficienza di rimozione dei solidi riportata in questo studio è stata ottenuta a seguito della prolungata fase anaerobica, del lungo tempo di detenzione dei solidi (SRT) applicato e dell'implementazione di un sistema completamente granulare con solo una piccola frazione di fango flocculante (<10%). Infatti, il lungo tempo di contatto in condizioni anaerobiche ha stimolato l'adsorbimento dei solidi sulla biomassa ed essendo la superficie disponibile della biomassa per lo più residente sulla frazione granulare, essa può essere lentamente idrolizzata e degradata grazie all'applicazione di un lungo SRT. Inoltre, poiché la prolungata fase anaerobica ha permesso l'assorbimento quasi completo di COD biodegradabile da parte dei microrganismi che risiedono nei granuli, la crescita filamentosa degli eterotrofi in condizioni aerobiche è stata impedita, evitando così la conversione del COD in solidi scarsamente sedimentabili. È stata, infine, studiata anche l'applicabilità del processo in condizioni di microaerazione tramite l'ausilio di un reattore EGSB (Liu and Dong, 2011). In particolare, il reattore microaerobico ha permesso di ottenere una buona rimozione del COD in diverse modalità di funzionamento, mentre per l'azoto le efficienze di rimozione sono risultate essere dipendenti dal flusso di ossigeno, dall'HRT e dalla concentrazione di fanghi. Le migliori efficienze di rimozione dell'azoto totali sono state ottenute considerando un valore di ossigeno disciolto pari a $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ed un HRT di 8 h.

Tuttavia, la formazione e l'utilizzo di fanghi granulari aerobici in un impianto di trattamento su scala reale presenta ancora differenti problemi, quali (Purba et al., 2020):

- Non è possibile convertire il 100% dei fanghi attivi in granuli aerobici in quanto il processo elimina i fanghi meno densi trattenendo soltanto i fanghi con buone proprietà di sedimentabilità;
- La maggior parte dei sistemi reattoristici utilizzati sono di tipo SBR. L'implementazione di tale sistema su scala reale non è ancora di comune impiego;
- I granuli aerobici necessitano di diversi mesi per svilupparsi.

Nonostante tali problematiche, la granulazione aerobica risulta essere un'applicazione promettente per il trattamento di differenti tipologie di acque reflue. Inoltre, tale sistema può essere integrato con altri sistemi come bioreattore a membrana, celle a combustibile microbiche e microalghe, i quali però necessitano di ulteriori approfondimenti (Purba et al., 2020).

1.2 *Tecniche di miglioramento delle efficienze della digestione anaerobica dei fanghi di depurazione*

La seconda parte delle attività ha riguardato il monitoraggio del processo di AD di fanghi di depurazione ad alta concentrazione di secco per valutare eventuali effetti inibitori da parte di sostanze come NH_3 e H_2S , nonché tecniche volte a migliorare la degradazione del fango e quindi le efficienze del processo di digestione, come la microaerazione, la microondazione, e l'applicazione in scala reale di un processo di side-stream ammonia stripping per la rimozione dell'ammoniaca in eccesso.

L'AD è comunemente applicata negli impianti di trattamento delle acque reflue municipali (wastewater treatment plants, WWTP) per la valorizzazione energetica dei fanghi di depurazione. In questo processo, la materia organica contenuta nei fanghi primari e secondari viene biodegradata in assenza di ossigeno e convertita principalmente in metano (CH_4) dagli archei metanogeni. Il digestato dei fanghi di depurazione è ricco di nutrienti e materia organica stabilizzata (Pigoli et al., 2021; Tambone et al., 2010) e può essere riutilizzato come fertilizzante nei campi agricoli se le concentrazioni di metalli pesanti, contaminanti organici e agenti patogeni sono inferiori ai limiti normativi (Di Capua et al., 2020). L'applicazione al suolo è oggi la via

principale per il riutilizzo dei fanghi depurazione nell'Unione Europea. Tuttavia, ogni Stato membro ha emanato una normativa nazionale spesso più rigorosa di quella imposta dalla Commissione Europea attraverso la Direttiva 86/278/CEE e successive modifiche (Collivignarelli et al., 2019).

I fanghi di depurazione sono prodotti in tutto il mondo e sono il residuo del trattamento biologico, chimico e fisico delle acque reflue. Negli ultimi dieci anni, la produzione di fanghi è aumentata costantemente a causa della crescita della popolazione, dell'inasprimento degli standard di scarico e del potenziamento degli impianti di trattamento delle acque reflue (Maqbool et al., 2017). Negli impianti di trattamento comunali, i fanghi vengono tipicamente sottoposti a una serie di trattamenti volti a ridurre il contenuto di acqua e di sostanza organica altamente putrescibile, risultando in un residuo stabile, semisolido e facilmente trasportabile. Il trasporto e lo smaltimento dei fanghi incidono fortemente sui costi operativi di un impianto di depurazione e possono ammontare a >40% dei costi operativi annuali totali dell'impianto (Kelley and Twohig, 2018; Nowak, 2006). Pertanto, sono necessarie soluzioni che limitano la produzione di fanghi al fine di ridurre i costi di gestione degli impianti. A tal proposito, alcuni impianti applicano un SRT molto lungo (>20 giorni) al sistema a fanghi attivi convenzionale (CAS), con l'obiettivo di ridurre al minimo la quantità di fango in eccesso trasferito alla linea di flusso dei fanghi. Questa strategia si traduce nella produzione di fanghi con una bassa percentuale di sostanza organica biodegradabile e un basso rapporto tra solidi volatili (VS) e solidi totali (TS) (VS/TS). Inoltre, un SRT prolungato nelle vasche di aerazione può portare all'accumulo di OM recalcitrante con un alto grado di umificazione (humification degree, HD) (Maqbool et al., 2017). Le sostanze umiche (HS) sono una classe emergente di composti organici naturali con genesi, struttura e vie metaboliche spesso sconosciute (Pontoni et al., 2021). La presenza di composti recalcitranti insieme alla ridotta disponibilità di sostanza organica facilmente biodegradabile influisce negativamente sulla produzione di biogas quando la AD è presente nella linea fanghi degli impianti di trattamento (Liu and Wang, 2015).

L'AD è il metodo tradizionale utilizzato negli impianti per ridurre la frazione biodegradabile di fanghi (stabilizzazione) e per produrre energia attraverso la conversione parziale della sostanza organica in metano (CH₄). Di conseguenza, l'AD ha un bilancio energetico netto positivo e può coprire parzialmente il fabbisogno energetico per il funzionamento degli impianti di trattamento dei rifiuti. L'AD dei fanghi di depurazione procede attraverso l'idrolisi dei fiocchi batterici nei fanghi secondari, e attraverso processi fermentativi, producendo acidi grassi volatili (VFA) e idrogeno gassoso (H₂), che vengono infine convertiti in CH₄ da consorzi archeali e batterici (Pastor-Poquet et al., 2018). Tipicamente, lo stadio idrolitico è la fase limitante per l'AD quando il fango biologico viene utilizzato come substrato e può rallentare la produzione di metano (Maqbool et al., 2017). Di conseguenza, molti studi si sono concentrati su metodi di pretrattamento volti a migliorare la biodegradabilità dei fanghi con l'obiettivo di migliorare la conversione in metano della sostanza organica contenuta nei fanghi. I metodi di pretrattamento adottati per i fanghi includono idrolisi termica (Pilli et al., 2015), disintegrazione meccanica (Nah et al., 2000), cavitazione (Lee and Han, 2013), sonicazione (Show et al., 2007), trattamento alcalino (Lee and Han, 2013), ozonizzazione (Chu et al., 2009) e idrolisi biologica (Ding et al., 2017). Tuttavia, l'applicazione di questi pretrattamenti comporta costi operativi più elevati a causa dell'elevata domanda di prodotti chimici ed energia elettrica. Pertanto, dovrebbero essere presi in considerazione metodi meno costosi e che consumano meno energia per migliorare l'idrolisi dei fanghi e per aumentare la produzione di metano.

La microaerazione viene spesso eseguita durante l'AD per la desolforazione del biogas e la rimozione dell'ammoniaca, con l'obiettivo di purificare il biogas per un ulteriore utilizzo (ad esempio, produzione di biometano), evitare la corrosione delle apparecchiature metalliche a causa dell'H₂S e prevenire l'inibizione della metanogenesi (Di Capua et al., 2021; Krayzelova et al., 2015). L'aria viene dosata in maniera controllata direttamente nello spazio di testa dei digestori (Giordano et al., 2019), nel flusso di ricircolo dei fanghi (Giordano et al., 2019; Krayzelova et al., 2015), o in compartimenti separati (Ramos et al., 2013), con l'obiettivo di stimolare l'ossidazione parziale dell'H₂S prodotta durante la trasformazione in zolfo elementare (S⁰) e/o stripping di ammoniaca. Inoltre, diversi autori hanno indicato la microaerazione come una potenziale soluzione per migliorare la biodegradazione dei fanghi stimolando l'attività idrolitica dei batteri

aerobi durante il processo di digestione (Jeníček et al., 2008; Krayzelova et al., 2014). Jenicek et al. (2008) hanno osservato una maggiore degradazione dei fanghi in due digestori a piena scala azionati dosando aria nel flusso di ricircolo rispetto al funzionamento del digestore prima del dosaggio dell'aria. Il rapporto tra solidi volatili e solidi sospesi totali (VSS/TSS) del digestato prodotto in condizioni microaerobiche è risultato inferiore del 2-6% rispetto a quello del digestato ottenuto in condizioni anaerobiche convenzionali. A livelli elevati di H₂S nel biogas (>5000 ppm), la produzione specifica di biometano metano (SMP) in condizioni microaerobiche era 1.5 volte superiore a quella osservata prima del dosaggio nell'aria a causa della disinibizione dei metanogeni in seguito all'ossidazione dell'H₂S. In un altro studio, Jenicek et al. (2014) hanno riportato che la microaerazione potrebbe migliorare sia la degradazione del COD che la disidratabilità del liquido dei fanghi, riducendo al contempo il potenziale di formazione di schiuma e la sua stabilità.

Sebbene siano stati portati alla luce gli effetti positivi della microaerazione, non è ancora chiaro in che misura la microaerazione possa essere accoppiata all'AD mesofila senza inibire l'attività di batteri fermentativi e metanogeni. Allo stesso modo, l'effetto della dose di aria sull'accumulo di VFA e sulla degradazione di carboidrati, proteine, lipidi e sostanze organiche recalcitranti come l'HS deve essere ulteriormente chiarito.

La degradazione anaerobica di substrati organici ricchi di proteine, come i fanghi depurazione, porta alla generazione di ammoniaca che può inibire la produzione di metano (Yuan and Zhu, 2016). La concentrazione di azoto ammoniacale totale (TAN) nella frazione liquida del fango in digestione in un WWTP varia comunemente tra 1 e 2 g L⁻¹, mentre concentrazioni fino a 6 g L⁻¹ possono verificarsi per l'AD ad alto tenore di solidi (HSAD) (Di Capua et al., 2020). L'HSAD si traduce in minori volumi del digestore, costi di trasporto e consumo di energia per il riscaldamento rispetto all'AD convenzionale, migliorando il bilancio energetico del processo di valorizzazione dei fanghi di depurazione. Tuttavia, l'HSAD dei fanghi può anche portare a concentrazioni più elevate di TAN e altri contaminanti durante il processo (Di Capua et al., 2020; Giordano et al., 2019). Le temperature termofile (che vengono tipicamente applicate per migliorare la produttività del processo di digestione, nonché la stabilizzazione e l'igienizzazione dei fanghi) possono amplificare l'effetto inibitorio dell'ammoniaca, poiché la concentrazione di azoto ammoniacale libero (FAN) aumenta con la temperatura (Capson-Tojo et al., 2020).

La rimozione di TAN dai fanghi di depurazione può essere effettuata tramite stripping prima, durante o dopo l'AD (Kratat et al., 2017). Lo stripping dell'ammoniaca in configurazione side-stream si è dimostrato uno strumento efficace per controllare i livelli elevati di ammoniaca durante l'AD e consiste nel ricircolare il digestato spogliato di ammoniaca nel digestore (Serna-Maza et al., 2014; Walker et al., 2011). L'ammoniaca rimossa può essere successivamente assorbita in una soluzione di acido solforico o nitrico per ottenere un fertilizzante a base di ammonio (Costamagna et al., 2020b). L'acido solforico è spesso l'opzione preferita, essendo meno costosa ed evitando la formazione di prodotti esplosivi (es. nitrato di ammonio) (Rao, 2014). In questo modo, la rimozione dell'ammoniaca è abbinata al recupero dei nutrienti dai rifiuti, nel rispetto dei principi di economia circolare promossi dalla Commissione Europea (Circular Economy Action Plan COM/2020/98).

Il trasferimento dell'ammoniaca dalla fase liquida alla fase gassosa dipende dalla costante di velocità di trasferimento di massa, dalla superficie di interfaccia gas/liquido e da una forza motrice di concentrazione, come descritto dall'Eq. 1 (Arogo et al., 1999):

$$\frac{dM_{FAN}}{dt} = K_{FAN} A_0 (C_{FAN}^{liq} - C_{FAN}^{gas}) \quad (1)$$

dove M_{FAN} rappresenta la massa di ammoniaca (kg), K_{FAN} è la costante di velocità di trasferimento di massa complessiva dell'ammoniaca (m s⁻¹), A₀ è la superficie interfacciale gas/liquido (m²), C_{FAN}^{liq} and C_{FAN}^{gas} sono le concentrazioni di FAN nel liquido e nel gas di stripping (g L⁻¹), rispettivamente. L'efficienza dello stripping dell'ammoniaca dipende principalmente da cinque fattori di processo: pH, temperatura, velocità di trasferimento del FAN dalla fase liquida a quella gassosa, velocità di alimentazione del gas di stripping e

carico idraulico (Huang and Shang, 2006). Temperature e pH elevati facilitano il processo di stripping spostando l'equilibrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ verso il FAN, che si traduce in un valore $C_{\text{FAN}}^{\text{liq}}$ più alto. A pH 10 e temperatura di 70°C, l'equilibrio di dissociazione è completamente dalla parte del FAN (Jardin et al., 2006).

L'aumento del pH nei digestori anaerobici viene comunemente effettuato aggiungendo alcali come calce ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), carbonato di calcio (CaCO_3), carbonato di sodio (Na_2CO_3) e soda caustica (NaOH), che si traduce in un aumento dei volumi di digestato e dell'operatività costi (Sotoft et al., 2015). Inoltre, l'uso massiccio di alcali può portare a problemi operativi potenzialmente gravi dovuti alla scarsa dissoluzione e/o precipitazione dei sali, che riducono il volume attivo del digestore (Speece, 1996), e agli effetti inibitori di alti livelli di Ca^{2+} e Na^+ ($> 3\text{g L}^{-1}$) sull'anaerobiosi (Ahn et al., 2006; Feijoo et al., 1995; Kim et al., 2000). Lo stripping efficiente dell'ammoniaca dei rifiuti con un'elevata concentrazione di sottosistema di carbonato è possibile senza aggiunta di alcali, poiché lo stripping concomitante di CO_2 aumenta il pH del sistema e facilita la volatilizzazione del FAN (Chaoui et al., 2009; Collivignarelli et al., 1998; Zhao et al., 2015). Il sottosistema dei carbonati è il principale sottosistema di acidi deboli nel digestato e fornisce una capacità tampone che aiuta a contrastare la diminuzione del pH dovuta al potenziale accumulo di acidi grassi volatile (VFA) durante l'AD (Lahav e Morgan, 2004).

Lo stripping dell'ammoniaca da soluzioni acquose su scala industriale viene generalmente effettuato in reattori a colonna riscaldati riempiti con materiale di riempimento. Tuttavia, l'uso di colonne impaccate spesso determina un rapido intasamento e un'elevata perdita di carico e non è fattibile per il trattamento di digestato ad alto contenuto di solidi. In questo caso, a monte è necessaria la separazione solido/liquido con eventuale aggiunta di polielettroliti, con conseguente aumento dei costi e dell'ingombro. Di conseguenza, dovrebbero essere prese in considerazione tecnologie più adatte per lo stripping dell'ammoniaca in configurazione side-stream negli impianti HSAD che trattano SS. Recentemente, Costamagna et al. (2020a, 2020b) hanno eseguito test pilota e su scala reale per verificare la funzionalità del TFE per lo stripping continuo side-stream dell'ammoniaca con biogas durante l'HSAD termofilo di SS. La tecnologia TFE è ampiamente applicata nell'industria alimentare e chimica per purificare soluzioni liquide ad alta viscosità da componenti volatili mediante evaporazione (Chawankul et al., 2001; Pawar et al., 2012; Tanguy et al., 2015). Un rotore produce un film sottile e un'agitazione turbolenta del fluido, aumentando sia lo scambio termico, sia il trasferimento di massa dell'ammoniaca. Costamagna et al. (2020b) hanno riportato che 19.3 g di N-NH_4^+ per kg di TS alimentati al digestore sono stati rimossi dal digestato tramite un flusso di biogas e recuperati come solfato di ammonio. Sebbene l'uso del biogas per lo stripping dell'ammoniaca side-stream sia stato suggerito da diversi autori, il suo elevato contenuto di CO_2 potrebbe ridurre il trasferimento di massa di CO_2 dalla massa e il successivo aumento del pH, limitando così la rimozione del FAN (Bousek et al., 2016). L'aria è una valida alternativa al biogas, essendo gratuita e con un contenuto di CO_2 trascurabile. Tuttavia, l'uso dell'aria come agente di stripping può inibire l'attività dei microrganismi fermentativi e metanogeni e avere un impatto negativo sulla produzione di metano.

Fino ad oggi, la tecnologia TFE non è mai stata applicata per lo stripping side-stream dell'ammoniaca da digestato utilizzando aria come agente di stripping. Il lavoro svolto mira a 1) dimostrare la fattibilità tecnologica dell'applicazione di un TFE per il side-stream stripping dell'ammoniaca dell'aria da digestato di fanghi di depurazione ad alto tenore di solidi in scala reale, 2) chiarire l'interazione tra lo stripping dell'ammoniaca e il sottosistema carbonatico e 3) valutare l'impatto dell'aerazione sul processo HSAD.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Rimozione di carbonio e azoto in reattore continuo UASB/EGSB con fango aerobico granulare

2.1.1 Design degli esperimenti

L'obiettivo di tale studio è stato quello di implementare un reattore a letto granulare di tipo UASB/EGSB in differenti condizioni di aerazione. Nello specifico, sono stati previsti due periodi sperimentali: una fase iniziale di funzionamento in modalità batch, durata 21 giorni, e una successiva fase di funzionamento in continuo, durata 44 giorni.

2.1.1.1 Fase batch per la coltivazione della biomassa granulare

Per l'avvio del sistema è stato predisposto l'utilizzo di un reattore in vetro per un volume di lavoro complessivo pari a 400 mL (**Fig. 3**).

È stato, inoltre, previsto l'utilizzo di:

- una piastra magnetica di tipo ARGO lab M2-A, al fine di favorire una omogenea diffusione dell'ossigeno e della soluzione influente all'interno del reattore;
- una pompa ad aria elettrica, di tipo Newair 33, al fine di regolare il livello di ossigenazione da fornire alla pietra porosa posta all'interno del reattore batch;
- una pietra porosa, con lo scopo di fornire il giusto apporto di ossigeno disciolto al sistema;
- sonda per la misurazione dell'ossigeno, di tipo WTW Multi 9310 IDS.

Il reattore è stato inoculato con 150 mL di fango granulare proveniente dall'Università degli Studi di Firenze e da 250 mL di refluo influente sintetico, per un totale di 400 mL. In particolare, come inoculo sono stati utilizzati granuli coltivati in condizioni aerobiche, mentre per la composizione dell'influente sintetico si è scelto di seguire le indicazioni fornite da Beun et al. (2002). In particolare, in **Tabella 2** sono riportati i valori di concentrazione iniziale dei principali parametri presi in considerazione.

Tabella 2. Concentrazione teorica iniziale di COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ nell'influente sintetico.

Parametri	Unità di misura	Valori di concentrazione
COD	$\text{mg COD}\cdot\text{L}^{-1}$	617.3
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$	48.50
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	$\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$	107.2
C/N	/	12.73

Durante questa fase iniziale, il sistema di aerazione è stato realizzato mediante l'ausilio di una pietra porosa, regolando l'ossigenazione tramite la pompa ad aria, mentre il sistema di miscelazione è stato realizzato attraverso l'utilizzo della piastra magnetica ARGO lab M2-A.

Il valore di concentrazione dell'ossigeno è stato monitorato a diversi intervalli temporali ed è stato mantenuto intorno ad una concentrazione media pari a circa $3.6 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

In particolare, durante la gestione dell'impianto in modalità batch, per i primi 6 giorni è stata prevista un'unica operazione di refresh dell'influente, alle ore 17 circa di ciascun giorno. Dopodiché, a seguito delle alte efficienze di rimozione ottenute e al fine di monitorare più frequentemente nel tempo l'efficienza di rimozione dei differenti parametri presi in considerazione, si è ritenuto necessario prevedere l'operazione di refresh dell'influente sintetico due volte al giorno, effettuando distinti prelievi in funzione di diversi intervalli temporali.

In **Fig. 3** è riportata la configurazione utilizzata per il reattore batch con le relative strumentazioni.

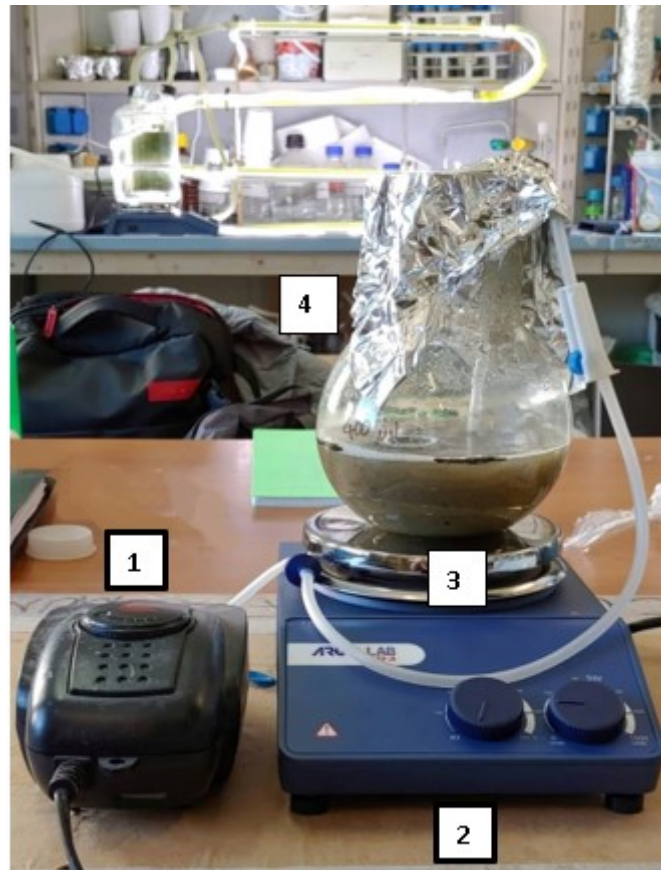


Figura 3. Configurazione reattore batch. In figura, nel dettaglio: 1) pompa ad aria elettrica, 2) piastra magnetica, 3) pietra porosa, 4) reattore da laboratorio con una capacità operativa pari a 400 mL.

2.1.1.2 Messa in continuo di un reattore sperimentale UASB/EGSB con fango granulare

Per l'avvio del secondo periodo sperimentale, è stato predisposto l'utilizzo di un reattore in vetro per un volume di lavoro complessivo pari a 600 mL.

È stato, inoltre, previsto l'utilizzo di:

- due recipienti di capacità di 1000 mL, al fine di contenere l'influyente da alimentare al reattore e l'effluente in uscita dal sistema;
- una pompa idraulica Watson Marlow 2058, per l'alimentazione dell'influyente;
- una pompa idraulica Watson Marlow 505U, per favorire il ricircolo dell'effluente nel reattore principale;
- una pompa ad aria elettrica, di tipo Newair 33, al fine di regolare il livello di ossigenazione da fornire alla pietra porosa posta;
- una pietra porosa, come mezzo di ossigenazione del sistema; .
- una sonda per la misurazione del pH, di tipo WTW Multi 9620 IDS;
- una sonda per la misurazione dell'ossigeno, di tipo WTW Multi 9310 IDS.

Inizialmente, si sono testate differenti configurazioni del sistema sperimentale al fine di valutare quale di esse fosse più idonea al mantenimento della biomassa granulare all'interno del reattore in continuo. Ad esempio, è stata fatta variare la portata di ricircolo passando da una configurazione UASB ad una configurazione EGSB ottenendo così la fluidizzazione graduale del letto granulare. Dopodichè, al fine di non compromettere la stabilità dei granuli inoculati, si è optato per una configurazione a doppia colonna, in cui il

reattore è stato caratterizzato da un basso grado di fluidizzazione. In tale configurazione, oltre al reattore principale sono stati utilizzati:

- un secondo reattore in vetro, per una capacità operativa di 100 mL, da adibire a colonna di aerazione;
- due recipienti di capacità di 1000 mL, al fine di contenere l'influente da alimentare al reattore e l'effluente in uscita dal sistema;
- una pompa idraulica Watson Marlow 2058, per l'alimentazione dell'influente;
- una pompa idraulica Watson Marlow 505U, per favorire il ricircolo dell'effluente nel reattore principale;
- una pompa ad aria elettrica, di tipo Newair 33, al fine di regolare il livello di ossigenazione da fornire alla pietra porosa posta all'interno della colonna di aerazione;
- una pietra porosa, come mezzo di ossigenazione del sistema; .
- una sonda per la misurazione del pH, di tipo WTW Multi 9620 IDS;
- una sonda per la misurazione dell'ossigeno, di tipo WTW Multi 9310 IDS.

Il reattore è stato riempito con circa 300 mL di inoculo granulare e 300 mL di refluo influente sintetico, la cui composizione è la medesima utilizzata nella fase batch, per un volume di lavoro complessivo di 600 mL. L'influente è stato alimentato ad una velocità tale da fornire al sistema $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ di refluo sintetico, impostando quindi un tempo di ritenzione idraulica (HRT – *hydraulic retention time*) pari ad 1 giorno.

Il sistema di aerazione è stato realizzato prendendo come riferimento il modello di Liu and Dong (2011), con l'obiettivo di mantenere un letto di fango stabile evitando l'eventuale danneggiamento da parte delle bolle d'aria. Tale modello ha previsto l'utilizzo di una colonna aerata all'interno della quale, per gravità, confluisce una portata di effluente in uscita dal reattore biologico. Tale portata viene nuovamente immessa all'interno del reattore insieme all'influente, nel medesimo punto di alimentazione, mediante un sistema di ricircolo. All'interno della colonna aerata l'aerazione è stata realizzata mediante l'ausilio di una pietra porosa, con un'ossigenazione regolabile attraverso l'utilizzo di una pompa ad aria elettrica. Il valore di concentrazione dell'ossigeno è stato monitorato nel tempo, circa due volte al giorno. In particolare, si è partiti impostando una concentrazione di ossigeno all'interno del reattore pari a $1.0 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Tale concentrazione, però, non ha permesso il mantenimento dei livelli di stabilità dei fanghi granulari aerobici comportando, quindi, basse efficienze di rimozione. Per tale motivo, si è deciso di partire da una concentrazione di ossigeno maggiore per poi abbassarla gradualmente. Nello specifico, il valore di concentrazione dell'ossigeno è stato mantenuto inizialmente ad una concentrazione media pari a circa $6.9 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ nella colonna di aerazione e pari a $5.0 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ all'interno del reattore, per poi essere abbassato gradualmente fino ad un valore medio pari a $1.7 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ all'interno del reattore.

Per garantire il ricircolo dell'effluente è stata utilizzata la pompa Watson Marlow 505U, con una velocità tale da far ricircolare circa $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ di effluente.

In **Fig. 4** è riportata la configurazione utilizzata per il reattore in continuo prima dell'inserimento della biomassa granulare con le relative strumentazioni (**Fig. 4a**) e le immagini del reattore UASB/EGSB rispettivamente dopo 5, 20 minuti e 12 ore dal caricamento (**Fig. 4b–c–d**).

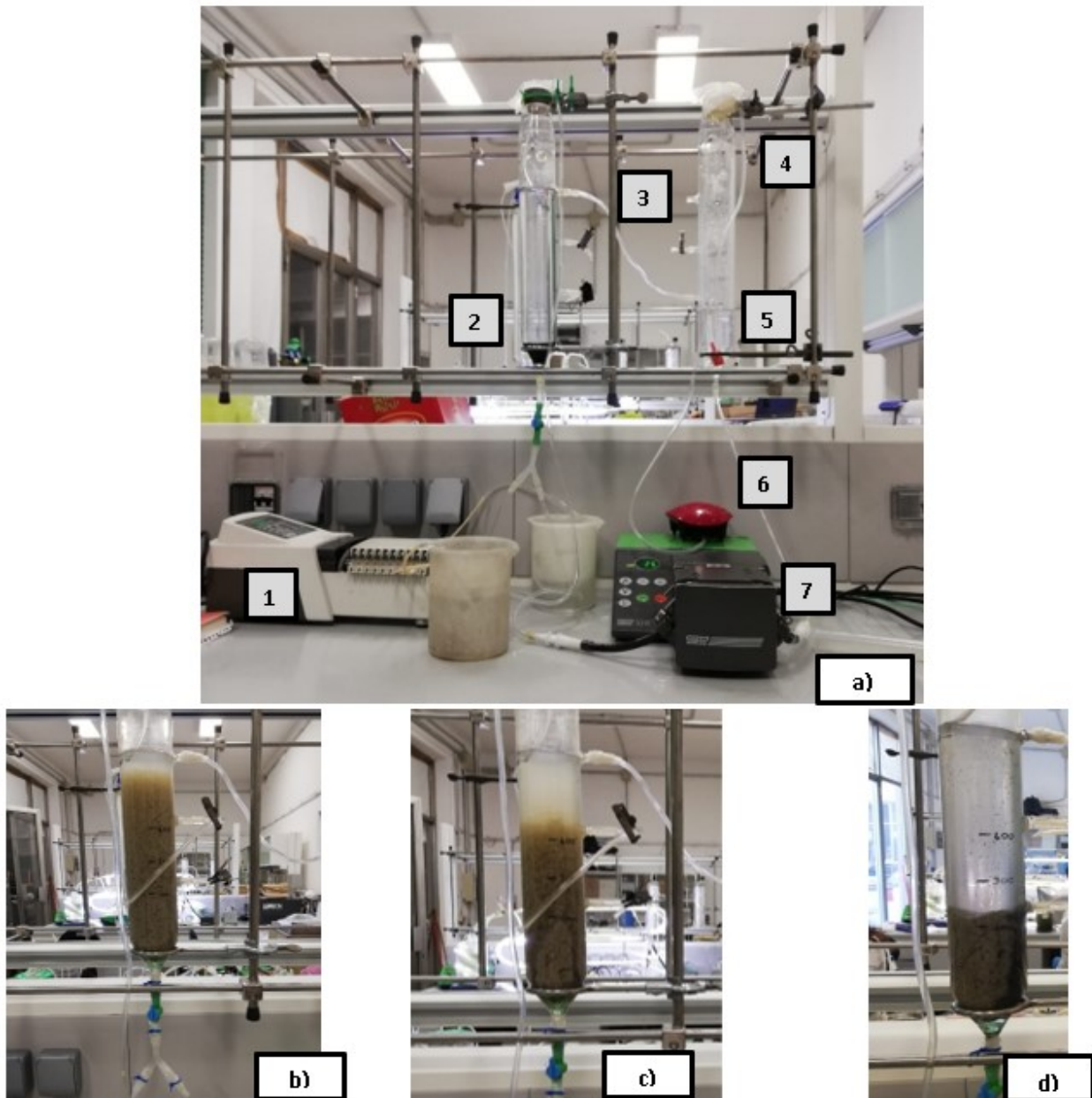


Figura 4. (a) Configurazione reattore in continuo in assenza di biomassa granulare. In figura, nel dettaglio: 1) pompa di alimentazione dell'influente e scarico dell'effluente, 2) reattore UASB/EGSB, 3) ricircolo per gravità, 4) colonna di aerazione, 5) pietra porosa, 6) pompa ad aria elettrica, 7) pompa di ricircolo. b-c-d) reattore UASB/EGSB con biomassa granulare rispettivamente dopo 5, 20 min e 12 ore dal caricamento.

2.1.2 Metodi analitici

Le analisi eseguite sono state:

- TOC (*total organic carbon*);
- IC (*ion chromatography analysis*);
- Misure dell'azoto ammoniacale;
- COD (*chemical oxygen demand*);
- SST (*total suspended solids*);
- SSV (*volatile suspended solids*)

Nello specifico, la prova del TOC consente di valutare le aliquote di carbonio totale, carbonio inorganico e carbonio organico totale presenti nel campione analizzato. Nel caso studio è stata posta particolare attenzione alla frazione di carbonio organico totale. Tale analisi è stata eseguita con cadenza giornaliera sia per il reattore batch che per quello in continuo, esaminando, di volta in volta, tutti i campioni di influente ed effluente prelevati nel corso della giornata.

La prova all'IC, invece, permette di rilevare la presenza di nitrati (NO_3^-), nitriti (NO_2^-), fosfati (PO_4^{3-}), solfati (SO_4^{2-}), fluoruri (F⁻) e cloruri (Cl⁻) tramite un sistema di cromatografia ionica. Nel caso in esame è stata posta l'attenzione, principalmente, sui composti dell'azoto e del fosforo per verificare l'attività nitrificante e denitrificante della biomassa granulare aerobica presente all'interno del reattore. In particolare, tale analisi è stata realizzata sporadicamente sui campioni di influente ed effluente prelevati dal reattore batch e con cadenza giornaliera per i campioni prelevati dal reattore in continuo.

In aggiunta, le misure dell'azoto ammoniacale sono state eseguite attraverso una determinazione spettrofotometrica all'indofenolo, il quale, in ambiente alcalino e in presenza di nitroprussiato sodico che agisce da catalizzatore, assume una colorazione verde-blu, misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 690 nm. Tale prova è stata eseguita con cadenza giornaliera, esaminando tutti i campioni di influente ed effluente sottoposti a prelievo sia per il reattore batch che per quello in continuo.

Il COD, invece, rappresenta la quantità di ossigeno, espressa in $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, necessaria per la completa ossidazione chimica dei composti organici e inorganici presenti in un campione liquido.

Le prove per l'analisi del COD totale sono state eseguite mediante il metodo colorimetrico. In particolare, il metodo ha previsto l'ossidazione della sostanza organica mediante una soluzione di dicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in ambiente acido e l'utilizzo di un catalizzatore. Valutando la variazione di concentrazione di dicromato di potassio, attraverso un metodo fotometrico, è stato possibile ricavare quanta sostanza organica è stata ossidata e, quindi, il COD totale. Tale prova è stata realizzata sporadicamente sui campioni di influente ed effluente prelevati dal reattore in continuo.

Infine, la prova degli SST consente di valutare la concentrazione dei solidi sospesi totali, cioè il materiale presente in sospensione in un campione d'acqua che può essere separato tramite mezzi meccanici energetici quali la filtrazione sottovuoto o la centrifugazione di un campione liquido.

L'analisi è stata svolta per conoscere la concentrazione di solidi sospesi totali (SST) e volatili (SSV) al termine del periodo batch.

2.1.3 Risultati

2.1.3.1 Reattore batch

In **Fig. 5** è mostrata l'efficienza di rimozione in termini di TOC e azoto ammoniacale $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Tali valori sono stati misurati considerando le concentrazioni di TOC e $\text{NH}_4^+\text{-N}$ dopo circa 16 ore dal refresh. Dal grafico si evince che l'efficienza di rimozione per entrambi i parametri misurati risulta essere elevata, indicando un rapporto C/N ottimale. In particolare, per il TOC l'efficienza di rimozione media è pari al 67%, mentre per l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$ risulta essere pari al 93%.

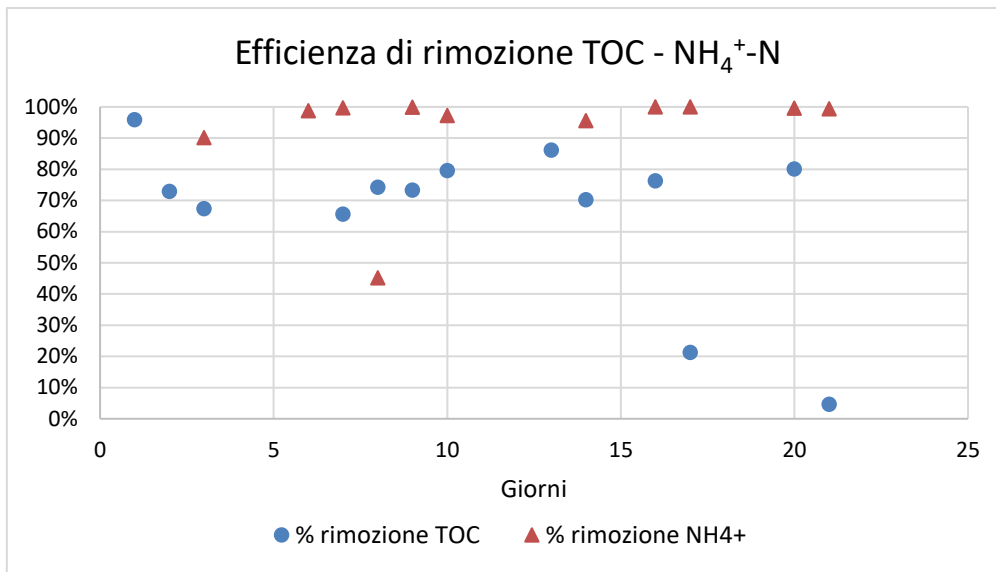


Figura 5. Efficienza di rimozione in termini di TOC e NH₄⁺-N misurata dopo 16 ore dal refresh.

In **Fig. 6** si riportano le concentrazioni di ossigeno medie giornaliere. La concentrazione di ossigeno media giornaliera misurata nel reattore batch è risultata essere pari a 3.6 mg O₂·L⁻¹. Il valore maggiore di ossigeno è stato raggiunto al termine del periodo di sperimentazione ed è risultato essere pari a 7.7 mg O₂·L⁻¹, probabilmente a causa di un carico influente insufficiente.

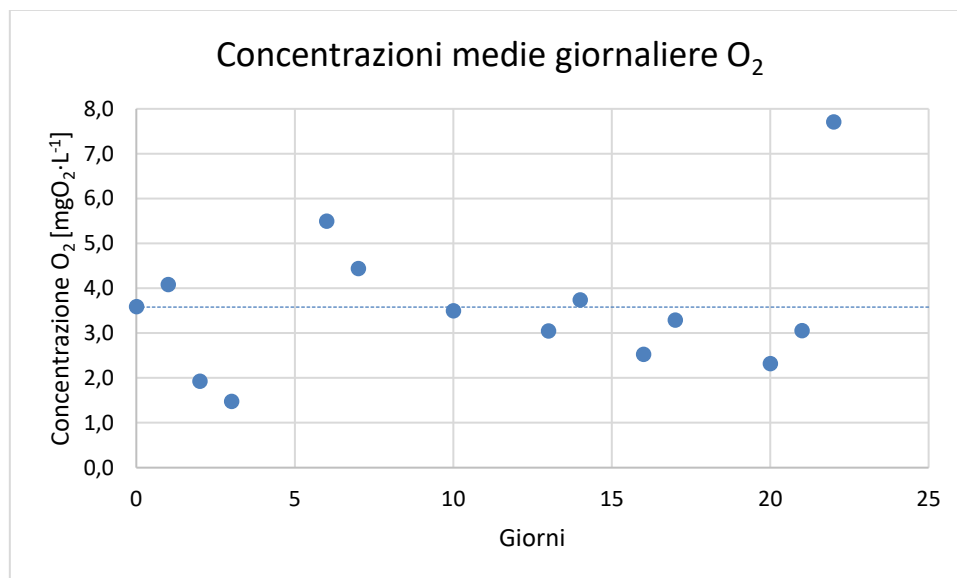


Figura 6. Andamento concentrazioni giornaliere di ossigeno misurate nel reattore batch.

In aggiunta, in **Fig. 7** è riportato l'andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ossigeno in funzione delle percentuali di rimozione dell'NH₄⁺-N.

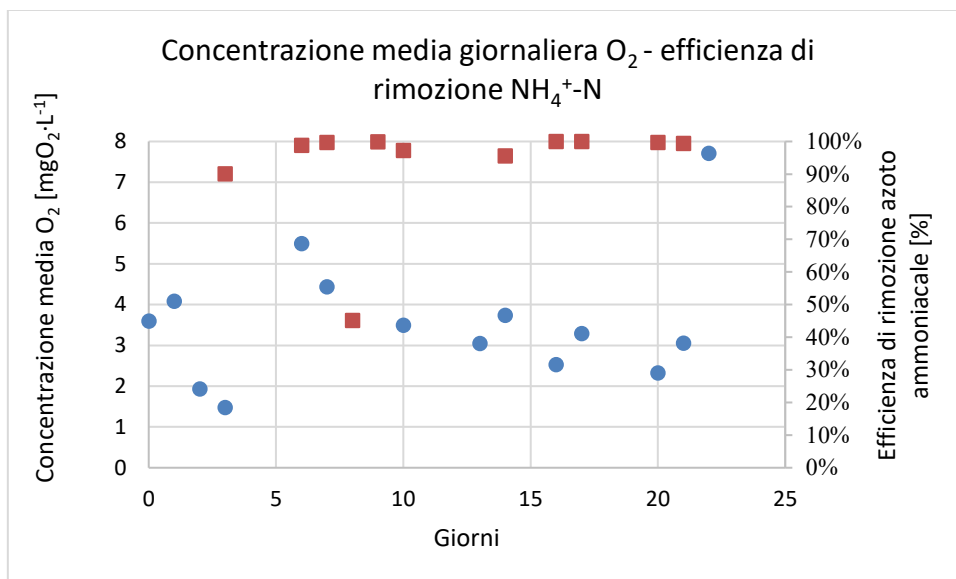


Figura 7. Confronto tra la concentrazione media di ossigeno O₂ e la percentuale di rimozione giornaliera dell’azoto ammoniacale.

Dal grafico si evince che i valori di ossigeno presenti all’interno del reattore hanno consentito una notevole rimozione di NH₄⁺-N per tutti i campioni analizzati ad eccezione del campione misurato l’8° giorno di sperimentazione in corrispondenza del quale è stata riscontrata un’efficienza di rimozione pari al 45%. Infatti, in corrispondenza dei giorni 8 e 9 di sperimentazione, a causa di un malfunzionamento del sistema di misurazione dell’ossigeno, non è stato possibile misurare e, quindi, regolare la concentrazione di ossigeno disciolto nel reattore. La bassa efficienza di rimozione, quindi, può essere giustificata dalla presenza di una concentrazione di ossigeno all’interno del reattore molto più bassa rispetto alla concentrazione media.

Al fine di valutare nel tempo l’efficienza di rimozione in termini di TOC e NH₄⁺-N, si è ritenuto necessario prevedere l’operazione di refresh dell’influente sintetico due volte al giorno, effettuando distinti prelievi in funzione di diversi intervalli temporali. In **Fig. 8** si riportano gli andamenti della concentrazione di ossigeno misurata nel reattore in funzione dei differenti valori di concentrazione di NH₄⁺-N riscontrati in uno specifico giorno.

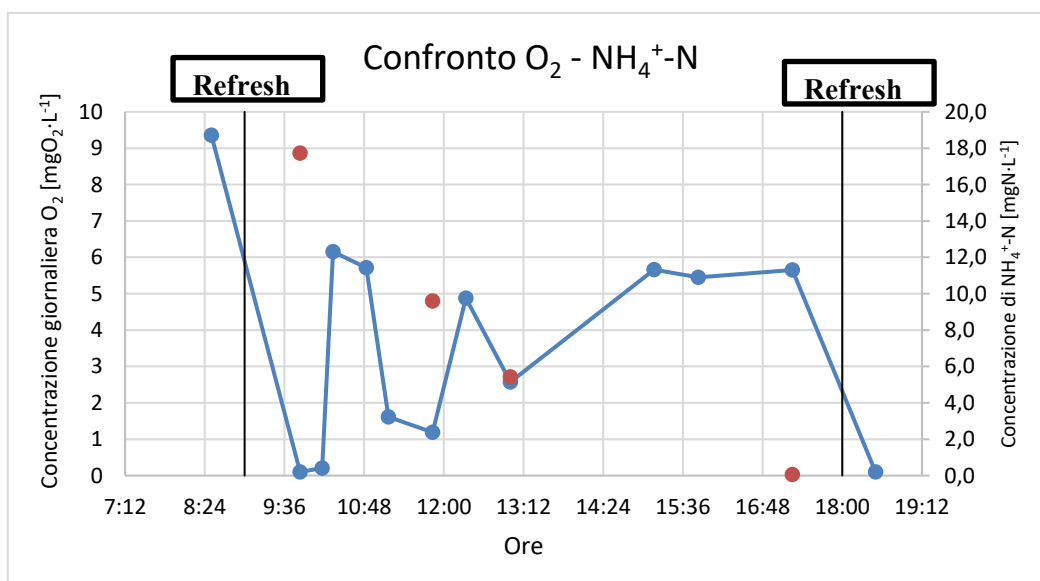


Figura 8. Confronto tra la concentrazione di ossigeno e di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ riscontrata all'interno del reattore batch in un giorno sperimentale.

Dal grafico si evince che in seguito al refresh dell'influente la concentrazione di ossigeno ha subito un forte decremento passando da un valore di 9.4 ad un valore di $0.10 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ per poi riassetarsi intorno al valore medio e riabbassarsi a seguito del secondo refresh dell'influente giornaliero. Per quel che riguarda, invece, la concentrazione di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ misurata nel reattore, partendo da un valore di $17.7 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$, la concentrazione è risultata essere pari a 9.60 , 5.42 e $0.05 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$, dopo circa 3, 4 e 8 ore dal refresh. È bene precisare che al fine di evitare il rallentamento dell'attività nitrificante a seguito del refresh e quindi in corrispondenza dei bassi valori di ossigeno riscontrati nel reattore, è stata settata una maggiore potenza della pompa ad aria elettrica al fine di fornire un maggiore quantitativo di ossigeno al sistema.

Infine, al termine del periodo batch si è scelto di valutare la concentrazione di SST e SSV misurati all'interno del reattore prima dell'avviamento in continuo. Nello specifico, è stata ottenuta una concentrazione di SST pari a $1.81 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e di SSV pari a $1.59 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.1.3.2 Reattore in continuo – FASE I

La prima fase di funzionamento del reattore in continuo è stata realizzata mantenendo un valore di concentrazione media dell'ossigeno pari a circa $6.9 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ nella colonna di aerazione e a $5.0 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ all'interno del reattore. Di seguito, verranno mostrati nel dettaglio i risultati ottenuti.

In **Fig. 9** è mostrata l'efficienza di rimozione in termini di TOC, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ misurata per il reattore in continuo. In particolare, le efficienze di rimozione medie nel periodo di sperimentazione risultano essere pari all'83% e 93% rispettivamente per il TOC e $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

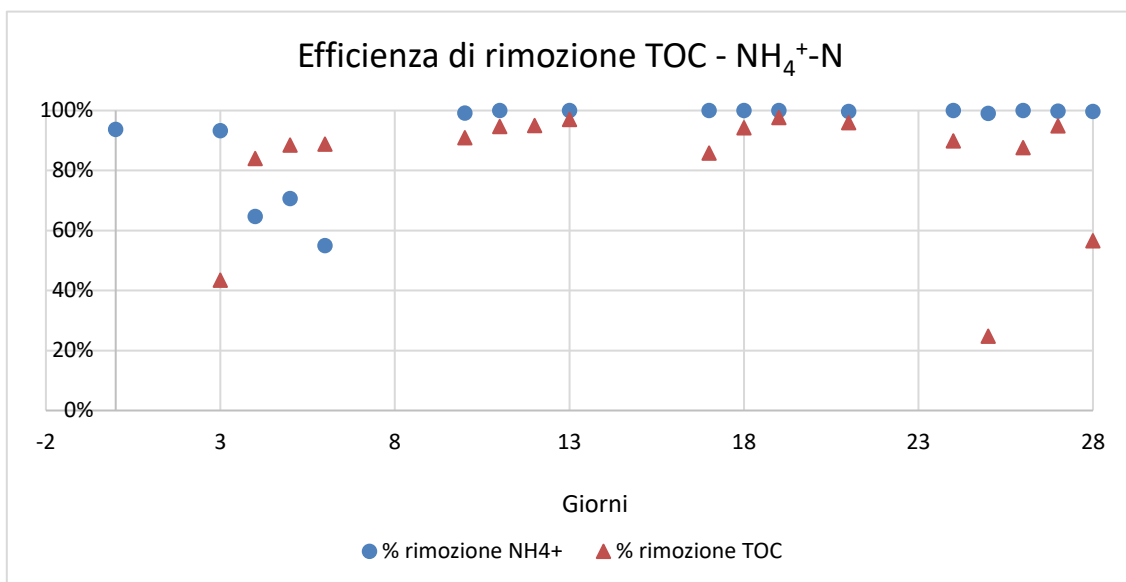


Figura 9. Efficienza di rimozione giornaliera in termini di TOC e $\text{NH}_4^+\text{-N}$, riscontrata durante la Fase I.

Per quel che riguarda, invece, la concentrazione di ossigeno all'interno del reattore, come detto precedentemente, essa risulta essere pari in media a $5.0 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$. In **Fig. 10** si riportano le concentrazioni di ossigeno medie giornaliere.

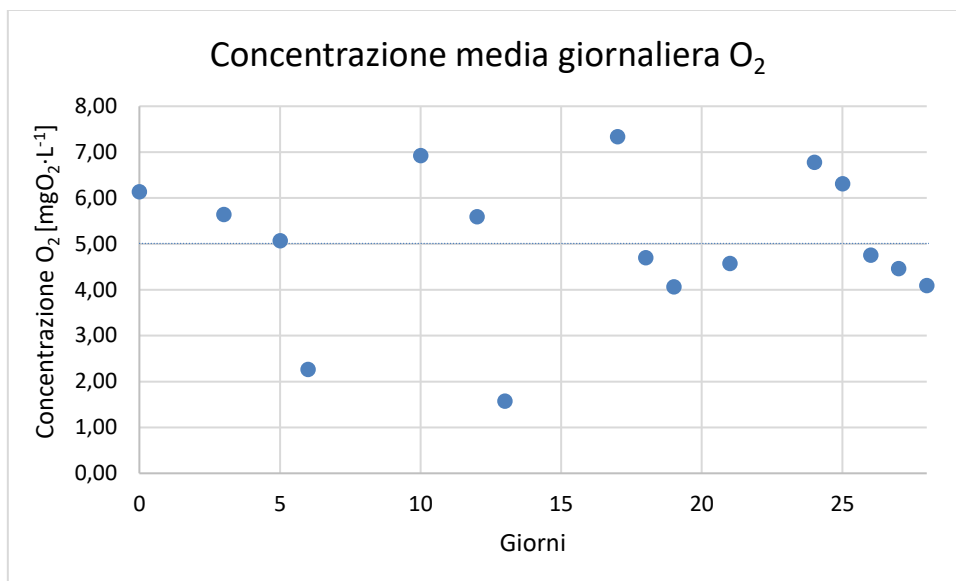


Figura 10. Andamento concentrazioni giornaliere di ossigeno misurate nel reattore continuo (Fase I).

In **Fig. 11**, inoltre, viene confrontata la concentrazione di ossigeno presente all'interno del reattore con le efficienze di rimozione dell' $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

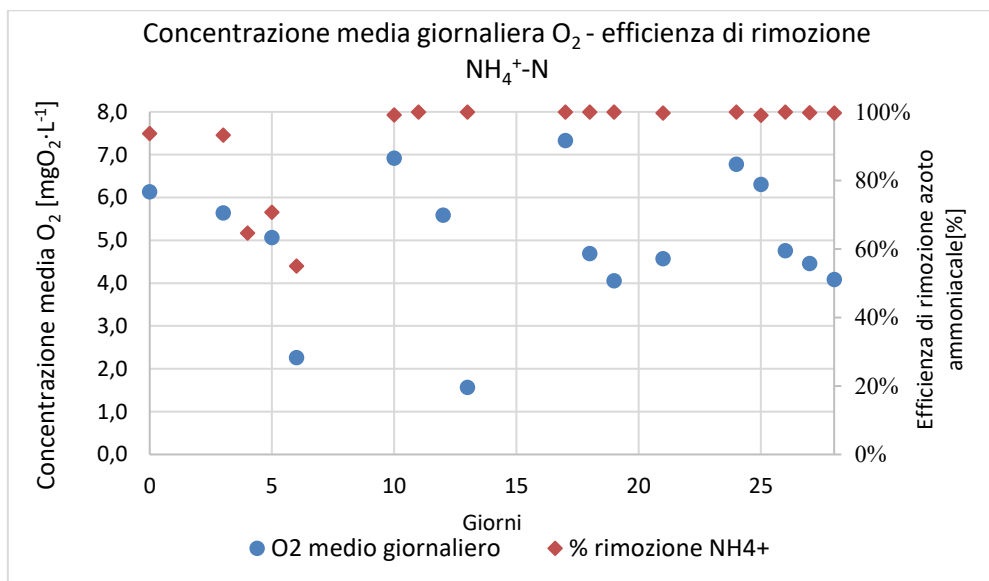


Figura 11. Confronto tra la concentrazione media di ossigeno O₂ e la percentuale di rimozione giornaliera dell'azoto ammoniacale (Fase I).

Dal grafico si evince che i valori di ossigeno presenti all'interno del reattore hanno consentito una notevole rimozione di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ per tutti i campioni analizzati ad eccezione dei giorni 4, 5 e 6 di sperimentazione a causa di iniziali problemi di assestamento del sistema, dovuti all'implementazione della colonna di aerazione.

In aggiunta, al fine di valutare l'effettiva capacità nitrificante dei microrganismi presenti all'interno del reattore, in **Fig. 12** sono presentati i grafici contenenti il confronto tra l'azoto totale inorganico (TIN) in ingresso e in uscita, ossia la somma di $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$. Dal grafico si evince che mediamente circa il 74% dell'azoto totale inorganico presente nella soluzione influente viene consumato.

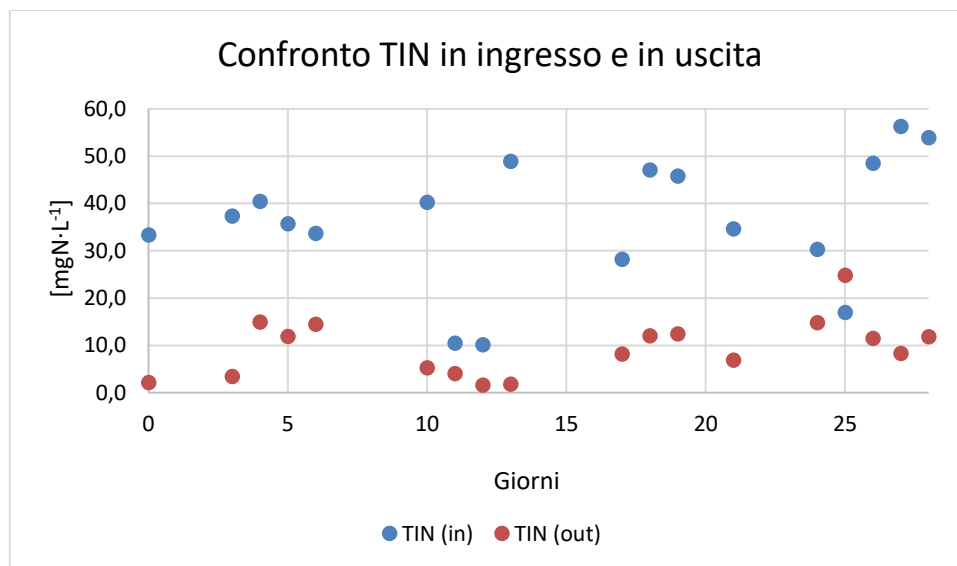


Figura 12. Confronto TIN in ingresso e in uscita (Fase I).

Un'ulteriore analisi svolta sporadicamente per il reattore in continuo è stata quella che ha consentito di misurare la percentuale di rimozione del COD. Nello specifico, partendo da una concentrazione media di COD misurata nell'influente pari a 574.7 mg COD·L⁻¹, i risultati in uscita hanno evidenziato una percentuale di rimozione di circa l'86%.

Per quel che riguarda invece i quantitativi di fosforo presenti all'interno della soluzione, inizialmente si è scelto di utilizzare la medesima concentrazione influente utilizzata per il reattore batch. Tale concentrazione è stata poi ridotta passando da un valore pari a 107.2 mg P·L⁻¹ fino ad un valore di circa pari a 11 mg P L⁻¹, così come indicato da Iannacone et al. (Iannacone et al., 2019). In **Fig. 13** sono riportate le concentrazioni in ingresso e in uscita misurate in termini di PO₄³⁻-P.

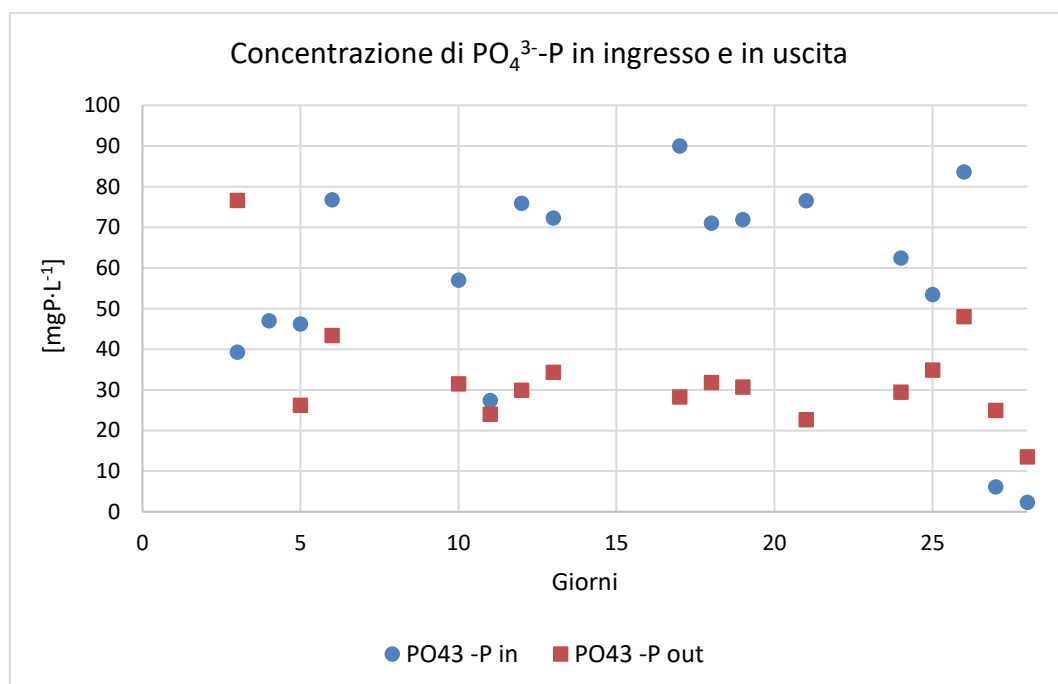


Figura 13. Concentrazione di PO₄³⁻-P misurata nell'influente e nell'effluente (Fase I).

Infine, è stato monitorato nel tempo il valore di pH sia nell'influente che nell'effluente al fine di verificare l'attuarsi del processo depurativo di nitrificazione e denitrificazione, così come riportato in **Fig. 14**. Nello specifico, il valore di pH medio è risultato essere pari a 7.25 e 8.11 rispettivamente nell'influente e nel reattore UASB/EGSB.

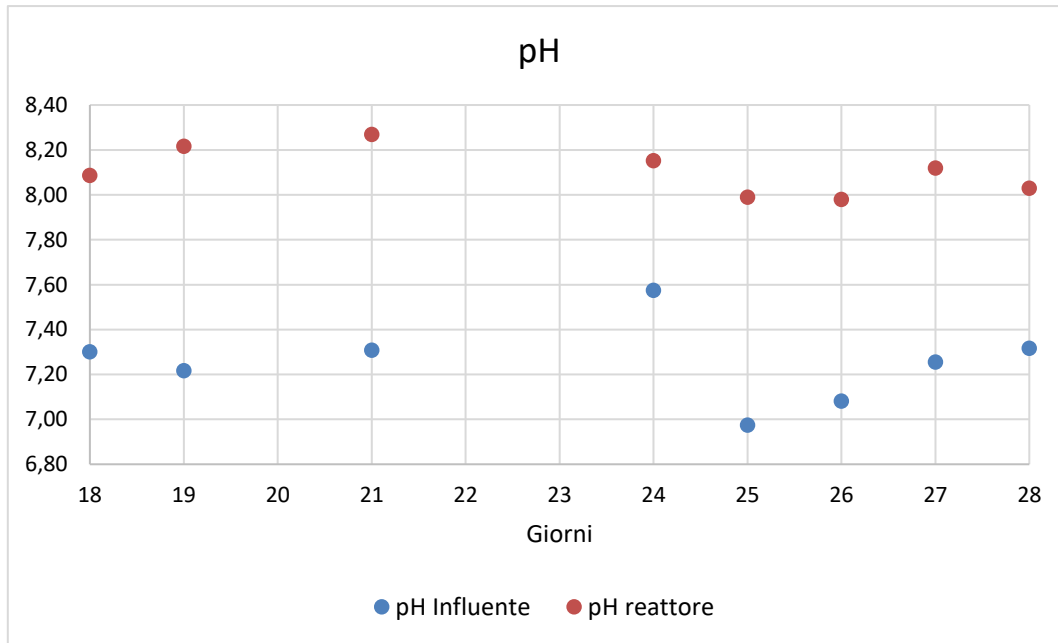


Figura 14. Valore di pH misurato nell'influente e nel reattore (Fase I).

Infine, si è scelto di valutare la concentrazione di SST e SSV misurati all'interno del reattore in continuo. Nello specifico, è stata ottenuta una concentrazione di SST pari a $6.02 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e di SSV pari a $4.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, così come mostrato in **Fig. 15**.

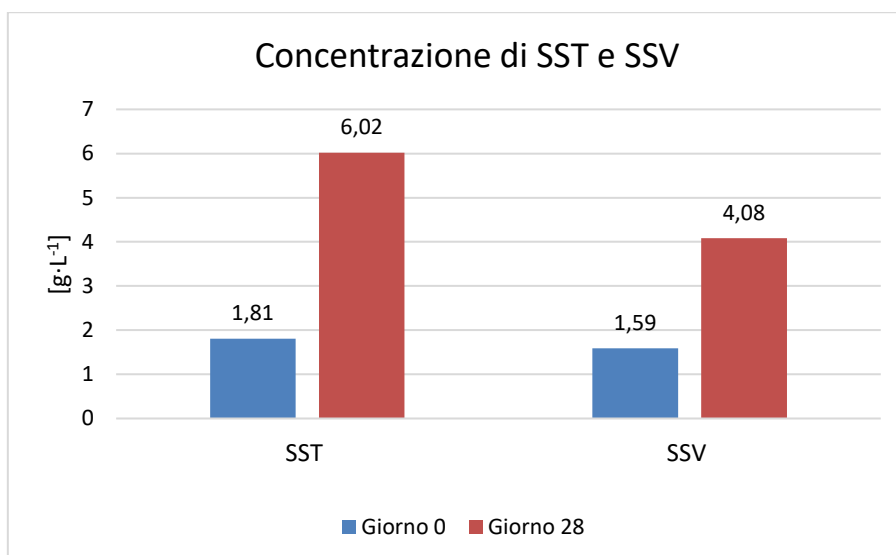


Figura 15. Valore di concentrazione di SST e SSV misurati all'interno del reattore in continuo in corrispondenza dell'inizio e della fine della fase I

2.1.3.3 Reattore in continuo – FASE II

La seconda fase di funzionamento del reattore in continuo è stata realizzata imponendo un valore di concentrazione media dell'ossigeno pari a circa $3.2 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ all'interno del reattore. Di seguito, verranno mostrati nel dettaglio i risultati ottenuti.

In **Fig. 16** è mostrata l'efficienza di rimozione in termini di TOC, COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ misurata per il reattore in continuo. In particolare, le efficienze di rimozione medie nel periodo di sperimentazione risultano essere pari al 100%, 95% e 78% rispettivamente per l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TOC e COD.

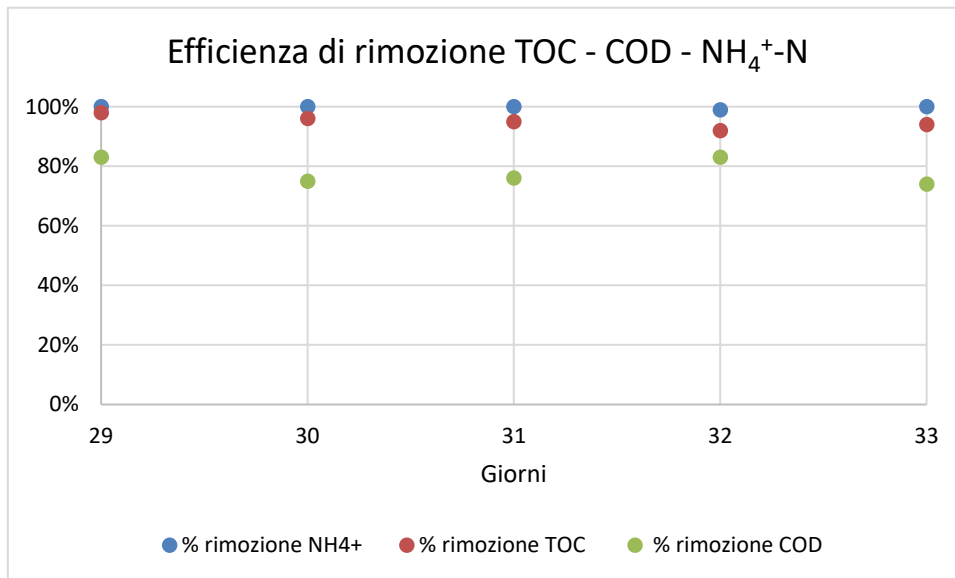


Figura 16. Efficienza di rimozione giornaliera in termini di TOC, COD e $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (Fase II)

Per quel che riguarda, invece, la concentrazione di ossigeno all'interno del reattore, durante la fase II essa è risultata essere pari in media a $3.2 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. In **Fig. 17** si riportano le concentrazioni di ossigeno medie giornaliere.

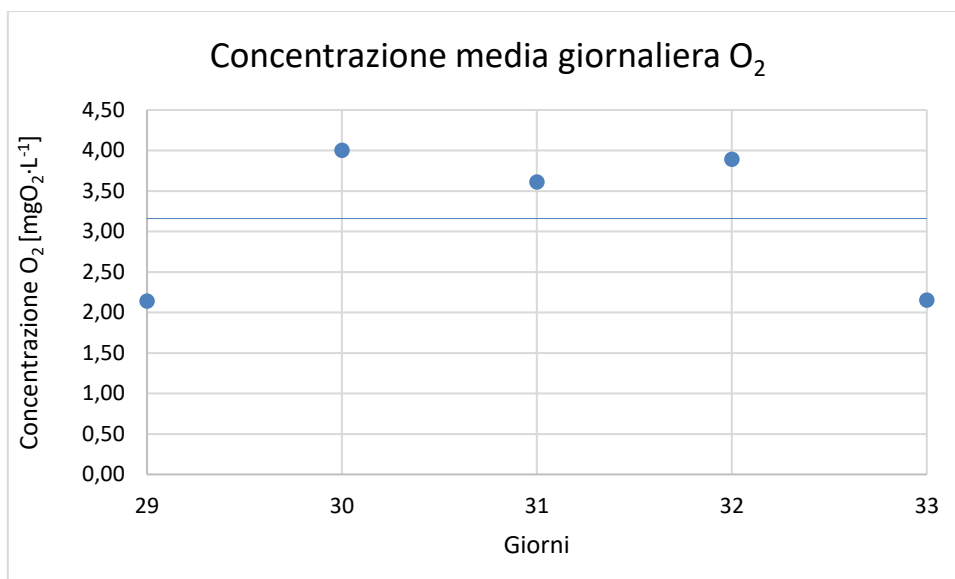


Figura 17. Andamento concentrazioni giornaliere di ossigeno misurate nel reattore continuo durante la Fase II

In **Fig. 18**, inoltre, è stata confrontata la concentrazione di ossigeno presente all'interno del reattore con le efficienze di rimozione dell' $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

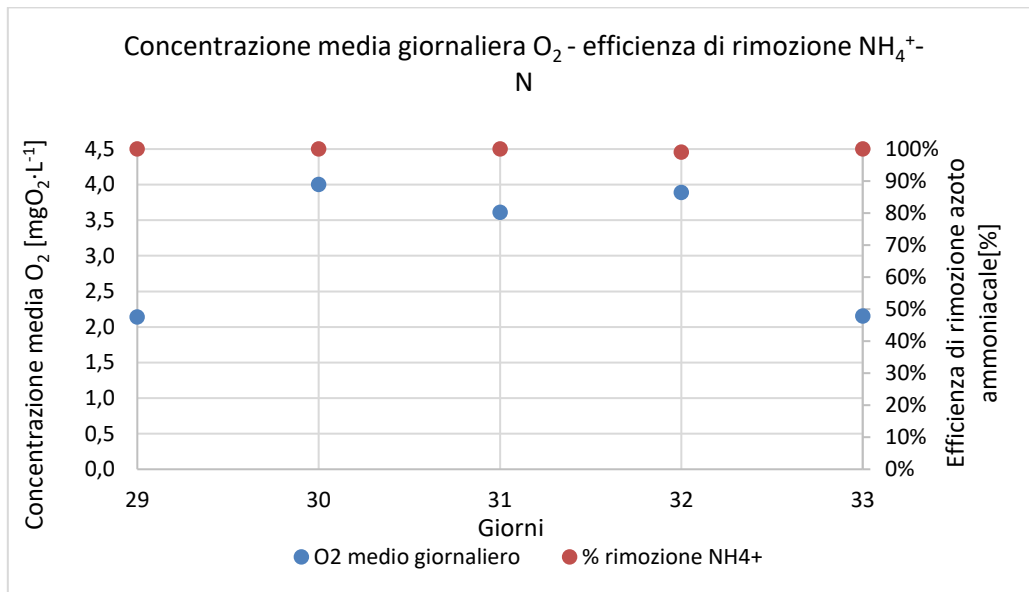


Figura 18. Confronto tra la concentrazione media di ossigeno O_2 e la percentuale di rimozione giornaliera dell'azoto ammoniacale, riscontrata durante la Fase II

Dal grafico si evince che, nonostante vi sia stata una riduzione della concentrazione di ossigeno all'interno del reattore, tale riduzione non ha compromesso l'efficienza di rimozione dell' $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Inoltre, anche durante la Fase II, al fine di valutare l'effettiva capacità nitrificante dei microrganismi presenti all'interno del reattore, in **Fig. 19** sono presentati i grafici contenenti il confronto tra il TIN in ingresso e in uscita. Dal grafico si evince che mediamente circa l'88% dell'azoto totale inorganico presente nella soluzione influente viene consumato.

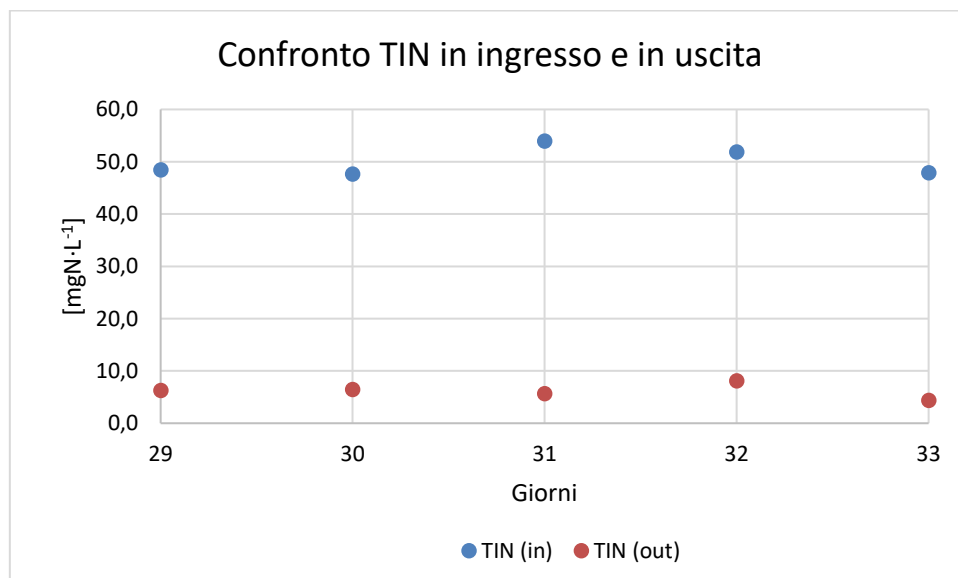


Figura 19. Confronto TIN in ingresso e in uscita (Fase II).

In aggiunta, in **Fig. 20** sono riportate le concentrazioni in ingresso e in uscita misurate in termini di $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$.

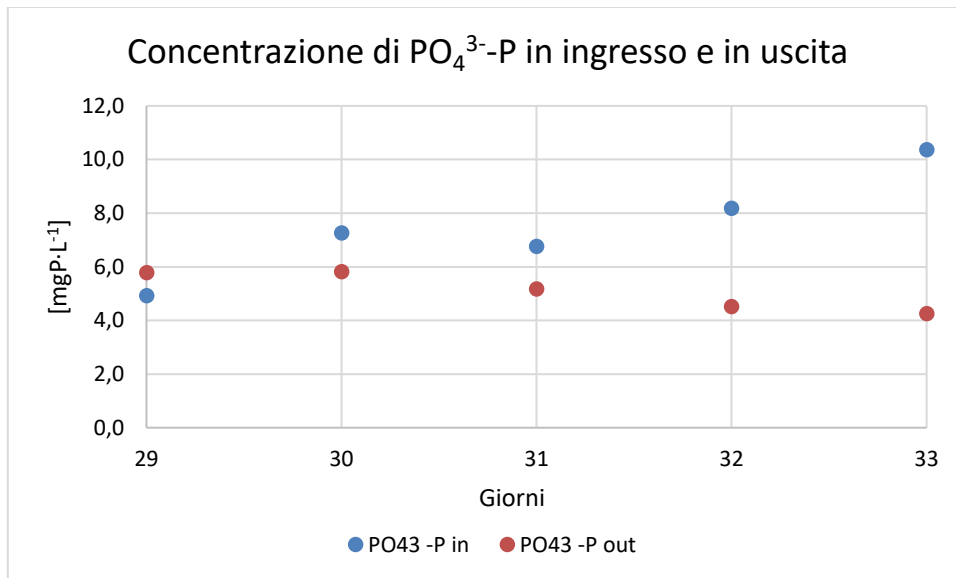


Figura 20. Concentrazione di PO₄³⁻-P misurata nell'influente e nell'effluente (Fase II).

Infine, anche durante la Fase II, è stato monitorato nel tempo il valore di pH sia nell'influente che nell'effluente, così come riportato in **Fig. 21**. Nello specifico, il valore di pH medio è risultato essere pari a 7.63 e 8.12 rispettivamente nell'influente e nel reattore UASB/EGSB.

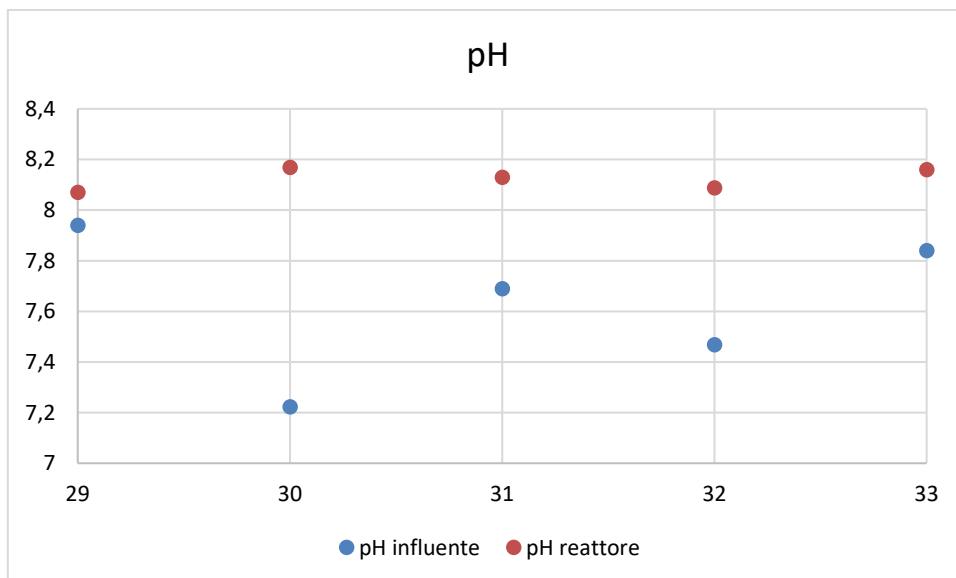


Figura 21. Valore di pH misurato nell'influente e nel reattore, (Fase II).

2.1.3.4 Reattore in continuo – FASE III

La terza fase di funzionamento del reattore in continuo, infine, è stata realizzata imponendo un valore di concentrazione media dell'ossigeno pari a circa 1.7 mg O₂·L⁻¹ all'interno del reattore. Di seguito, verranno mostrati nel dettaglio i risultati ottenuti.

In **Fig. 22** è mostrata l'efficienza di rimozione in termini di TOC, COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ misurata per il reattore in continuo durante la Fase III. In particolare, le efficienze di rimozione medie nel periodo di sperimentazione risultano essere pari al 100%, 90% e 79% rispettivamente per l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TOC e COD.

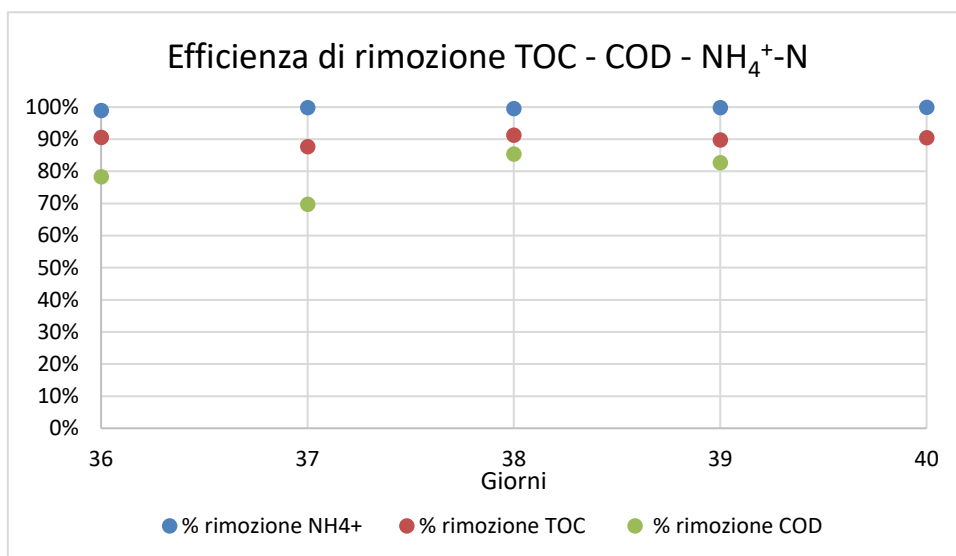


Figura 22. Efficienza di rimozione giornaliera in termini di TOC, COD e $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (Fase III)

Per quel che riguarda, invece, la concentrazione di ossigeno all'interno del reattore, durante la fase III essa è risultata essere pari in media a $1.7 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. In **Fig. 23** si riportano le concentrazioni di ossigeno medie giornaliere.

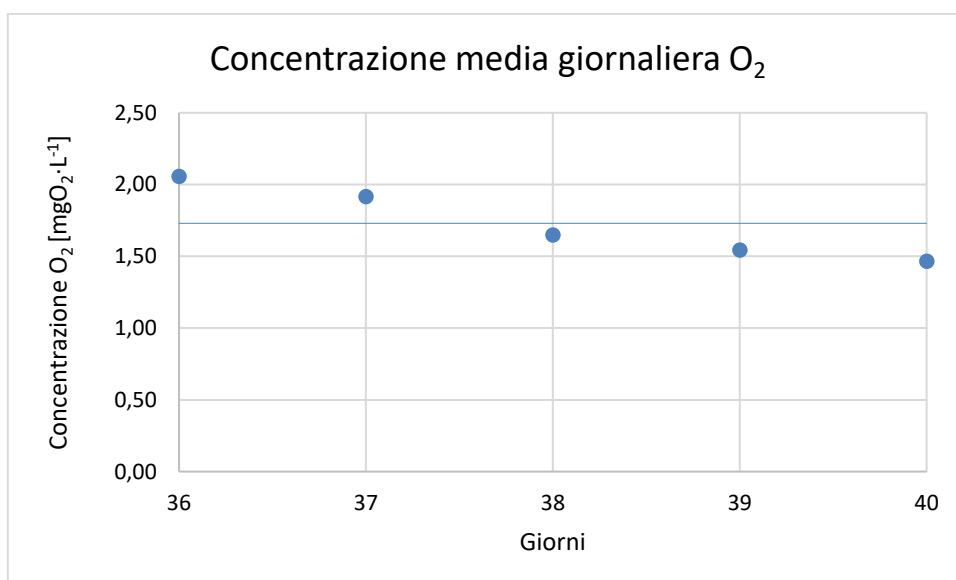


Figura 23. Andamento concentrazioni giornaliere di ossigeno misurate nel reattore continuo durante la Fase III

In **Fig. 24**, inoltre, è stata confrontata la concentrazione di ossigeno presente all'interno del reattore con le efficienze di rimozione dell' $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

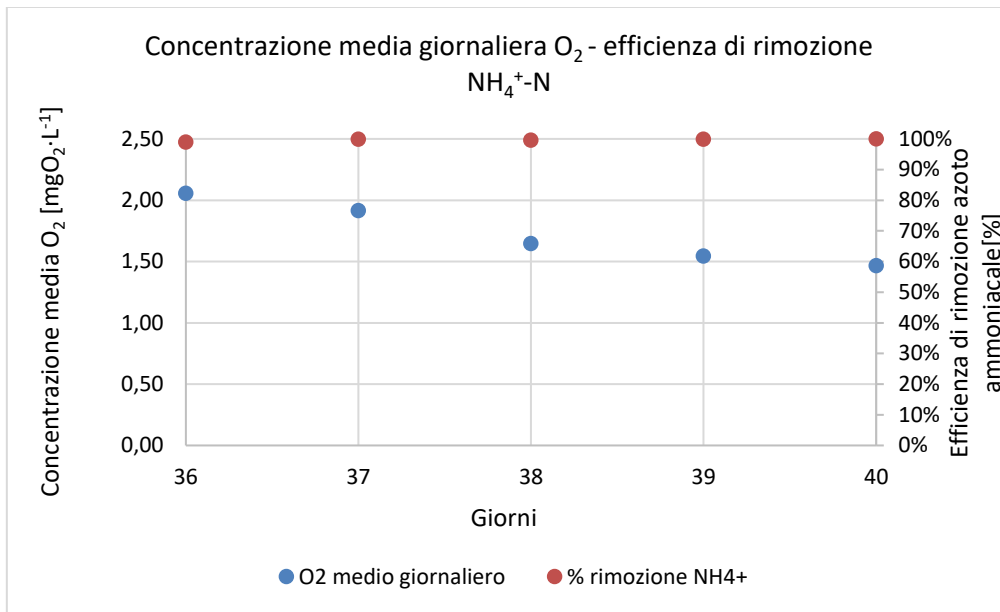


Figura 24. Confronto tra la concentrazione media di ossigeno O₂ e la percentuale di rimozione giornaliera dell'azoto ammoniacale, riscontrata durante la Fase III.

Dal grafico si evince che, nonostante ci sia stata un'ulteriore riduzione della concentrazione di ossigeno all'interno del reattore fino ad un valore pari a 1.7 mg O₂·L⁻¹, l'efficienza di rimozione dell'NH₄⁺-N per tutti i campioni analizzati non è risultata essere compromessa.

Inoltre, in **Fig. 25** sono presentati i grafici contenenti il confronto tra il TIN in ingresso e in uscita. Dal grafico si evince che mediamente circa l'80% dell'azoto totale inorganico presente nella soluzione influente viene consumato.

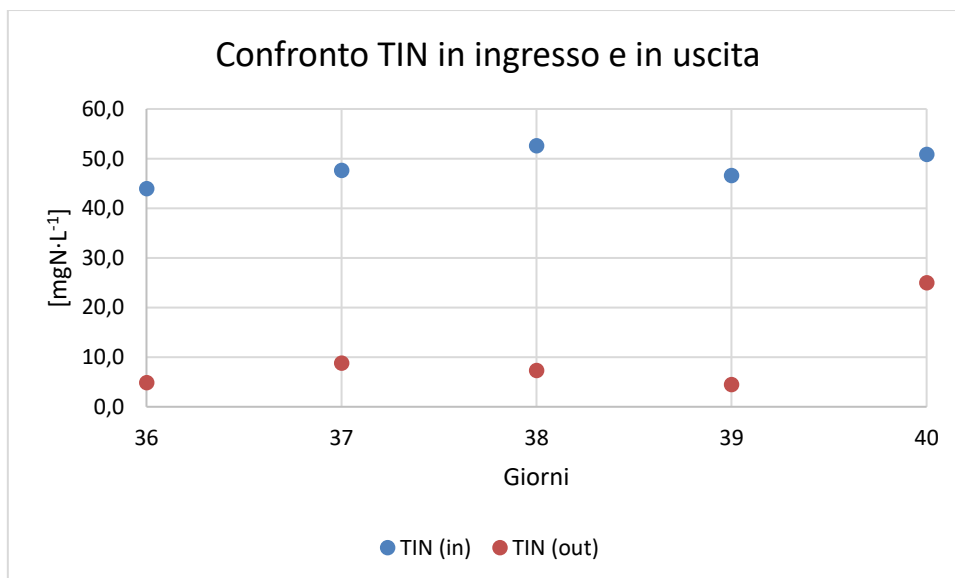


Figura 25. Confronto TIN in ingresso e in uscita (Fase III).

In aggiunta, in **Fig. 26** sono riportate le concentrazioni in ingresso e in uscita misurate in termini di PO₄³⁻-P.

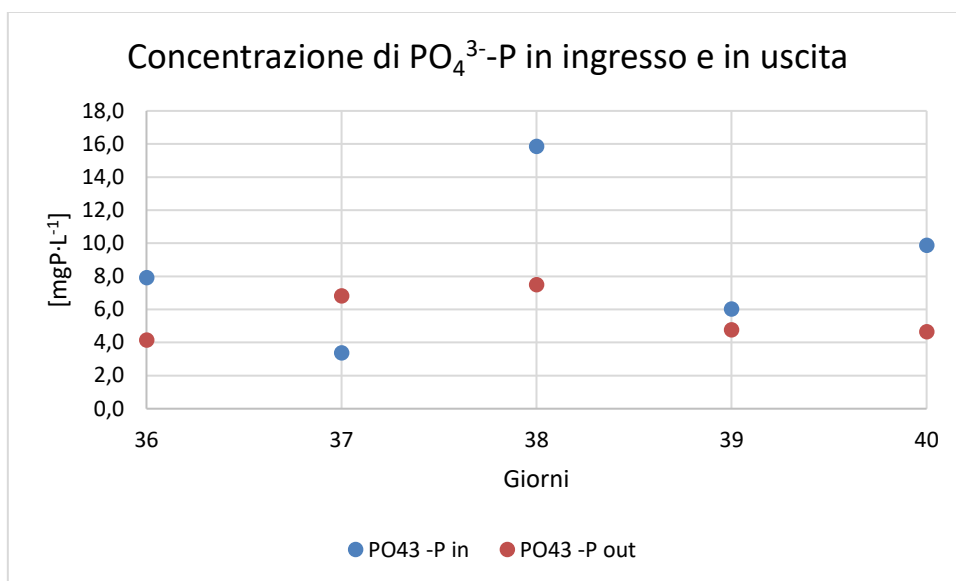


Figura 26. Concentrazione di $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ misurata nell'influente e nell'effluente (Fase III).

Infine, è stato monitorato nel tempo il valore di pH sia nell'influente che nell'effluente, così come riportato in **Fig. 27**. Nello specifico, il valore di pH medio è risultato essere pari a 7.58 e 8.04 rispettivamente nell'influente e nel reattore UASB/EGSB.

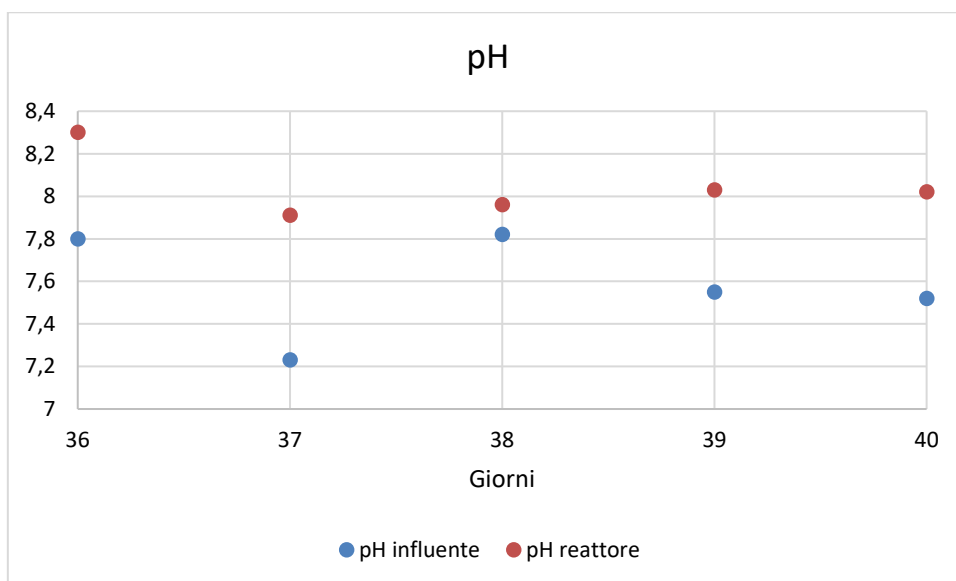


Figura 27. Valore di pH misurato nell'influente e nel reattore, (Fase III).

2.2 Effetto della microaerazione e microondazione su AD dei fanghi di depurazione

2.2.1 Design degli esperimenti

L'obiettivo di questa attività è stato quello di valutare l'effetto della microaerazione e del pretrattamento di microondazione sulla degradazione anaerobica dei fanghi di depurazione con scarsa quantità di sostanza organica rapidamente biodegradabile e sulla produzione di biogas.

Il fango biologico utilizzato in questo studio è stato raccolto due volte presso l'unità di pre-addensamento dell'impianto comunale di Nola (Italia). Al momento del prelievo, l'impianto era caratterizzato dalla presenza di un sistema CAS gestito con un lungo SRT (>20 giorni). Il profilo analitico fango biologico utilizzato per gli esperimenti è mostrato nella **Tabella 3**. I test di biometanazione (BMT) sono stati eseguiti in bottiglie di vetro da 500 mL (Schott, Mainz, Germania) con un volume di lavoro di 250 mL. Ogni bioreattore è stato sigillato da tappi a vite con due porte di campionamento per il prelievo di biogas e digestato ed è stato posto in un bagno termostatico mantenuto a $35(\pm 1)^\circ\text{C}$ mediante cavi riscaldanti collegati a un regolatore di temperatura digitale ITC-308 (Inkbird, Shenzhen, Cina). Ogni reattore è stato agitato manualmente prima del campionamento del biogas per fornire condizioni di miscelazione.

Tabella 3. Caratteristiche del fango utilizzato per gli esperimenti batch.

pH	Alcalinità (mg CaCO ₃ /L)	TS (g/L)	VS (g/L)	Proteine (mg/L)	Carboidrati (mg/L)	Lipidi (mg/L)	HS (mg/gVS)
7.63	1065	29.2 (± 6.8)	16.0 (± 1.4)	3943 (± 647)	248 (± 25)	1909 (± 291)	118 (± 21)

I BMT sono stati condotti in triplicato dosando diversi volumi d'aria (0–200 mL) e dosi d'aria (air loading rate, ALR) (0–16.83 L aria/kg VS_{in} d) (**Tabella 4**) per 30 giorni al fine di indagare il loro effetto sul processo di AD. Per studiare gli effetti del pretrattamento di microondazione sul BMP del fango, invece, si è proceduto nel seguente modo: le prove di digestione sono state condotte inoculando i bioreattori con il 100% di fango microondato per 0.5, 1 e 2 ore e con una miscela composta dal 50% di fango microondato per 0.5 ore a 40°C e 80°C ed il restante 50% di fango tal quale. Il fango ispessito è stato confezionato all'interno di appositi cilindri in plastica rigida, dal volume di circa 67 mL ciascuno, avvitati poi sui rispettivi supporti tali da poter essere inseriti all'interno di un forno a microonde (START D, MILESTONE, Italia).

Tabella 4. SMP, SCP, and composizione del biogas ottenuti a diversi valori di ALRs.

Dose di aria (mL)	ALR (L aria/kg VS _{in} d)	SMP (L CH ₄ /kg VS _{in})	SCP (L CO ₂ /kg VS _{in})	CH ₄ (%)	CH ₄ /CO ₂
0	0	156 (± 6)	88 (± 6)	64 (± 2)	1.8
5	0.68	180 (± 12)	102 (± 3)	64 (± 2)	1.8
10	1.37	186 (± 8)	86 (± 7)	68 (± 3)	2.2
50	4.21	128 (± 12)	48 (± 8)	73 (± 1)	2.7
100	8.42	101 (± 8)	42 (± 9)	71 (± 4)	2.4
200	16.83	64 (± 12)	36 (± 6)	64 (± 3)	1.8

Per le prove di microaerazione, l'aria è stata iniettata nella fase liquida immediatamente dopo il campionamento del biogas con una frequenza pari a 3-5 volte/settimana. Una siringa graduata di plastica è stata collegata alla porta di prelievo del liquido e l'aria è stata trasferita sul fondo del reattore per assicurare un contatto adeguato con il fango. Durante l'iniezione dell'aria, la bottiglia è stata lasciata collegata al sistema di campionamento del biogas per evitare sovrappressioni nello spazio di testa. I campioni di gas sono stati raccolti 3-5 volte/settimana per la quantificazione del metano. I campioni liquidi (8–10 ml) sono stati prelevati una volta alla settimana per misurare le concentrazioni di TS, VS e VFA. Proteine, carboidrati e lipidi, così come HS e HD, sono stati misurati solo nel fango iniziale e nel digestato finale. Per le prove con microaerazione, il biogas prodotto da ciascun reattore è stato campionato periodicamente al fine di ottenere la produzione specifica di metano (mL CH₄/g VS) nell'intero periodo di sperimentazione. Sono stati effettuati periodicamente dei prelievi liquidi al fine di valutare le concentrazioni di TS, VS, VFA, proteine, carboidrati e lipidi.

2.2.2 Metodi analitici

2.2.2.1 Analisi della fase gassosa

Il biogas prodotto durante i BMT è stato raccolto gorgogliando attraverso una colonna di vetro riempita con 0.5 M HCl per evitare l'intrappolamento di CO₂ ed è stato misurato con il metodo dello spostamento del liquido. La composizione del biogas (CH₄ e CO₂) è stata analizzata utilizzando un gascromatografo Star 3400 (Varian, Palo Alto, CA, USA) dotato di una colonna ShinCarbon ST 80/100 (Restek, Bellefonte, PE, USA) e un rivelatore di conducibilità termica. L'argon è stato utilizzato come gas eluente.

2.2.2.2 Analisi della fase liquida

La concentrazione di VFA è stata determinata mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC) utilizzando un sistema HPLC UVD 340U (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) dotato di un rivelatore a matrice di diodi e una colonna di acido organico Metrosep 250/7,8 (Metrohm, Herisau, Svizzera). L'eluente è stato preparato usando H₂SO₄ 5 mM in acqua ultrapura. Le proteine ed i carboidrati sono stati determinati mediante saggi colorimetrici di Lowry e Dubois, come descritto da Pontoni et al. (2018). I lipidi totali sono stati determinati mediante estrazione solido-liquido con cloroformio e successiva determinazione gravimetrica, come descritto da Pérez-Palacios et al. (2008). Le concentrazioni di TS e VS sono state analizzate secondo i metodi standard (APHA, 2005).

2.2.2.3 Analisi della fase solida

I campioni di fanghi centrifugati sono stati sottoposti alla procedura di estrazione di HS riportata da De Nobili et al (1985). Le frazioni di carbonio estraibile totale (TEC), acido umico (HA), acido fulvico (FA) e non umificato (NH) sono state analizzate mediante determinazione del carbonio organico totale (TOC) utilizzando il metodo Walkley-Black, come riportato da Angelova et al. (2014). La concentrazione di HS è stata valutata come somma delle concentrazioni di HA e FA. HD è stato calcolato secondo la seguente equazione:

$$HD = \frac{[HS]}{[TEC]} \quad (1)$$

con [HS] and [TEC] espresso come mg/g VS.

2.2.3 Risultati

2.2.3.1 Effetto delle differenti dosi di aria sulla produzione di metano

Il profilo SMP di ciascun bioreattore è mostrato nella **Fig. 28**.

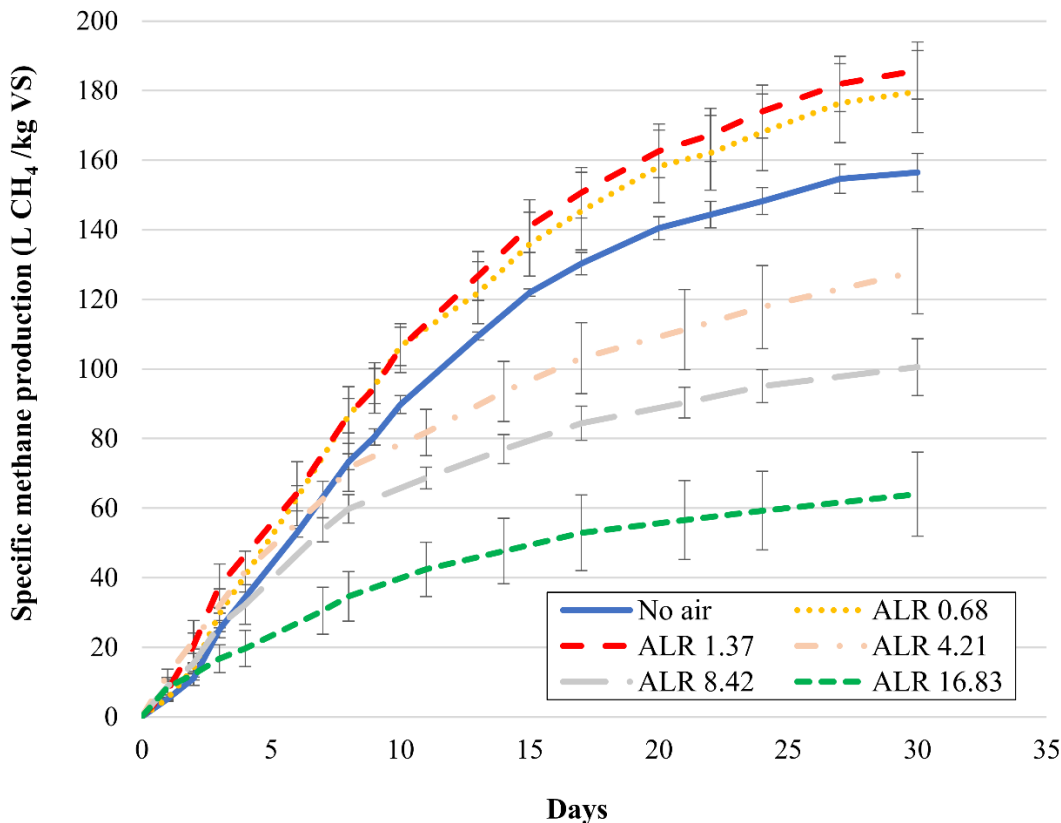


Figura 28. Profili di SMP profiles ottenuti a diversi ALRs (L air/kgVS_{in} d) durante la digestione microaerobica dei fanghi.

In assenza di aerazione, il valore di SMP ha raggiunto 156 L CH₄/kg VS alla fine del test. La produzione è stata significativamente inferiore con ALR di 4.21, 8.41 e 16.83 L aria/kg VS_{in} d (SMP = 128, 100 e 64 L CH₄/kg VS, rispettivamente). Al contrario, ALR di 0.68 e 1.37 L aria/kg VS_{in} d (corrispondenti a dosi di aria rispettivamente di 5 e 10 mL) hanno provocato un aumento significativo della produttività del metano rispetto alle condizioni completamente anaerobiche, poiché l'SMP ha raggiunto 186 L CH₄/ kg VS con un ALR di 1.37 L aria/kg VS_{in} d e 180 L CH₄/kg VS con un ALR di 0.68 L aria/kg VS_{in} d. Sulla base di questi risultati, gli ALR più elevati applicati (4.21–16.83 L aria/kg VS_{in} d) si sono rivelati inibitori del processo di digestione ed hanno ridotto la produzione complessiva di metano. Tuttavia, fatta eccezione per l'ALR più alto di 16.83 L aria/kg VS_{in}, non è stata osservata alcuna differenza significativa durante i primi 5 giorni del test.

Dal giorno 8, le curve cumulative di SMP hanno iniziato a divergere sensibilmente, indicando che alcune delle vie metaboliche coinvolte nella degradazione anaerobica erano inibite dalle dosi più elevate di aria iniettate nei reattori. L'andamento osservato suggerisce l'esistenza di una soglia di concentrazione di ossigeno nei reattori al di sopra della quale le prestazioni complessive si abbassano significativamente. Una volta raggiunto il livello di soglia, la produzione di metano diminuisce con l'aumento della quantità di aria (e quindi di ossigeno) immessa nell'impianto. In altre parole, al di sopra di questa soglia, maggiore è l'aria dosata all'impianto, minore è la produzione di metano. La soglia inibitoria è stata raggiunta con ALR superiori a 1.37 L aria/kg VS_{in} d (**Fig. 29**), che era la dose corrispondente all'SMP più alto osservato. Al contrario, la presenza di quantità controllate di ossigeno a bassi ALR (0.68 e 1.37 L aria/kg VS_{in} d) ha aumentato la produzione di metano. Non è stata osservata alcuna differenza significativa tra i valori SMP ottenuti con questi ALR (**Fig. 28**).

La dipendenza osservata della resa di metano dalle condizioni di microaerazione è correlata, secondo la letteratura, alla diversità microbica che si sviluppa nel reattore microaerobico (Tang et al., 2004). La presenza

anche di ossigeno in tracce consente la compresenza di consorzi aerobici facoltativi, che possono contribuire alla degradazione complessiva della materia organica, specialmente durante la fase di idrolisi (Johansen and Bakke, 2006; Nguyen and Khanal, 2018). Al contrario, livelli di ossigeno troppo elevati possono inibire l'attività dei consorzi anaerobici non aerotolleranti, favorendo la degradazione aerobica della sostanza organica.

I risultati ottenuti potrebbero essere facilmente spiegati considerando la competizione delle vie di degradazione aerobica che si verificano contemporaneamente all'AD in presenza di ossigeno. Ragionevolmente, a basse dosi di aria, non si è verificata alcuna competizione con i percorsi metabolici aerobici. Tuttavia, l'ossigeno è stato chiaramente coinvolto in alcune vie metaboliche che, ostacolate in condizioni anaerobiche complete, hanno consentito le rese di conversione più elevate osservate.

2.2.3.2 Effetto della microaerazione sulla composizione del biogas

Le diverse condizioni di aerazione hanno influenzato non solo le rese di biogas, ma anche la sua composizione relativa. La **Fig. 29** confronta la produzione cumulativa specifica di CO₂ e CH₄, mentre i profili del contenuto medio di CO₂ (%) del biogas a diverse dosi di aria sono illustrati in **Fig. 30**. Le produzioni specifiche di CO₂ (SCP) osservate ad ALR fino a 1.37 L di aria /kg VS_{in} d sono simili, essendo nell'intervallo 86-102 L CO₂/kg VS_{in}. Va considerato che la CO₂ nello spazio di testa è in equilibrio con l'alcalinità carbonatica (H₂CO₃^{*}) nel fango digerito e la sua concentrazione dipende anche dal pH e dalla temperatura (Giordano et al., 2019). L'alcalinità carbonatica del digestato dai bioreattori con ALR fino a 1.37 L aria/kg VS_{in} d era di circa 2 g/L come CaCO₃ e il pH e la temperatura operativi sono rimasti stabili durante il processo a 7.9 (±0.2) e 35 (±1) °C, rispettivamente. Pertanto, non ci si aspettava che SCP variasse in modo significativo all'interno della gamma bassa di ALR (0-1.37 L aria/kg VS_{in} d), poiché i valori di SMP ottenuti erano abbastanza simili. I valori di SCP nella gamma alta delle dosi di aria sono stati inferiori, poiché il processo di AD era inibito. Simile ai valori di SMP, quelli di SCP hanno mostrato una tendenza decrescente quando l'ALR è aumentato da 4.21 a 16.83 L aria/kg VS_{in} d.

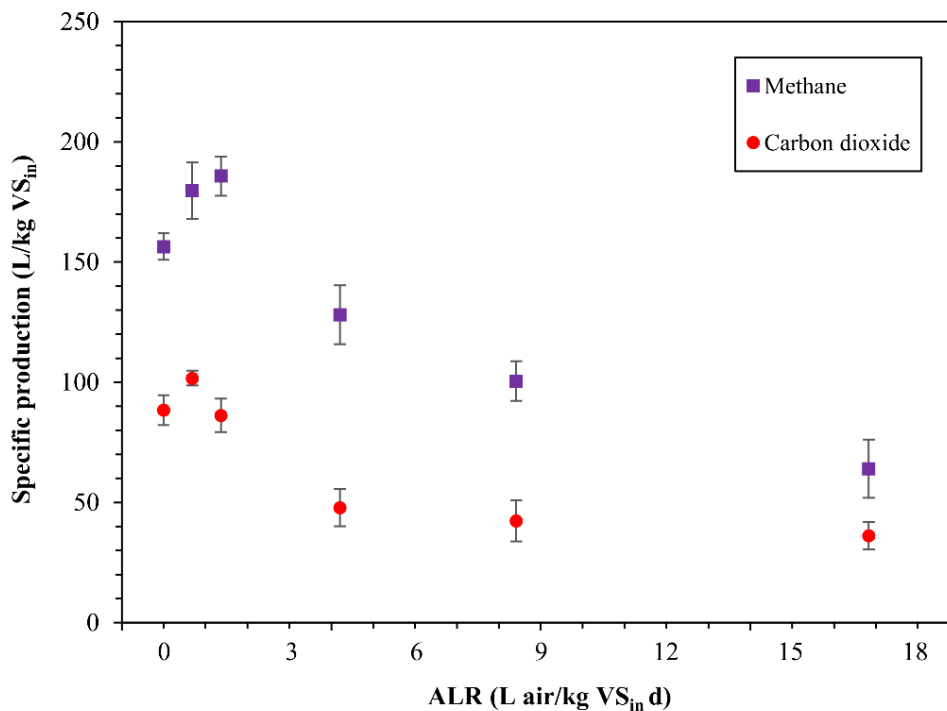


Figura 29. Effetto del dosaggio di aria sulla produzione specifica di metano ed anidride carbonica.

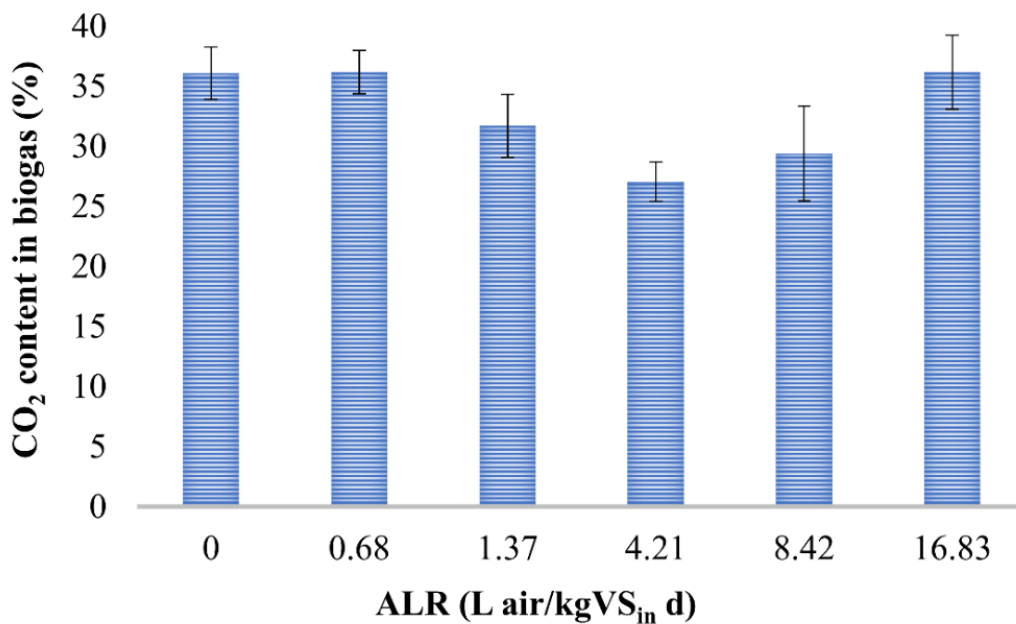


Figura 30. Contenuto medio di CO₂ (%) nel biogas prodotti a differenti ALR.

I valori medi del contenuto di CO₂ nel biogas sono oscillati tra il 27% e il 36% (**Fig. 30**). Il contenuto di CO₂ è stato simile ad ALR pari a 0 (nessuna aerazione) e 0.68 L aria/kg VS_{in} d, ovvero circa il 35%, essendo simile ai valori tipici ottenuti nel biogas da AD di fanghi di depurazione (Di Capua et al., 2020). Ciò indica che la microaerazione alle dosi d'aria più basse non ha influenzato notevolmente la composizione del biogas.

È interessante notare che è stato osservato un contenuto di CO₂ inferiore (29%) a un ALR di 1.37 L aria/kg VS_{in} d in concomitanza con l'SMP più alto ottenuto. Ciò suggerisce che in condizioni microaerobiche la produzione di metano potrebbe essere stimolata dalla metanogenesi idrogenotrofa convertendo CO₂ e H₂ in CH₄, il che spiegherebbe il rapporto CH₄/CO₂ più elevato osservato a un ALR di 1.37 L aria/kg VS_{in} d rispetto a dosi inferiori (**Tabella 4**). Va evidenziato che è stato riportato che i metanogeni idrogenotrofi possiedono una maggiore tolleranza all'ossigeno rispetto ai metanogeni acetoclastici (Tang et al., 2004). L'eccedenza di metano osservata a un ALR di 1.37 L aria/kg VS_{in} d potrebbe essere in parte attribuita a una porzione di CO₂ convertita in CH₄, oltre al potenziamento dell'idrolisi (Ahn et al., 2014). A un ALR di 4.21 L aria/kg VS_{in} d, la metanogenesi idrogenotrofa era probabilmente la via dominante, risultando in un rapporto CH₄/CO₂ ancora più elevato, sebbene sia stata osservata una significativa inibizione del processo di digestione generale. L'aumento dell'ALR a 8.41 e 16.83 L aria/kg VS_{in} d ha progressivamente aumentato il contenuto di CO₂ nel biogas a causa della degradazione aerobica della sostanza organica.

2.2.3.3 Impatto delle differenti dosi di aria sull'accumulo di VFA

Lo sviluppo di diverse vie metaboliche in funzione dell'ALR è stato ulteriormente confermato considerando le concentrazioni nel tempo di VFA mostrate in **Fig. 31**.

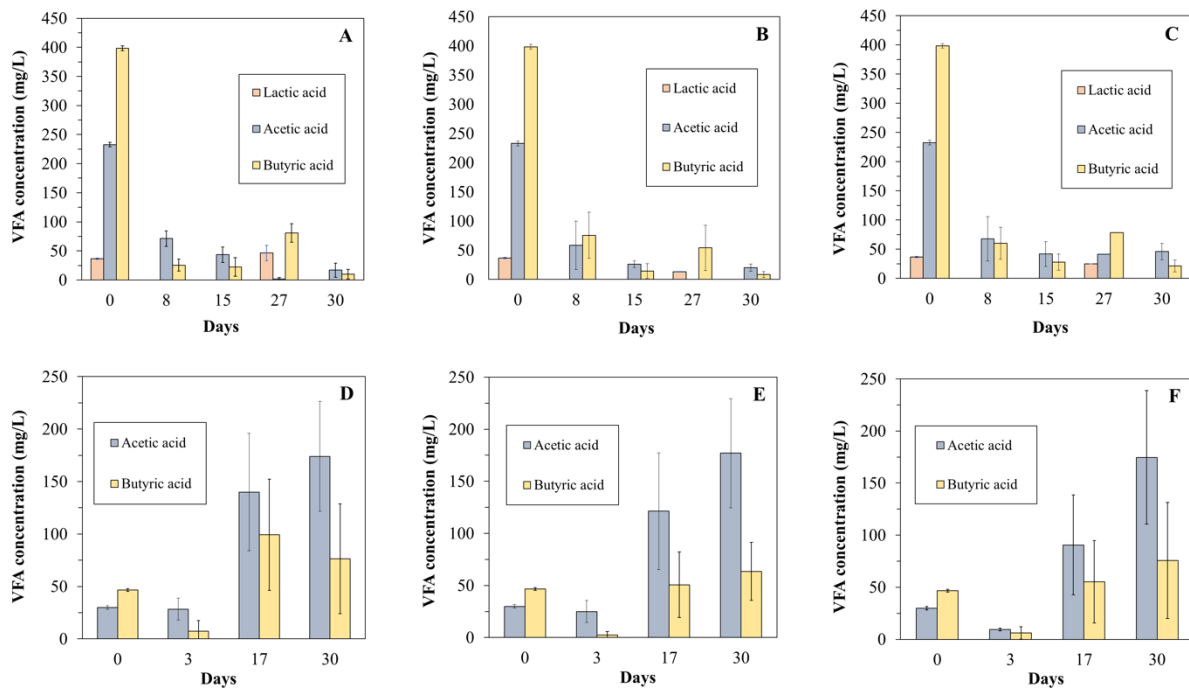


Figura 31. Profili di VFA e acido lattico durante i BMT test a ALR di 0 (A), 0.68 (B), 1.37 (C), 4.21 (D), 8.42 (E), and 16.83 (F) L aria/kgVS_{in} d.

Sebbene i fanghi raccolti per eseguire i test con un ALR basso o nullo (**Fig. 31A-C**) fossero più ricchi di VFA all'inizio della prova, non è stato osservato accumulo di acidi durante l'evoluzione della produzione di metano. L'elevata concentrazione iniziale di VFA è stata probabilmente dovuta all'acidificazione che si è verificata all'interno dell'ispessitore dell'impianto di depurazione da cui è stato prelevato il fango per le prove di digestione. L'ispessitore è stato effettivamente utilizzato in modo discontinuo e probabilmente la fermentazione dei fanghi è iniziata prima del trasferimento ai digestori. Al contrario, i fanghi testati con ALR elevati hanno mostrato livelli iniziali di VFA bassi (<50 mg/L) (**Fig. 31D-F**), indicando che presumibilmente il fango è stato campionato in un momento più vicino al carico dell'ispessitore e che non si era ancora verificata alcuna acidificazione. Tuttavia, sebbene la degradazione del COD anaerobico fosse già iniziata prima dei test BMT a basso ALR, la produzione di metano ottenuta è stata maggiore rispetto ai test ad alto ALR, confermando l'effetto stimolante di basse dosi di aria sul BMP dei fanghi di depurazione.

La **Fig. 31D-F** mostra che l'accumulo di acido acetico e butirrico è iniziato dal giorno 17, raggiungendo una concentrazione di circa 175 mg/L in tutti i reattori. L'accumulo di VFA osservato ad alti ALR ha evidenziato alcuni squilibri dovuti all'eccesso di ossigeno nel processo di AD, che ha ostacolato e rallentato la completa conversione dei VFA in metano. In effetti, non è stato osservato alcun accumulo a bassi ALR, in accordo con le maggiori rese di metano ottenute (**Fig. 32**). L'accumulo di VFA osservato ad alti ALR è stato probabilmente il risultato di un equilibrio dinamico in cui una frazione del VFA accumulato veniva degradata da consorzi aerobici facoltativi (Nguyen et al., 2019), piuttosto che essere convertita in metano o accumulata nel reattore a concentrazioni più elevate. Di conseguenza, le concentrazioni di acidi acetico e butirrico si sono mantenute ben al di sotto dei livelli inibitori di questi VFA per l'AD (>2.5 g/L) (Wang et al., 2009). Ciò indica che la microaerazione potrebbe aiutare a controllare le concentrazioni di VFA nel digestore, anche in condizioni sbilanciate, dove l'accumulo di VFA spesso provoca l'interruzione della produzione di metano.

2.2.3.4 Influenza della microaerazione sulla degradazione ed umificazione dei fanghi di depurazione

Le condizioni microaerobiche hanno mostrato una certa influenza anche sulla composizione dei macronutrienti del digestato. La **Fig. 32** riporta le efficienze di degradazione di proteine, carboidrati e lipidi

al termine dei test effettuati con basse dosi di aria (ALR = 0–1.37 L aria/kg VS_{in} d). Le concentrazioni di macronutrienti nel digestato sono significativamente inferiori rispetto a quelle nel fango tal quale. In particolare, la degradazione delle proteine è stata la più significativa (81–90%), seguita da carboidrati (36–55%) e lipidi (37–53%). È interessante notare che un aumento della dose nell'aria ha determinato una tendenza all'aumento della degradazione dei lipidi. Ciò suggerisce che la presenza di O₂ abbia promosso la β-ossidazione degli acidi grassi a catena lunga (LCFA). Duarte et al (2018) hanno osservato che le condizioni microaerobiche svolgono un ruolo primario nel consentire la conversione di LCFA recalcitranti in metano per mezzo di consorzi anaerobici facoltativi.

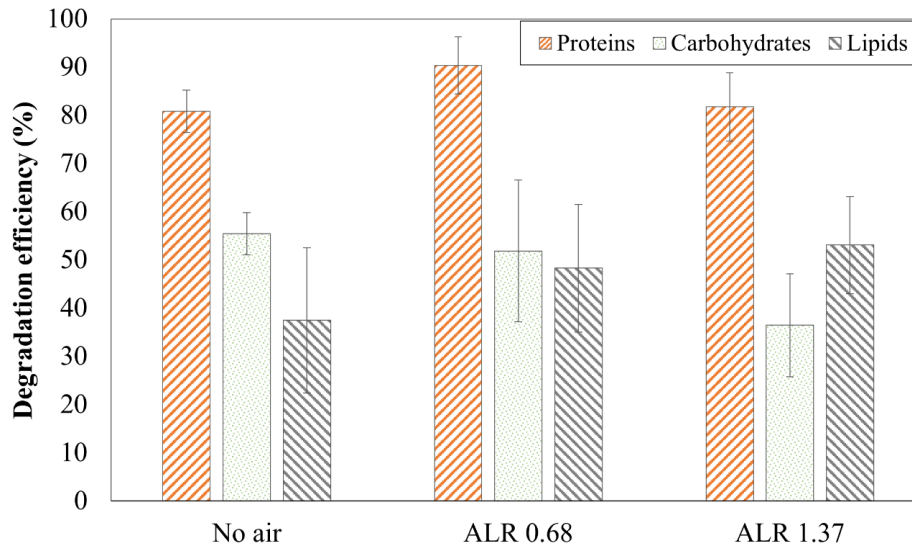


Figura 32. Effetto del dosaggio di aria sulla degradazione di carboidrati, proteine e lipidi durante la digestione in condizioni microaerobiche

Per quanto riguarda le proteine, è stato osservato un effetto significativo sulla loro degradazione a un ALR di 0.68 L aria/kg VS_{in} d (efficienza di degradazione >90%). Il miglioramento dell'idrolisi proteica ad amminoacidi in condizioni di microaerazione è stato precedentemente riportato da Lim et al [33]. La maggiore idrolisi proteica è stata anche suggerita per promuovere l'attività dei microrganismi acidogeni fornendo azoto organico prontamente disponibile sotto forma di proteine solubili e amminoacidi (Lim et al., 2014). Questa osservazione è in buon accordo con l'SMP più elevato ottenuto con un ALR di 0.68 L aria/kg VS_{in} d rispetto ai test senza aerazione. Tuttavia, l'aumento della degradazione delle proteine sembra altamente sensibile alla concentrazione di O₂, poiché l'aumento dell'ALR a 1.37 L aria/kg VS_{in} d ha prodotto sostanzialmente la stessa concentrazione di proteine totali nel digestato di quella ottenuta nell'esperimento senza aerazione.

La recalcitranza della sostanza organica nel fango da convertire in metano può dipendere dalla presenza di un'elevata quantità di HS. La concentrazione di HS (misurata nella fase solida - **Tabella 3**) è stata rilevata intorno all'11.8% dei VS, che è piuttosto alta rispetto a quella di recenti studi di letteratura (Liu et al., 2019). La concentrazione di HS ha indotto un HD relativamente alto della materia prima (cioè 0.59), che potrebbe giustificare il basso SMP ottenuto in assenza di microaerazione. Tuttavia, la concentrazione di HS nella miscela digerente si è mantenuta costantemente ben al di sotto della soglia di inibizione di HS per AD di 20 g/L riportata da Yap et al. (2018).

Diverse differenze sono state osservate nell'evoluzione di HS a diversi ALR. La **Fig. 33** ha mostrato valori di HD calcolati in ciascuna delle condizioni testate. Nel complesso, l'AD non ha comportato una diminuzione di HD, principalmente a causa di una riduzione media di TEC di circa il 40%. Tuttavia, si può osservare che l'applicazione di un ALR basso ha ridotto l'HD del digestato, che è rimasto <0.6. Ciò è coerente con l'SMP più elevato osservato, poiché una porzione maggiore di OM è stata probabilmente spinta verso il metano

piuttosto che verso l'HS. Un aumento del dosaggio dell'aria ha portato ad aumentare l'HD, che ha raggiunto (ALR = 8,42) e infine ha superato (ALR = 16.83) il valore di HD ottenuto nel bioreattore senza aerazione (**Fig. 33**), poiché la presenza di ossigeno probabilmente ha contribuito a migliorare il sequestro del carbonio in forma di HS, sottraendolo al processo di biometanazione. Il basso dosaggio di ossigeno ha infatti consentito una migliore conversione di HS nei reattori, contribuendo almeno in parte a migliorare la resa finale di metano.

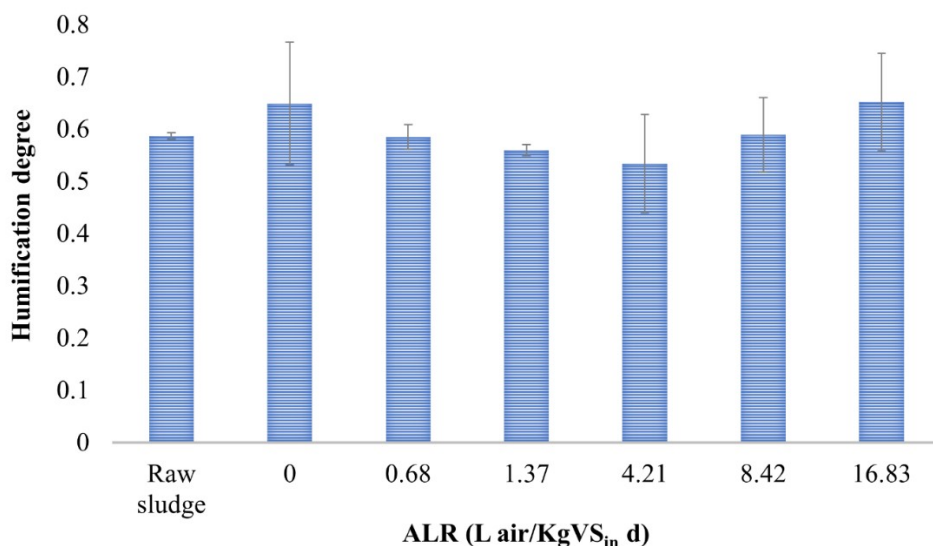


Figura 33. Effetto del dosaggio di aria sul grado di umificazione dopo la digestione in condizioni di microaerazione

2.2.3.5 Effetto delle differenti dosi di aria sulla produzione di metano

La caratterizzazione, in termini di TS e VS, del fango ispessito microondato è riportata in **Tabella 5**. I valori sono mediati in relazione ai dati ottenuti dalla prova svolta in triplicato.

Tabella 5. Concentrazione di TS e VS del fango ispessito dopo il trattamento con microonde.

CAMPIONE DI FANGO	TS (g/L)	VS (g/L)
<i>Microondato 30 min</i>	47.81	20.48
<i>Microondato 1 h</i>	41.59	17.85
<i>Microondato 2 h</i>	47.09	19.92

Nella **Figura 34** sono riportati i dati relativi alla media cumulata specifica del metano prodotto dalle prove batch di digestione anaerobica e in **Tabella 6** è riportato il dato della produzione media cumulata specifica di metano in riferimento alla produzione finora riscontrata.

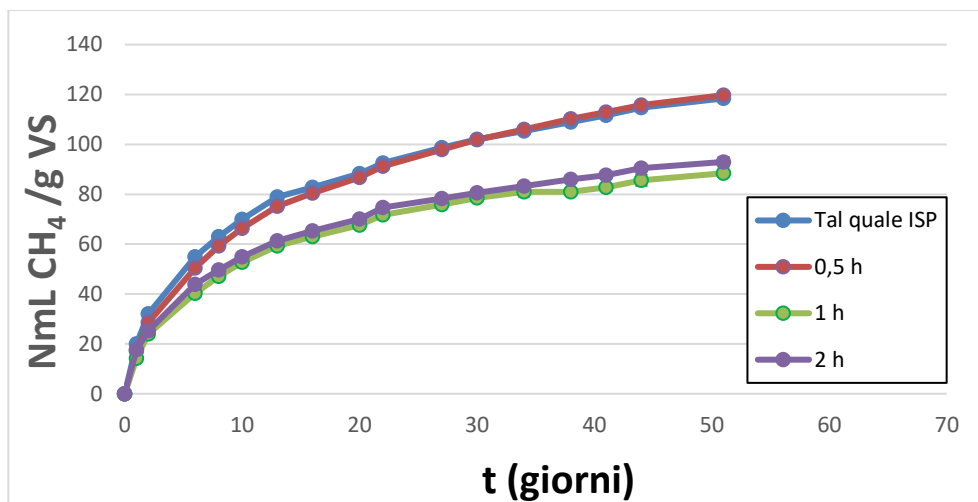


Figura 34. Valori di BMP ottenuti a partire dai fanghi prodotti presso l’impianto di depurazione “Area nolana” a diverse durate di microondazione.

Tabella 6 – Produzione cumulata specifica di CH₄ per il fango microondato ispessito al giorno 51 di digestione anaerobica all’interno dei test di BMP.

CAMPIONE	NmL CH₄/g VS
<i>Microondato 30 min</i>	<i>120</i>
<i>Microondato 1 h</i>	<i>88</i>
<i>Microondato 2 h</i>	<i>93</i>

I grafici mostrano come le produzioni di metano relative ai diversi campioni abbiano un andamento simile, e cioè si registra un tasso di produzione maggiore di metano entro i primi dieci giorni di digestione anaerobica ed una conseguente diminuzione nei giorni successivi. Possiamo notare come il fango microondato abbia una produzione specifica di metano minore rispetto al fango tal quale (**Fig. 34**) e che quindi l’effetto delle microonde sia in realtà sfavorevole al processo di digestione anaerobica. Altro risultato rilevante è che il fango microondato per 2 h risulta invece avere una produzione leggermente superiore rispetto a quello microondato per 1 h, produzione comunque sempre inferiore a quello microondato per 30 minuti e al tal quale. La microondazione ha evidentemente ridotto l’attività dei microorganismi fermentativi e metanigeni presenti all’interno del fango.

Sono stati periodicamente effettuati dei prelievi liquidi da ciascun bioreattore dopo aver agitato per bene il reattore per ottenere un fango il più omogeneo possibile. Tramite una siringa sono stati prelevati circa 7 mL di fango, di cui 5 mL sono stati usati per la misura dei VS e TS. La **Fig. 35** dimostra la degradazione dei VS nei fanghi microondati nel corso del tempo.

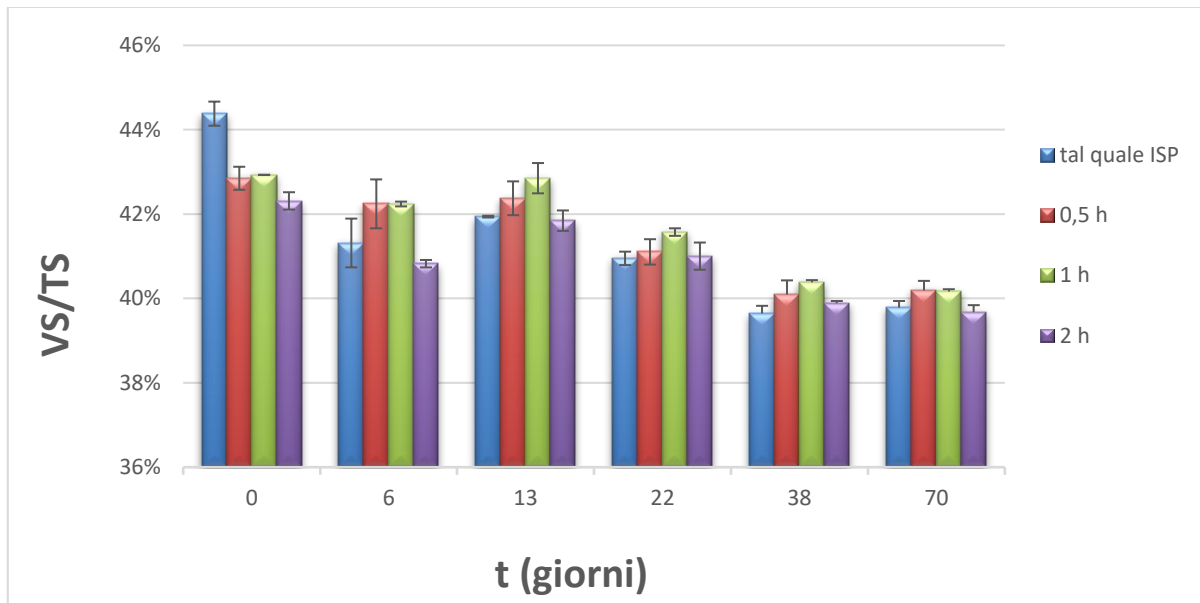


Figura 35. Profilo di VS (%) durante le prove di digestione effettuate a differenti durate di microondazione.

Il pretrattamento di microondazione alla temperatura di 40°C ha ridotto significativamente il BMP del fango quando questo è stato digerito da solo, probabilmente a causa di un effetto inibente delle microonde sulla biomassa metanigena. Di contro, la co-digestione di ugual volumi di fango tal quale e microundato a 40°C ed 80°C è risultata in un BMP rispettivamente maggiore (+13%) o paragonabile a quello del fango tal quale.

La digestione anaerobica del fango microondato a 40°C e 80°C, e successivamente inoculato all'interno dei reattori al 50% (l'altro 50% era composto da fango tal quale), ha determinato una produzione specifica complessiva di metano di 183.86 mL CH₄ /g VS e di 161.39 mL CH₄ /g VS rispettivamente, dopo 44 giorni. Le analisi all'HPLC hanno restituito la presenza di acido acetico e butirrico, le cui concentrazioni seguono degli andamenti molto simili nelle due diverse condizioni processate (**Fig. 36** e **Fig. 37**): si parte da concentrazioni particolarmente basse, che crescono durante il primo periodo di digestione (nel fango microondato a 40°C c'è un accumulo leggermente superiore), per poi ridursi progressivamente man mano che ci si avvicina alla fine della prova. Tale esito testimonia un'intensa attività acidogena durante le prime settimane (fino al giorno 14), accompagnata comunque da una buona attività metanigena, poiché il grosso della produzione si realizza proprio in questo periodo (136.33 mL CH₄ /g VS e 117.09 mL CH₄ /g VS rispettivamente per microondazione a 40° e 80°). Ciò fa pensare che, in questa prima fase, la metanazione funga da stadio limitante per il processo, o che al più, batteri acidogeni e metanigeni operino a velocità comparabili. Successivamente (giorno 21) l'attività metanigena è stata tale da determinare una prima diminuzione della concentrazione di acido acetico, che al giorno 28 ha fatto registrare un'ultima impennata verso l'alto prima di ridursi e portarsi al suo valore finale.

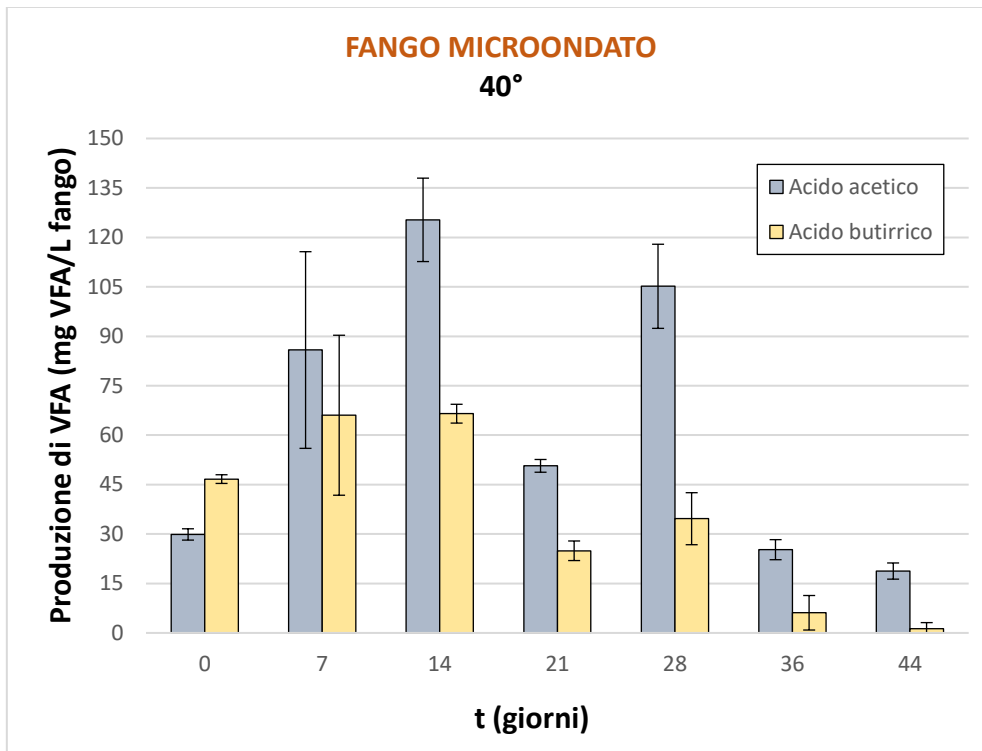


Figura 36. Andamento dei VFA per il fango microondato a 40°.

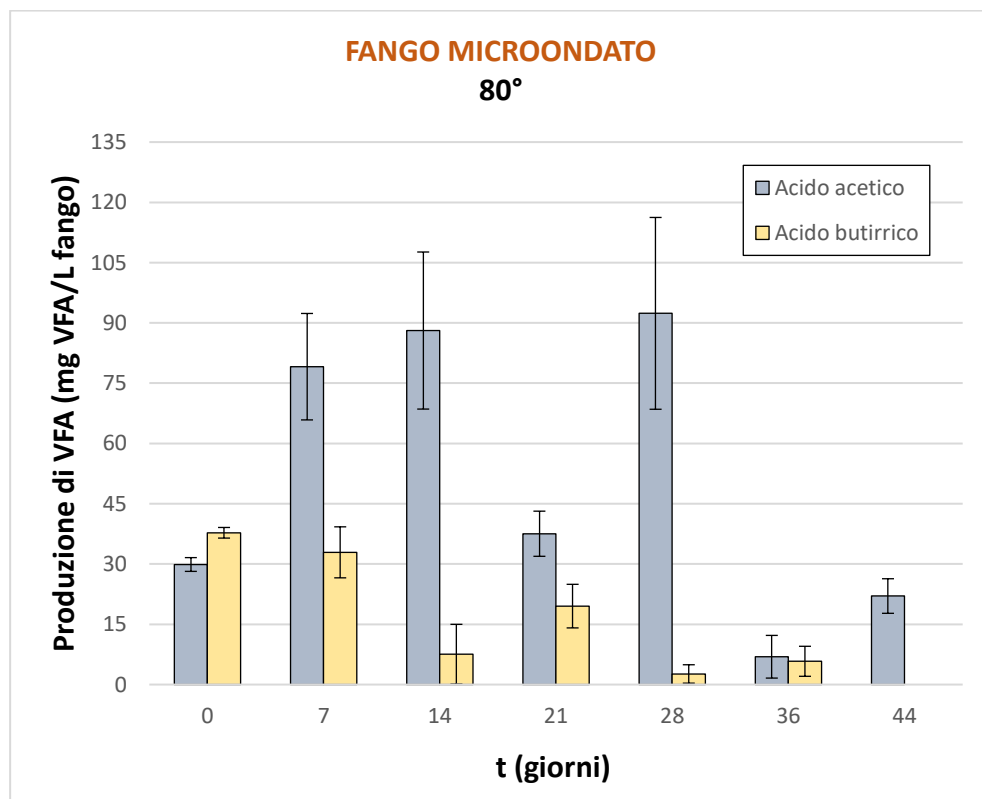


Figura 37. Andamento dei VFA per il fango microondato a 80°.

2.3 Rimozione dell'ammoniaca in modalità side-stream da un processo di digestione anaerobica dei fanghi di depurazione ad alto tenore di solidi

2.3.1 Descrizione dell'impianto reale HSAD e del TFE

L'impianto HSAD si trova in Lombardia (Italia) ed ha la capacità di trattare fino a 120 kt/anno di SS disidratato raccolto da diversi WWTP dislocate sul territorio nazionale, con conseguente produzione di digestato con un tenore di secco di circa l'11% TS. Un profilo analitico completo dei fanghi che entrano nell'impianto è descritto da Pigoli et al. (2021). L'impianto è costituito da tre digestori termofili in serie (D1, D2 e D3), ciascuno con un volume totale di circa 4.500 m³, mantenuti alla temperatura di 55°C mediante iniezione diretta di vapore. Ulteriori informazioni e una rappresentazione schematica dell'impianto sono riportate da Giordano et al. (2019). Un'unità di stripping side-stream dell'ammoniaca è accoppiata al primo digestore per controllare la concentrazione di ammonio nel digestato e include un TFE e un'unità di assorbimento (**Fig. 38**). Il TFE è una colonna rivestita in acciaio al carbonio (diametro interno = 1.7 m, altezza = 6.2 m) contenente un rotore che distribuisce il digestato sulle pareti calde della colonna per creare un film sottile (5-15 mm), che viene distribuito su una superficie di circa 30 m². L'acqua calda prodotta dalle unità di cogenerazione (CPH) viene iniettata nella camicia della colonna per riscaldare le pareti. Prima di entrare nel TFE, il digestato viene miscelato con vapore caldo per raggiungere una temperatura di circa 70°C che facilita il processo di stripping. Lo strip gas (aria a contenuto variabile di CO₂) viene fatto ricircolare dal basso verso l'alto della colonna in un circuito chiuso mediante un ventilatore. Periodicamente, il flusso d'aria ricircolato viene integrato con aria fresca per regolare i livelli di CO₂. L'unità di assorbimento composta dai tre scrubber venturi (diametro della gola = 0.7 m) produce una soluzione di solfato di ammonio con un contenuto di azoto del 6.8-7.5% (w w⁻¹).

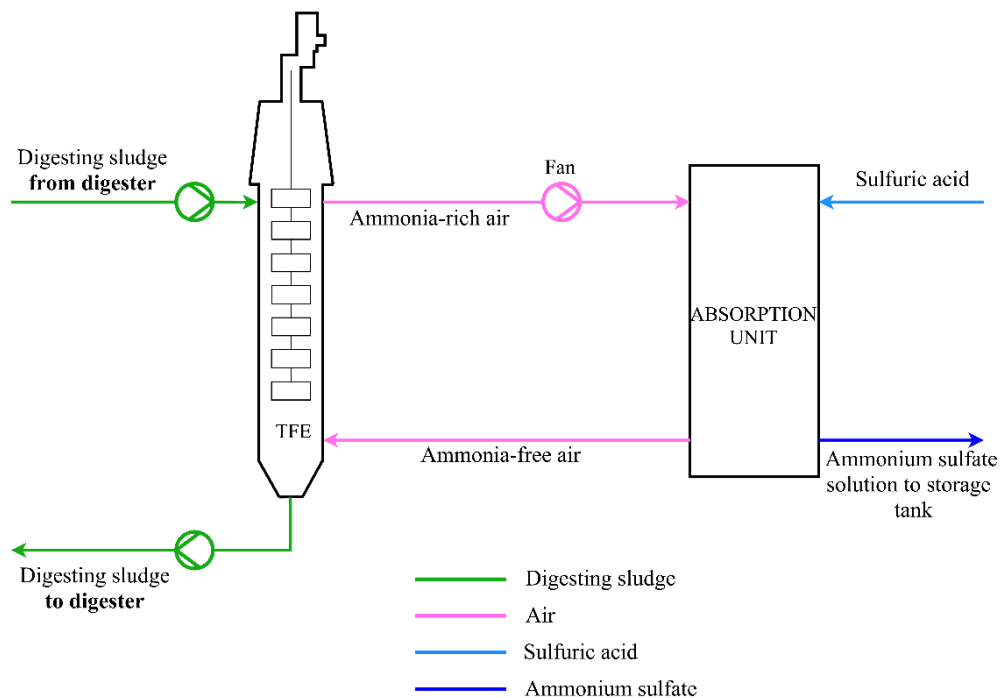


Figura 38. Schema dei sistemi di side-stream stripping e di assorbimento dell'ammoniaca

2.3.2 Condizioni operative

Le prestazioni del TFE per lo strippaggio side-stream dell'ammoniaca dal digestato ad alto contenuto di solidi sono state valutate per 140 giorni aumentando gradualmente la portata d'aria specifica (G/L) da 1.5 a 4.6 m³ d'aria kg digestato⁻¹. Il digestato ad alto contenuto di solidi che è entrato nel TFE aveva concentrazioni medie di TS e di VS rispettivamente dell'11.04% e del 7.01%. La temperatura interna del TFE è stata variata da 63.6°C a 73.6°C e mantenuta entro cinque diversi intervalli per testare l'influenza della temperatura sul processo di strippaggio. La concentrazione di CO₂ nel gas di strippaggio è stata variata tra il 5% e il 17% e mantenuta entro quattro diversi intervalli con l'obiettivo di valutare l'effetto del contenuto di CO₂ sullo strippaggio dell'ammoniaca. Il digestato è stato alimentato al TFE ad una portata di circa 9 ton h⁻¹, risultando in un tempo di permanenza di circa 2.5 min. Non sono state aggiunte sostanze chimiche per aumentare il pH del fango prima di entrare nei digestori.

2.3.3 Calcoli

La variazione e l'efficienza di rimozione (RE) del TAN e la variazione dell'alcalinità carbonatica (H₂CO₃*_{alk}), definita come la capacità di accettare protoni del sottosistema carbonato-acido debole combinata con la capacità di accettare protoni del sistema idrico (cioè H₂CO₃*_{alk} = 2 [CO₃²⁻] + [HCO₃⁻] + [OH⁻] - [H⁺]) (Lahav and Morgan, 2004), sono stati calcolati come descritto dalle Eq. 3-5, rispettivamente:

$$\Delta \text{TAN} = C_{\text{TAN}}^{\text{IN}} - C_{\text{TAN}}^{\text{OUT}} \quad (3)$$

$$\text{TAN removal (\%)} = \frac{\Delta \text{TAN}}{C_{\text{TAN}}^{\text{IN}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\Delta \text{H}_2\text{CO}_3^*_{\text{alk}} = C_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^{\text{IN}} - C_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^{\text{OUT}} \quad (5)$$

dove $C_{\text{TAN}}^{\text{IN}}$ and $C_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^{\text{IN}}$ sono le concentrazioni di TAN and H₂CO₃*_{alk} del digestato che entrano nel TFE, mentre $C_{\text{TAN}}^{\text{OUT}}$ e $C_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}^{\text{OUT}}$ sono le concentrazioni di TAN e H₂CO₃*_{alk} nel digestato che lasciano il TFE.

Il punto di equivalenza di HCO₃⁻, indicato con EP (HCO₃⁻), è stato calcolato come media tra i due valori di pK' del sottosistema dei carbonati (Lahav and Birnhack, 2019). I valori di pK' per il sottosistema carbonatico del digestato sono stati calcolati come descritto da Butler (1982) e riportati di seguito.

Calcolo del punto di equivalenza di HCO₃⁻ per il digestato da HSAD

Il punto di equivalenza EP(HCO₃⁻) può essere calcolato come la media tra i due valori di pK' del sottosistema carbonatico (Lahav and Birnhack, 2019).

$$\text{EP}(\text{HCO}_3^-) = \frac{\text{pK}'_1 - \text{pK}'_2}{2} \quad (6)$$

I valori di pK' dipendono dalla temperatura (T) e dalla forza ionica (I) del digestato e sono stati calcolati a partire dalle seguenti equazioni (Butler, 1982):

$$\text{pK}'_1 = \text{pK}_{a1}^0(T) - f(I) - b(T) \times I \quad (7)$$

$$\text{pK}'_2 = \text{pK}_{a2}^0(T) - 2 \times f(I) \quad (8)$$

dove:

- $\text{pK}_{a1}^0(T)$ e $\text{pK}_{a2}^0(T)$ sono le due costanti di equilibrio del bicarbonato HCO₃⁻ a forza ionica zero;

$$\bullet f(I) = \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.2 I \right) \times \left(\frac{298}{T+273} \right)^{\frac{2}{3}} \text{ è l'equazione di Davies;} \quad (9)$$

- $b(T)$ è un coefficiente che dipende dalla forza ionica.

I è stato calcolato in accordo con la formula proposta da Snoeyink and Jenkins (1980):

$$I = 1.6 \times 10^{-2} \times EC \quad (10)$$

in cui EC è la conduttività elettrica della soluzione in mS cm^{-1} .

I valori dei parametri necessari al calcolo di $EP(\text{HCO}_3^-)$ del digestato esaminato alla temperatura operativa media nel TFE di 70°C erano come di seguito:

- I valori di pK_{a1}^0 e pK_{a2}^0 erano di 6.285 e 10.166, rispettivamente, e sono stati calcolati tramite interpolazione lineare tra i valori di 50°C e 100°C riportati da Butler (1982);
- Il valore medio di EC del digestato misurato durante lo studio era di 14 mS cm^{-1} ;
- $b = 0.09$.

In base a questi valori, è possibile calcolare $I = 0.224$ mediante l'Eq. 10 e $f(I) = 0.240$ mediante l'Eq. 9, che risulta in valori di pK_1' e pK_2' pari a 6.025 (Eq. 7) e 9.686 (Eq. 8). In accordo con Eq. 6, il punto di equivalenza $EP(\text{HCO}_3^-)$ stimato per il digestato è 7.86.

2.3.4 Metodi analitici

I TS e VS sono stati analizzati secondo i metodi standard (APHA, 2005). Le concentrazioni di H_2CO_3^* alk e VFA sono state misurate secondo il metodo titrimetrico descritto da Lahav et al. (2002). Il pH è stato misurato con un misuratore portatile di pH/ORP/ISE HI98191 (Hanna Instruments, Italia) subito dopo il campionamento per ridurre al minimo la perdita di CO_2 dal campione ed evitare il successivo aumento del pH. Il TAN è stato misurato come descritto da Costamagna et al. (2020b). I campioni di ADS sono stati filtrati attraverso filtri in microfibra di vetro di grado GF3 da $1.2 \mu\text{m}$ (CHMLAB, Spagna) prima delle analisi di alcalinità, VFA e TAN. Le concentrazioni di CH_4 e CO_2 in fase gassosa sono state misurate come descritto da Giordano et al. (2019).

2.3.5 Risultati

2.3.5.1 Effetto della portata d'aria sullo stripping dell'ammoniaca nel TFE

L'aumento della portata d'aria ha avuto un effetto positivo sulla rimozione dell'ammoniaca. I valori medi di TAN RE sono passati dal 17.1% a 1.5 m^3 di aria kg digestato^{-1} al 33.3% a 4.6 m^3 di aria kg digestato^{-1} (Fig. 39). L'aumento di TAN RE può essere descritto con successo da una relazione lineare ($R^2 = 0.89$) con G/L a diverse temperature operative (Fig. 39A) e livelli di CO_2 (Fig. 39B). La velocità del flusso d'aria è il parametro operativo chiave che guida lo stripping dell'ammoniaca nel TFE, mentre le variazioni della temperatura interna e della concentrazione di CO_2 all'interno degli intervalli esaminati non hanno esercitato un'influenza significativa sulle prestazioni di stripping del TFE. Il trasferimento di massa liquido/gas di gas solubili con una costante di Henry piccola (come l' NH_3) dipende principalmente dalla resistenza al trasferimento di massa nella fase gassosa. In queste circostanze, la portata d'aria gioca un ruolo importante nel determinare l'efficienza di stripping poiché portate più elevate producono maggiori sollecitazioni di taglio sulla superficie del liquido e aumentano il coefficiente di trasferimento di massa (Kavanaugh e Trussell, 1980; Matter-Müller et al., 1981; Quan et al., 2009).

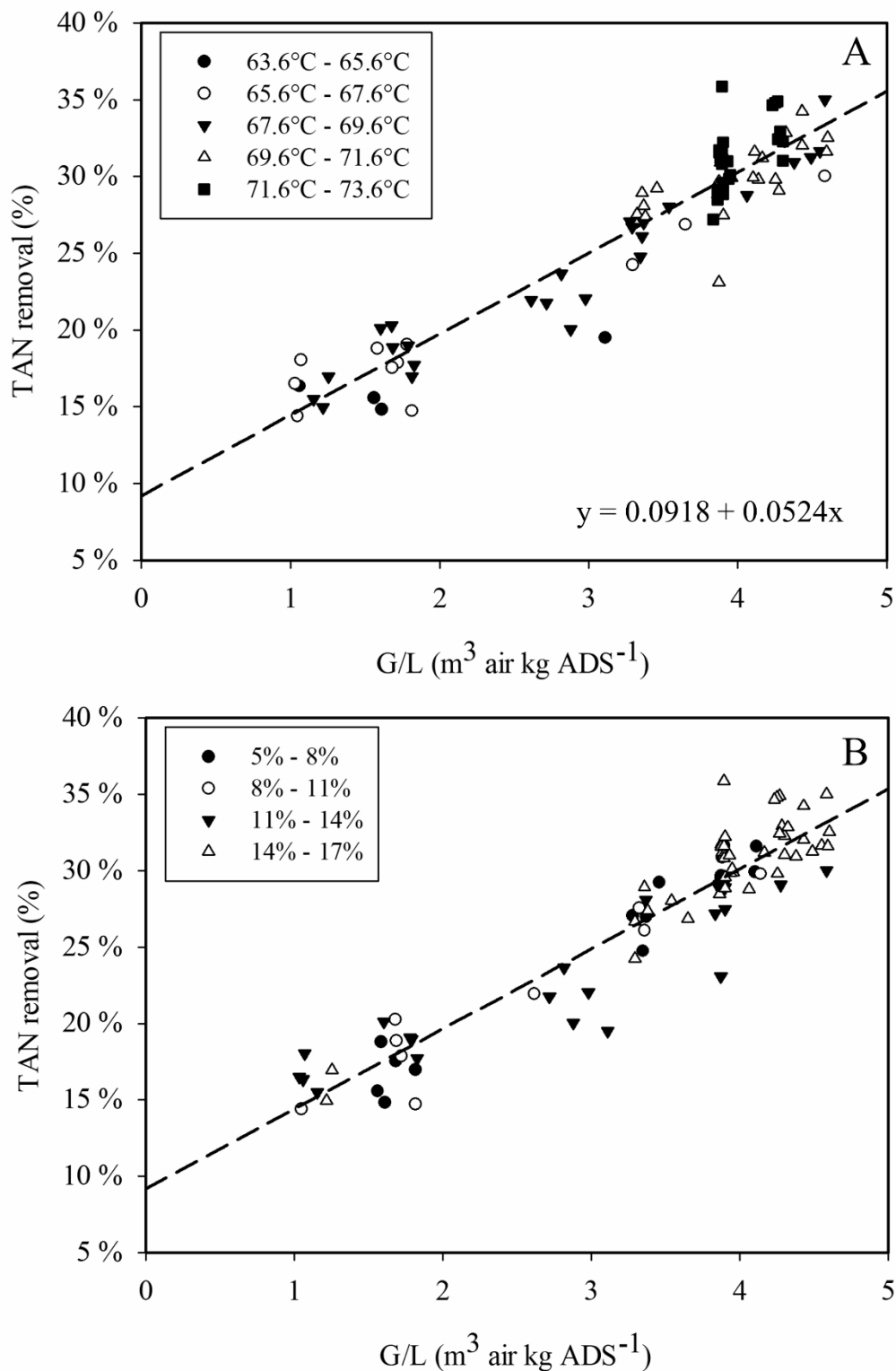


Figura 39. Relazione tra la rimozione di TAN e G/L a diverse temperature di esercizio del TFE (A) e concentrazioni di CO₂ nel gas di stripping (B)

Il ruolo della velocità del flusso d'aria sullo stripping dell'ammoniaca dal digestato è stato studiato in reattori a colonna in modalità batch e continua. Zhao et al. (2015) hanno riferito che l'aumento della portata d'aria da 10 a 35 L min⁻¹ nei reattori a colonna batch (19 L) ha migliorato la rimozione del TAN da letame digerito anaerobicamente e ha portato a un aumento del pH di circa 0.3 unità. In un altro studio, Campos et

al. (2013) hanno riportato che la rimozione dell'ammoniaca dal percolato di discarica nei test batch è raddoppiata (dal 29% al 59%) quando la portata d'aria è stata aumentata da 73 a 120 L h⁻¹ per L di percolato a una temperatura di 40°C. Alla temperatura più alta di 60°C, la rimozione dell'ammoniaca è stata >90% a tutte le portate d'aria testate, cioè l'influenza della portata d'aria sulla rimozione dell'ammoniaca è stata meno significativa. Guštin e Marinšek-Logar (2011) hanno eseguito lo stripping continuo dell'ammoniaca dal surnatante dei digestori anaerobici che trattavano il liquame di maiale e hanno dimostrato che il G/L ha avuto un effetto molto maggiore sullo stripping dell'ammoniaca rispetto alla temperatura nell'intervallo 30-70°C, il che è in accordo con i risultati di questo studio. Gli autori hanno dimostrato che l'effetto positivo di G/L è stato significativo fino a 2 m³ di aria per L di digestato, poiché valori più elevati non hanno contribuito a migliorare la rimozione dell'ammoniaca. Al contrario, TAN RE durante lo stripping continuo nel TFE è aumentato linearmente all'interno dell'intervallo G/L testato e fino a 4.6 m³ kg d'aria digestato⁻¹. Tuttavia, la scelta del G/L operativo e della temperatura per il funzionamento su dovrebbe soddisfare anche criteri economici. Sulla base dei risultati di questo studio, la temperatura operativa può essere mantenuta all'estremità inferiore dell'intervallo investigato, mentre G/L può essere scelto in base alle prestazioni del processo HSAD.

2.3.5.2 Influenza dello stripping di CO₂ sulla rimozione dell'ammoniaca

Durante lo studio, il pH dell'ADS all'ingresso e all'uscita del TFE è rimasto stabile a circa 7.5 (**Tabella 7**). L'elevata forza ionica del digestato ad alto tenore di solidi e l'elevata temperatura alla quale è stato eseguito lo stripping abbassano l'EP(HCO₃⁻) (Lahav e Morgan, 2004). L'EP(HCO₃⁻) calcolato per il sistema studiato è di 7.86, valore vicino al pH del digestato in ingresso e all'uscita del TFE. È importante evidenziare che ad un pH corrispondente all'EP(HCO₃⁻), i valori di acidità di CO₃²⁻ ($CO_3^{2-}{}_{acd} = 2 [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [H^+] - [OH^-]$) e H₂CO₃^{*alk} calcolati con riferimento al sistema carbonatico sono uguali (Lahav e Birnhack, 2019) e, quindi, se il pH rimane stabile a EP(HCO₃⁻) durante lo stripping, $\Delta CO_3^{2-}{}_{acd} = \Delta H_2CO_3^*{}_{alk}$. Di conseguenza, la riduzione di H₂CO₃^{*alk} nel sistema digestato esaminato descrive abbastanza accuratamente la rimozione di CO₂ durante il processo di stripping, essendo $\Delta CO_3^{2-}{}_{acd} = \Delta CO_2$ (Loewenthal e Marais, 1976).

Tabella 7. Caratteristiche del digestato all'ingresso e all'uscita del TFE durante lo studio.

	pH	TAN (g N-NH ₄ ⁺ kg ADS ⁻¹)	H ₂ CO ₃ ^{*alk} (g CaCO ₃ kg ADS ⁻¹)
IN _{TFE}	7.51 (±0.04)	3.45 (±0.08)	9.58 (±0.40)
OUT _{TFE}	7.53 (±0.04)	2.16-2.95	5.19-7.71

La relazione lineare (R² = 0.93) con un valore di pendenza di circa 1.0 osservato tra la rimozione di TAN e H₂CO₃^{*alk} dal digestato (**Fig. 40**) indica che TAN e H₂CO₃^{*alk} sono diminuiti proporzionalmente durante lo stripping dell'aria nel TFE. Su base equivalente, le variazioni di H₂CO₃^{*alk} e TAN eguagliano rispettivamente le variazioni di CO₂ e FAN. In base al valore di pendenza della relazione lineare, FAN e CO₂ sono stati rimossi dal digestato con un rapporto equivalente di circa 1:1. Il pH stabile osservato all'ingresso e all'uscita del TFE conferma questo dato, in quanto può essere attribuito all'equilibrio dei protoni acquisiti e rilasciati a seguito di stripping di NH₃ e CO₂, rispettivamente. L'equivalente protonico prodotto dallo stripping di NH₃ dovuto allo spostamento dell'equilibrio NH₄⁺/NH₃ è bilanciato dal sottosistema carbonato che fornisce un equivalente di HCO₃⁻, che reagisce con un equivalente protonico dopo il rilascio di CO₂.

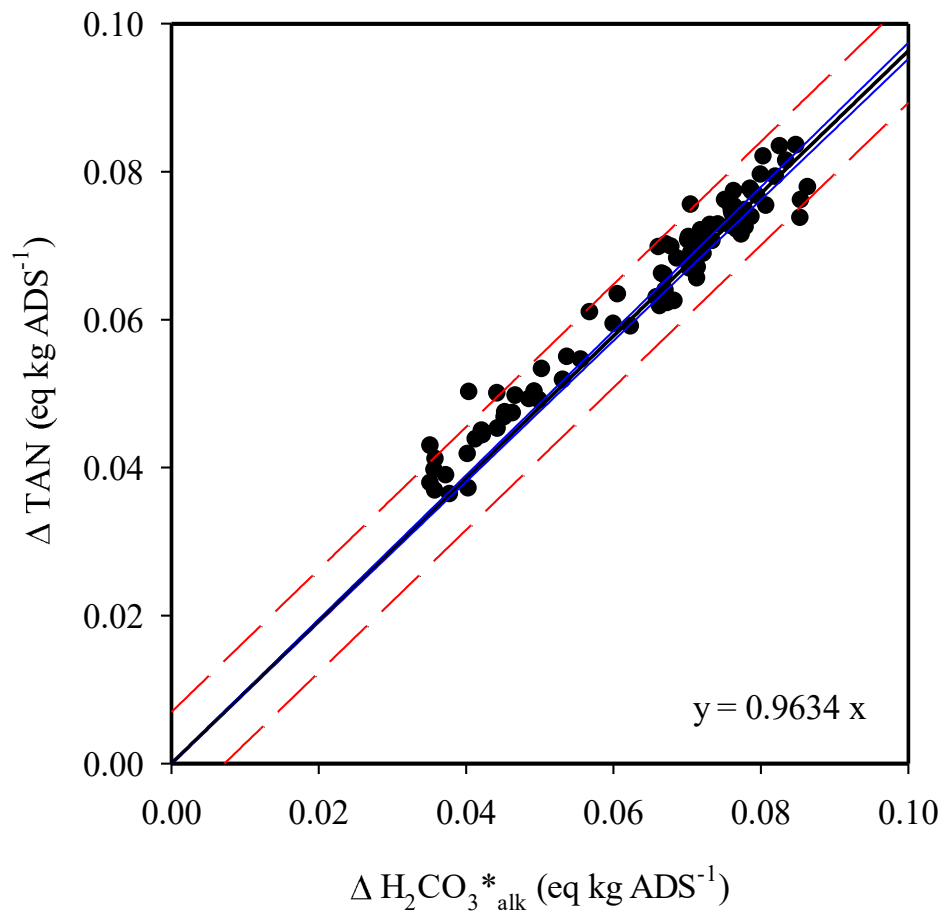


Figura 40. Regressione lineare tra la rimozione di TAN e di alcalinità carbonatica. Le linee blu continue indicano le bande di confidenza al 95%, mentre le linee rosse tratteggiate indicano le bande di predizione al 95%.

Una stretta relazione tra lo stripping di CO_2 e NH_3 in fluidi ad alto contenuto di carbonati è stata riportata anche in studi precedenti, sebbene non sia stata elaborata alcuna valutazione sul rapporto tra CO_2 e NH_3 stripping. Chaoui et al. (2009) hanno osservato che l'emissione di CO_2 da un film di 35 mm di letame bovino a causa dell'aerazione generava un gradiente di pH con valori più alti (fino a 0.6 unità) nei 10 mm superiori, con conseguente discrepanza tra le emissioni di NH_3 previste (basate su il pH medio misurato nel film) e quelli misurati. Un'interazione simile tra la volatilizzazione di CO_2 e NH_3 è stata evidenziata da Budzianowski e Koziol (2005) in un sistema $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-acqua-aria}$. La CO_2 presenta una costante di volatilità di Henry (K_H) a 25°C di 1655 atm e si stacca notevolmente più velocemente dell' NH_3 ($K_H = 0.93$ atm) (Sander, 2015). Di conseguenza, la volatilizzazione della CO_2 è stata indicata come il principale fattore di rimozione dell'ammoniaca. I risultati ottenuti da Chaoui et al. (2009) suggeriscono anche che l'influenza dello stripping di CO_2 sulla rimozione del FAN è tanto maggiore quanto più sottile è il film di fango e, quindi, che lo stripping di CO_2 influenza fortemente la rimozione dell'ammoniaca dal digestato nel TFE.

Va evidenziato che sebbene il contenuto di CO_2 nel gas di stripping durante lo studio sia variato tra il 5% e il 17%, non è stata osservata alcuna influenza significativa della concentrazione di CO_2 sulla TAN RE all'interno di questo intervallo, in quanto valori di TAN RE ottenuti a diversi contenuti di CO_2 sono distribuiti linearmente con G/L (Fig. 39B). In uno studio precedente con lo stesso TFE, Costamagna et al. (2020a) hanno riportato un grado di desorbimento dell'ammoniaca del 21.2% utilizzando biogas ($\text{CO}_2 = 32\text{-}34\%$) come gas di stripping a una portata costante di $18,600 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e una portata in ingresso di digestato pari a 9 ton h^{-1} (G/L di 2.1 m^3 di aria kg digestato^{-1}), che è simile a quello utilizzato in questo studio. In base alla regressione lineare ottenuta

in **Fig. 39**, la stessa portata di gas con aria come gas di stripping risulta in un TAN RE del 20%, molto simile a quello ottenuto con il biogas. Questi risultati indicano che l'intervallo di concentrazione entro il quale il contenuto di CO₂ esercita un'influenza trascurabile sull'eliminazione dell'ammoniaca dal digestato può essere maggiore di quello studiato nella presente sperimentazione (5-17%). Pertanto, il biogas può essere considerato un valido gas di stripping per la rimozione dell'ammoniaca nel TFE nonostante il suo contenuto di CO₂ più elevato rispetto all'aria. Bousek et al. (2016) hanno studiato l'effetto della concentrazione di CO₂ (5-40%) sullo stripping dell'ammoniaca nell'aria attraverso esperimenti di stripping su scala di laboratorio (volume di lavoro = 0.5 L) in modalità batch. La rimozione dell'ammoniaca entro 4 ore è diminuita bruscamente dal 52-58% al 34% quando il contenuto di CO₂ nel gas di stripping è stato aumentato al 40%, mentre non è stata osservata alcuna influenza significativa della concentrazione di CO₂ fino al 30%. Le discrepanze nelle efficienze di rimozione ottenute con quelle osservate in questo studio possono essere attribuite alle diverse condizioni sperimentali applicate dagli autori (es. uso di una soluzione modello, condizioni batch, temperatura mesofila, scala di laboratorio e lunghi periodi di stripping di 4-24 h) rispetto a quelli applicati in questo studio (digestato ad alto tenore di solidi, stripping continuo, temperature termofile, impianto a grandezza naturale e brevi periodi di stripping di 2.5 min).

2.3.5.3 Impatto dell'aria come gas di stripping sul processo HSAD

Durante il periodo sperimentale, l'impianto HSAD è stato utilizzato a una velocità di carico organico (OLR) e HRT di 2.7 (± 0.2) kg VS m⁻³ d⁻¹ e 39.0 (± 5.6) d, rispettivamente. L'utilizzo del TFE ha permesso di mantenere una concentrazione di TAN nel digestato di 3.4 g N-NH₄⁺ kg digestato⁻¹. Le efficienze di rimozione del TAN ottenute dall'unità TFE (17.1-33.3%) sono state sufficienti per evitare l'inibizione e, contemporaneamente, hanno permesso la produzione di una soluzione di solfato di ammonio. In questo modo, l'impianto HSAD potrebbe recuperare nutrienti e materia organica attraverso la produzione di prodotti fertilizzanti di alta qualità come il digestato da fanghi ad alto solido e il solfato di ammonio (Pigoli et al., 2021) ed energia (elettrica e termica) attraverso il combustione del biogas prodotto.

Va evidenziato che fino a 4.6 m³ di aria kg digestato⁻¹ sono stati forniti all'interno del TFE per lo stripping dell'ammoniaca ad una portata costante di ADS di circa 9 ton h⁻¹. Nonostante l'enorme quantità di aria fornita al sottile film ADS, il processo HSAD è rimasto ben stabile ed equilibrato. La **Tabella 8** descrive le condizioni operative medie dell'impianto HSAD in scala reale durante lo studio rispetto a quelle ottenute in un precedente studio di Giordano et al. (2019) nello stesso impianto durante lo stripping dell'ammoniaca con biogas (32-34% CO₂) come agente di stripping. L'impianto è stato utilizzato a OLR e HRT variabili che vanno rispettivamente da 1.5 a 2.3 kg VS m⁻³ d⁻¹ e da 44 a 71 d. Nonostante l'OLR più elevato e l'HRT più basso applicati in questo studio, i risultati hanno evidenziato una produzione specifica di metano molto simile di circa 200 NL kg VS_{in}⁻¹, tipica dell'AD dei fanghi di depurazione (Di Capua et al., 2020), così come un basso accumulo di VFA (< 2 g HAc kg digestato⁻¹) e H₂CO₃*_{alk} stabile (**Tabella 8**). I risultati ottenuti evidenziano che l'utilizzo dell'aria come gas di stripping non compromette il processo anaerobico anche a valori G/L di ~5 m³ aria kg digestato⁻¹. Il breve tempo di contatto tra digestato e gas di stripping nel TFE (circa 2.5 min) gioca un ruolo chiave nel mantenimento di un processo HSAD stabile, poiché riduce al minimo il trasferimento di ossigeno nella matrice dei fanghi nonostante l'elevato G/L applicato. Inoltre, l'esecuzione dello stripping dell'ammoniaca a consente di trattare continuamente un piccolo volume di digestato. Nell'impianto a grandezza naturale esaminato, il volume giornaliero di digestato alimentato al TFE era solo l'1.7% del volume totale di digestione. Trattando un volume così piccolo, l'aerazione del digestato nel TFE ha avuto un impatto trascurabile sul processo di digestione.

Tabella 8. Performance di ammoniaca stripping and HSAD con aria o biogas come gas di stripping nel TFE.

Gas di stripping	Aria	Biogas
Contenuto di CO ₂ nel gas di stripping (%)	5-17	32-34
G/L (m ³ gas kg digestato ⁻¹) applicato nel TFE	1.5-4.6	2.1
OLR (kg VS m ⁻³ d ⁻¹)	2.7 (±0.2)	1.5-2.3
HRT (d)	39.0 (±5.6)	44-71
VFA (g HAc kg ADS ⁻¹) ^a	1.1 (±0.2)	1.2 (±0.2)
H ₂ CO ₃ * _{alk} (g CaCO ₃ kg ADS ⁻¹) ^a	10.7 (±0.3)	10.7 (±0.6)
Produzione specifica di CH ₄ (NL kg VS _{in} ⁻¹)	201 (±13)	202 (±14)
CH ₄ (%)	64.7 (±1)	56.3-63.4
Bibliografia	This study	Giordano et al. (2019)

^a Le concentrazioni di VFA and H₂CO₃*_{alk} si riferiscono al digestore D3.

Diversi studi hanno riportato che i microrganismi che svolgono l'AD possono tollerare l'esposizione all'ossigeno prima (Johansen and Bakke, 2006; Pedizzi et al., 2016) e durante l'AD (Jeníček et al., 2014, 2008). Pedizzi et al. (2016) hanno evidenziato che i microrganismi idrolitici e acidogeni possono resistere a concentrazioni di ossigeno fino a 8.8 mg L⁻¹ per 3 ore senza effetti negativi sull'AD. Sebbene l'esposizione all'ossigeno abbia influito sull'attività metanogenica, la simile resa di metano ottenuta nei test anaerobici e aerati ha suggerito che l'inibizione fosse reversibile. Tuttavia, gli autori hanno dimostrato che l'esposizione all'ossigeno di biomassa anaerobica con bassa attività metanogenica ha comportato una resa inferiore di metano, il che suggerisce che l'effetto dell'esposizione all'ossigeno può essere amplificato quando la biomassa soffre già di uno squilibrio di processo, cosa che non si è verificata nel processo esaminato nel presente studio. I risultati ottenuti in questo studio dimostrano che l'aria può essere utilizzata come gas stripping economico ed efficiente per la rimozione dell'ammoniaca da fanghi ad alto tenore di solidi durante l'HSAD, promuovendo il recupero dell'azoto e la sua conversione in fertilizzante di alta qualità.

3 Conclusioni

Le prove sperimentali effettuate hanno mostrato risultati promettenti in merito all'applicazione di reattori UASB/EGSB inoculati con fango aerobico granulare per il trattamento di reflui municipali e la rimozione simultanea di carbonio e azoto ammoniacale. I test hanno dimostrato la capacità di tali reattori di rimuovere TOC, COD e NH₄⁺-N anche a basse concentrazioni di ossigeno, i.e., 1.7 mg/L.

Gli esperimenti di digestione di fanghi di depurazione in condizioni microaerobiche hanno dimostrato che l'applicazione di tali condizioni può migliorare la produzione di biogas da fanghi biologici con un basso contenuto organico e una concentrazione di HS relativamente alta. L'ALR è un parametro chiave per controllare la degradazione dei fanghi. È stato dimostrato che bassi ALR (fino a 1.37 L/kg VS_{in} d) aumentano la produzione specifica di metano fino al 19%, raggiungendo valori di resa in metano tipici per l'AD dei fanghi di depurazione, mentre ALR più elevati si sono rivelati dannosi per la produzione di metano. Il dosaggio dell'aria ha anche influito sulla composizione del biogas e dei VFA, indicando che un basso dosaggio dell'aria

può ridurre l'accumulo di VFA e stimolare la conversione dei VFA in metano. Inoltre, utilizzando un basso ALR si potrebbe ottenere una maggiore degradazione delle proteine e dei lipidi all'interno dei fanghi, nonché dell'HD. Il pretrattamento di microondazione alla temperatura di 40°C ha ridotto significativamente il BMP del fango quando questo è stato digerito da solo, probabilmente a causa di un effetto inibente delle microonde sulla biomassa metanigena. Di contro, la co-digestione di ugual volumi di fango tal quale e microundato a 40°C ed 80°C è risultata in un BMP rispettivamente maggiore (+13%) o paragonabile a quello del fango tal quale.

La tecnologia TFE è stata applicata con successo su un impianto in piena scala che esegue l'HSAD dei fanghi di depurazione per lo stripping dell'ammoniaca in modalità side-stream utilizzando aria come gas di stripping e senza aggiunta di alcali per controllare il TAN. La portata d'aria è stata il principale fattore che ha influenzato la rimozione dell'ammoniaca dai fanghi, poiché l'efficienza di rimozione è aumentata dal 17.1% al 33.3% quando la portata è stata aumentata da 1.5 a 4.6 m₃ di aria kg ADS⁻¹. Le variazioni della temperatura operativa e della concentrazione di CO₂ all'interno degli intervalli testati non hanno esercitato un'influenza significativa sullo stripping dell'ammoniaca. Il rapporto stechiometrico stimato tra NH₃ spogliato e CO₂ era 1:1, risultando in un valore di pH invariato dell'ADS prima e dopo lo stripping all'interno del TFE. I risultati rivelano che l'aggiunta di alcali non è necessaria quando si rimuove l'ammoniaca da soluzioni con elevata alcalinità carbonatica, ad esempio ADS ad alto solido, poiché lo stripping di CO₂ concomitante consente di ottenere una rimozione soddisfacente del FAN mantenendo un pH stabile. Non sono stati osservati effetti negativi dell'ammoniaca né dell'aria come gas di striscia su HSAD.

Nessuna inibizione sul processo è stata riscontrata durante lo studio, ragion per cui sarebbe stato inutile lo sviluppo di un apposito modello matematico che ne simulasse gli effetti. In compenso l'attività sperimentale relativa allo stripping side-stream dell'ammoniaca utilizzando aria come gas di stripping in un TFE, aggiuntiva rispetto al progetto iniziale, ha consentito di dimostrare la possibilità di rimuovere l'ammoniaca e permettere il corretto svolgimento del processo di HSAD dei fanghi di depurazione su scala reale.

4 Disseminazione

Articoli su rivista

1. Morello, R., Di Capua, F., Pontoni, L., Papirio, S., Spasiano, D., Fratino, U., Pirozzi, F., Esposito, G., 2021. Microaerobic digestion of low-biodegradable sewage sludge: Effect of air dosing in batch reactors. *Sustainability* 13, 9869. <https://doi.org/10.3390/su13179869>
2. Lanzetta, A., Di Capua F., Papirio S., Pirozzi F., Esposito G. Treatment of municipal wastewaters in UASB/EGSB reactors under different oxygen and fluidization conditions. Preparation in progress.

Conferenze

1. IWA eco-STP 2021, contributo dal titolo "Simultaneous removal of carbon, nitrogen and phosphorus in continuous single-stage moving bed biofilm reactors (MBBRs) under microaerobic and intermittent aeration conditions". Website: <http://www.ecostp2020.polimi.it>
2. SIDISA 2021, contributo dal titolo "Full-scale technologies for continuous desulfurization and ammonia stripping during high-solid anaerobic digestion of sewage sludge". Website: <https://www.sidisa2020.it/>

5 Riferimenti bibliografici

- [1] L. Seghezze, G. Zeeman, J. B. Van Lier, H. V. M. Hamelers, and G. Lettinga, "A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors," *Bioresour. Technol.*, vol. 65, no. 3, 1998, pp. 175–190.
- [2] G. Lettinga, "Feasibility of anaerobic digestion for the purification of industrial wastewater," *Proc.*

- 4th Eur. Sew. Refus. Symp., EAS, Munich, West Ger., 1978.
- [3] K. Kaviyarasan, "Application of UASB Reactor in Industrial Wastewater Treatment—A Review," *Int. J. Sci. Eng. Res.*, vol. 5, no. 1, 2014, pp. 584–589.
 - [4] K. Kubota *et al.*, "Microbial community composition of a down-flow hanging sponge (DHS) reactor combined with an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor for the treatment of municipal sewage," *Bioresour. Technol.*, vol. 151, 2014, pp. 144–150.
 - [5] A. Arias, T. Alvarino, T. Allegue, S. Suárez, J. M. Garrido, and F. Omil, "An innovative wastewater treatment technology based on UASB and IFAS for cost-efficient macro and micropollutant removal," *J. Hazard. Mater.*, vol. 359, 2018, pp. 113–120.
 - [6] S. Uemura and H. Harada, "Treatment of sewage by a UASB reactor under moderate to low temperature conditions," *Bioresour. Technol.*, vol. 72, no. 3, 2000, pp. 275–282.
 - [7] K. Y. Show *et al.*, "Anaerobic granulation: A review of granulation hypotheses, bioreactor designs and emerging green applications," *Bioresour. Technol.*, vol. 300, 2020, p. 122751.
 - [8] A. R. M. Van der Last and G. Lettinga, "Anaerobic treatment of domestic sewage under moderate climatic (Dutch) conditions using upflow reactors at increased superficial velocities," *Water Sci. Technol.*, vol. 25, no. 7, 1992, pp. 167–178, doi: 10.2166/wst.1992.0149.
 - [9] A. Rinzema, "Anaerobic Treatment of Wastewater with High Concentrations of Lipids or Sulfate," , 1988, pp. 1–127.
 - [10] L. W. Hulshoff Pol, W. J. De Zeeuw, C. T. M. Velzeboer, and G. Lettinga, "Granulation in UASB-reactors," *Water Sci. Technol.*, vol. 15, no. 8–9, 1983, pp. 291–304.
 - [11] P. A. Alphenaar, *Anaerobic granular sludge: characterization, and factors affecting its functioning*. 1994.
 - [12] K. Chow, L. Ph, P. Eng, and Z. Yang, "Technical review on the UASB process," no. December 2013, 2007, pp. 37–41.
 - [13] Y. Liu, H. Lou Xu, K. Y. Show, and J. H. Tay, "Anaerobic granulation technology for wastewater treatment," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 18, no. 2, 2002, pp. 99–113.
 - [14] and J.-H. T. Khay-Chuan Teo, 1 Hai-Lou Xu, "Molecular mechanism of granulation. II: Proton translocating activity," no. May, 2000, pp. 411–418.
 - [15] Herbert H.P. Fang and H. K. Chui, "MAXIMUM COD LOADING CAPACITY IN UASB REACTORS AT 37°C," vol. 119, no. 1, 1993, pp. 103–119.
 - [16] J. Quarmby and C. F. Forster, "An examination of the structure of UASB granules," vol. 29, no. I, 1995, pp. 2449–2454.
 - [17] S. J. Sarma and J. H. Tay, "Aerobic granulation for future wastewater treatment technology: Challenges ahead," *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 4, no. 1, 2018, pp. 9–15.
 - [18] L. D. A. Purba *et al.*, "Various applications of aerobic granular sludge: A review," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 20, 2020, p. 101045.
 - [19] R. Campo, A. Vassallo, G. Rabbeni, W. Arancio, G. Gallo, and G. Di Bella, "Reactivation of aerobic granular sludge for the treatment of industrial shipboard slop wastewater: Effects of long-term storage on granules structure, biofilm activity and microbial community," *J. Water Process Eng.*, vol. 42, no. October 2020, 2021, p. 102101.
 - [20] M. Pronk, M. K. de Kreuk, B. de Bruin, P. Kamminga, R. Kleerebezem, and M. C. M. van Loosdrecht, "Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment," *Water Res.*, vol. 84, 2015, pp. 207–217.
 - [21] G. P. Sheng, H. Q. Yu, and X. Y. Li, "Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, no. 6, 2010, pp. 882–894.
 - [22] J. H. Tay, Q. S. Liu, and Y. Liu, "The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 57, no. 1–2, 2001, pp. 227–233.
 - [23] S. J. Sarma, J. H. Tay, and A. Chu, "Finding knowledge gaps in aerobic granulation technology," *Trends Biotechnol.*, vol. 35, no. 1, 2017, pp. 66–78.
 - [24] M. K. de Kreuk and M. C. M. van Loosdrecht, "Selection of slow growing organisms as a means for

- improving aerobic granular sludge stability," *Water Sci. Technol.*, vol. 49, no. 11–12, 2004, pp. 9–17.
- [25] R. Campo, C. Lubello, T. Lotti, and G. Di Bella, "Aerobic granular sludge–membrane bioreactor (Ags–mbr) as a novel configuration for wastewater treatment and fouling mitigation: A mini-review," *Membranes*, vol. 11, 2021.
- [26] Y. V. Nancharaiah, S. Venkata Mohan, and P. N. L. Lens, "Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems," *Bioresour. Technol.*, vol. 215, 2016, pp. 173–185.
- [27] M. Coma, M. Verawaty, M. Pijuan, Z. Yuan, and P. L. Bond, "Enhancing aerobic granulation for biological nutrient removal from domestic wastewater," *Bioresour. Technol.*, vol. 103, no. 1, 2012, pp. 101–108.
- [28] R. Campo, S. Sguanci, S. Caffaz, L. Mazzoli, C. Lubello, and T. Lotti, "Efficient carbon, nitrogen and phosphorus removal from low C/N real domestic wastewater with aerobic granular sludge," *Bioresour. Technol.*, vol. 305, 2020, p. 122961.
- [29] X. Liu and C. Dong, "Simultaneous COD and nitrogen removal in a micro-aerobic granular sludge reactor for domestic wastewater treatment," *Syst. Eng. Procedia*, vol. 1, 2011, pp. 99–105.
- [30] F. Tambone *et al.*, "Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost," *Chemosphere*, vol. 81, 2010, pp. 577–583.
- [31] A. Pigoli *et al.*, "Thermophilic anaerobic digestion as suitable bioprocess producing organic and chemical renewable fertilizers: A full-scale approach," *Waste Manag.*, vol. 124, 2021, pp. 356–367.
- [32] F. Di Capua *et al.*, "High-solid anaerobic digestion of sewage sludge: challenges and opportunities," *Appl. Energy*, vol. 278, 2020, p. 115608.
- [33] M. C. Collivignarelli *et al.*, "Legislation for the reuse of biosolids on agricultural land in Europe: overview," *Sustainability*, vol. 11, no. 21, 2019, p. 6015.
- [34] T. Maqbool, J. Cho, and J. Hur, "Spectroscopic descriptors for dynamic changes of soluble microbial products from activated sludge at different biomass growth phases under prolonged starvation," *Water Res.*, vol. 123, 2017, pp. 751–760.
- [35] O. Nowak, "Optimizing the use of sludge treatment facilities at municipal WWTPs," in *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 41, no. 9, 2006, pp. 1807–1817.
- [36] E. Kelley and E. Twohig, "Wastewater treatment sludge and septage management in Vermont," 2018.
- [37] L. Pontoni *et al.*, "Supramolecular aggregation of colloidal natural organic matter masks priority pollutants released in water from peat soil," *Environ. Res.*, vol. 195, 2021, p. 110761.
- [38] G. Liu and J. Wang, "Modeling effects of DO and SRT on activated sludge decay and production," *Water Res.*, vol. 80, 2015, pp. 169–178.
- [39] V. Pastor-Poquet, S. Papirio, J. P. Steyer, E. Trably, R. Escudié, and G. Esposito, "High-solids anaerobic digestion model for homogenized reactors," *Water Res.*, vol. 142, 2018, pp. 501–511.
- [40] S. Pilli, S. Yan, R. D. Tyagi, and R. Y. Surampalli, "Thermal pretreatment of sewage sludge to enhance anaerobic digestion: A review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 6. Taylor and Francis Inc., 2015, pp. 669–702.
- [41] I. W. Nah, Y. W. Kang, K. Y. Hwang, and W. K. Song, "Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process," *Water Res.*, vol. 34, no. 8, 2000, pp. 2362–2368.
- [42] I. Lee and J. I. Han, "The effects of waste-activated sludge pretreatment using hydrodynamic cavitation for methane production," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 6, 2013, pp. 1450–1455.
- [43] K. Y. Show, T. Mao, and D. J. Lee, "Optimisation of sludge disruption by sonication," *Water Res.*, vol. 41, no. 20, 2007, pp. 4741–4747.
- [44] L. Chu, S. Yan, X.-H. Xing, X. Sun, and B. Jurcik, "Progress and perspectives of sludge ozonation as a powerful pretreatment method for minimization of excess sludge production," *Water Res.*, vol. 43, no. 7, 2009, pp. 1811–1822.
- [45] H. H. Ding, S. Chang, and Y. Liu, "Biological hydrolysis pretreatment on secondary sludge: Enhancement of anaerobic digestion and mechanism study," *Bioresour. Technol.*, vol. 244, 2017, pp.

- 989–995.
- [46] L. Krayzelova, J. Bartacek, I. Díaz, D. Jeison, E. I. P. Volcke, and P. Jenicek, “Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review,” *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, vol. 14, no. 4, 2015, pp. 703–725.
- [47] F. Di Capua, F. Adani, F. Pirozzi, G. Esposito, and A. Giordano, “Air side-stream ammonia stripping in a thin film evaporator coupled to high-solid anaerobic digestion of sewage sludge: Process performance and interactions,” *J. Environ. Manage.*, vol. 295, 2021, p. 113075.
- [48] A. Giordano, F. Di Capua, G. Esposito, and F. Pirozzi, “Long-term biogas desulfurization under different microaerobic conditions in full-scale thermophilic digesters co-digesting high-solid sewage sludge,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 142, 2019, pp. 131–136.
- [49] I. Ramos, R. Pérez, and M. Fdz-Polanco, “Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for the removal of H₂S from biogas,” *Bioresour. Technol.*, vol. 142, 2013, pp. 633–640.
- [50] P. Jeníček, F. Keclik, J. Maca, and J. Bindzar, “Use of microaerobic conditions for the improvement of anaerobic digestion of solid wastes,” *Water Sci. Technol.*, vol. 58, no. 7, 2008, pp. 1491–1496.
- [51] L. Krayzelova, J. Bartacek, N. Kolesarova, and P. Jeníček, “Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 172, 2014, pp. 297–302.
- [52] P. Jeníček, C. A. Celis, L. Krayzelova, N. Anferova, and D. Pokorna, “Improving products of anaerobic sludge digestion by microaeration,” *Water Sci. Technol.*, vol. 69, no. 4, 2014, pp. 803–809.
- [53] H. Yuan and N. Zhu, “Progress in inhibition mechanisms and process control of intermediates and by-products in sewage sludge anaerobic digestion,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, 2016, pp. 429–438.
- [54] G. Capson-Tojo, R. Moscoviz, S. Astals, A. Robles, and J.-P. Steyer, “Unraveling the literature chaos around free ammonia inhibition in anaerobic digestion,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 117, 2020, p. 109487.
- [55] N. Krakat, B. Demirel, R. Anjum, and D. Dietz, “Methods of ammonia removal in anaerobic digestion: a review,” *Water Sci. Technol.*, vol. 76, no. 8, 2017, pp. 1925–1938.
- [56] A. Serna-Maza, S. Heaven, and C. J. Banks, “Ammonia removal in food waste anaerobic digestion using a side-stream stripping process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 152, 2014, pp. 307–315.
- [57] M. Walker, K. Iyer, S. Heaven, and C. J. Banks, “Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: an evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings,” *Chem. Eng. J.*, vol. 178, 2011, pp. 138–145.
- [58] P. Costamagna, A. Giordano, Y. Lazzarini, M. Delucchi, and G. Busca, “Process of ammonia removal from anaerobic digestion and associated ammonium sulphate production: pilot plant demonstration,” *J. Environ. Manage.*, vol. 259, 2020, p. 109841.
- [59] J. Arogo, R. H. Zhang, G. L. Riskowski, L. L. Christianson, and D. L. Day, “Mass transfer coefficient of ammonia in liquid swine manure and aqueous solutions,” *J. Agric. Eng. Res.*, vol. 73, no. 1, 1999, pp. 77–86.
- [60] J.-C. Huang and C. Shang, “Air Stripping,” in *Advanced physicochemical treatment processes*, Humana Press, 2006, pp. 47–79.
- [61] N. Jardin, D. Thöle, and B. Wett, “Treatment of sludge return liquors: experiences from the operation of full-scale plants,” in *Proceedings of the Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference (WEFTEC 06)*, Aug. 2006, pp. 5237–5255.
- [62] L. F. Sotoft, M. B. Pryds, A. K. Nielsen, and B. Norddahl, “Process simulation of ammonia recovery from biogas digestate by air stripping with reduced chemical consumption,” *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 37, 2015, pp. 2465–2470.
- [63] R. . Speece, *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Nashville, TN, USA: Archae Press, 1996.
- [64] I. S. Kim, D. H. Kim, and S. H. Hyun, “Effect of particle size and sodium ion concentration on anaerobic thermophilic food waste digestion,” *Water Sci. Technol.*, vol. 41, no. 3, 2000, pp. 67–73.
- [65] G. Feijoo, M. Soto, R. Méndez, and J. M. Lema, “Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: antagonism and adaptation phenomena,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 17, no. 2, 1995, pp. 180–188.

- [66] J. H. Ahn, T. H. Do, S. D. Kim, and S. Hwang, "The effect of calcium on the anaerobic digestion treating swine wastewater," *Biochem. Eng. J.*, vol. 30, no. 1, 2006, pp. 33–38.
- [67] Q. B. Zhao *et al.*, "Ammonia recovery from anaerobic digester effluent through direct aeration," *Chem. Eng. J.*, vol. 279, 2015, pp. 31–37.
- [68] H. Chaoui, F. Montes, C. Rotz, and T. Richard, "Volatile ammonia fraction and flux from thin layers of buffered ammonium solution and dairy cattle manure," *Trans. ASABE*, vol. 52, no. 5, 2009, pp. 1695–1706.
- [69] C. Collivignarelli, G. Bertanza, M. Baldi, and F. Avezzi, "Ammonia stripping from MSW landfill leachate in bubble reactors: process modeling and optimization," *Waste Manag. Res.*, vol. 16, no. 5, 1998, pp. 455–466.
- [70] O. Lahav and B. E. Morgan, "Titration methodologies for monitoring of anaerobic digestion in developing countries - a review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, no. 12, 2004, pp. 1331–1341.
- [71] P. Costamagna, M. Delucchi, G. Busca, and A. Giordano, "System for ammonia removal from anaerobic digestion and associated ammonium sulfate production: simulation and design considerations," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 144, 2020, pp. 133–142.
- [72] G. Tanguy *et al.*, "Concentration of dairy products using a thin film spinning cone evaporator," *J. Food Eng.*, vol. 166, 2015, pp. 356–363.
- [73] N. Chawankul, S. Chuaprasert, P. Douglas, and W. Luewisutthichat, "Simulation of an agitated thin film evaporator for concentrating orange juice using AspenPlus™," *J. Food Eng.*, vol. 47, no. 4, 2001, pp. 247–253.
- [74] S. B. Pawar, A. S. Mujumdar, and B. N. Thorat, "CFD analysis of flow pattern in the agitated thin film evaporator," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, no. 6, 2012, pp. 757–765.
- [75] J. Bousek, D. Scroccaro, J. Sima, N. Weissenbacher, and W. Fuchs, "Influence of the gas composition on the efficiency of ammonia stripping of biogas digestate," *Bioresour. Technol.*, vol. 203, 2016, pp. 259–266.
- [76] J. J. Beun, M. C. M. Van Loosdrecht, and J. J. Heijnen, "Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor," *Water Res.*, vol. 36, no. 3, 2002, pp. 702–712.
- [77] F. Iannaccone, F. Di Capua, F. Granata, R. Gargano, F. Pirozzi, and G. Esposito, "Effect of carbon-to-nitrogen ratio on simultaneous nitrification denitrification and phosphorus removal in a microaerobic moving bed biofilm reactor," *J. Environ. Manage.*, vol. 250, 2019, p. 109518.
- [78] L. Pontoni *et al.*, "Dewaterability of CAS and MBR Sludge: Effect of Biological Stability and EPS Composition," *J. Environ. Eng.*, vol. 144, no. 1, 2018, p. 04017088.
- [79] T. Pérez-Palacios, J. Ruiz, D. Martín, E. Muriel, and T. Antequera, "Comparison of different methods for total lipid quantification in meat and meat products," *Food Chem.*, vol. 110, no. 4, 2008, pp. 1025–1029.
- [80] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 2005.
- [81] M. De Nobili, G. Cercignani, and L. Leita, "Evaluation of type and contents of humic substances in sludges and composts," in *Long-term Effects of Sewage Sludge and Farm Slurries Applications*, J. H. Williams, G. Guidi, and P. L'Hermite, Eds. 1985, pp. 181–186.
- [82] V. R. Angelova, V. I. Akova, and K. I. Ivanov Penka A Licheva, "Comparative study of titrimetric methods for determination of organic carbon in soils, compost and sludge," *Ecol. Saf.*, vol. 8, no. 1, Jun. 2014, pp. 430–440.
- [83] Y. Tang, T. Shigematsu, I. Kbal, S. Morimura, and K. Kida, "The effects of micro-aeration on the phylogenetic diversity of microorganisms in a thermophilic anaerobic municipal solid-waste digester," *Water Res.*, vol. 38, no. 10, 2004, pp. 2537–2550.
- [84] J.-E. Johansen and R. Bakke, "Enhancing hydrolysis with microaeration," *Water Sci. Technol.*, vol. 53, no. 8, 2006, pp. 43–50.
- [85] D. Nguyen and S. K. Khanal, "A little breath of fresh air into an anaerobic system: How microaeration facilitates anaerobic digestion process," *Biotechnology Advances*, vol. 36, no. 7, Nov. 15, 2018, pp. 1971–1983.
- [86] Y. M. Ahn, J. Wi, J. K. Park, S. Higuchi, and N. H. Lee, "Effects of pre-aeration on the anaerobic digestion

- of sewage sludge," *Environ. Eng. Res.*, vol. 19, no. 1, 2014, pp. 59–66.
- [87] D. Nguyen, Z. Wu, S. Shrestha, P. H. Lee, L. Raskin, and S. K. Khanal, "Intermittent micro-aeration: New strategy to control volatile fatty acid accumulation in high organic loading anaerobic digestion," *Water Res.*, vol. 166, 2019.
- [88] Y. Wang, Y. Zhang, J. Wang, and L. Meng, "Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria," *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 5, 2009, pp. 848–853.
- [89] M. S. Duarte *et al.*, "Insight into the Role of Facultative Bacteria Stimulated by Microaeration in Continuous Bioreactors Converting LCFA to Methane," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 11, 2018, pp. 6497–6507.
- [90] J. W. Lim, J. A. Chiam, and J. Y. Wang, "Microbial community structure reveals how microaeration improves fermentation during anaerobic co-digestion of brown water and food waste," *Bioresour. Technol.*, vol. 171, 2014., pp. 132–138
- [91] R. Liu, X. Hao, M. C. M. van Loosdrecht, P. Zhou, and J. Li, "Dynamics of humic substance composition during anaerobic digestion of excess activated sludge," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 145, 2019, p. 104771.
- [92] S. D. Yap *et al.*, "Humic acid inhibition of hydrolysis and methanogenesis with different anaerobic inocula," *Waste Manag.*, vol. 80, 2018, pp. 130–136.
- [93] O. Lahav and L. Birnhack, *Aquatic Chemistry for Water and Wastewater Treatment Applications*. De Gruyter, 2019.
- [94] J. N. Butler, *Carbon dioxide equilibria and their applications*. CRC Press, 1982.
- [95] V. L. Snoeyink and D. Jenkins, *Water Chemistry*. Wiley, 1980.
- [96] O. Lahav, B. E. Morgan, and R. E. Loewenthal, "Rapid, simple, and accurate method for measurement of VFA and carbonate alkalinity in anaerobic reactors," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 12, 2002, pp. 2736–2741.
- [97] M. C. Kavanaugh and R. R. Trussell, "Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drinking water," *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 72, no. 12, 1980, pp. 684–692.
- [98] C. Matter-Müller, W. Gujer, and W. Giger, "Transfer of volatile substances from water to the atmosphere," *Water Res.*, vol. 15, no. 11, 1981, pp. 1271–1279.
- [99] X. Quan, F. Wang, Q. Zhao, T. Zhao, and J. Xiang, "Air stripping of ammonia in a water-sparged aerocyclone reactor," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2–3, 2009, pp. 983–988.
- [100] J. C. Campos *et al.*, "Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate," *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 48, no. 9, 2013, pp. 1105–1113.
- [101] S. Guštin and R. Marinšek-Logar, "Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 89, no. 1, 2011, pp. 61–66.
- [102] R. E. Loewenthal and G. van R. Marais, *Carbonate chemistry of aquatic systems: theory & application*, vol. 1. 1976.
- [103] W. Budzianowski and A. Koziol, "Stripping of ammonia from aqueous solutions in the presence of carbon dioxide: effect of negative enhancement of mass transfer," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83, no. 2 A, 2005, pp. 196–204.
- [104] R. Sander, "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 8, 2015, pp. 4399–4981.
- [105] C. Pedizzi, L. Regueiro, I. Rodriguez-Verde, J. M. Lema, and M. Carballa, "Effect of oxygen on the microbial activities of thermophilic anaerobic biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 211, 2016, pp. 765–768.

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

Giovanni Esposito è Professore di Ingegneria Sanitaria-Ambientale all'Università di Napoli Federico II. Nel 2004 presso la stessa Università ha conseguito il dottorato di ricerca in *Hydraulic and Environmental Engineering*, svolgendo per un anno le proprie attività dottorali presso l'Università di Wageningen in Olanda. Dal 2004 al 2018 ha lavorato, prima come Ricercatore e poi come Professore Associato, presso l'Università di Cassino e del Lazio Meridionale, dove ha realizzato il proprio laboratorio e ha guidato un gruppo di ricerca composto da numerosi dottorandi di ricerca e post-doc. Dal 2014 al 2019 ha coordinato il Dottorato Europeo Marie Curie in *Advanced Biological Waste to Energy Technologies (ABWET)* e dal 2009 al 2018 il Dottorato Internazionale Erasmus Mundus in *Environmental Technologies for Contaminated Solids, Soils and Sediments*, entrambi finanziati dalla Commissione Europea. Attualmente si interessa di sviluppo, modellazione matematica e ingegnerizzazione di biotecnologie innovative per il recupero di energia e risorse dai rifiuti solidi e dalle acque reflue. Giovanni Esposito è stato tutor di più di 30 dottorandi e 70 tesisti e ha pubblicato più di 250 lavori nel campo dell'ingegneria ambientale con più di 8500 citazioni e h-index 48 (fonte Scopus).

Stefano Papirio è ricercatore a tempo determinato L. 240/10 art. 24 c. 3 lett. b) di Ingegneria Sanitaria-Ambientale presso il DICEA dell'Università degli Studi di Napoli Federico II (UniNA). Si è laureato con lode in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio nel 2009 presso UniNA e ha ottenuto il titolo di Dottore di Ricerca in Ingegneria Civile nel 2013 presso l'Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale. È affidatario degli insegnamenti di "Mitigazione dei Cambiamenti Climatici" e "Circular Bioeconomy for Ecological Transition" presso il DICEA. L'ing. Papirio è al momento responsabile scientifico del progetto di ricerca *CEOMED* finanziato nell'ambito del Programma ENI CBC MED 2014-2020. Tra gli altri progetti di ricerca, è stato membro della Management Assembly dei due progetti di dottorato internazionale *ETeCoS³* e *ABWET*. Stefano Papirio ha un'esperienza pluriennale di didattica e ricerca presso Istituti di ricerca e Università straniere, quali l'UNESCO-IHE Institute for Water Education (Delft, Paesi Bassi), la Tampere University (Finlandia) e la National University of Ireland Galway. È coautore di circa 115 pubblicazioni scientifiche in riviste internazionali e atti di congresso nazionali ed internazionali con più di 1670 citazioni e h-index 26 (fonte Scopus).

Francesco Di Capua è ricercatore a tempo determinato L. 240/10 art. 24, c.3, lett. a) presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, del Territorio, Edile e di Chimica del Politecnico di Bari dal dicembre 2020, ed è coordinatore del progetto "Minimizzazione dei fanghi di DEpurazione Pugliesi mediante Upgrading, Riconfigurazione ed Ottimizzazione degli impianti (MIDEPURO)" nell'ambito del programma Research for Innovation (REFIN) cofinanziato dall'Unione Europea a valere sul POR Puglia 2014-2020. La sua attività di ricerca riguarda principalmente il trattamento biologico, chimico e fisico degli effluenti liquidi, solidi e gassosi degli impianti di depurazione, con particolare attenzione alle tematiche della rimozione e del recupero di nutrienti, alla digestione anaerobica dei fanghi di depurazione, al trattamento e upgrading del biogas ed alla bioraffineria dei materiali di scarto. Nel 2016 ha acquisito il diploma di dottorato europeo Erasmus Mundus Joint Doctorate *ETeCoS³* in Tecnologie Ambientali, conferito congiuntamente dalle Università di Cassino e del Lazio Meridionale, Université Paris-Est Marne-la-Vallée e IHE-Delft. Dal 1 luglio 2019 al 30 giugno 2020 è stato titolare di un assegno di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale dell'Università degli Studi di Napoli Federico II.

Anna Lanzetta è dottoranda in Ingegneria dei Sistemi Civili presso il DICEA dell'Università degli Studi di Napoli Federico II (UniNa). Si è laureata con lode in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio nel 2020 svolgendo una tesi di Laurea in Impianti di Trattamento delle Acque dal titolo: "Applicazione di un processo PN/Anammox: Modellazione matematica di un impianto in scala reale, valutazione dei rendimenti depurativi e dei consumi energetici" in collaborazione con il centro di ricerche ENEA di Bologna.

Alessandra Cesaro è ricercatrice a tempo determinato L. 240/10 art. 24, c.3, lett. b) di Ingegneria Sanitaria-Ambientale presso il DICEA dell'Università degli Studi di Napoli Federico II (UniNA), dove è affidatario degli insegnamenti di Valutazioni e Autorizzazioni ambientali e Ingegneria Sanitaria ambientale. Laureata con lode in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio presso l'Università degli Studi di Salerno, nel 2013 ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Ingegneria Civile per l'Ambiente e il Territorio. È stata ricercatrice ospite presso

l'Università di Stoccarda già nel 2009 e presso l'Università Tecnica di Amburgo nel 2012, dove ha lavorato in collaborazione con la Ultrawaves GmbH (Amburgo, Germania). Dal 2015 al 2019 è stata Membro Sostituto del Comitato di gestione e Coordinatrice del gruppo dei Giovani Ricercatori nell'ambito dell'Azione COST ES1407 - ReCreew. È co-autrice di numerose pubblicazioni scientifiche in riviste internazionali e atti di congresso nazionali ed internazionali e svolge attività di referee per diverse riviste scientifiche di settore.

Massimiliano Fabbricino è professore Ordinario di Rifiuti Solidi e di Bonifiche dei Siti Contaminati presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, e Presidente dei Corsi di Laurea e di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio. Ha tenuto lezioni nel campo del risanamento ambientale presso numerosi Atenei Europei ed extra-Europei. È responsabile scientifico, presso l'Ateneo Federiciano, di una cinquantina di accordi di collaborazione con Atenei di tutto il mondo. Ha ricevuto il Premio Endowed Professorship della Washington University nel 2013, la Borsa Fulbright per la ricerca nel 2002, il Premio Fondazione Cortese nel 1997. È autore di oltre 100 pubblicazioni nel campo del trattamento dei rifiuti solidi e liquidi, della bonifica dei siti contaminati, e della potabilizzazione delle acque, oltre che di un libro di testo sul trattamento dei rifiuti solidi urbani (ed Rogiosi), e di un volume a carattere scientifico sull'alterazione della qualità delle acque destinate al consumo umano per effetto della corrosione delle tubazioni (ed. IWA).

Francesco Pirozzi è Professore Ordinario di Ingegneria Sanitaria-Ambientale e Direttore del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, ove è docente dei corsi di "Ingegneria Sanitaria-Ambientale". A partire dal mese di Agosto 2019, è Componente della Commissione *Valutazione di Impatto Ambientale e Valutazione Ambientale Strategica* (VIA e VAS) istituita presso il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. È membro e revisore dell'International Water Association (IWA) e dell'American Society of Civil Engineer (ASCE) e revisore di numerose riviste internazionali, tra le quali si citano *Waste Management, Desalination and Water Treatment, Chemical Papers, Reviews in Environmental Science and Biotechnology, Separation and Purification Technology, Journal of Environmental Engineering, Water Research, Bioresource Technology*. È stato responsabile scientifico di Programmi di Ricerca di Interesse Nazionale e di Convenzioni finanziate da Enti e Società pubblici (Regione Campania, ENEA, ENAC, AcquaCampania, BagnoliFutura, etc.) ed Aziende Private (CementirItalia, Acqua e Sole s.r.l., EcoTrend s.r.l., Ansaldo STS, Alenia Aermacchi, GORI S.p.A., etc.). È autore di oltre duecentosettanta pubblicazioni nel campo dell'Ingegneria Sanitaria-Ambientale.