

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il
Territorio – Environmental and Land Planning Engineering



**RECUPERO DI BIOMETANO E FOSFORO
DAL SIERO DI LATTE ULTRAFILTRATO:
RISULTATI A SCALA PILOTA**

Relatore: prof. Francesca Malpei

Correlatori: ing. Arianna Catenacci

ing. Caterina Grilli

Tesi di laurea di:

Marcello Romano Mat.842009

Anno accademico 2016/2017

Ringraziamenti

Numerose sono le persone alle quali sono rivolti i miei ringraziamenti per aver reso possibile lo svolgimento di questa attività.

Innanzitutto la professoressa Francesca Malpei, sempre pronta a risolvere dubbi e indecisioni; ha sempre risposto prontamente a mail e telefonate fornendo un fondamentale supporto per la gestione dell'impianto, per le analisi di laboratorio e per le basi teoriche necessarie.

Non da meno è stata l'ing. Caterina Grilli, ricercatrice presso il Politecnico di Milano, che ha avuto la pazienza di spiegare per filo e per segno il funzionamento dell'impianto e seguire giorno dopo giorno tutte le attività svolte. Sempre disponibile, anche nei week-end, è stata di grandissimo aiuto ogni qualvolta si sia reso necessario un consiglio, un chiarimento o un supporto di qualsiasi genere.

Un ringraziamento speciale è rivolto anche all'ing. Arianna Catenacci, la quale ha sostituito l'ing. Caterina Grilli nella seconda parte dell'attività, fornendo sempre il medesimo supporto e preziosi consigli soprattutto durante le fasi di criticità.

Per la manutenzione e gli interventi meccanici presso l'impianto è stato fondamentale l'aiuto dei ragazzi dell'officina del caseificio PLAC, mentre un ringraziamento per la parte di analisi e monitoraggio va a Nadia Margariti, responsabile del laboratorio A. Rozzi del Politecnico di Milano – Sede di Cremona. Anche lei si è dimostrata gentile, disponibile e paziente durante l'apprendimento delle metodologie di analisi e per tutto il tempo passato in laboratorio.

Un ringraziamento particolare va anche alla mia famiglia che mi ha sempre sostenuto nei momenti di difficoltà durante gli studi e che mi ha permesso di studiare in una delle università più prestigiose.

Un riconoscimento che mi auguro venga anche contraccambiato è rivolto anche agli amici ed ai compagni di studio: ho conosciuto persone fantastiche e disponibili, sempre pronti ad offrire un sorriso o un abbraccio nei momenti di maggiore difficoltà.

I sacrifici per giungere a questo traguardo sono numerosi ma, senza alcun dubbio, posso affermare con certezza che ne è valsa la pena!

Sintesi

In questo elaborato di laurea si analizza il funzionamento di un impianto pilota a scala semidimostrativa per la digestione anaerobica di siero di latte deproteinizzato.

L'impianto, progettato per rimuovere le proteine dal siero mediante ultrafiltrazione e quindi eseguire la digestione anaerobica del siero deproteinizzato, è stato gestito a partire dalla fase di avvio e la sperimentazione è durata 250 giorni.

Sono presentati i test preliminari, i criteri di avvio dell'impianto, le scelte dei parametri di funzionamento, le decisioni gestionali, le operazioni di gestione ordinaria e straordinaria nonché le analisi di laboratorio effettuate per monitorare i principali parametri chimico-fisici e biologici del digestore anaerobico e del gas prodotto con i relativi risultati.

Sono state condotte inoltre delle prove preliminari finalizzate alla rimozione del fosforo e dell'azoto dall'effluente del digestore mediante precipitazione e recupero dei nutrienti in forma di struvite, un sale che può essere riutilizzato come fertilizzante a lento rilascio in ambito agricolo.

Indice dei contenuti

RECUPERO DI BIOMETANO E FOSFORO DAL SIERO DI LATTE ULTRAFILTRATO: RISULTATI A SCALA PILOTA.....	I
RINGRAZIAMENTI.....	I
SINTESI.....	III
INDICE DEI CONTENUTI.....	V
INDICE DELLE FIGURE.....	VII
INDICE DELLE TABELLE.....	X
1 INTRODUZIONE.....	1
2 DIGESTIONE ANAEROBICA.....	5
2.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO.....	5
2.2 PARAMETRI INFLUENTI.....	8
2.2.1 pH.....	9
2.2.2 Temperatura.....	9
2.2.3 Macronutrienti.....	11
2.2.4 Sostanze tossiche/inibenti.....	11
2.3 BIOGAS.....	13
2.3.1 Calcolo teorico del metano producibile.....	13
2.4 CONFIGURAZIONI IMPIANTISTICHE.....	15
2.4.1 Digestori AnMBR.....	17
3 DIGESTIONE ANAEROBICA APPLICATA AL SETTORE LATTIERO CASEARIO	31
3.1 SOTTOPRODOTTI DEL SETTORE LATTIERO-CASEARIO: IL SIERO DI LATTE.....	31
3.2 APPLICAZIONE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA.....	34

3.3 IL PROGETTO ECO-SI	35
3.4 RECUPERO DEL FOSFORO PER PRECIPITAZIONE.....	37
4 MATERIALI E METODI	41
4.1 PIANIFICAZIONE DELL'ATTIVITÀ SPERIMENTALE.....	41
4.2 MATERIALI.....	42
4.2.1 Siero di latte deproteinizzato	42
4.2.2 Integratore di fosforo.....	43
4.2.3 Impianto pilota.....	43
4.2.4 Prove di precipitazione della struvite.....	55
4.3 METODI.....	56
4.3.1 Prova RTD	56
4.3.2 Inoculo della biomassa	60
4.3.3 Prova SMA per la determinazione dell'attività metanogenica	67
4.3.4 Avvio e gestione dell'impianto	69
4.3.5 Monitoraggio dei processi biologici.....	76
4.3.6 Monitoraggio del fouling.....	81
4.3.7 Prove di recupero del fosforo mediante precipitazione	83
5 RISULTATI.....	89
5.1 MONITORAGGIO DEI PROCESSI BIOLOGICI.....	89
5.1.1 Condizioni operative.....	90
5.1.2 Concentrazioni e rendimento di rimozione	96
5.1.3 Risposta della biomassa: tenore di solidi.....	100
5.1.4 Produzione di biogas.....	106
5.2 MONITORAGGIO DEL FOULING.....	110
5.2.1 Parametri idraulici di filtrazione	110
5.2.2 SMP e EPS.....	113
5.2.3 Viscosità.....	116
5.3 PROVE DI RECUPERO DEL FOSFORO DALL'EFFLUENTE DEL DIGESTORE.....	117
6 CONCLUSIONI	124
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	128
APPENDICE A.....	135

Indice delle figure

Figura 1: Flusso di massa del <i>COD</i> particolato comprendente una quota del 10% di inerti, e 30% rispettivamente di carboidrati, proteine e lipidi (in termini di <i>COD</i>) (Malpei & Gardoni, 2008).	6
Figura 2: Effetto della temperatura sulle cinetiche di degradazione anaerobica. Sono indicati gli intervalli di lavoro e, in grigio, intervalli in cui il processo non è ottimizzato (Bonomo, 2008).	10
Figura 3: Configurazione <i>AnMBR</i> con membrana esterna.	22
Figura 4: Configurazione <i>AnMBR</i> con membrana immersa nel reattore.	23
Figura 5: Configurazione <i>AnMBR</i> con membrana immersa in comparto esterno.	23
Figura 6: Rappresentazione schematica dell'impianto pilota.	44
Figura 7: Membrana di ultrafiltrazione per la separazione delle sieroproteine. I moduli filtranti sono alloggiati nel cilindro metallico posto in orizzontale, il siero entra dal condotto di diametro inferiore che si inserisce dal basso nella parte destra e i flussi prodotti (permeato e concentrato) fuoriescono all'estremità di sinistra della struttura.	45
Figura 8: Modulo di filtrazione installato per la separazione delle sieroproteine e indicazione grafica dei parametri dimensionali.	45
Figura 9: Serbatoio di accumulo dell'impianto pilota (Bo1).	47
Figura 10: Schema "Berghof BioPulse" utilizzato per la progettazione del digestore anaerobico.	48
Figura 11: Digestore anaerobico dell'impianto pilota (Bo3). La parte nera è una coibentazione aggiunta a posteriori ed il cilindro arancio è la membrana di ultrafiltrazione. In basso, in blu, la pompa del ricircolo.	49
Figura 12: Sezione di dosaggio della soda caustica. In alto a sinistra la pompa dosatrice a stantuffo, a destra il cubo di stoccaggio da cui viene prelevata la soluzione.	50
Figura 13: Sezione trasversale della membrana di ultrafiltrazione installata nel comparto esterno del digestore anaerobico.	51
Figura 14: Serbatoio di accumulo dei fanghi attivi spurgati dal digestore (Bo7).	52

Figura 15: Sezione di accumulo/scarico del biogas prodotto dall'impianto pilota. Il container bianco è il gasometro dell'impianto, il condotto verticale è la torcia mentre nella struttura metallica gialla è situato il motore per lo sfruttamento del biogas.	53
Figura 16: Interfaccia grafica del software di gestione dell'impianto pilota.	54
Figura 17: Retta di calibrazione utilizzata per la correlazione tra conducibilità dell'acqua e concentrazione di sale.	57
Figura 18: Andamento della concentrazione salina in un reattore <i>CSTR</i> ideale. Concentrazione di partenza 3 g/L.	58
Figura 19: Andamento della concentrazione salina nel digestore anaerobico. Concentrazione teorica di partenza 3 g/L.	58
Figura 20: Fase di prelievo del digestato PLAC tramite pompa ad immersione e passaggio nel filtro a 250 μm (involucro blu). A destra la membrana intasata a causa del materiale grossolano contenuto nel digestato.	61
Figura 21: Distribuzione percentuale in volume del materiale trattenuto sui diversi filtri durante la prova di filtrazione del fango PLAC in laboratorio.	62
Figura 22: Distribuzione percentuale in massa del materiale trattenuto sui diversi filtri durante la prova di filtrazione del fango PLAC in laboratorio.	62
Figura 23: Residui solidi della filtrazione del fango di PLAC con setacci in serie. A partire da sinistra: 2000 μm , 1000 μm , 500 μm , 250 μm .	63
Figura 24: Strumentazione <i>AMPTS</i> della <i>Bioprocess Control</i> per la prova <i>BMP</i> . A destra i contenitori, in mezzo le trappole per gas acidi, a sinistra la sezione di raccolta metano e data logging.	68
Figura 25: Produzione di metano del surnatante ottenuto dal fango di PLAC diluito, da prova <i>SMA</i> .	70
Figura 26: Produzione di metano del fango proveniente dal depuratore di Cremona, da prova <i>SMA</i> .	71
Figura 27: Curva di calibrazione utilizzata per stimare la concentrazione delle proteine.	82
Figura 28: Curva di calibrazione utilizzata per stimare la concentrazione dei carboidrati.	82
Figura 29: Andamento temporale dei principali parametri operativi del digestore anaerobico: temperatura, pH e tempo di residenza idraulico.	90
Figura 30: Andamento temporale del carico di <i>COD</i> alimentato.	92
Figura 31: Andamento temporale del carico organico volumetrico del digestore anaerobico.	94
Figura 32: Andamento temporale del rapporto F/M del digestore anaerobico.	95

Figura 33: Andamento temporale delle concentrazioni effettive di <i>COD</i> nell'alimento, nell'effluente e del rendimento di rimozione della sostanza organica.	96
Figura 34: Andamento temporale del rendimento di rimozione in relazione al parametro FOS/TAC.	97
Figura 35: Andamento temporale della concentrazione di solidi totali (<i>ST</i>) e solidi volatili (<i>SV</i>) nel digestore anaerobico.	100
Figura 36: Andamento temporale del rapporto <i>SV/ST</i> in funzione del pH all'interno del digestore.	100
Figura 37: Cumulata del <i>COD</i> rimosso e cumulata degli <i>SV</i> cresciuti nel periodo compreso tra il giorno 35 ed il giorno 49.	104
Figura 38: Cumulata del <i>COD</i> rimosso e cumulata degli <i>SV</i> cresciuti nel periodo compreso tra il giorno 130 ed il giorno 145.	105
Figura 39: Andamento temporale della portata di metano stimata.	106
Figura 40: Andamento temporale della composizione del biogas prodotto dall'impianto pilota.	107
Figura 41: Andamento temporale dei principali parametri idraulici di filtrazione: flusso, permeabilità e pressione transmembrana.	110
Figura 42: Andamento temporale della concentrazione dei solidi totali all'interno del digestore.	110
Figura 43: Andamento temporale delle concentrazioni di <i>SMP</i> ed <i>EPS</i> .	113
Figura 44: Andamento temporale delle concentrazioni di proteine e carboidrati negli <i>SMP</i> .	115
Figura 45: Andamento temporale delle concentrazioni di proteine e carboidrati negli <i>EPS</i> .	115
Figura 46: Andamento temporale della viscosità del fango, misurata con tre differenti velocità di rotazione.	116
Figura 47: Andamento temporale della concentrazione di fosforo disciolto nell'effluente del digestore.	120
Figura 48: Andamento temporale della concentrazione del fosforo disciolto per cause legate esclusivamente al dosaggio dell'ossido di magnesio.	121
Figura 49: Elaborazione dei dati al fine di determinare la costante cinetica di rimozione.	122
Figura 50: Andamento temporale della concentrazione teorica ed effettiva del fosforo disciolto.	122
Figura 51: Andamento temporale della cumulata del rendimento di rimozione percentuale di fosforo disciolto presente nella soluzione di permeato.	123

Indice delle tabelle

Tabella 1: Reazioni di degradazione anaerobica del glucosio (Bonomo, 2008).	8
Tabella 2: Composizione media del biogas, su base volumetrica (Malpei & Gardoni, 2008).	13
Tabella 3: Confronto tra trattamento convenzionale aerobico, convenzionale anaerobico, aerobico a membrana e anaerobico a membrana.	18
Tabella 4: Caratteristiche del siero di latte vaccino intero. 1) Mucchetti, 2001. 2) Sciancalepore, 1998. 3) Corradini, 1995. 4) Robbins et al., 1996. 5) Radford et al., 1986. 6) Sharratt et al., 1959	32
Tabella 5: Legenda delle sigle utilizzate per indicare le diverse tipologie di digestori anaerobici.	35
Tabella 6: Caratterizzazione del siero di latte PLAC deproteinizzato tramite trattamento di ultrafiltrazione.	42
Tabella 7: Composizione chimica della soluzione acquosa utilizzata come integratore di fosforo. La percentuale in peso mancante è costituita da acqua.	43
Tabella 8: Parametri dimensionali e Molecular Weight Cut Off della membrana di ultrafiltrazione.	46
Tabella 9: Parametri costruttivi e gestionali del serbatoio B-01.	47
Tabella 10: Parametri dimensionali ed operativi della membrana AnMBR; S: superficie filtrante; Dc: diametro canali; Lc: lunghezza canali; Nc: numero canali.	51
Tabella 11: Equazione analitica delle curve costruite con i dati dei diversi punti di campionamento e relativi coefficienti di determinazione.	60
Tabella 12: Caratterizzazione del surnatante derivante dalla sedimentazione del fango di PLAC. Prove eseguite con una diluizione pari al 70 % in volume. Produzione di metano da prova SMA.	64
Tabella 13: Caratterizzazione del fango tal quale proveniente dal depuratore di Cremona.	64
Tabella 14: Caratterizzazione del fango di inoculo. Il valore di produzione specifica giornaliera di metano (*) è stato ottenuto come media pesata delle produzioni dei fanghi inoculati.	65

Tabella 15: Caratterizzazione del fango di Monza utilizzato per il secondo inoculo.	66
Tabella 16: Caratterizzazione del fango presente nel digestore dopo il secondo inoculo.	66
Tabella 17: Caratterizzazione del fango presente nel digestore dopo il terzo inoculo.	66
Tabella 18: Composizione della soluzione di macronutrienti di volume pari a 50 mL utilizzata per la prova SMA.	69
Tabella 19: Riassunto delle principali condizioni operative.	69
Tabella 20: Parametri del fango di inoculo utilizzati per la definizione del carico iniziale.	72
Tabella 21: Analisi chimico-fisiche effettuate sui diversi campioni.	76
Tabella 22: Metodica, tecniche analitiche e range di rilevabilità delle analisi condotte in laboratorio.	77
Tabella 23: Condizioni operative delle prove 1A e 1B per il recupero del fosforo in forma di struvite.	84
Tabella 24: Condizioni operative delle prove 2A e 2B per il recupero del fosforo in forma di struvite.	85
Tabella 25: Condizioni operative delle prove 3A e 3B per il recupero del fosforo in forma di struvite.	86
Tabella 26: Condizioni operative delle prove 4A e 4B per il recupero del fosforo in forma di struvite	86
Tabella 27: Valori medi del parametro pH nei vari periodi di sperimentazione.	91
Tabella 28: Risultati relativi alle prove preliminari di precipitazione della struvite.	117
Tabella 29: Esempi di applicazioni industriali di reattori AnMBR (impianti pilota e reali).	137
Tabella 30: Esempi di digestione anaerobica del siero di latte - prima parte.	138
Tabella 31: Esempi di digestione anaerobica del siero di latte - seconda parte.	139

1 INTRODUZIONE

La commissione mondiale per l'ambiente e lo sviluppo (WCED - World Commission on Environment and Development) del Programma delle Nazioni Unite per l'ambiente (UNEP - United Nations Environment Programme) ha proposto nel rapporto "Our Common Future" del 1987 per la prima volta la definizione di "sviluppo sostenibile".

Con questo termine si intende uno sviluppo in grado di assicurare «il soddisfacimento dei bisogni della generazione presente senza compromettere la possibilità delle generazioni future di realizzare i propri».

Il concetto di sostenibilità, in questa accezione, viene collegato alla compatibilità tra sviluppo delle attività economiche e salvaguardia dell'ambiente.

È chiaro che il concetto di sviluppo sostenibile abbraccia numerosi ambiti e non può essere relegato solamente a quello economico ed a quello ambientale. Sono questi però gli aspetti sui quali si focalizza maggiormente l'attenzione.

Considerando questi due aspetti, quindi, lo sviluppo sostenibile è quel modello di crescita che permette alla società di evolversi e di progredire in termini di tecnologia, innovazione, ricchezza e benessere, ma che consente al contempo di salvaguardare il pianeta che ci ospita, senza comprometterne lo stato di "salute".

Esso è infatti minato in diversi modi, proprio a causa del rapido sviluppo della nostra società. L'aumento del benessere, ad oggi, è sempre stato accompagnato da un aumento dell'utilizzo di energia. Incremento della richiesta energetica, ai nostri giorni, significa incremento dell'utilizzo di combustibili fossili: con gli attuali modelli economici, infatti, la crescita delle fonti rinnovabili è troppo lenta per coprire il rapido incremento dei consumi energetici.

L'utilizzo di combustibili fossili, a sua volta, è causa del rilascio in atmosfera di grandi quantità di anidride carbonica. Essa sbilancia il ciclo del carbonio del nostro pianeta, rompendo l'equilibrio tra i diversi comparti (oceani, atmosfera e superficie terrestre) e contribuendo quindi ai cambiamenti climatici.

Un ulteriore aspetto dello sviluppo della nostra società consiste nella crescita demografica. Il tasso di crescita della popolazione mondiale sta rallentando ma dalle stime ONU gli oltre 7,3 miliardi di persone che vivono oggi sul nostro pianeta diventeranno 8,5 miliardi entro il 2030 e quindi 9,7 miliardi nel 2100 (rapporto *World Population Prospects; The 2015 Revision*). L'aumento demografico, in termini ambientali, non può che significare un maggiore sfruttamento di risorse e, contemporaneamente, una maggiore generazione di rifiuti. Anche questi aspetti sono punti critici per lo sviluppo sostenibile.

Per poter soddisfare i bisogni della generazione presente senza compromettere la possibilità delle generazioni future di soddisfare i propri, si rendono necessarie delle strategie che permettano di minimizzare il fabbisogno energetico, l'utilizzo di combustibili fossili, il consumo di risorse e conseguentemente la produzione di rifiuti.

Negli ultimi decenni numerose tecnologie sono state proposte come validi strumenti per l'implementazione di uno sviluppo sostenibile, basato sul concetto di economia circolare: minimizzazione degli scarti tramite riuso/riciclo e valorizzazione dei rifiuti.

Una di queste tecnologie è la digestione anaerobica dei prodotti organici che non sono altrimenti riutilizzabili. Nell'ambito delle acque reflue è possibile utilizzare la digestione anaerobica per trasformare in risorsa energetica i fanghi ricchi di sostanze organiche considerate inquinanti.

Tramite questo processo si rimuovono le sostanze inquinanti producendo acqua (che viene spesso riutilizzata per consumi interni agli impianti produttivi o in agricoltura) e un gas contenente metano che viene sfruttato come risorsa energetica per la produzione di energia elettrica e calore.

La digestione anaerobica dei reflui industriali di natura organica è un trattamento che si inserisce alla perfezione in un contesto di sviluppo sostenibile: permette di minimizzare i rifiuti e di sfruttare l'energia prodotta dal processo per diminuire la dipendenza energetica e lo sfruttamento di risorse.

In questo elaborato viene analizzato il funzionamento di un impianto a scala semi dimostrativa progettato per la digestione anaerobica del siero di latte, prodotto di scarto dell'industria lattiero-casearia.

Sono state condotte inoltre delle prove per il recupero del fosforo dall'effluente del digestore. Il fosforo, elemento oggi sempre più in via di esaurimento, può essere precipitato in forma di struvite, un sale costituito da magnesio, ammonio e fosfato che può essere sfruttato in ambito agricolo come fertilizzante a lento rilascio di nutrienti. Allo scopo di individuare le condizioni migliori per massimizzare il recupero del fosforo, sono stati fatti variare alcuni parametri operativi così da osservare e definire l'influenza che essi hanno sul processo di formazione della struvite.

Lo scopo dell'elaborato è quindi, da un lato, lo studio dei principali parametri chimici, fisici e biologici nonché l'analisi delle loro dinamiche nel tempo, durante l'intero periodo di

funzionamento dell'impianto pilota e, dall'altro, valutare la fattibilità di recupero del fosforo dal permeato della membrana installata esternamente al digestore a scala di laboratorio. L'attività di monitoraggio e di analisi è stata svolta in collaborazione con un secondo tesista, che ha partecipato all'attività di avvio e gestione dell'impianto fino ad una condizione di funzionamento a basso carico. La gestione dell'impianto in condizioni di alto carico ed i test condotti a scala di laboratorio per il recupero della struvite dall'effluente dell'impianto pilota sono invece oggetto di trattazione unicamente nel presente elaborato.

L'attività sperimentale riferita a questo impianto pilota è cominciata il giorno 28 ottobre 2016, in parallelo con Matteo Zaninelli, laureatosi in data 28 aprile 2017, che ha seguito quindi l'attività solo fino al giorno 27 marzo 2017. Pertanto, nel presente elaborato, le parti relative allo stato dell'arte, la descrizione dell'impianto pilota ed i risultati riscontrati fino al giorno 150 sono riportate anche all'interno dell'elaborato di Matteo Zaninelli, mentre i risultati osservati dal giorno 150 fino al giorno 250 e lo studio del recupero del fosforo disciolto sono presentati esclusivamente nel mio elaborato.

2 DIGESTIONE ANAEROBICA

2.1 Descrizione del processo

I trattamenti anaerobici vengono solitamente indicati col nome “digestione anaerobica” per la somiglianza con i processi che si svolgono nel ruminale degli erbivori. Questi processi sono realizzati ad opera di comunità microbiche prevalentemente batteriche, in cui le diverse specie lavorano in serie (Fiorin, 1993).

Nei processi anaerobici, le sostanze organiche sono degradate biologicamente dai microorganismi in condizioni di assenza di ossigeno libero o di ossigeno legato sotto forma di composti (nitriti, nitrati, solfati ecc.); la sostanza organica stessa funge, oltre che da fonte di carbonio, anche da accettore finale di elettroni. Essa è convertita, tramite successive ossidazioni e riduzioni, nel suo stato più ossidato (CO_2) ed in quello più ridotto (CH_4). I composti gassosi che si formano rappresentano i principali metaboliti del processo e costituiscono il cosiddetto biogas.

Con la digestione anaerobica la materia organica è degradata in serie da più specie di microorganismi legati in una catena trofica in cui i prodotti di demolizione di uno stadio sono utilizzati come substrato per lo stadio successivo. I tassi di crescita dei microorganismi anaerobici sono molto diversificati e, in genere, inferiori per le specie a valle della catena di degradazione rispetto a quelle a monte; la velocità di processo è conseguentemente controllata dagli stadi finali della catena di degradazione.

In Figura 1 è riportato lo schema generale che descrive la digestione anaerobica, suddivisa in diverse fasi.

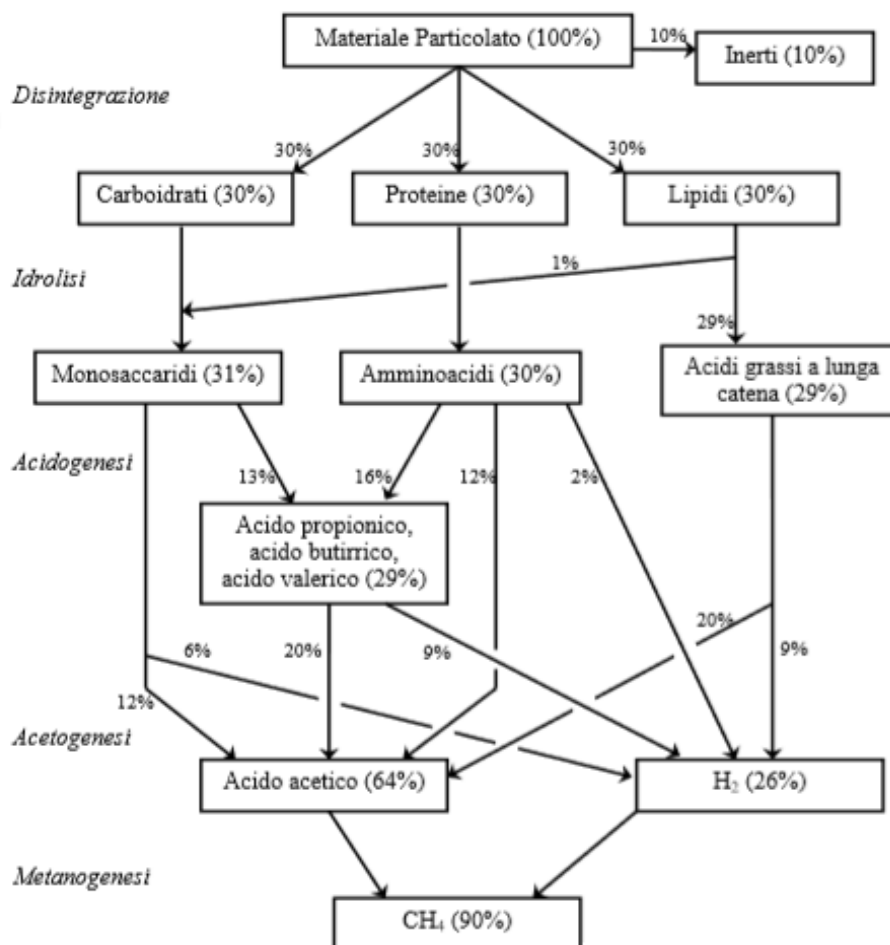


Figura 1: Flusso di massa del COD particolato comprendente una quota del 10% di inerti, e 30% rispettivamente di carboidrati, proteine e lipidi (in termini di COD) (Malpei & Gardoni, 2008).

- *Idrolisi:* i composti originari, generalmente costituiti da polimeri – quali i carboidrati – o da molecole complesse – come proteine e grassi – sono degradati a monomeri o a molecole più semplici (amminoacidi, acidi grassi a catena lunga, monosaccaridi), ad opera di microorganismi idrolitici, che agiscono prevalentemente mediante reazioni enzimatiche extracellulari;
- *Acidogenesi:* i batteri acidogeni convertono, per mezzo di enzimi intracellulari, i prodotti della degradazione idrolitica che, per effetto della solubilizzazione intervenuta, sono in grado di attraversare la membrana cellulare. Si producono acidi volatili a catena corta, prevalentemente con peso molecolare superiore a quello dell'acido acetico (soprattutto acido propionico, butirrico e valerico), spesso indicati come acidi grassi volatili (VFA – *Volatile Fatty Acids*), ed alcoli a basso peso

molecolare (etanolo e metanolo), anche con formazione di idrogeno (H_2) ed anidride carbonica (CO_2).

- *Acetogenesi*: i batteri acetogeni convertono gli acidi volatili a maggior peso molecolare, prodotti dell'acidogenesi, ad acido formico e soprattutto acetico, anche con formazione di idrogeno ed anidride carbonica.
- *Metanogenesi*: in questa fase si ha la produzione di metano (CH_4) e anidride carbonica a partire dai prodotti dell'acetogenesi. Il metano si genera attraverso due processi: per circa il 70% mediante metanogenesi acetoclastica e per il restante 30% mediante metanogenesi idrogenotrofa. La prima consiste in una dismutazione (ovvero una particolare reazione di ossido-riduzione in cui un'unica sostanza organica in parte si ossida ed in parte si riduce) dell'acido acetico in metano e anidride carbonica. La seconda prevede l'ossidazione anaerobica dell'idrogeno molecolare con contestuale riduzione dell'anidride carbonica a metano.

A titolo di esempio si riportano in tabella 1 le reazioni di degradazione anaerobica del glucosio a metano ed anidride carbonica con le fasi di acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi.

Tabella 1: Reazioni di degradazione anaerobica del glucosio (Bonomo, 2008).

Fase	Substrato	Prodotti	Reazione
Acidogenesi	Glucosio	Acido acetico	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
		Acido propionico	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$
		Acido acetico e propionico	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4/3 CH_3CH_2COOH + 2/3 CH_3COOH + 2/3 CO_2 + 2/3 H_2O$
		Acido butirrico	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$
		Acido lattico	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$
		Etanolo	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$
Acetogenesi	Acido propionico	Acido acetico	$CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3H_2$
	Acido butirrico		$CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$
	Acido palmitico		$CH_3(CH_2)_{14}COOH + 14H_2O \rightarrow 8 CH_3COOH + 14H_2$
Metanogenesi idrogenotrofa	Idrogeno e anidride carbonica	Metano	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
Metanogenesi acetoclastica	Acido acetico	Metano e anidride carbonica	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$

Sebbene le fasi del processo di digestione non cambino, sussistono forti differenze nelle relative cinetiche a seconda del substrato alimentato.

In merito agli aspetti cinetici, se la sostanza da degradare è complessa e difficilmente idrolizzabile (tipicamente materiale ad elevato contenuto di cellulosa) la fase limitante è l'idrolisi; nel caso in cui la sostanza da degradare sia invece facilmente biodegradabile (zuccheri semplici, alcoli e generalmente gli scarichi dell'industria agroalimentare), il processo è limitato dalla metanogenesi, che risulta avere cinetiche più lente.

2.2 Parametri influenti

Essendo la digestione anaerobica un trattamento complesso, svolto grazie all'azione di microorganismi, risultano particolarmente importanti le condizioni operative del processo. Al fine di massimizzare la produzione di biogas, minimizzare i fenomeni di inibizione delle comunità batteriche e mantenere adeguate cinetiche di degradazione, è fondamentale il

controllo dei seguenti parametri: pH, temperatura, quantità di sostanze nutrienti e di composti tossici/inibenti.

2.2.1 pH

Il pH e la sua variazione nel corso del processo è determinato dalla produzione di acidi durante l'acidogenesi, dal loro consumo nelle fasi successive e dal potere tampone dell'alcalinità presente.

Il controllo di questo parametro è fondamentale durante tutte le fasi del processo degradativo; esso infatti influenza pervia diretta il metabolismo di tutte le specie batteriche (con effetto più marcato sui metanigeni) ed agisce sugli equilibri di dissociazione di alcuni composti che, nella forma indissociata, risultano inibenti (acidi volatili a pH acidi ed ammoniacale a pH basici).

Il pH ottimale è differente a seconda della fase considerata: durante l'acidogenesi e l'acetogenesi il range ottimale è tra 5 e 5,5 mentre durante la metanogenesi il range ottimale è tra 7 e 7,5 (sebbene sia accettabile un valore tra 6,8 e 8,2). A valori inferiori l'attività metanigena risulta ridotta, e al di sotto di pH 6 gravemente compromessa, con lunghi tempi recupero – dell'ordine delle settimane – necessari per il recupero della produzione di metano (Ficara, et al., 2014).

Se la digestione anaerobica avviene in un unico reattore, si presenta quindi la necessità di mantenere un pH idoneo per tutte le fasi del processo. L'intervallo ottimale, nel quale viene mantenuto questo parametro nella maggior parte dei casi, risulta essere compreso tra 7 ed 8 (Lin, et al., 2013).

È molto importante, in un processo a pieno scala, controllare e prevenire fenomeni di instabilità e riduzione del pH, controllando frequentemente non solo il valore di questo parametro, ma anche il rapporto tra alcalinità ed acidi volatili presenti, più indicativo di buone condizioni di processo del solo pH. Per la digestione dei fanghi tale valore è raccomandabile non scenda sotto 3,5 ($\text{gCaCO}_3/\text{gCH}_3\text{COOH}$) (Malpei F., 1997).

2.2.2 Temperatura

La temperatura è un altro parametro fondamentale, in quanto influenza notevolmente l'attività batterica. Da essa infatti dipende la velocità di crescita dei batteri, nonché la cinetica di degradazione.

Come si può osservare in Figura 2 il campo di temperatura può essere suddiviso in tre zone: psicrofilo (0 – 20 °C), mesofilo (20 – 42 °C) e termofilo (42 – 75 °C) (Rajeshwari, Balakrishnan, Kansal, Lata, & Kishore, 1999); all'interno di ciascun campo opera un diverso

ceppo batterico, con uno specifico intervallo di temperatura ottimale (15 – 20°C in psicrofilia, 35 – 40°C in mesofilia, 55 – 60°C in termofilia).

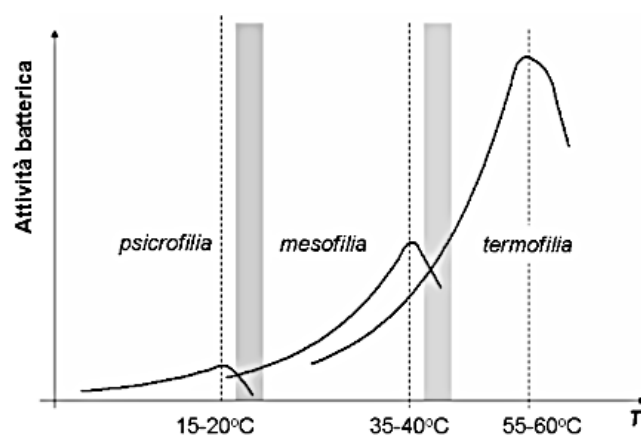


Figura 2: Effetto della temperatura sulle cinetiche di degradazione anaerobica. Sono indicati gli intervalli di lavoro e, in grigio, intervalli in cui il processo non è ottimizzato (Bonomo, 2008).

La velocità di crescita batterica cresce con la temperatura: in campo psicrofilo si ha una crescita lenta mentre in campo termofilo la crescita è più veloce. La resa di processo (degradazione della sostanza organica) risulta invece indipendente dalla temperatura.

Il campo psicrofilo è poco utilizzato, soprattutto a causa della lentezza delle reazioni; risulta interessante qualora il digestore si trovi in zone economicamente povere o con difficoltà di riscaldamento.

Il campo mesofilo è quello che garantisce la maggior stabilità di processo e quindi il miglior controllo della digestione.

Il campo termofilo è caratterizzato da:

- Minore stabilità, soprattutto a causa della notevole sensibilità dei batteri ai cambi di temperatura;
- Spesa energetica per il riscaldamento e necessità di coibentazione del sistema;
- Riduzione della quantità di agenti patogeni (*Escherichia Coli*, *Salmonella*, ecc.);
- Aumento della percentuale di ammoniaca indissociata (NH_3) a pari contenuto di azoto ammoniacale totale, causa di inibizione dei metanigeni (Ye, Jay, & Kurt, 2007);
- Diminuzione della solubilità della CO_2 (-36%) con conseguente effetto sull'equilibrio dell'acido carbonico e quindi sul pH nel digestore (Angelidaki & Sanders, 2004).

2.2.3 Macronutrienti

Sebbene il metabolismo anaerobico abbia un basso fabbisogno di nutrienti, in quanto il tasso di crescita è nettamente inferiore a quello dei batteri aerobici, l'eventuale carenza di elementi necessari per la crescita porta ad un rallentamento del processo.

A seconda della tipologia di sistema adottato, il rapporto teorico da rispettare, in termini di macronutrienti – espressi come *COD:Azoto:Fosforo* - è 350:7:1 (sistemi ad alto carico) o 1000:7:1 (sistemi a basso carico).

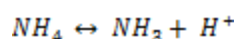
2.2.4 Sostanze tossiche/inibenti

I batteri anaerobici sono facilmente soggetti a fenomeni di inibizione. Se non si considera l'effetto dovuto all'accumulo di acidi (già descritto nel paragrafo 2.2.1 – parametri influenti: pH), le principali sostanze inibenti sono l'ammoniaca e l'idrogeno solforato.

2.2.4.1 Ammoniaca indissociata

Concentrazioni ottimali di ammoniaca assicurano la stabilità del processo di digestione. D'altro canto, però, concentrazioni troppo elevate sono la prima causa di blocco del sistema (Rajagopal, Massè, & Singh, 2013). La presenza eccessiva di ammoniaca indissociata (NH_3) infatti, causa inibizione dei batteri metanigeni.

La dissociazione dello ione ammonio in acqua è data da:



ed è governata dalla seguente equazione di equilibrio tra ione ammonio ed ammoniaca libera, in funzione del pH e temperatura ($^{\circ}C$):

$$\frac{[N - NH_3]}{[N - NH_4]} = \frac{10^{pH}}{e^{\frac{6344}{(273+T)}}}$$

All'aumentare del pH ed all'aumentare della temperatura l'ammoniaca libera tende quindi ad aumentare.

In letteratura sono presenti diversi studi: a partire da concentrazioni di ammoniaca indissociata di 200 mg/L l'attività batterica inizia a decrescere (Malina & Pohland, 1992), a 3000 mg/L i metanigeni sono inibiti a qualsiasi valore di pH (McCarty, 1964) ed a 3300 mg/L la metanogenesi risulta completamente inibita (Hobson & Shaw, 1976).

2.2.4.2 Idrogeno solforato

L'idrogeno solforato, o anidride solforosa (H_2S), è un composto che si forma durante la digestione a causa della riduzione dei solfati, ad opera di batteri solfato-riduttori. In condizioni anaerobiche infatti lo zolfo presente nel digestore può essere ridotto, con formazione di solfuri. Questo composto è tossico per batteri fermentativi, acetogeni e metanigeni, possiede un odore sgradevole e può danneggiare i dispositivi che sfruttano il biogas, come i motori per la generazione di energia elettrica (Peu, et al., 2012).

È stato dimostrato che l'idrogeno solforato è il solfuro con la maggior tossicità nei confronti dei batteri, in quanto si può diffondere nella membrana cellulare e quindi denaturare le proteine, influenzando sul metabolismo della cellula. Concentrazioni di idrogeno solforato di 50 - 400 mg/L causano inibizione dei batteri, riducendone la produttività (Parkin, Lynch, Kuo, Van Keuren, & Bhattacharya, 1990).

2.2.4.3 Metalli pesanti

I metalli pesanti possiedono effetti inibenti nei confronti di diversi microorganismi, compresi batteri acidogeni, acetogeni e metanigeni. Valutazioni della tossicità dei metalli pesanti durante la digestione anaerobica di fanghi di supero indicano notevoli inibizioni a concentrazioni di 70 - 400 mg/L per il rame (Cu), 200 - 600 mg/L per lo zinco (Zn) e 10 - 2000 mg/L per il nichel (Ni) (Chen, Ortiz, Steele, & Stuckey, 2014).

Oltre a questi valori sono state studiate le concentrazioni che causano inibizione al 50% dell'attività batterica, identificate a 10, 40 e 60 mg/L rispettivamente per Cu, Zn e Ni (Zayed & Winter, 2000).

2.2.4.4 Altri elementi inibenti

Altre sostanze che possono essere presenti all'interno dei digestori anaerobici e che causano inibizione dei batteri sono:

- Sodio: inibizione da moderata a forte passando da 3500 - 5500 a 8000 mg/L (Malina & Pohland, 1992);
- Potassio (da 2500 - 4500 a 12000 mg/L);
- Magnesio (1000 - 3000 mg/L).

Queste concentrazioni sono indicative e bisogna tener presente che limiti precisi non possono essere definiti dal momento che dipendono dall'acclimatazione batterica.

2.3 Biogas

Il biogas è la risorsa energetica che deriva dalla degradazione della sostanza organica. È una miscela di diversi gas (in prevalenza metano ed anidride carbonica) la cui composizione dipende dal substrato alimentato.

In Tabella 2 è riportata la composizione volumetrica media del biogas prodotto tramite digestione anaerobica.

Tabella 2: Composizione media del biogas, su base volumetrica (Malpei & Gardoni, 2008).

Componente		% in volume
Metano	CH ₄	55 – 60 (20 – 75)
Anidride carbonica	CO ₂	35 – 40 (25 – 45)
Vapore acqueo	H ₂ O	2 (20 °C) – 7 (40 °C)
Idrogeno solforato	H ₂ S	0,2 – 2
Azoto	N ₂	<2
Ossigeno	O ₂	<2
Idrogeno	H ₂	<1

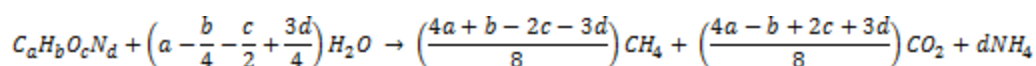
La principale componente energetica del biogas deriva dal metano. Esso, infatti, ha un potere calorifico inferiore (*PCI*) meno elevato rispetto a quello dell'idrogeno (50 MJ/kg a fronte di 120 MJ/kg) ma è presente nel gas finale in quantità molto più elevate.

Per questo motivo i calcoli relativi alla produzione di gas vengono spesso correlati al solo metano.

2.3.1 Calcolo teorico del metano producibile

Esistono due diversi approcci per calcolare il metano potenzialmente producibile dalla digestione anaerobica di un substrato organico: si può utilizzare la stechiometria della reazione oppure si può impostare un bilancio energetico in termini di *COD* (*Chemical Oxygen Demand*). Tali metodi non indicano l'entità di biodegradazione ottenibile, bensì la quantità di metano che si produce per la biodegradazione di una data quantità di sostanza organica.

Nel primo caso è necessario essere a conoscenza della composizione elementare del substrato; indicando quest'ultima con la formula chimica C_aH_bO_cN_d (nella quale *a*, *b*, *c* e *d* sono i coefficienti relativi al substrato) e trascurando eventuali altri elementi che potrebbero essere presenti, vale la relazione:



Si può quindi scrivere la seguente formula (elaborata da Buswell e Symons) per il calcolo della produzione teorica di biogas (G_{TH}) per unità di substrato rimosso (espresso in termini di solidi volatili – SV):

$$G_{TH} \left[\frac{m^3}{kg_{SV}} \right] = \frac{\left[\left(\frac{4a + b - 2c - 3d}{8} \right) + \left(\frac{4a - b + 2c + 3d}{8} \right) \right] * 22,414}{12a + b + 16c + 14d} = \frac{22,414a}{12a + b + 16c + 14d}$$

La produzione teorica di solo metano invece è:

$$G_{TH,CH_4} \left[\frac{m^3}{kg_{SV}} \right] = \frac{\left(\frac{4a + b - 2c - 3d}{8} \right) * 22,414}{12a + b + 16c + 14d}$$

A partire da queste due formule è possibile calcolare la frazione volumetrica di metano che sarà presente nel biogas prodotto:

$$p_{CH_4} \left[\frac{m^3_{CH_4}}{m^3_{BIOGAS}} \right] = \frac{G_{TH,CH_4}}{G_{TH}} = \frac{4a + b - 2c - 3d}{8a}$$

Essa aumenta all'aumentare del rapporto H/C nel substrato e diminuisce con l'aumentare dei rapporti O/C e N/C (Ficara, et al., 2014).

Nel secondo caso si imposta il bilancio di massa in termini di COD (Henze, et al., 1995):

$$COD_{substrato\ rimosso} = COD_{biogas} + COD_{batteri\ sintetizzati}$$

La degradazione anaerobica è caratterizzata da rese di crescita batterica molto limitate, quindi, trascurando il COD della biomassa formata, il bilancio risulta:

$$COD_{substrato\ rimosso} = COD_{biogas}$$

Considerando che l'anidride carbonica non può essere ulteriormente ossidata (quindi presenta COD nullo) la quantità di metano può essere determinata da questo bilancio: tutto il COD della sostanza organica biodegradata viene trasferito ad esso. IL COD del metano è pari

a $4 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{CH}_4}$ che equivale a $0,25 \text{ g}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{COD}}$. Per ogni grammo di COD degradato viene quindi prodotto un grammo di COD-CH₄, ovvero 0,25 grammi di metano che – in condizioni normali – corrispondono a circa 0,35 litri.

Si ottiene quindi una produzione di $0,35 \text{ m}^3_{\text{n,CH}_4}/\text{kg}_{\text{COD-DEGRADATO}}$.

È infine possibile calcolare la quantità di biogas producibile utilizzando un terzo approccio, per il quale si presuppone essere noto il contenuto di carbonio del substrato. Tenendo conto che ad ogni mole di carbonio degradato corrisponde una mole di biogas formato costituito da CH₄ e CO₂, quale che sia la frazione di metano del biogas risulta che per ogni chilo di carbonio degradato ($1 \text{ kg}_C = 83,3 \text{ mol}_C$) si producono: 83,3 moli biogas, ovvero $1,87 \text{ m}^3_{\text{n}}$ di biogas. Questo metodo non consente però di valutare la produzione di solo metano.

2.4 Configurazioni impiantistiche

Le configurazioni impiantistiche che vedono maggiori applicazioni nel campo della depurazione dei reflui industriali contenenti sostanza organica in forma disciolta, come il siero di latte, sono configurazioni ad alto carico e possono essere raggruppate sostanzialmente in tre categorie:

- *Reattori a biomassa adesa*: sono caratterizzati dalla presenza di materiale di supporto sommerso, sfuso o a superficie orientata, con elevata superficie specifica. Su questa superficie cresce la biomassa atta alla degradazione del refluo, sotto forma di biofilm adeso. Si caratterizzano per lunghi tempi di avviamento, a causa delle lente cinetiche di crescita e dell'impossibilità di inoculare biomassa di provenienza esterna. La messa in funzione richiede quindi molti mesi, soprattutto per reflui non particolarmente concentrati. Il principale vantaggio è la bassa sensibilità alle variazioni di carico, sia idraulico che organico; se mantenuti sommersi, possono essere rimessi a regime in poche settimane, anche dopo periodi di inattività prolungati, sono quindi idonei per applicazioni stagionali. I parametri di processo presentano un'ampia variabilità, con valori di carico volumetrico (*OLR – Organic Loading Rate*) di $5 - 10 \text{ kg}_{\text{COD}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;
- *Reattori a letto di fango*: questa configurazione, chiamata anche *UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)*, è costituita da un'unità ad asse verticale, di sezione rettangolare o circolare, con flusso ascendente, equipaggiata superiormente con un separatore trifase per consentire la separazione del liquido trattato dai solidi e dal biogas. L'influento viene alimentato nella parte inferiore ed attraversa il letto di fango mantenuto in espansione dal biogas prodotto. Al di sopra del letto si forma uno strato di fango a densità decrescente, dove le bolle di gas si separano dalle particelle solide, che in prevalenza sedimentano verso il basso. Grazie al separatore

trifase, nella parte alta, avvengono la captazione del biogas e la raccolta dell'effluente; i solidi non sedimentati vengono separati in una zona di calma successiva e quindi riciclati nel sistema. Questa configurazione produce un'azione selettiva sulla biomassa, favorendo la permanenza di fiocchi ed aggregati con buone capacità di sedimentazione, a cui corrispondono elevate concentrazioni nel letto (50 – 100 kg_{SS}/m³). Il carico organico applicabile può arrivare a 10 – 15 kg_{COD}/(m³*d). I reattori *UASB* si prestano particolarmente bene come pre-trattamento di reflui con concentrazione elevata (5 – 10 kg_{COD}/m³), soprattutto in forma solubile. Sono diffusamente utilizzati nell'industria agro-alimentare (zuccherifici, distillerie, birrerie e simili) e costituiscono l'80% dei reattori anaerobici oggi in esercizio in campo industriale. Sono stati sviluppati negli ultimi decenni i reattori *EGSB* (*Expanded Granular Sludge Bed*) ed *IC* (*Internal Circulation*), evoluzioni del reattore *UASB*;

- *Reattori a membrana*: questa tipologia, denominata anche *AnMBR* (*Anaerobic Membrane BioReactor*), sfrutta moduli di ultrafiltrazione o microfiltrazione per mantenere la biomassa all'interno del reattore, disaccoppiando quindi il tempo di ritenzione idraulica dal tempo di ritenzione cellulare. In questo modo si ha una notevole riduzione della superficie impegnata nelle unità di processo relative alla separazione fanghi. Di norma il processo biologico è a biomassa sospesa mentre la forza motrice per la separazione solido-liquido è una pressione positiva generata da una pompa. Quest'ultima apparecchiatura risulta essere, insieme ai moduli delle membrane, il componente che maggiormente condiziona il corretto andamento del processo, a causa dell'influenza che il suo funzionamento esercita sulle caratteristiche dei fanghi. Il refluo viene introdotto nel reattore anaerobico e miscelato alla biomassa. La sospensione viene quindi ripresa dalla pompa ed immessa nelle membrane, che separano permeato e retentato (o concentrato): il primo flusso contiene l'acqua e quei composti a basso peso molecolare che non vengono trattenuti, il secondo è costituito invece dai solidi sospesi e dai composti ad elevato peso molecolare, che vengono rinviati nel reattore. Ciò permette alla biomassa di aggredire nuovamente composti o particolati qualora non fossero stati degradati nel corso del precedente contatto nel digestore (Rozzi & Malpei). Il carico organico applicabile risulta essere nella maggior parte dei casi 2 – 15 kg_{COD}/(m³*d) (Lin, et al., 2013). Sono presenti in letteratura anche valori più elevati, fino a 20 kg_{COD}/(m³*d) (Saddoud, et al., 2006), (Teli, et al., 2014).

2.4.1 Digestori AnMBR

2.4.1.1 Stato dell'arte

Il trattamento dei reflui mediante utilizzo di membrane accoppiate a digestori anaerobici è una tecnologia piuttosto recente. Uno dei primi studi viene attribuito ad H.E. Grethlein, che già negli anni '70 testò questo sistema sugli scarichi di una fossa biologica (Grethlein, 1978). In seguito a questa prova numerosi studi vennero condotti e portarono allo sviluppo delle prime applicazioni commerciali. Durante gli anni '80 nacquero i sistemi *MARS* (Membrane Anaerobic Reactor System) e *ADUF* (Anaerobic Digestion Ultrafiltration), testati ed applicati ai primi impianti e nello stesso periodo il governo giapponese avviò il progetto "Aqua-Renaissance '90" che portò allo sviluppo di una varietà di reattori *AnMBR*.

A livello di grande scala, un impianto anaerobico a biomassa sospesa abbinato a membrane venne messo in funzione nel 1983 in Inghilterra per il trattamento di reflui derivanti dalla lavorazione di amido da frumento mentre otto anni più tardi in Giappone venne costruito ed utilizzato un impianto anaerobico a biomassa adesa accoppiato a moduli a membrana; entrambi erano dotati di moduli di ultrafiltrazione.

All'inizio degli anni '90, gli studi in relazione alle tecnologie di accoppiamento tra membrane e trattamento anaerobico aumentò notevolmente, sia per quanto riguarda l'applicabilità che per gli aspetti peculiari del processo.

Negli ultimi decenni la tecnologia *AnMBR* ha suscitato molto interesse, soprattutto grazie ai suoi numerosi aspetti positivi, che combinano i punti di forza del trattamento anaerobico con i vantaggi della filtrazione su membrana.

In Tabella 3 sono mostrate alcune caratteristiche dei trattamenti *AnMBR*, confrontate con quelle delle principali alternative.

Tabella 3: Confronto tra trattamento convenzionale aerobico, convenzionale anaerobico, aerobico a membrana e anaerobico a membrana.

Parametro	Aerobico convenzionale	Anaerobico convenzionale	Aerobico MBR	AnMBR
Efficienza di rimozione	Elevata	Elevata	Elevata	Elevata
Qualità effluente	Elevata	Medio-bassa	Eccellente	Elevata
Carico organico	Moderato	Elevato	Medio-elevato	Elevato
Produzione fanghi	Elevata	Bassa	Medio-elevata	Bassa
Footprint	Elevato	Medio-elevato	Basso	Basso
Ritenzione biomassa	Medio-bassa	Bassa	Totale	Totale
Richiesta nutrienti	Elevata	Bassa	Elevata	Bassa
Richiesta alcalinità	Bassa	Variabile	Bassa	Medio-elevata
Richiesta energetica	Alta	Bassa	Alta	Bassa
Sensibilità alla temperatura	Bassa	Medio-bassa	Bassa	Medio-bassa
Durata dell'avvio	2-4 settimane	2-4 mesi	< 1 settimana	< 2 settimane
Recupero di bioenergia	No	Si	No	Si
Finalità	Totale	Pretrattamento	Totale	Totale o pretrattamento

Come si può notare dalla tabella, il sistema *AnMBR* garantisce la totale ritenzione della biomassa, un'eccellente qualità dell'effluente, bassa produzione di fanghi e recupero di energia.

Vi sono diversi casi, soprattutto a livello industriale, che possono richiedere l'adozione di una filtrazione su membrana per separare e riciclare la biomassa in un reattore anaerobico. Reflui contenenti materiale particolato fine o colloidale e solubile lentamente biodegradabile, anche se ad elevata concentrazione, non possono essere efficientemente trattati in reattori anaerobici ad alto carico tipo *UASB*, in quanto il substrato parzialmente degradato e non

sedimentabile sfuggirebbe insieme all'effluente. I processi a membrana di ultrafiltrazione e microfiltrazione permettono invece la separazione di particelle con pesi molecolari particolarmente bassi (1000 – 1000000 dalton) (Rozzi & Malpei). Inoltre queste membrane trattengono la maggior parte dei solidi sospesi inerti e tutta la biomassa attiva, che rimane quindi nel digestore anche se non possiede buona capacità di sedimentare o di aggregarsi in fiocchi.

Oltre a garantire un effluente di elevata qualità, l'adozione di sistemi *AnMBR* consente di ottenere la degradazione di molecole lentamente biodegradabili che vengono trattenute all'interno del reattore ed un preciso controllo del tempo di residenza della biomassa, aspetto che può risultare importante quando si debba operare una selezione batterica o una netta separazione delle fasi, come per esempio nella produzione di bioidrogeno. (Rozzi & Malpei).

2.4.1.2 Parametri di processo

Parametri del digestore

I principali parametri che caratterizzano un digestore anaerobico sono il tempo di residenza idraulico (*HRT – Hydraulic Retention Time*), il tempo di residenza cellulare (*SRT – Sludge Retention Time*) ed il carico organico volumetrico (*OLR – Organic Loading Rate*).

L'*HRT* è un parametro strettamente idraulico e rappresenta il tempo di permanenza della sostanza da degradare all'interno del digestore. Esso viene calcolato come rapporto tra il volume del digestore (*V*) e la portata di alimento (*Q*), coincidente con la portata dell'effluente. *HRT* elevati consentono una lunga permanenza della sostanza da degradare all'interno del sistema ma richiedono, a parità di portata alimentata, una maggior volumetria del reattore. La scelta di questo parametro viene effettuata considerando il giusto compromesso tra il tempo necessario per una buona degradazione e il contenimento delle dimensioni del digestore.

$$HRT[d] = \frac{V[m^3]}{Q \left[\frac{m^3}{d} \right]}$$

L'*SRT* è un parametro regolato dalla portata di spurgo dei fanghi; esso rappresenta il tempo di permanenza degli aggregati batterici all'interno del digestore. Il tempo di residenza cellulare si calcola come rapporto tra la massa di batteri presenti nel reattore e la portata di spurgo con la quale viene scaricata una parte del fango attivo.

$$SRT [d] = \frac{m_{SV} [kg]}{Q_{SV} \left[\frac{kg}{d} \right]} = \frac{x_{SV} \left[\frac{kg}{m^3} \right] * V [m^3]}{Q_{SPURGO} \left[\frac{m^3}{d} \right] * x_{SV} \left[\frac{kg}{m^3} \right]}$$

Nella formula appena riportata, x_{SV} rappresenta la concentrazione dei solidi volatili presenti nel digestore, V indica la volumetria del digestore mentre Q_{SPURGO} coincide con la portata di spurgo estratta dal digestore stesso.

In assenza di ricircoli, il tempo di residenza idraulico ed il tempo di residenza cellulare coincidono.

L' OLR rappresenta il carico organico volumetrico alimentato, ovvero la quantità di sostanza organica che viene introdotta nel digestore in relazione al suo volume complessivo. Esso è generalmente espresso in $kg_{COD}/(d * m^3)$ e si ottiene come rapporto tra il carico di sostanza organica in ingresso ed il volume del reattore.

Parametri legati alla membrana

La membrana è un supporto filtrante che in funzione della dimensione dei pori di passaggio, trattiene sostanze sospese o disciolte. La porosità della membrana è indicata anche come $MWCO$ (Molecular Weight Cut-Off) e si riferisce alla dimensione delle particelle che la membrana è in grado di trattenere, ed in particolare, rappresenta il peso molecolare delle sostanze per le quali si ha una reiezione del 95%. Quest'ultima è una grandezza che rappresenta la percentuale di sostanze che vengono trattenute a monte della membrana.

Uno dei parametri principali degli $AnMBR$ è il flusso (J), definito come la portata di permeato normalizzata rispetto alla superficie filtrante. Il flusso dipende da diversi fattori quali la composizione del refluo, le caratteristiche della pompa e della membrana; l'unità di misura utilizzata per questo parametro è $L/(m^2 * h)$, altresì detta LMH .

$$J [LMH] = \frac{Q_{PERMEATO} \left[\frac{L}{h} \right]}{S_{FILTRANTE} [m^2]}$$

L'energia necessaria per garantire il flusso attraverso la membrana è fornita da una pompa. A causa della resistenza che la membrana oppone al passaggio del flusso si genera una differenza di pressione tra monte e valle, detta pressione transmembrana (TMP). Questo parametro viene spesso definito come la forza motrice del processo di filtrazione.

Esistono diverse formulazioni per il calcolo della TMP ; nel caso di filtrazione crossflow (o filtrazione tangenziale) si utilizza la seguente formula:

$$TMP [bar] = \frac{(P_{ALIMENTO} [bar] + P_{CONCENTRATO} [bar])}{2} - P_{PERMEATO} [bar]$$

Tra il flusso e la pressione transmembrana esiste una correlazione; i due parametri sono direttamente proporzionali e legati dall'equazione di Darcy:

$$J \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right] = \frac{TMP [bar]}{\mu [P] \cdot R}$$

Nella quale μ è la viscosità dinamica del fluido alimentato e R_T è la resistenza totale alla filtrazione, somma di due termini: R_m (resistenza intrinseca della membrana pulita) e R_f (resistenza dovuta al fouling).

Un ulteriore parametro che viene utilizzato per valutare le prestazioni della membrana è la permeabilità (chiamata anche flusso specifico), dato dal rapporto tra il flusso e la pressione transmembrana; esso rappresenta quindi la portata di permeato estratta per unità di superficie della membrana e per unità di TMP applicata.

$$Permeabilità \left[\frac{LMH}{bar} \right] = \frac{J [LMH]}{TMP [bar]}$$

Questo parametro essendo dipendente sia della viscosità che dal fouling permette di capire qualora vi sia un effetto sulla filtrazione da attribuirsi ad una variazione delle caratteristiche reologiche del fluido o ad un peggioramento effettivo delle condizioni di sporramento.

2.4.1.3 Configurazioni AnMBR

Le configurazioni possibili per un reattore *AnMBR* sono essenzialmente due: membrana esterna, solitamente costituita da moduli tubolari, oppure membrana immersa, tipicamente a fibre cave.

La configurazione a membrana esterna (Figura 3) rende le operazioni di pulizia e di manutenzione della membrana eseguibili con maggior semplicità ma richiede l'utilizzo di una pompa che faccia circolare la sospensione nel comparto membrana; grazie a questa pompa la velocità di scorrimento della sospensione sulla membrana stessa, chiamata anche velocità di cross-flow (solitamente tra i 2 e i 4 m/s), riduce il deposito di materiale sulla superficie, diminuendone lo sporramento (fouling). Provvede inoltre a fornire la pressione necessaria al liquido per attraversare la membrana.

I sistemi *AnMBR* a membrana esterna possono lavorare con flussi più elevati (anche fino a 60 litri per metro quadro di superficie ogni ora – *LMH*), hanno costi energetici maggiori e, in funzione del tipo di pompa installata, possono avere difficoltà a mantenere nel reattore

flocchi ed aggregati batterici di grandi dimensioni a causa della loro rottura durante il pompaggio.

Le conseguenze della rottura degli aggregati non sono ancora univocamente chiare. Uno studio relativo all'effetto della pompa sugli aggregati batterici mostra che l'incremento del ricircolo porta alla riduzione dell'attività specifica dei metanigeni, a causa della riduzione delle dimensioni dei flocchi, che a sua volta compromette l'associazione sintrofica tra batteri acidogeni e metanigeni (Brockmann & Seyfried, 1996). Altri studi mostrano invece che anche se la dimensione degli aggregati batterici scende al di sotto dei 5 μm a causa dell'azione della pompa, l'attività batterica e quindi la rimozione di *COD* non si modificano significativamente (Yang, et al., 2011).

La configurazione a membrana immersa prevede il posizionamento del modulo filtrante all'interno del reattore (Figura 4) oppure in un comparto esterno (Figura 5), comunque riempito con la sospensione da filtrare, e la creazione di una depressione a monte, in modo da estrarre il permeato che filtra all'interno della membrana.

La forza motrice può essere creata in questo caso da una pompa *air lift*, che utilizzi il biogas prelevato dalla testa del digestore, eliminando quindi l'elevato consumo energetico di una pompa tradizionale.

La biomassa presente nel reattore è soggetta a meno stress e meno sforzi meccanici ma in questa configurazione, non essendoci un flusso tangenziale sulla membrana, essa si sporca più facilmente. Il controllo del fouling sulla membrana è usualmente effettuato con lo sparging del biogas prodotto o utilizzando un miscelatore meccanico. Il flusso e le pressioni applicabili sono minori rispetto a quelle di una membrana esterna. L'utilizzo di un comparto separato per l'alloggiamento della membrana, come in figura 5, semplifica anche per questa configurazione le operazioni di pulizia e manutenzione.

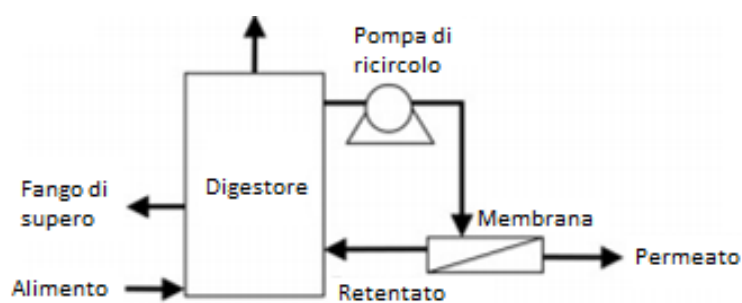


Figura 3: Configurazione AnMBR con membrana esterna.

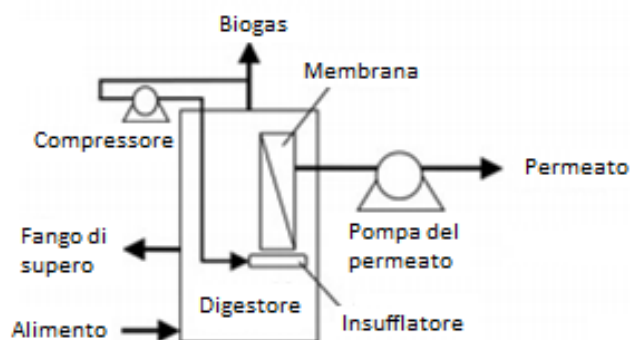


Figura 4: Configurazione *AnMBR* con membrana immersa nel reattore.

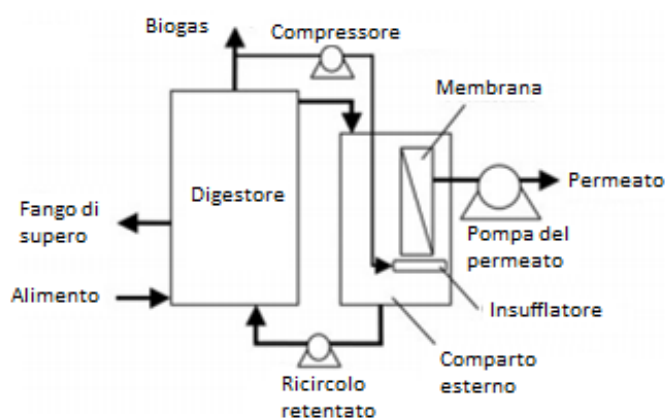


Figura 5: Configurazione *AnMBR* con membrana immersa in comparto esterno.

2.4.1.4 Materiali e tipologie di membrane

I materiali delle membrane possono rientrare in tre differenti categorie: polimerici, metallici e ceramici.

Le membrane ceramiche (carburo di silicio, ossidi di zirconio supportati) possono essere controllate efficacemente e garantiscono un'elevata resistenza alla corrosione, all'abrasione ed allo sporramento delle membrane stesse. Studi di letteratura hanno dimostrato che le membrane ceramiche di microfiltrazione garantiscono un flusso dieci volte maggiore rispetto a quello ottenibile con membrane polimeriche di ultrafiltrazione, producendo un permeato con la medesima qualità (Ghyoot & Verstraete, 1997).

Le membrane metalliche offrono migliori prestazioni dal punto di vista idraulico, un miglior recupero dal fouling e un'elevata resistenza all'ossidazione e alle elevate temperature (Zhang, et al., 2005) (Kim & Jung, 2007).

Nonostante i vantaggi delle membrane ceramiche e metalliche, le membrane polimeriche stanno guadagnando sempre più interesse sia nel campo della ricerca che nelle applicazioni commerciali. Questo è dovuto in prevalenza a ragioni economiche, dato che le prime due

sono notevolmente più costose rispetto a quelle polimeriche. Queste ultime sono realizzate per la maggior parte in Polivinildenfluoruro (*PVDF*) e Polieterosulfone (*PES*), che costituiscono più del 75% dei prodotti attualmente in commercio (Santos & Judd, 2010). Altri polimeri come Polietilene (*PE*), Polipropilene (*PP*) e Polisulfone (*PSF*) sono utilizzati solo in poche applicazioni.

Esistono tre diverse tipologie di membrane: moduli a fibre cave, moduli tubolari e moduli piani.

Le membrane a fibre cave e piane sono utilizzate nelle applicazioni immerse, presentano maggiori difficoltà di pulizia ma sono più economiche. Quelle tubolari, utilizzate in comparti esterni al reattore, sono caratterizzate da minor sporcamento, minore difficoltà nella pulizia ma costi più elevati.

2.4.1.5 Applicazioni industriali

In campo industriale, sebbene i reattori *AnMBR* non abbiano ancora raggiunto la stessa quantità di applicazioni dei reattori *UASB*, i trattamenti anaerobici a membrana vengono utilizzati per la depurazione di diversi reflui. La Tabella 29 (Appendice A) mostra alcuni esempi di reattori *AnMBR* applicati al trattamento di reflui industriali.

Il settore di maggior interesse per questa tipologia di trattamento sembra essere quello agroalimentare; la letteratura scientifica infatti mostra che le acque reflue originate dalle industrie alimentari sono nella maggioranza dei casi biodegradabili, non tossiche e possiedono alte concentrazioni di *COD* e solidi sospesi (Lin, et al., 2011).

2.4.1.6 Fouling AnMBR

Lo sporcamento della membrana, chiamato anche fouling, è un fenomeno complesso che rappresenta il principale problema nell'impiego dei sistemi a membrana alla depurazione delle acque reflue. Il fouling è dovuto alla continua interazione tra la sospensione che viene alimentata alla membrana e la membrana stessa e consiste nell'accumulo di sostanza organica ed inorganica sulla sua superficie e nelle relative porosità. Questo comporta un peggioramento delle prestazioni della membrana, che si traducono in una diminuzione del flusso se si opera a *TMP* costante oppure in un aumento della *TMP* qualora si mantenga il flusso costante.

Agenti sporcanti

I principali agenti sporcanti che si riscontrano nei sistemi *AnMBR* sono: solidi sospesi (principalmente aggregati batterici), particelle colloidali (presenti nel refluo o derivanti da lisi cellulare), sostanze microbiche solubili (*SMP – Soluble Microbial Products*), sostanze

polimeriche extracellulari (*EPS - extracellular polymeric substances*) e sostanze inorganiche precipitabili (ad esempio la struvite, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).

Gli *SMP* sono componenti cellulari solubili, rilasciate durante la lisi cellulare, diffusi attraverso la membrana della cellula o espulsi da essa durante alcuni processi metabolici (Le-Clech, et al., 2006).

EPS è un termine generale con il quale si indicano diverse classi di macromolecole quali polisaccaridi, proteine, acidi nucleici, lipidi ed altri composti polimerici; queste sostanze si trovano al di fuori delle cellule e negli spazi intracellulari. Sono materiali insolubili, prodotti da secrezione batterica, lisi cellulare o rigenerazione della superficie cellulare. Le funzioni della matrice *EPS* sono numerose ed includono l'aggregazione di cellule batteriche in fiocchi e biofilm, la formazione di una barriera protettiva attorno ai batteri e la ritenzione di acqua (Lapidou & Rittmann, 2001). Grazie alla loro eterogeneità gli *EPS* possono formare una matrice gelatinosa altamente idratata nella quale le cellule batteriche sono trattenute.

Queste sostanze agiscono in modo diverso, contribuendo quindi allo sporcamento secondo diversi meccanismi:

- Molecole organiche solubili, molecole inorganiche precipitabili e particelle colloidali fini possono essere adsorbite sulla superficie della membrana, causando la formazione del cosiddetto "gel layer", oppure possono occluderne i pori, creando il "fouling interno";
- Solidi sospesi e colloidali grossolani si depositano sulla superficie della membrana e si compattano formando il "cake layer".

Fattori che influenzano il fouling

I fattori che influenzano il fouling possono essere suddivisi in tre categorie principali: caratteristiche della membrana, caratteristiche dei fanghi e condizioni operative.

Un aspetto delle membrane che influenza lo sporcamento è la porosità. Essa si lega alla dimensione delle particelle presenti nella sospensione da filtrare: se la dimensione delle particelle è più piccola della dimensione dei pori, può avvenire un restringimento della sezione di passaggio con conseguente ostruzione. Se la membrana è caratterizzata da pori di ridotte dimensioni solo le molecole più piccole possono penetrare all'interno di essi; questo si traduce in una formazione più consistente del "cake layer" e in un minor sviluppo del "fouling interno". Viceversa, se le porosità hanno dimensioni maggiori, una maggior quantità di molecole può passare all'interno dei pori, riducendo la formazione del "cake layer" ma aumentando la formazione di "fouling interno".

Anche la configurazione dei moduli filtranti svolge un ruolo importante in relazione alla formazione del fouling. Moduli a piatti o a fibre cave, utilizzati per le applicazioni a membrana immersa, sono più suscettibili allo sporcamento perché a differenza dei moduli

tubolari non beneficiano degli sforzi di taglio esercitati dal flusso tangenziale sulla superficie della membrana. Tra le due configurazioni, studi di letteratura mostrano che i moduli piani sono preferibili in quanto la velocità di formazione del fouling è più bassa e le operazioni di manutenzione da effettuare sono meno frequenti (Judd, 2002).

In termini di materiale, le membrane ceramiche risultano essere le meno soggette a fenomeni di fouling. Le membrane polimeriche sono quelle più soggette a sporco mentre quelle metalliche presentano caratteristiche intermedie.

Il primo aspetto legato alle caratteristiche dei fanghi in grado di influenzare il fouling è la concentrazione di solidi sospesi presente nel digestore; questo parametro ha mostrato interazioni complesse con lo sporco, portando i risultati della ricerca scientifica a conclusioni contrastanti. Tendenzialmente l'incremento della concentrazione di solidi sospesi sembrerebbe comportare un aumento della *TMP* o una diminuzione del flusso. Nonostante ciò, alcuni autori riportano impatti positivi a fronte di un incremento della concentrazione (Defrance & Jaffrin, 1999) (Brookes, et al., 2006) mentre altri hanno osservato impatti insignificanti (Bae, et al., 2002) (Lesjean, et al., 2005). La concentrazione di solidi sospesi influenza il flusso anche attraverso la viscosità: all'aumentare dei solidi sospesi aumenta la viscosità della sospensione, quindi, a parità di *TMP* e delle resistenze totali al processo di filtrazione, all'aumentare della viscosità il flusso tende a diminuire.

Un altro fattore legato al fango che assume un ruolo importante per lo sporco della membrana è la temperatura. Essa influenza la filtrazione a causa del cambiamento di viscosità del permeato. La maggior resistenza che si osserva a basse temperature è spiegabile da tre fenomeni: la viscosità del fango (e quindi del permeato) aumenta al diminuire della temperatura, avviene la deflocculazione che porta a ridurre la dimensione dei fiocchi di biomassa e quindi a rilasciare *EPS* nella soluzione e si rallenta la degradazione della sostanza organica al diminuire della temperatura e quindi aumenta la concentrazione di soluti all'interno del reattore (Jiang, et al., 2005).

Per quanto concerne la concentrazione di *EPS*, dato che questa matrice gioca un ruolo fondamentale nella formazione e nel mantenimento degli aggregati batterici, è stato osservato che la diminuzione delle concentrazioni di queste sostanze può causare la rottura dei fiocchi con conseguente peggioramento delle prestazioni della membrana.

Gli *SMP*, invece, durante il processo di filtrazione vengono adsorbiti sulla superficie della membrana intasando quindi i pori e formando il "gel layer". Quest'ultimo contribuisce al fouling attraverso due differenti meccanismi: può essere utilizzato come substrato per la formazione di un biofilm oppure aumentare la resistenza idraulica al passaggio del permeato (Rosenberg, et al., 2005).

Due fattori influenti sul fouling, che rientrano nelle condizioni operative del digestore sono la velocità di *crossflow* e il tempo di residenza cellulare (*SRT*). La velocità di *crossflow* è la velocità del fluido di alimento in direzione tangenziale alla membrana; al crescere di questo

parametro aumentano gli sforzi di taglio e diminuisce il deposito di materiale sul mezzo filtrante: tuttavia, questo comportamento è stato osservato fino a valori di velocità di 4,5 m/s (Choi, et al., 2005).

L'*SRT* è considerato uno dei principali fattori influenti sul fouling dato che da esso dipende la concentrazione di solidi e biomassa nel reattore. Valori di *SRT* estremamente bassi (sotto i due giorni) favoriscono la formazione di fouling (Trussell, et al., 2006). D'altra parte, anche l'utilizzo di *SRT* molto elevati favorisce lo sporco della membrana. Esiste quindi un intervallo ottimale per il valore di *SRT* che permette di minimizzare la tendenza al fouling, sebbene sia difficile da determinare a causa delle numerose variabili del processo.

Un aspetto del fouling che interessa i reattori a membrana anaerobici è legato alla pressione del refluo; se avviene una variazione significativa della pressione del liquido da trattare, che viene pompato nella membrana e ritorna a bassa pressione a valle di essa, l'anidride carbonica può essere strappata (equilibrio di Henry) e causare un cambiamento degli equilibri chimici. Questo processo causa nei reattori anaerobici a membrana la formazione di precipitati inorganici.

Classificazione e tecniche di controllo del fouling

Il fouling viene tradizionalmente classificato come:

- Reversibile: può essere rimosso dalla membrana ed è costituito dal deposito di materiali organici o inorganici sulla superficie filtrante;
 - Reversibile rimovibile: sono necessari solamente trattamenti fisici come controlavaggio, rilassamento, cambiamento della velocità di crossflow o sparging con gas;
 - Reversibile irrimovibile: richiede trattamenti chimici, come lavaggi con apposite soluzioni;
- Irreversibile: non può essere rimosso dalla membrana ed è dovuto al compattamento del deposito superficiale ed alle molecole che penetrano nelle porosità.

Esistono diverse tipologie di controllo del fouling. A seconda di come esso è classificato, si possono eseguire: lavaggi fisici, lavaggi chimici, pretrattamento dell'influenza e cambiamenti delle condizioni operative oppure aggiunta di carbone attivo o materiali flocculanti.

Il lavaggio fisico consiste nel rilassamento della membrana quando essa non lavora e nel controlavaggio facendo scorrere il permeato in direzione opposta a quella di filtrazione; questa tecnica permette di rimuovere la maggior parte del fouling reversibile rimovibile riportando gli agenti sporcanti all'interno del reattore. I parametri fondamentali del controlavaggio sono la frequenza e la durata: è stato dimostrato che cicli più lunghi e meno frequenti (600 secondi di filtrazione e 45 secondi di controlavaggio) sono più efficaci rispetto

a cicli più corti e maggiormente frequenti (200 secondi di filtrazione e 15 secondi di controlavaggio) (Jiang, et al., 2005). Quando il fouling non è rimovibile fisicamente, possono essere utilizzate delle soluzioni che permettono una pulizia più efficace; gli agenti chimici più utilizzati sono l'ipoclorito di sodio, principalmente utilizzato per la rimozione delle sostanze organiche, e l'acido citrico, l'acido cloridrico, l'acido edetico, l'acido nitrico e la soda caustica nel caso di sostanze inorganiche. Solitamente non viene utilizzato un solo agente chimico ma si sfrutta una combinazione di lavaggi con agenti diversi, alternando fasi alcaline a fasi acide per ottenere una rimozione più spinta. Un'alternativa ai lavaggi tradizionali è rappresentata dal lavaggio biologico, il quale sfrutta enzimi purificati (proteasi e lipasi) o tensioattivi per rimuovere sostanze organiche dalle membrane polimeriche (Lin, et al., 2013).

Il pretrattamento dell'influento può essere utile per rimuovere magnesio (Mg), calcio (Ca), alluminio (Al), Silicio (Si) e ferro (Fe); è stato dimostrato infatti che questi elementi prendono parte al processo di formazione del "cake layer" conferendogli compattezza. Tramite processi di filtrazione e precipitazione si possono quindi rimuovere queste sostanze dall'influento, riducendo il deposito sulla membrana.

L'aggiunta di carbone attivo in polvere (*PAC – Powdered Activated Carbon*) in un impianto *MBR* permette di ridurre le concentrazioni di *EPS*, *SMP* e sostanze colloidali nel surnatante. Inoltre, l'utilizzo di carbone attivo in polvere, facilita la formazione di fiocchi di fango grandi, densi e più resistenti, i quali limitano il deposito di particelle sulla membrana ritardando la formazione del "gel layer". Un ulteriore vantaggio derivante dall'utilizzo di questo additivo consiste nella modifica delle caratteristiche del "cake layer": esso infatti diviene più compatto e meno poroso, quindi più semplicemente rimovibile (Deng, et al., 2016).

L'aggiunta di differenti materiali con proprietà flocculanti negli impianti *MBR* possono alterare le proprietà dei fiocchi di fango attivo e del "cake layer", garantendo un miglioramento delle prestazioni della membrana. Dai risultati di prove sperimentali, l'aggiunta di cloruro ferrico (FeCl_3), sali a base di cloro ed alluminio e chitosano porta ad un abbassamento della concentrazione di *SMP* nonché ad un minor sporco della membrana (Guo, et al., 2010).

Flusso critico

Il flusso critico è definito come quel valore di flusso oltre il quale l'incremento della *TMP* è caratterizzato da un gradiente non sostenibile. La pressione transmembrana aumenta al passare del tempo operando a qualsiasi condizione operativa; superando un certo valore di portata, tuttavia, la formazione del "cake layer" o del "gel layer" porta ad un rapido incremento di questo parametro (Howell, 1995).

Per determinare il valore del flusso critico, chiamato anche flusso sostenibile, vengono svolti dei test di filtrazione secondo la metodologia *flux step*: si effettuano diverse prove a flusso

con step crescente e poi con step decrescente, mantenendo la stessa distanza temporale tra una fase e l'altra. Durante ogni fase il flusso rimane costante per permettere l'instaurarsi di condizioni stazionarie. In condizioni di flusso sub-critico il gradiente di crescita della *TMP* è limitato; il flusso critico si individua quando questo gradiente supera una soglia prefissata, ovvero aumenta la velocità di crescita della pressione. Si rende necessario fissare un limite del gradiente maggiore di zero poiché, come affermato in precedenza, non esiste un flusso che garantisca assenza di fouling e quindi che la *TMP* rimanga costante (Van der Marel, et al., 2009).

Il valore del flusso critico da non superare nelle applicazioni *AnMBR* non è definibile univocamente; esso infatti dipende dalle condizioni ambientali ed operative, che possono mutare durante il processo di filtrazione (Jiang, et al., 2005).

3 DIGESTIONE ANAEROBICA APPLICATA AL SETTORE LATTIERO CASEARIO

3.1 Sottoprodotti del settore lattiero-caseario: il siero di latte

L'industria agroalimentare è il secondo settore manifatturiero nazionale e contribuisce a produrre quasi il 15% dell'intero fatturato del settore manifatturiero stesso. All'interno dell'industria agroalimentare, il posto più rilevante è occupato dal settore lattiero-caseario, che secondo un'indagine ISTAT del 2015 opera per mezzo di 1966 unità produttive tra caseifici, aziende agricole, enti cooperativi e di raccolta.

L'industria lattiero-casearia è articolata nella produzione di latte pastorizzato e sterile, burro, crema, latti fermentati, condensati e concentrati e formaggi. Sono più di 11 milioni le tonnellate di solo latte vaccino che ogni anno vengono raccolte ed utilizzate in questo settore, equivalenti ad una quantità di oltre 30500 tonnellate al giorno. (ISTAT, 2015).

Come tutti i settori produttivi, anche l'industria lattiero-casearia origina prodotti di scarto; questo settore è infatti una delle maggiori fonti di reflui industriali in Europa: una tipica latteria europea produce circa 500 m³ di reflui ogni anno.

Tra i prodotti di scarto delle attività lattiero-casearie il siero di latte è noto per le grandi quantità prodotte e l'elevato contenuto organico.

Il siero di latte si presenta come un liquido torbido di colore giallo-verdastro. Esso contiene tutti gli elementi solubili che non hanno partecipato direttamente alla coagulazione durante il processo di produzione dei formaggi, che sono principalmente il lattosio, le sieroproteine ed i sali solubili, unitamente al grasso.

La composizione di questo prodotto è molto variabile e dipende da numerosi fattori, come la qualità e la composizione del latte, le tecniche di produzione del formaggio, l'utilizzo di lieviti e acidi, nonché le condizioni di lavorazione, come la temperatura. In Tabella 4 sono riportate le caratteristiche del siero di latte non scremato, secondo diversi autori.

Tabella 4: Caratteristiche del siero di latte vaccino intero. 1) Mucchetti, 2001. 2) Sciancalepore, 1998. 3) Corradini, 1995. 4) Robbins et al., 1996. 5) Radford et al., 1986. 6) Sharratt et al., 1959

Componente	Unità di misura	Fonte bibliografica					
		1	2	3	4	5	6
Residuo secco	%	6-7	6,3-6,5	6,83-7,82	8	5,87	-
Grassi	%	0,2-10	0,4-0,5	0,15-0,7	-	-	-
Azoto totale	g/kg	1,065-1,460	7-8	-	0,9-2,2	1,4	1,2-15
Azoto proteico	g/kg	6,8-9,3	-	8,2-9	-	-	-
Di cui:							
Siero proteine	g/kg	5-7	-	-	-	-	-
Azoto non proteico	g/kg	2,8-2,3	-	-	-	-	-
Lattosio	g/kg	38,2-46,4	42-48	43-55,3	-	39,4	-
Acido lattico	g/kg	0,1-12	1-4	-	-	-	-
Sali minerali	g/kg	4,5-7,5	7-8	-	-	-	-
Fosforo	g/kg	0,6-0,95	-	0,4-0,7	0,3-0,6	0,39	0,4-0,5
Sodio	g/kg	0,6-0,7	-	-	0,36-1,9	0,56	0,28-0,8
Cloruri	g/kg	1,1-1,3	-	-	-	-	-
Calcio	g/kg	0,48-1,4	-	0,4-0,9	0,43-1,1	0,47	0,3-0,35
Ferro	mg/kg	0,05-0,09	-	-	-	-	-
Piombo	mg/kg	0,08-0,12	-	-	-	-	-
Rame	mg/kg	0,17-0,33	-	-	-	-	-
Iodio	mg/kg	0,4-0,5	-	-	-	-	-
Potassio	g/kg	-	-	-	1-4	1,48	1,6-1,8
Magnesio	mg/kg	-	-	-	90-120	90	50-60
Ceneri	g/kg	-	-	5-19,6	-	8,1	-

Circa 47% delle 115 Mt di siero prodotte nel mondo ogni anno sono rilasciate in ambiente. Questo causa seri problemi di inquinamento e costituisce al contempo una grande perdita di risorse (Kavacik & Topaloglu, 2010).

Il siero di latte è molto biodegradabile (fino al 99%) ed ha un elevato contenuto organico (fino a 70 kg_{COD}/m³) (Demirel, et al., 2004). Queste sue caratteristiche possono essere viste secondo due ottiche diametralmente opposte:

- Un elevato valore di *COD* è indice di un elevato potere inquinante della sostanza considerata. Questo può creare problemi sia per lo scarico incontrollato in ambiente, che per l'eventuale sovraccarico del sistema di depurazione se viene convogliato ad esso insieme ai reflui municipali;
- Al contempo, essendo il siero molto degradabile e presentando un elevato contenuto di sostanza organica, esso è un ottimo substrato utilizzabile per la produzione di biogas tramite digestione anaerobica. Ben si presta, quindi, alla valorizzazione del prodotto di scarto.

In passato il principale metodo di smaltimento del siero, che in assenza di utilizzi "alternativi" costituiva un costo e un punto di criticità per i produttori, erano gli allevamenti suini. Nei caseifici, per questo, era spesso presente una porcilaia, con capi alimentati proprio con il siero di latte, così da trasformare il problema in un, ancorché contenuto, "business alternativo".

Oggi la situazione, in particolare nelle aziende di grandi dimensioni, è completamente differente.

Con lo sviluppo dell'economia circolare, l'introduzione di severi vincoli normativi in campo ambientale ed il crescente interesse per l'alto valore nutritivo ed economico di questa risorsa, si stanno affermando negli ultimi anni una serie di riutilizzi del siero e dei suoi componenti. Le modalità di valorizzazione teoricamente possibili sono principalmente tre: riutilizzo del siero tal quale, recupero delle sostanze di pregio (sieroproteine) oppure valorizzazione energetica, tramite produzione di biogas.

Nel primo caso, ovvero il riutilizzo del siero tal quale, esso dev'essere sottoposto a pretrattamenti e ad una riduzione di volume, per ridurre i costi di trasporto. Solitamente si procede alla riduzione del tenore di grassi sotto lo 0,01%, mediante centrifugazione, e quindi alle operazioni di concentrazione. Queste possono avvenire con membrane di nanofiltrazione o osmosi inversa, oppure per evaporazione sotto vuoto, arrivando ad un tenore di solidi massimo del 40 - 50%. Il siero o il suo condensato devono essere raffreddati per inibire l'attività batterica e rallentarne la fermentazione. Il siero così preparato viene ceduto ad un'azienda di trasformazione, che procede alla polverizzazione. Il principale destino di questo prodotto è la preparazione di mangimi per l'alimentazione animale, seguito dall'utilizzo in prodotti da forno.

Nel caso di recupero delle componenti di pregio il siero viene solitamente sottoposto a trattamenti di ultrafiltrazione e le siero-proteine concentrate, che presentano una composizione dipendente dal tipo e dalla sequenza dei trattamenti a membrana impiegati, vengono poi lavorate ulteriormente in modo da ottenere un prodotto commerciale con contenuto di proteine rispetto alla sostanza secca compreso tra il 30% e l'80%; questi prodotti prendono il nome di *WPC (Whey Protein Concentrate)* e vengono impiegati in molti ambiti industriali (Vismara, et al., 2011).

3.2 Applicazione della digestione anaerobica

L'utilizzo della digestione anaerobica come mezzo di valorizzazione del siero di latte è una scelta che si sta diffondendo sempre di più negli ultimi decenni, soprattutto grazie alla crescente conoscenza del processo ed allo sviluppo di digestori sempre più efficienti.

La digestione anaerobica permette di rimuovere quasi completamente il carico organico del siero e di produrre un biogas che ha un contenuto di metano generalmente compreso tra 55 e 70%.

Le numerose applicazioni funzionanti a scala reale si differenziano per: tipologia di reattore, carico organico dell'alimento, efficienza di rimozione e condizioni operative. In Tabella 30 e Tabella 31 (appendice A) sono riportati alcuni esempi di digestione anaerobica del siero di latte, con i relativi parametri operativi. La tipologia reattoristica è abbreviata tramite una sigla, enunciata per esteso in Tabella 5.

Tabella 5: Legenda delle sigle utilizzate per indicare le diverse tipologie di digestori anaerobici.

Lista delle abbreviazioni	
ASDFA	Anaerobic Semicontinuous Digester with Flocculant Addition
AUFFR	Anaerobic Upflow Fixed Film Reactor
DUHR	Downflow Upflow Hybrid Reactor
TSMAMD	Two-Stage Mixed Anaerobic Membrane Digester
UFFLR	Upflow Fixed Film Loop Reactor
FBR	Fluidized Bed Reactor
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
AP	Anaerobic Pond
ASBR	Anaerobic Sequencing Batch Reactor
DSFFR	Downflow Stationary Fixed Bed Reactor
NS	Non Specificato

In generale si può osservare che nella maggior parte degli studi presenti in letteratura si fa riferimento ad impianti di laboratorio (sei tra impianti pilota e reali, a fronte di quattordici di laboratorio). Questo evidenzia che si tratta di una tecnologia in via di sviluppo, che sta prendendo piede in questi ultimi anni.

Tutti i risultati tabulati dimostrano, indipendentemente dalla scala e dalla tipologia dell'impianto, che la digestione anaerobica del siero di latte è un processo efficiente che permette di conseguire ottimi risultati. In particolare si osservano percentuali di degradazione della sostanza organica sempre superiori al 63% e nella quasi totalità dei casi maggiori dell'85%. Il carico organico alimentato al digestore può rientrare in un ampio intervallo, con valori che vanno da meno dell'unità ad oltre 30 kg_{COD}/m³/d. La stessa osservazione è valida anche per il contenuto di sostanze organiche dell'alimento: la concentrazione di COD può andare da valori bassi, anche inferiori a 1 kg_{COD}/m³, a valori elevati, fino a 70 kg_{COD}/m³. Il tempo di residenza idraulico dipende dalle scelte operative e nella maggior parte dei casi è dell'ordine di qualche giorno (da 2 a 10 giorni).

3.3 Il progetto ECO-SI

“ECO-SI: energia e componenti di pregio da siero di latte” è una ricerca finanziata da Regione Lombardia con il concorso di risorse dell'Unione Europea e dello Stato Italiano. Il progetto ha come obiettivo la valorizzazione del siero di latte e vede il contributo di diversi

partner, anche privati: Seam Engineering S.r.l., Politecnico di Milano, Centro di ricerca biotecnologie - Università Cattolica del Sacro Cuore, Produttori Latte Associati Cremona (P.L.A.C.), Simar Costruzioni meccaniche S.r.l., Sepra S.r.l. ed I.N.T. S.r.l.

Il progetto di ricerca è finalizzato allo studio di una soluzione che massimizzi la valorizzazione del siero di latte, tramite una filiera combinata di recupero risorse: recupero di materia e recupero di energia.

Nelle applicazioni industriali ad oggi utilizzate per la valorizzazione del siero si fa generalmente riferimento ad una sola tipologia di recupero: si condensa il siero e lo si riutilizza per l'alimentazione animale, si estraggono i componenti di pregio, che hanno un buon valore economico e quindi vengono rivenduti, oppure si utilizza il siero tal quale per produrre biogas tramite digestione anaerobica.

Il progetto ECO-SI è innovativo proprio per il duplice recupero di risorse, che permette di valorizzare ulteriormente il siero di latte.

Per ottenere questo risultato è stato progettato un impianto pilota che prevede in successione il recupero delle sieroproteine e la produzione di biocombustibili, che permettono di ottenere energia rinnovabile. Si ottiene così una completa e differenziata valorizzazione del principale residuo della caseificazione (il siero rappresenta solitamente oltre il 90% in peso del latte lavorato), insieme alla quasi totale eliminazione del carico inquinante ad esso associato. L'impianto è realizzato presso il caseificio P.L.A.C., specializzato nella produzione di Grana Padano e provolone e situato nel comune di Persico Dosimo, in provincia di Cremona. Esso è caratterizzato da tre diverse sezioni:

- Separazione delle sieroproteine dal lattosio mediante membrane di ultrafiltrazione (*UF*);
- Processo di *Dark-Fermentation (DF)*, corrispondente alla fase di idrolisi e di acidogenesi del processo di digestione anaerobica, per la produzione di bio-idrogeno dal lattosio;
- Processo di digestione anaerobica (*DA*) ad alto carico per la produzione di bio-metano a partire dai residui della *Dark-Fermentation*.

Con la filiera progettata, le necessità e gli oneri di smaltimento si ridurrebbero in maniera molto significativa, se non del tutto. Ciò che rimane alla fine del processo, ovvero l'effluente, potrebbe essere riutilizzato come acqua di servizio nell'impianto stesso.

Il progetto indaga soluzioni adatte a caseifici di diversa taglia: se la filiera completa, con l'invio di idrogeno a celle a combustibile, può essere una applicazione adatta per impianti di grandi dimensioni, la sola digestione anaerobica a membrana (*AnMBR*) in unico stadio con produzione di biogas e suo sfruttamento tramite cogeneratore (o direttamente in caldaia) è adatta a caseifici di minori dimensioni.

Nell'ambito del progetto ECO-SI è quindi inserito lo studio del processo di digestione anaerobica del lattosio derivante da ultrafiltrazione del siero di latte, oggetto di questo elaborato.

3.4 Recupero del fosforo per precipitazione

Le riserve minerali di fosforo mondiali sono in diminuzione con stime che ne prevedono il completo esaurimento entro i prossimi cento anni (USGS, 2010). Inoltre, in Europa vi è solo una miniera di fosforo attiva, insufficiente a soddisfare il fabbisogno di questo nutriente. Nel momento in cui la fornitura da rocce fosfatiche di elevata qualità raggiungeranno prezzi eccessivamente alti e l'industria sarà costretta a ripiegare su riserve di fosforo di qualità inferiore, lo sviluppo di metodi alternativi per il recupero del fosforo verrà sicuramente incentivato.

La precipitazione della struvite, un sale composto da fosfato di magnesio ed ammonio, contestualmente ai processi di digestione anaerobica, è una tecnologia in via di sviluppo per il recupero dei nutrienti, in particolare del fosforo.

Se utilizzata come fertilizzante, la struvite, poco solubile, tende a rilasciare lentamente i nutrienti che contiene, ovvero azoto, fosforo e magnesio (Romero-Guiza, et al., 2014).

Storicamente il trattamento di precipitazione di sali insolubili di fosforo, in forma di ortofosfati di alluminio o ferro è stato sviluppato per rimuovere il fosforo dalle acque reflue ed inserito all'interno del ciclo di trattamento di acque reflue al fine di ridurre il contenuto e per ovviare a problemi di incrostazioni dovute alla precipitazione incontrollata di struvite all'interno delle tubazioni (Marti, et al., 2007).

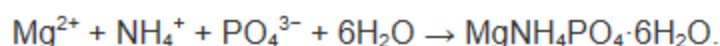
Lo stesso processo impiegato per la rimozione di fosforo dai reflui può essere applicato anche al digestato: in particolare una strategia è la combinazione del processo di digestione anaerobica e precipitazione della struvite all'interno del medesimo reattore; anche in questo caso, tuttavia, la struvite può accumularsi sulle pareti dei tubi e sulle superfici delle apparecchiature della digestione anaerobica causando un incremento dei costi di gestione dell'impianto (Marti, et al., 2007).

Per ovviare a questi problemi è possibile effettuare il medesimo processo che garantisce il recupero dei nutrienti a monte o a valle della digestione anaerobica, per esempio sulla frazione liquida (surnatante) separata dal digestato (Eusebi, et al., 2014).

La precipitazione della struvite all'interno della digestione anaerobica viene effettuata non solo per il recupero del fosforo, ma anche per ridurre la concentrazione dell'azoto ammoniacale nel digestato che può causare una inibizione dal punto di vista della produzione di metano.

L'efficienza di rimozione del fosforo conseguibile con questa tecnologia è elevata, fino al 90-95%. Tuttavia l'efficienza di rimozione dell'azoto è limitata dato che il rapporto tra azoto e fosforo nel digestato è più elevato rispetto a quello che si trova nella struvite; la disponibilità del fosforo rappresenta dunque il fattore limitante (Eusebi, et al., 2014). In questo senso l'impiego di acido fosforico per dissolvere preliminarmente l'ossido di magnesio può essere un vantaggio sia in termini di rapidità della cinetica e quindi del processo, sia in termini di sovradosaggio dell'ossido di magnesio, sia in termini di efficienza di rimozione dei nutrienti azoto e fosforo dal digestato.

La formazione di struvite richiede un rapporto molare stechiometrico $Mg:NH_4:PO_4$ di 1:1:1, come indicato dalla seguente reazione chimica:



In peso, quindi, per ogni chilogrammo di azoto rimosso, sono necessari 1,7 chilogrammi di magnesio e 2,2 chilogrammi di fosforo.

Oltre a garantire la presenza di tutti i composti chimici, affinché si verifichi la precipitazione della struvite con i corretti dosaggi secondo la stechiometria della reazione, è necessario soddisfare in particolare due condizioni operative senza le quali il processo di formazione della struvite è fortemente inibito, ovvero:

- pH maggiore di 8,5;
- Temperatura maggiore di 20 °C.

Al fine di garantire queste condizioni operative, è necessario il dosaggio di alcalinità per favorire l'incremento del pH ed il riscaldamento della matrice sottoposta al processo di precipitazione della struvite. Entrambi questi aspetti rappresentano certamente dei costi in fase di applicazione del processo.

E' inoltre possibile che la presenza negli effluenti di alcune sostanze, tra cui il calcio, potassio, zinco, cloruri e carbonati, possa creare interferenze, ritardando la formazione di cristalli o impedendone la crescita (Uludag-Demirer, et al., 2005).

Dato che i reflui dai quali è vantaggioso recuperare la struvite sono ricchi di azoto ammoniacale e fosfati ma poveri di magnesio, spesso si ricorre al dosaggio di composti del magnesio per favorire la precipitazione efficiente del sale; spesso vengono dosati sottoprodotti industriali di magnesio in quanto i composti puri di magnesio sono molto costosi.

I composti contenenti magnesio che vengono utilizzati per la precipitazione della struvite sono solitamente l'ossido di magnesio (MgO) ed il cloruro di magnesio ($MgCl_2$): in caso di dosaggio di cloruro di magnesio, esso è caratterizzato da una elevata solubilità in acqua, si verifica una idrolisi acida, con una richiesta maggiore di soda caustica per la regolazione del

pH, e si riscontrerebbe una non indifferente presenza di ione cloruro all'interno della matrice al termine del fenomeno. In caso di impiego di ossido di magnesio, invece, esso non solo ha un valore di mercato più economico, ma oltretutto comporta un consumo di soda caustica inferiore poiché con la sua dissoluzione in acqua, a differenza del cloruro di magnesio, non determina un abbassamento del pH (Romero-Guiza, et al., 2014).

Per contro l'ossido di magnesio è caratterizzato da bassa solubilità: questa sua caratteristica influenza il processo di precipitazione poiché la struvite tende a "nuclearizzarsi" e quindi a formarsi sulla superficie esterna delle particelle del composto dosato. Da tale comportamento ne derivano due aspetti, uno di carattere quantitativo e l'altro di carattere cinetico.

Nello specifico, l'insolubilità dell'ossido di magnesio in soluzione acquosa a temperatura ambiente comporta il mancato sfruttamento della totalità di magnesio contenuto nel volume di una singola particella di ossido di magnesio per la precipitazione della struvite, ma solo il magnesio presente sulla superficie esterna del composto dosato.

A partire da questa considerazione ne consegue certamente la necessità di un sovradosaggio del reagente, che si traduce in costi aggiuntivi in fase applicativa. Per quanto concerne l'aspetto cinetico, invece, sussiste l'esigenza di dissolvere preliminarmente l'ossido di magnesio in una soluzione acida al fine di accelerare e fornire un impulso al processo di precipitazione della struvite.

In particolare, gli acidi che solitamente vengono utilizzati per favorire la completa dissociazione dell'ossido di magnesio sono l'acido cloridrico e l'acido fosforico: a parità di massa necessaria di ossido di magnesio, è consigliabile l'impiego dell'acido fosforico in quanto, rispetto all'acido cloridrico, può essere sfruttato come fonte di fosforo per favorire la precipitazione della struvite, soprattutto in quelle matrici contraddistinte da un elevato valore del rapporto N/P.

A livello sperimentale, non impiantistico, i sistemi attraverso i quali viene dosato l'ossido di magnesio in contemporanea con la soluzione acida prendono il nome di modalità "diretta" ed "indiretta": la prima tecnica prevede l'aggiunta dell'ossido di magnesio tal quale nel volume in cui si vuole ottenere la formazione della struvite, mentre la seconda consiste nella preparazione di una soluzione di acqua deionizzata contenente una quantità variabile di acido fosforico a seconda della massa di ossido di magnesio richiesta dalla reazione che porta alla precipitazione della struvite.

In questo secondo caso, l'ossido di magnesio viene dosato nella soluzione appena descritta, la quale viene mantenuta in continua agitazione e riscaldata alla temperatura di 100 °C per circa dieci minuti. Una volta avvenuta la completa dissoluzione dei granelli di ossido di magnesio, la soluzione viene dosata all'interno del volume in cui si vuole ottenere la formazione del sale (Eusebi, Santinelli, & Battistoni, 2014).

Ovviamente, a causa del dosaggio anche di una ridottissima quantità di acido fosforico, la concentrazione di fosforo nel volume antecedente la prova è dovuta sia al contributo del fosforo già presente in essa sia all'effetto dell'introduzione di acido fosforico nella soluzione.

4 MATERIALI E METODI

4.1 Pianificazione dell'attività sperimentale

L'attività sperimentale oggetto di questo elaborato è suddivisa in due diverse parti: attività di campo eseguite presso l'impianto pilota ed analisi effettuate al laboratorio A.Rozzi del Politecnico di Milano, sede di Cremona.

Come descritto nel paragrafo 3.3, l'impianto pilota è composto da tre sezioni principali: ultrafiltrazione del siero, serbatoio di accumulo e digestore anaerobico. Le attività di campo ordinarie prevedono la preparazione dell'alimento, il lavaggio della membrana di ultrafiltrazione ed il prelievo dei campioni da analizzare in laboratorio.

Per la preparazione dell'alimento il siero viene deproteizzato avviando l'impianto di ultrafiltrazione e quindi stoccato nel serbatoio di accumulo. Ad esso viene aggiunta una quantità variabile di acqua di rete in funzione della diluizione da ottenere e si aggiungono i macronutrienti (in particolare azoto e fosforo) in soluzioni commerciali per garantire il rispetto del rapporto *COD:Azoto:Fosforo*, come riportato nel Paragrafo 2.2.3.

Dopo ogni operazione di carico, ovvero di preparazione dell'alimento, la membrana di ultrafiltrazione viene sottoposta ad un lavaggio standard.

Il prelievo dei campioni consiste nella raccolta di alimento, mixed liquor, permeato e biogas tramite appositi contenitori in PE di volume differente a seconda delle necessità (250 ml o 500 ml) e gas bag (capacità massima 1 litro).

Per quanto riguarda le operazioni straordinarie, esse consistono nella risoluzione di problemi tecnici e malfunzionamenti dei dispositivi installati sull'impianto. Nelle operazioni straordinarie sono incluse la sostituzione della bombola di azoto che mantiene in pressione il digestore, l'avvio del sistema di raffreddamento in caso di temperatura eccessivamente elevata e la calibrazione degli strumenti di misura del digestore (sonda del pH e della conducibilità). Le attività di laboratorio, effettuate sui campioni prelevati, sono effettuate per

monitorare i parametri chimico-fisici e biologici nell'impianto. Le analisi svolte sono descritte nei paragrafi 4.3.5 (Monitoraggio dei processi biologici) e 4.3.6 (Monitoraggio del fouling).

Tra le attività condotte in laboratorio sono incluse le prove per il recupero del fosforo in forma di struvite dall'effluente del digestore: in particolare, sono stati effettuati alcuni esperimenti preliminari al fine di individuare i parametri operativi che maggiormente influiscono il processo di precipitazione della struvite e, a partire dalle condizioni che garantiscono il maggior rendimento di recupero del fosforo dall'effluente, è stata valutata la relativa cinetica.

4.2 Materiali

4.2.1 Siero di latte deproteinizzato

Il siero di latte del deproteinizzato proveniente dalla sezione di ultrafiltrazione ed utilizzato per l'alimentazione del digestore anaerobico possiede le caratteristiche medie riportate in Tabella 6.

Tabella 6: Caratterizzazione del siero di latte PLAC deproteinizzato tramite trattamento di ultrafiltrazione.

Parametro	Valore	Unità di misura	Parametro	Valore	Unità di misura
			Magnesio	66	mg/L
pH	6,09	-	Calcio	291	mg/L
			Sodio	381	mg/L
COD	55	gO ₂ /L	Litio	<0,1	µg/L
			Ferro	<0,05	µg/L
Azoto totale (N)	191,3	mgN/L	Manganese	5,7	µg/L
			Rame	0,07	mg/L
Di cui NH ₄	15,3	mgN/L	Zinco	<0,3	mg/L
			Nichel	5,5	µg/L
Fosforo (P)	353,3	mgP/L	Selenio	1,2	µg/L
			Solfati	117	mg/L
Alcalinità	846	mgCaCO ₃ /L	Solfiti	<0,5	mg/L
			Cloruri	945	mg/L

Utilizzando i valori tabulati, riferiti al siero ultrafiltrato, si possono calcolare i rapporti tra nutrienti e COD, che risultano pari a 0,0035 per l'azoto (N/COD) e 0,0064 per il fosforo (P/COD). Se si considerano i rapporti ottimali riportati al Paragrafo 2.2.3 si nota che vi è carenza di azoto (rapporto N/COD ottimale pari a 0,02) mentre il fosforo è superiore a quanto necessario per il metabolismo batterico (rapporto P/COD ottimale pari a 0,003). Da ciò quindi deriva la possibilità e l'interesse di recuperarlo in forma di struvite.

Per questo motivo il siero deproteinizzato viene integrato con ammoniaca al fine di fornire ai batteri presenti nel digestore tutti i macronutrienti necessari per il loro metabolismo.

4.2.2 Integratore di fosforo

Per favorire la crescita della biomassa batterica all'interno del reattore è stata utilizzata per un periodo compreso tra il giorno 28 ed il giorno 89 una soluzione a base di fosforo. Questo elemento, insieme all'azoto, è uno dei macronutrienti indispensabili per il metabolismo batterico e quindi per la sintesi di nuova biomassa.

Il prodotto commerciale utilizzato è HASCON M10AD PK 15-20, un fertilizzante arricchito con microelementi. In Tabella 7 è riportata la composizione chimica della soluzione acquosa.

Tabella 7: Composizione chimica della soluzione acquosa utilizzata come integratore di fosforo. La percentuale in peso mancante è costituita da acqua.

Componente	Formula chimica	Rapporto in peso [%]
Anidride fosforica	P_2O_5	15
Ossido di potassio	K_2O	20
Boro	B	0,1
Manganese	Mn	0,1
Molibdeno	Mo	0,01

L'integratore di fosforo è stato dosato nell'alimento ogni volta che è stato effettuato un nuovo carico. Il dosaggio è stato calcolato in modo da aumentare la concentrazione di fosforo di 4 mg/L nell'alimento. Questo valore è stato scelto come primo tentativo e mantenuto in quanto si è dimostrato sufficiente per supportare la crescita batterica.

4.2.3 Impianto pilota

L'impianto pilota utilizzato per lo studio della digestione anaerobica del siero ultrafiltrato è composto da tre sezioni: ultrafiltrazione, accumulo, digestione anaerobica.

Una rappresentazione schematica dell'impianto è mostrata in Figura 6.

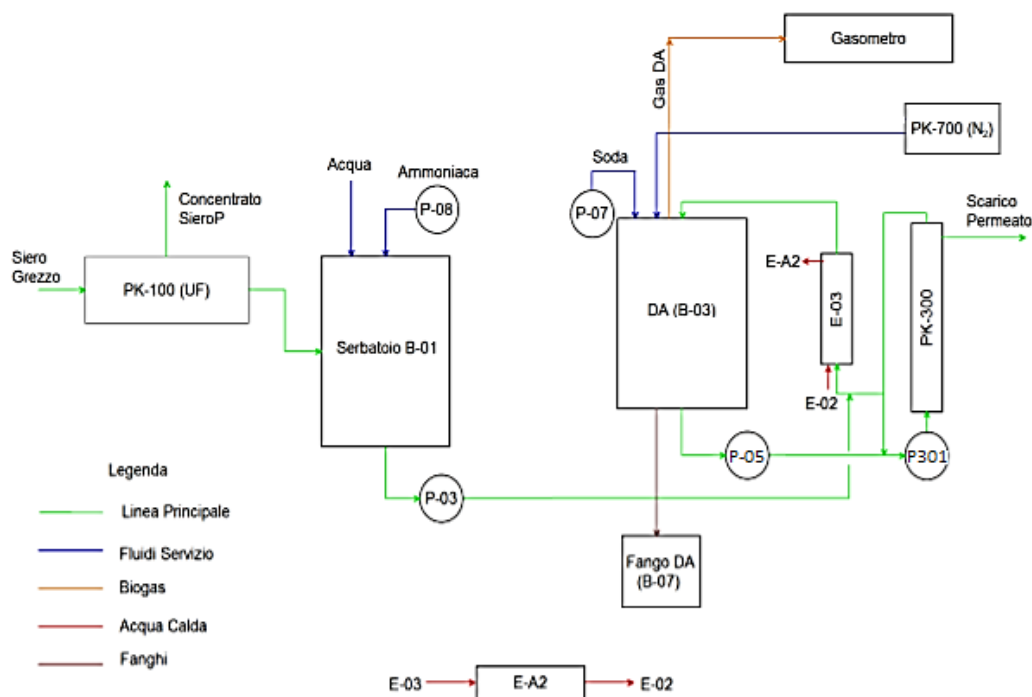


Figura 6: Rappresentazione schematica dell'impianto pilota.

In particolare, i rettangoli indicato dalla simbologia “E-03” e “PK-300” rappresentano rispettivamente lo scambiatore di calore installato esternamente al digestore e la membrana di ultrafiltrazione dalla quale viene estratto il permeato mediante la pompa “P-304” non riportata in figura 6.

4.2.3.1 Ultrafiltrazione del siero

Il siero viene prelevato dal caseificio e sottoposto ad un processo di ultrafiltrazione, al fine di separare le sieroproteine presenti.

L'impianto di separazione a membrana è basato sul principio della filtrazione tangenziale. Uno o più componenti di una soluzione sono separati da altri per mezzo della pressione esercitata su di una membrana semipermeabile; a differenza che in un filtro tradizionale, nella filtrazione tangenziale l'alimentazione viene divisa in due correnti, una chiamata permeato o filtrato (la parte che passa attraverso la membrana) ed una chiamata concentrato o retentato (che non passa attraverso la membrana).

La sospensione derivante dallo stabilimento viene quindi alimentata alla membrana PK-100 e genera due flussi: il permeato viene raccolto a valle ed inviato al serbatoio di accumulo (B-01), il concentrato viene stoccato in appositi silos di proprietà del caseificio.



Figura 7: Membrana di ultrafiltrazione per la separazione delle sieroproteine. I moduli filtranti sono alloggiati nel cilindro metallico posto in orizzontale, il siero entra dal condotto di diametro inferiore che si inserisce dal basso nella parte destra e i flussi prodotti (permeato e concentrato) fuoriescono all'estremità di sinistra della struttura.

Il modulo filtrante installato è della tipologia Dairy Ultra UF6338C Sanitary Ultrafiltration, membrana a spirale avvolta in polietersulfone esclusivamente utilizzata per processi legati all'industria alimentare. I parametri dimensionali mostrati in Figura 8 e il taglio molecolare sono riportati in Tabella 8. L'unità comprende 3 moduli filtranti in serie ed è dotata di flussimetro montato a valle del sistema, per la lettura in loco della portata di permeato.

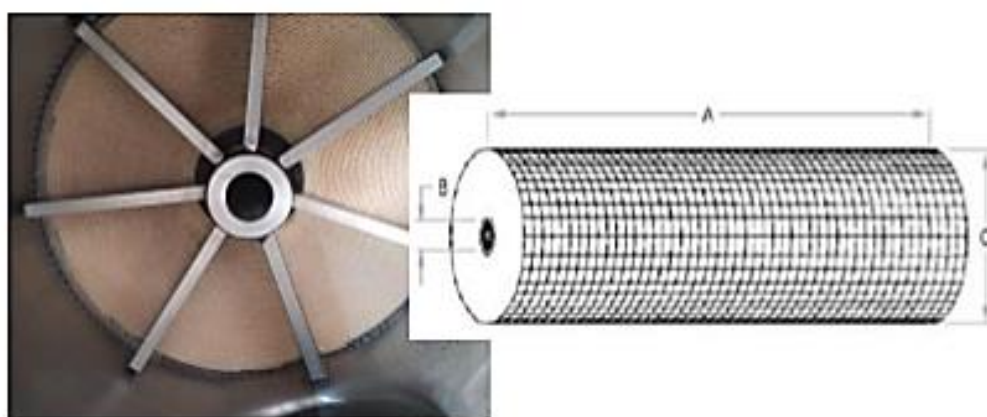


Figura 8: Modulo di filtrazione installato per la separazione delle sieroproteine e indicazione grafica dei parametri dimensionali.

Tabella 8: Parametri dimensionali e Molecular Weight Cut Off della membrana di ultrafiltrazione.

Modello	Dimensioni [cm]			MWCO [kDa]
	A	B	C	
Dairy Ultra UF6338C	96,5	2,89	16,1	10

4.2.3.2 Serbatoio di accumulo

L'accumulo iniziale risulta necessario al fine di poter alimentare in continuo alle successive fasi il siero ultrafiltrato, che viene prodotto dal caseificio in un ciclo giornaliero limitato, nelle prime ore del giorno, fino a mezzogiorno.

Il serbatoio di accumulo (B-01) è di forma cilindrica, realizzato in acciaio AISI 304/316 di spessore 3mm, ha una capacità massima di circa 2600 litri e svolge la funzione di equalizzazione:

- Permette di accumulare il siero, in modo tale da averne disponibilità anche nelle ore in cui non viene prodotto dal caseificio;
- Permette di eseguire la diluizione del siero, tramite l'immissione di acqua.

Il serbatoio di accumulo è dotato di sistema Plate Cool, consistente in una camicia esterna nella quale viene mantenuta acqua riscaldata tramite apposito scambiatore di calore a piastre, finalizzata al riscaldamento o mantenimento della temperatura del siero stoccato. Lo scambiatore di calore è alimentato con vapore proveniente dalla linea di riscaldamento del caseificio, e cede calore all'acqua presente nella camicia esterna del serbatoio.

Un mixer (MX-01) provvede a mantenere il sistema miscelato per evitare la formazione di depositi e favorire una corretta distribuzione della temperatura all'interno del reattore. Una pompa peristaltica collegata al fondo del serbatoio (P-03), dotata di inverter, provvede all'invio del siero alle successive sezioni.



Figura 9: Serbatoio di accumulo dell'impianto pilota (B01).

In Tabella 9 sono mostrati i parametri caratteristici del serbatoio di accumulo.

Tabella 9: Parametri costruttivi e gestionali del serbatoio B-01.

Parametro	Valore	Unità di misura
Portata estratta da P-03	1	m ³ /d
Capacità massima	2600	L
Volume utile	2100	L
Autonomia	48	h

4.2.3.3 Dosaggio ammoniacale – Fonte di azoto

È prevista la necessità di dosare nutrienti (nella fattispecie azoto) per il fabbisogno batterico nella fase di digestione anaerobica. A tal fine è presente una stazione di dosaggio ammoniacale (concentrazione $0,3 \text{ L}_{\text{N-NH}_3} / \text{L}_{\text{soluzione commerciale}}$) con pompa dosatrice (P-08) regolabile manualmente che dosa i quantitativi necessari direttamente all'interno del serbatoio di accumulo; in questo modo è possibile integrare l'azoto che il siero ha perso durante il processo di filtrazione.

4.2.3.4 Digestore anaerobico

Lo stadio di Digestione Anaerobica, dedicato alla produzione di biogas, è impostato secondo uno schema "Berghof BioPulse" semplificato, come rappresentato in Figura 10.

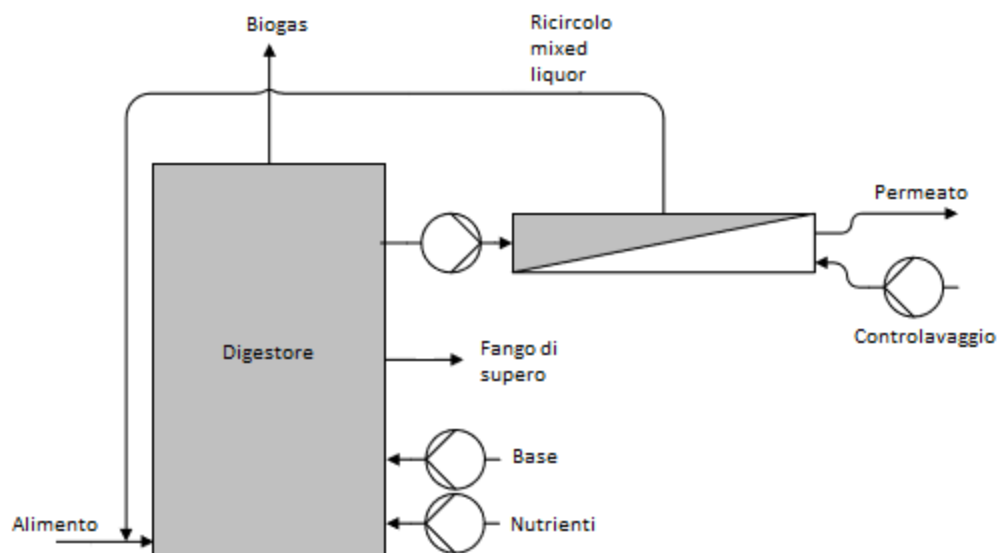


Figura 10: Schema "Berghof BioPulse" utilizzato per la progettazione del digestore anaerobico.

Il digestore anaerobico *AnMBR*, con comparto membrana esterno al reattore, è di forma cilindrica e realizzato in acciaio AISI 304/316 di spessore 3mm, è coibentato e dotato di strumentazione interna per la misura dei principali parametri operativi (temperatura, pH, livello, pressione nello spazio di testa).

Esso prevede il controllo attivo di diversi parametri, tra cui: temperatura, miscelazione, livello del liquido, e pressione del gas nello spazio di testa del reattore.

Per quanto riguarda la temperatura, il reattore dev'essere mantenuto a 35°C circa; questo avviene grazie all'azione di uno scambiatore di calore, che agisce sul flusso di ricircolo che

mantiene il digestore miscelato. Il flusso di ricircolo, prelevato tramite un'apposita pompa (P-05), permette al digestore di avere un comportamento assimilabile a quello di un *CSTR* (*Continuous Stirred Tank Reactor – Reattore continuo e completamente miscelato*); questo garantisce una buona omogeneizzazione dei fanghi al suo interno.

Per il controllo del livello di liquido è previsto un sistema che regola la portata di permeato estratta (tramite la pompa P-304, non riportata in figura) al fine di mantenere il livello voluto all'interno del reattore; tale livello è misurato attraverso un pressostato differenziale, che rileva la differenza di pressione tra la parte alta del serbatoio e la parte bassa. La portata estratta dal digestore viene inviata al sistema di trattamento delle acque reflue del caseificio. Come ulteriore precauzione è stato installato un trasmettitore di livello (LT-07) i cui segnali sono elaborati al fine di avviare o arrestare automaticamente le pompe di carico e scarico della vasca.

Il sistema è mantenuto in leggera pressione (circa 50 mbar). La testa del digestore è dotata di connessione al gasometro, provvista di guardia idraulica per prevenire situazioni di eccessive sovrappressioni.



Figura 11: Digestore anaerobico dell'impianto pilota (Bo3). La parte nera è una coibentazione aggiunta a posteriori ed il cilindro arancio è la membrana di ultrafiltrazione. In basso, in blu, la pompa del ricircolo.

4.2.3.5 Sistema di insufflazione di azoto

In caso di eccessiva riduzione della pressione nel reattore entra in funzione il sistema di insufflazione di azoto (PK-700), in grado di compensare la diminuzione della pressione grazie all'immissione del gas inerte. L'azoto gassoso è stoccato in bombole da 50,5 litri; il sistema di insufflazione è dotato di una valvola di controllo che riduce la pressione dell'azoto stesso da pressioni elevate a quelle definite per l'utilizzo.

4.2.3.6 Dosaggio di soda – Controllo del pH

L'impianto pilota è dotato di una sezione di dosaggio soda: uno strumento di controllo presente all'interno del reattore rileva in continuo il valore di pH, che nel caso risultasse eccessivamente basso attiva automaticamente il dosaggio di soda caustica (NaOH 1M) nel digestore (pompa P-07). Il set-point del pH è regolabile attraverso il software di controllo dell'impianto.



Figura 12: Sezione di dosaggio della soda caustica. In alto a sinistra la pompa dosatrice a stantuffo, a destra il cubo di stoccaggio da cui viene prelevata la soluzione.

4.2.3.7 Ultrafiltrazione dei fanghi attivi

L'impianto di ultrafiltrazione è dotato di membrane tubolari ad alta resistenza per garantire il funzionamento su reflui ad elevato contenuto di fango attivo. Le membrane svolgono la funzione di chiarificazione di una soluzione contenente fango attivo, particelle solide di

piccola dimensione e colloidali eventualmente presenti nel digestore. La membrana di ultrafiltrazione è riportata in figura 6 ed è indicata dalla simbologia “PK-300”.

La singola membrana è configurata nella forma di tubi del diametro di 8 mm installati in un unico contenitore in vetroresina (Figura 13). La membrana installata è di tipo polimerico (membrane tubolari Berghof HyMem I8 LE, modulo di alloggiamento Berghof HyperFlux MO P13 I8 LE), con caratteristiche geometriche e funzionali riportate in Tabella 10.



Figura 13: Sezione trasversale della membrana di ultrafiltrazione installata nel comparto esterno del digestore anaerobico.

Tabella 10: Parametri dimensionali ed operativi della membrana AnMBR; S: superficie filtrante; Dc: diametro canali; Lc: lunghezza canali; Nc: numero canali.

Modello	MWCO [kDa]	S [m ²]	D _c [mm]	L _c [m]	N _c
Berghof HyMem 18 LE	100	4,1	8	3	55

Il funzionamento della membrana è coadiuvato da aria immessa nel circuito per mezzo di un eiettore. La miscela aerata costituita dal concentrato viene ricircolata nello spazio di testa. La pompa che alimenta la membrana è dotata di inverter ed ha un range di portata pari a 18-54 m³/h. Sono presenti due misuratori di pressione, uno sulla tubazione di ingresso e uno sulla tubazione del permeato, che permettono di monitorare la *TMP*.

4.2.3.8 Accumulo fanghi di supero

Il digestore anaerobico è collegato ad un serbatoio (B-07) che ha la funzione di scarico del fango di supero. Esso è dotato di sensori di livello e valvola di scarico automatizzabile, che permettono estrarre dal digestore una quantità predefinita di fango di supero, scaricato successivamente nel sistema di gestione delle acque reflue del caseificio.

Questo sistema permette di mantenere l'*SRT* desiderato.



Figura 14: Serbatoio di accumulo dei fanghi attivi spurgati dal digestore (B07).

4.2.3.9 Linea gas – accumulo ed utilizzo del biogas prodotto

Il biogas prodotto nel digestore viene stoccato in apposito gasometro (PK-400). Il gasometro è mantenuto in leggera pressione (≈ 20 mbar) e dotato sistema di scarico tramite valvola on/off. Lo scarico, in condizioni di normale funzionamento, viene inviato alla linea di utilizzo in apposito motore (PK-500), mentre in caso di malfunzionamento del motore è previsto uno scarico in atmosfera tramite camino (X-06). Nel caso in cui la portata di biogas prodotto risulti eccessivamente bassa, esso non viene stoccato nel gasometro ma rilasciato in ambiente o consumato in torcia. Durante la sperimentazione oggetto di questo elaborato la portata di biogas non è mai stata tale da determinare l'avvio del motore.



Figura 15: Sezione di accumulo/scarico del biogas prodotto dall'impianto pilota. Il container bianco è il gasometro dell'impianto, il condotto verticale è la torcia mentre nella struttura metallica gialla è situato il motore per lo sfruttamento del biogas.

4.2.3.10 Controllo da remoto tramite software

Grazie ad un software appositamente implementato dalla società SEAM è possibile controllare e gestire il funzionamento dell'impianto pilota da remoto.

In Figura 16 è riportata l'interfaccia grafica.

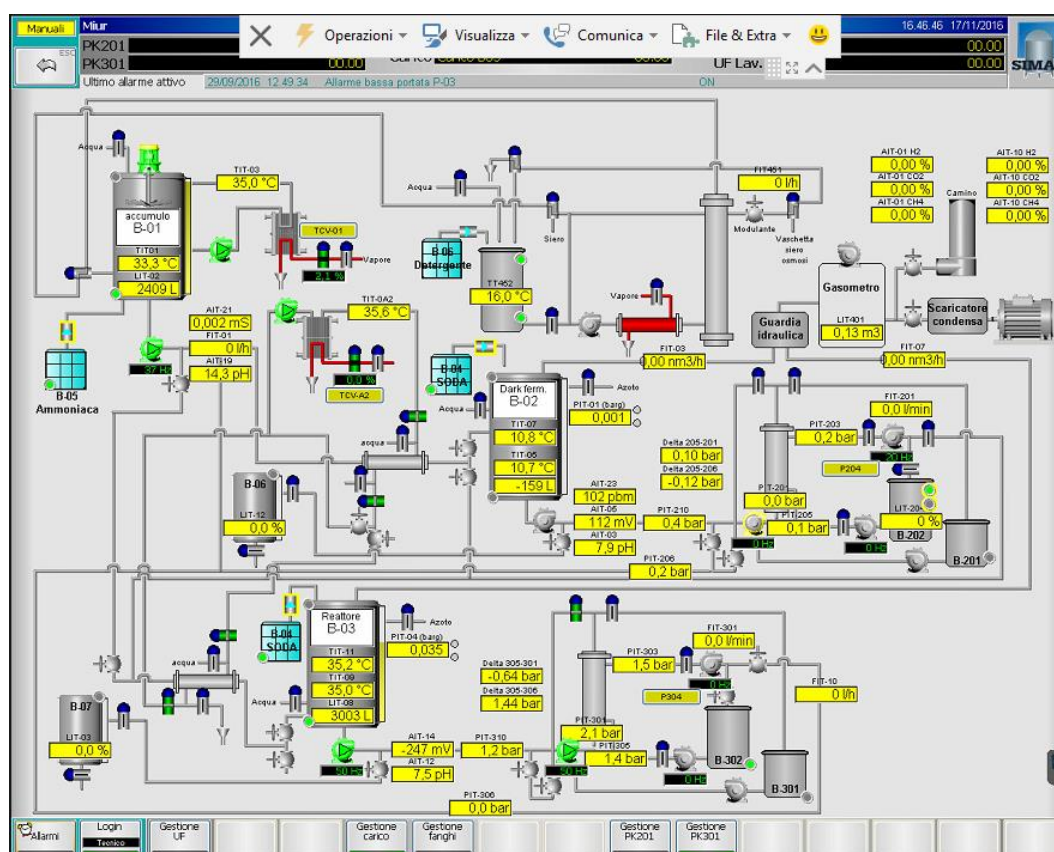


Figura 16: Interfaccia grafica del software di gestione dell'impianto pilota.

Il software permette di inserire i valori dei parametri di interesse, sulla base dei quali l'impianto avvia automaticamente dei processi di regolazione:

- Temperatura B-01: impostando il valore di temperatura da mantenere viene messo in funzione lo scambiatore di calore che mantiene calda la camicia isolante del serbatoio;
- Livello B-01: il software mostra il volume di liquido presente nel serbatoio di accumulo e permette di aggiungere una quantità nota di acqua;
- Aggiunta ammoniacca: dando come input il tempo di dosaggio della soluzione a base di ammoniacca, il sistema avvia la pompa dosatrice collegata al B-01;
- Ultrafiltrazione del siero: è possibile avviare e fermare la filtrazione del siero proveniente dal caseificio, nonché gestire i tempi delle fasi relative al lavaggio della membrana;
- Carico: regolando la frequenza di rotazione della pompa P-03 si regola la portata alimentata al digestore;
- Temperatura B-03: impostando il valore di temperatura da mantenere viene messo in funzione lo scambiatore di calore che riscalda il fango nel circuito di ricircolo;

- Livello B-03: il software mostra il volume di liquido presente nel digestore e permette di impostare il volume da mantenere, in base al quale si regola automaticamente l'estrazione di permeato;
- Dosaggio di soda: l'aggiunta della soda per il controllo del pH è governata da due parametri immessi dall'utente. Se la sonda rileva un valore di pH inferiore al "Set point inferiore" si attiva il dosaggio automatico. Quando il valore raggiunge il "Set point superiore" il dosaggio viene interrotto automaticamente.
- Estrazione del fango di supero: al fine di mantenere l'*SRT* desiderato è possibile regolare una valvola temporizzata, che estrae il fango di supero dal fondo del digestore.

Il software permette inoltre di monitorare l'andamento ed i valori misurati in tempo reale di tutti gli strumenti di controllo installati sull'impianto.

4.2.4 Prove di precipitazione della struvite

I materiali utilizzati per la conduzione di prove per il recupero del fosforo dall'effluente del digestore sono suddivisibili in tre categorie: la matrice di prova, le apparecchiature ed i reagenti.

La matrice sottoposta alle prove di precipitazione della struvite corrisponde all'effluente del digestore dell'impianto pilota, inteso come il permeato in uscita dalla membrana di ultrafiltrazione esterna al bioreattore.

Per quanto riguarda la seconda categoria, le sperimentazioni sono state effettuate in un primo momento sfruttando l'apparecchiatura Jar Test della ISCO Model RPM/OPM dotata di un display da cui fissare la velocità di rotazione a cui sottoporre i campioni; in seguito, data la necessità di mantenere la temperatura costante al valore di 35 °C, i test sono stati eseguiti all'interno di uno shaker termostato della *MPM Instruments*, in grado di garantire un'adeguata velocità di rotazione ed un valore di temperatura stabile.

I reagenti chimici impiegati al fine di favorire il recupero del fosforo e quindi il fenomeno di precipitazione della struvite dall'effluente del digestore sono i seguenti:

- MgO con purezza maggiore o uguale al 99% della SIGMA-ALDRICH, dosato come fonte di magnesio per la formazione della struvite;
- $MgCl_2(6H_2O)$ della SIGMA-ALDRICH, utilizzato anch'esso come fonte di magnesio in alternativa al precedente composto;
- Soluzione di Na(OH) 1 M, al fine di creare un ambiente basico nella soluzione in cui si vuole far avvenire la precipitazione della struvite;

- H_3PO_4 puro al 75% v/v, dosato per favorire la dissoluzione di MgO in acqua al fine di ottimizzare la cinetica e l'entità del processo di precipitazione della struvite nel permeato;
- HCl (0,1 M), dosato in alternativa al precedente acido, ma con la medesima funzione.

4.3 Metodi

4.3.1 Prova RTD

La prova *RTD* viene utilizzata per valutare la distribuzione dei tempi di residenza (*RTD* – *Residence Time Distribution*) in un generico reattore. È stata svolta prima della messa in funzione del digestore (ottobre 2016) ed è stata utilizzata in questo caso per valutare se il comportamento idraulico del digestore può essere ben rappresentato da quello di un *CSTR* ideale, ovvero per verificare che il sistema di miscelazione installato fosse idoneo.

Questa prova permette di costruire la distribuzione statistica dei tempi di residenza delle particelle all'interno del reattore; nel caso in cui la distribuzione risulti simile a quella di un reattore ideale è possibile affermare che la non idealità è trascurabile. Le ragioni per le quali la non idealità del reattore può influenzare il corretto funzionamento sono la presenza di zone stagnanti (mixing non ottimale) ed il channelling del fluido (creazione di vie preferenziali).

La prova *RTD* viene condotta utilizzando un tracciante in grado di provocare cambiamenti rilevabili delle caratteristiche del fluido presente nel reattore. Esso viene immesso solitamente nell'alimento, con input ad impulso oppure a gradino al tempo zero e quindi si monitorano le caratteristiche del fluido in funzione del tempo.

Nel caso in esame il tracciante non è stato immesso nell'alimento, ma direttamente nel digestore, al tempo zero. Essendo il reattore di tipo batch, partendo dalla situazione con tracciante a concentrazione nota (inizio prova) si monitora l'andamento del parametro prescelto e si verifica che la progressiva diluizione, causata dall'alimentazione di acqua di rete riporti le condizioni verso quelle associate alla sola acqua di rete.

Il tracciante utilizzato per la prova del digestore è sale comune (NaCl) prelevato dal caseificio PLAC e la modalità di immissione è ad impulso. Il sale provoca una variazione della conducibilità dell'acqua che può essere rilevata tramite l'utilizzo di una sonda da campo.

La prova *RTD* è stata condotta mantenendo il reattore alla temperatura di 33°C.

Prima di iniziare la prova è stata costruita la retta di calibrazione che permette di correlare i valori di conducibilità misurati con quelli di concentrazione del sale in acqua. Utilizzando

concentrazioni note (0, 1, 2, 3 e 4 g/L) e mantenendo la temperatura a 33°C è stata misurata la conducibilità dell'acqua. Interpolando i valori ottenuti si ottiene la seguente retta di calibrazione:

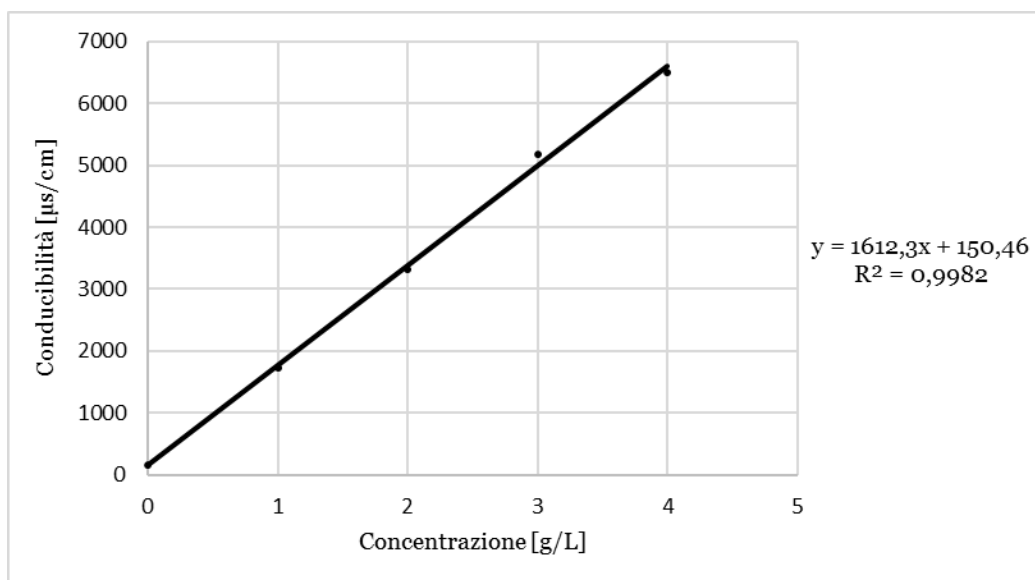


Figura 17: Retta di calibrazione utilizzata per la correlazione tra conducibilità dell'acqua e concentrazione di sale.

Per la prova *RTD* la massa di sale immessa è di 9000 grammi, in un volume di acqua nel reattore pari a 3000 litri, che corrisponde ad una concentrazione iniziale di 3 g/L. La portata in ingresso, uguale a quella in uscita, è stata impostata a 1400 litri al giorno corrispondenti ad un regime di funzionamento della pompa P-03 di 44 Hz.

Questa portata è stata scelta aumentando del 40% la portata di alimento prevista per il funzionamento dell'impianto al fine di velocizzare lo svolgimento del test.

Sono stati scelti 7 punti di campionamento per la misura della conducibilità, eseguita su un campione di 250 mL una volta ogni ora per dieci giorni (solo nelle ore diurne). I punti di campionamento sono collocati a diverse altezze da terra e in diverse posizioni sul perimetro del reattore.

Le prime venti misurazioni non sono riportate in quanto sono state eseguite durante la fase di miscelazione per portare alla concentrazione iniziale omogenea il sale. A partire dalla misurazione ventuno, nei primi giorni della prova l'alimentazione e lo scarico sono stati interrotti durante le ore notturne; ogni mattina è stata fatta la verifica che le condizioni fossero le stesse rispetto all'ultima misura del giorno precedente e quindi sono stati riattivati i flussi in ingresso ed in uscita. Negli ultimi giorni è stato testato il funzionamento in continuo, senza sospendere le operazioni nelle ore notturne.

Le distribuzioni dei tempi di residenza di un *CSTR* ideale e del reattore reale, costruite utilizzando i valori di concentrazione, sono mostrate in Figura 18 e Figura 19.

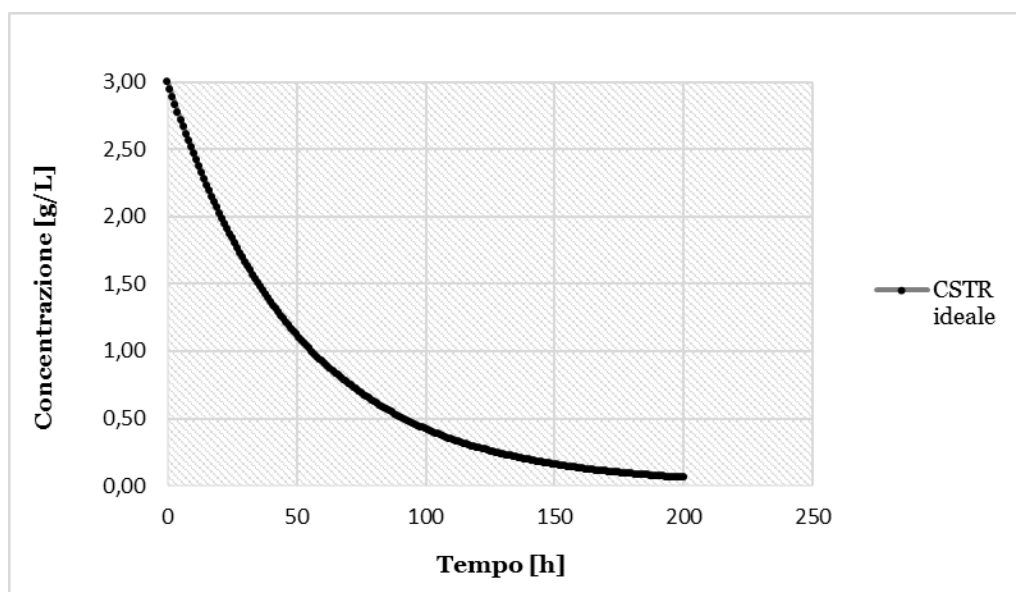


Figura 18: Andamento della concentrazione salina in un reattore *CSTR* ideale. Concentrazione di partenza 3 g/L.

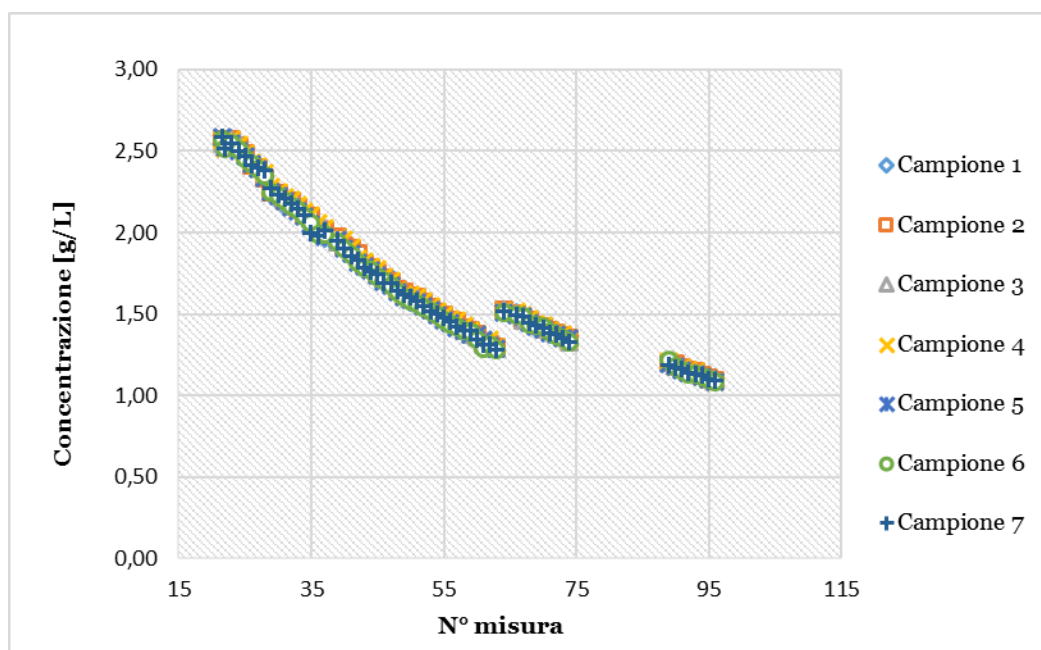


Figura 19: Andamento della concentrazione salina nel digestore anaerobico. Concentrazione teorica di partenza 3 g/L.

Le curve analitiche mostrate sono ottenute interpolando le concentrazioni a diversi istanti temporali. La curva del *CSTR* ideale si ottiene impostando come situazione iniziale una

concentrazione di 3 g/L, che corrisponde alla massa di 9000 grammi disciolti in 3000 litri d'acqua. Utilizzando un passo temporale arbitrario (nel caso in esame un'ora) si calcola la massa di sale che viene espulsa tramite la portata effluente, moltiplicando la concentrazione per la portata, e quindi si calcola la nuova concentrazione.

La curva del reattore reale viene invece ottenuta convertendo i dati di conducibilità misurata in dati di concentrazione grazie alla retta di calibrazione.

La discontinuità che si può osservare tra le misurazioni numero 63 e 64 è dovuta all'accidentale sversamento di ammoniaca nel serbatoio B01, dal quale l'acqua è stata prelevata e alimentata al digestore. Questo è stato causato dall'azionamento involontario della pompa dosatrice, che è entrata in funzione senza alcun comando impartito tramite software. La presenza di ammoniaca ha influenzato la conducibilità, provocando quindi l'innalzamento istantaneo del valore di concentrazione stimato.

Nonostante ciò si può notare dal grafico che l'andamento della concentrazione è ben interpolato da una curva esponenziale decrescente sia prima che dopo la discontinuità causata dall'ammoniaca.

Anche nel caso di reattore *CSTR* ideale la distribuzione dei tempi di residenza è rappresentata da una curva esponenziale decrescente. L'equazione analitica per il reattore ideale risulta essere $y=3e^{-0,020x}$ ed il coefficiente di determinazione pari a 1.

Se si suddivide la curva ottenuta con il reattore reale in corrispondenza del punto di malfunzionamento e si prendono in considerazione i tratti a sinistra di essa (maggiormente rappresentativi rispetto a quelli post-discontinuità), è possibile osservare la similitudine con la curva del *CSTR* ideale. Questa analogia conferma che il comportamento idraulico del digestore è ben approssimabile con quello di un reattore *CSTR* ideale. Va sottolineato che il comportamento non è il medesimo in quanto i parametri "a" e "b" delle equazioni teorica ed empiriche ($y=a \cdot e^{bx}$) non sono i medesimi, tuttavia possiamo considerare il sistema di miscelazione idoneo allo scopo della sperimentazione.

In Tabella 11 sono riportate le equazione ed i valori del coefficiente di determinazione per ciascuna serie di dati.

Tabella 11: Equazione analitica delle curve costruite con i dati dei diversi punti di campionamento e relativi coefficienti di determinazione.

Punto di campionamento	Tratto I		Tratto II	
	Equazione	R ²	Equazione	R ²
1	$3,677e^{-0,016x}$	0,9975	$2,842e^{-0,010x}$	0,9873
2	$3,734e^{-0,017x}$	0,9984	$2,795e^{-0,010x}$	0,9924
3	$3,763e^{-0,017x}$	0,9981	$2,814e^{-0,010x}$	0,9899
4	$3,741e^{-0,017x}$	0,9976	$2,891e^{-0,010x}$	0,989
5	$3,716e^{-0,017x}$	0,9986	$2,818e^{-0,010x}$	0,9934
6	$3,738e^{-0,017x}$	0,9983	$2,802e^{-0,010x}$	0,986
7	$3,732e^{-0,017x}$	0,9977	$2,817e^{-0,010x}$	0,9914

4.3.2 Inoculo della biomassa

Il fango selezionato per l'inoculo del digestore anaerobico deve essere scelto in modo che garantisca un'efficace degradazione della sostanza organica da trattare, in questo caso siero di latte deproteinizzato. Per conseguire questo obiettivo è necessario optare per un fango che contenga batteri già abituati a degradare la sostanza in alimento oppure per un fango proveniente da altre attività contenente diversi ceppi batterici, in modo tale che la biodiversità consenta la degradazione di sostanze di origine differente.

Nel caso in esame è stato scelto il fango proveniente dal digestore anaerobico dell'impianto PLAC, che riceve le acque reflue del caseificio, contenenti acque di lavaggio dei macchinari e gli scarti liquidi dell'allevamento suino annesso. Questa scelta è stata effettuata tenendo conto delle comodità di trasporto e della presenza di ceppi batterici già in grado di biodegradare il siero di latte.

Il fornitore delle membrane di ultrafiltrazione (SEPRA), partecipe delle operazioni di avvio, ha imposto un limite alle dimensioni dei solidi presenti nel fango di inoculo corrispondente a 250 µm. Questo valore scaturisce dalle esperienze precedenti con la stessa tipologia di membrane del digestore, nelle quali si sono riscontrati fenomeni di impaccamento quando le dimensioni dei solidi presenti nella sospensione da filtrare ha superato questo valore.

Per evitare l'ingresso di solidi grossolani nel digestore è stato applicato un filtro da 250 µm alla pompa utilizzata per il prelievo del fango. Durante le operazioni di pompaggio, però, si è verificato l'intasamento pressoché immediato del filtro a causa dell'elevato contenuto di solidi grossolani, che sono risultati essere residui di grasso derivanti dal lavaggio dei macchinari e fibre vegetali provenienti dall'alimentazione dei suini. A causa di questo problema le operazioni sono state posticipate e sono state studiate soluzioni per rendere il fango adatto all'inoculo.



Figura 20: Fase di prelievo del digestato PLAC tramite pompa ad immersione e passaggio nel filtro a 250 μm (involucro blu). A destra la membrana intasata a causa del materiale grossolano contenuto nel digestato.

Sono state prese in considerazione due possibilità: filtrazione tramite un maggior numero di filtri in serie oppure sedimentazione del fango e quindi utilizzo del surnatante.

La filtrazione in serie permette di trattenere le componenti più grossolane su diversi filtri a maglia decrescente, in modo da rimuovere progressivamente i solidi e non intasare il filtro a 250 μm . I vantaggi di questo sistema sono la maggior precisione e la conoscenza della massa e del volume del materiale trattenuto su ciascun filtro. La sedimentazione è un trattamento più semplice, che consiste nel lasciare in quiete il fango per un determinato intervallo di tempo, in modo tale che il materiale grossolano, più pesante, si depositi sul fondo; si può quindi prelevare la parte superiore, chiamata surnatante, che è costituita dalle componenti più leggere.

Entrambi i metodi sono stati testati in laboratorio, utilizzando campioni diluiti (70 % di fango e 30 % di acqua deionizzata) per velocizzare le prove.

Per la filtrazione sono stati allestiti quattro setacci in serie, con maglia da: 2000, 1000, 500 e 250 μm rispettivamente. Il passaggio del fango attraverso i filtri è avvenuto per semplice gravità. I risultati hanno mostrato che sarebbe utile anteporre un filtro da 500 μm a quello da 250 μm , in quanto sui primi due viene trattenuta solamente una piccola parte dei solidi presenti.

Nei seguenti grafici (Figura 21, Figura 22) è riportata la distribuzione in massa ed in volume del materiale trattenuto sui filtri.

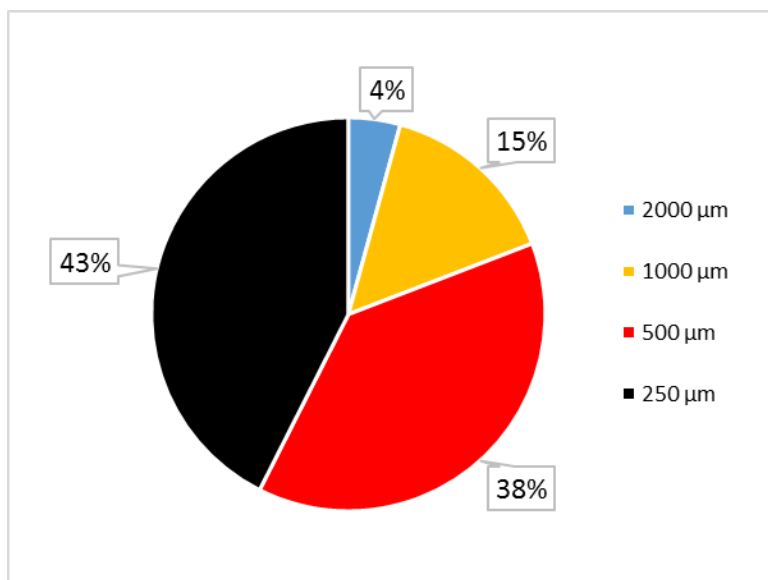


Figura 21: Distribuzione percentuale in volume del materiale trattenuto sui diversi filtri durante la prova di filtrazione del fango PLAC in laboratorio.

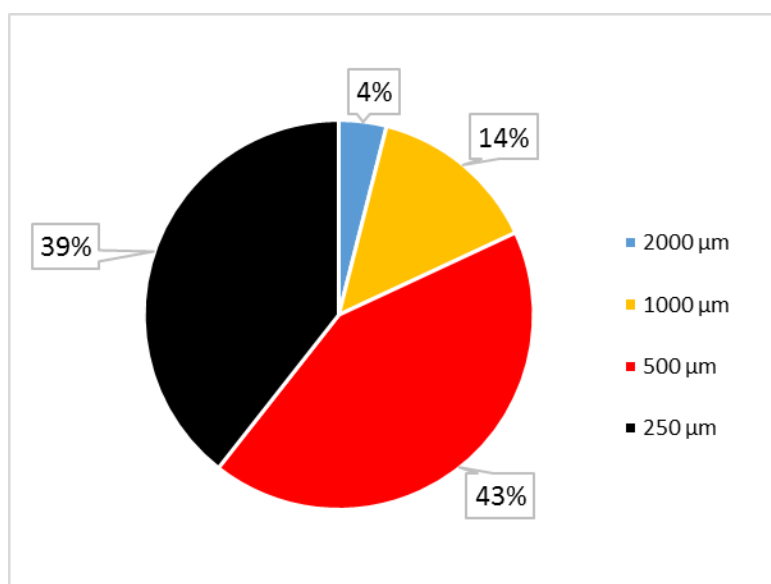


Figura 22: Distribuzione percentuale in massa del materiale trattenuto sui diversi filtri durante la prova di filtrazione del fango PLAC in laboratorio.



Figura 23: Residui solidi della filtrazione del fango di PLAC con setacci in serie. A partire da sinistra: 2000 μm , 1000 μm , 500 μm , 250 μm .

Come si può notare dalla distribuzione del materiale trattenuto sui filtri, meno del 20% delle componenti solide del fango PLAC (sia in termini di massa che di volume) possiede dimensioni superiori a 1000 μm , circa il 40% è composta da solidi con dimensioni tra 500 e 1000 μm e circa un altro 40% da solidi con dimensioni tra 250 e 500 μm . Utilizzando un filtro da 500 μm prima di quello da 250 μm si bloccherebbe quindi una buona parte dei solidi che hanno causato problemi durante la prima prova di inoculo.

Il principale aspetto negativo di questo pretrattamento è rappresentato dai lunghi tempi necessari per le operazioni di filtrazione e l'incertezza riguardante il tempo di intasamento dei filtri.

Per quanto riguarda la prova di sedimentazione, i test di laboratorio hanno mostrato che un periodo di due giorni è sufficiente per ottenere un surnatante privo di solidi con dimensioni superiori a 250 μm .

Le prove sono state eseguite utilizzando diversi cilindri graduati nelle quali il fango è stato lasciato in quiete. Prelevando il surnatante dal primo cilindro dopo poche ore e sottoponendolo ad una filtrazione a 250 μm si è osservato un deposito sul filtro. Eseguendo la stessa prova in tempi successivi (prelevando da altri cilindri, in sedimentazione dallo stesso istante) è stato registrato come primo intervallo temporale sufficiente a non avere trattenimento sul filtro un periodo pari a due giorni.

Dopo 48 ore di quiete è possibile prelevare il 50% in volume del campione, nella sua parte superiore, sicuri che questo non contenga solidi con dimensioni superiori al limite imposto. A valle di questi pretrattamenti sorge un'ulteriore problematica riguardante la presenza di biomassa. Bisogna accertarsi che facendo una filtrazione multipla in serie ed utilizzando solo il filtrato che passa la maglia da 250 μm , oppure utilizzando solamente il surnatante della sedimentazione si mantenga comunque la biomassa necessaria per eseguire la digestione anaerobica. Si presenta infatti il rischio di rimuovere gran parte dei batteri utili insieme al materiale che rimane sui filtri o che sedimenta. Sono state quindi avviate delle prove SMA (si veda il capitolo 3.3.3) sul fango filtrato e sul surnatante per verificare la presenza di batteri metanigeni.

La scelta del trattamento da effettuare sul fango di inoculo è ricaduta sulla sedimentazione per diversi motivi. Innanzitutto la semplicità delle operazioni: il fango diluito è stato lasciato sedimentare naturalmente all'interno di contenitori di polipropilene (PP) da 1 m³ per applicazioni industriali e quindi è stato prelevato il surnatante utilizzando semplicemente una pompa ad immersione, con annesso filtro da 250 µm. Dovendo movimentare grandi volumetrie di fanghi, l'utilizzo di più filtri in serie avrebbe reso lenta l'operazione di pompaggio ed inoltre, come specificato in precedenza, la prova di laboratorio con più filtri in serie è stata condotta per gravità, senza fornire indicazioni utili in caso di utilizzo di pompe. In Tabella 12 sono riportati i principali parametri che caratterizzano il surnatante derivante dalla sedimentazione del fango dell'impianto PLAC, ottenuti dalle prove di laboratorio.

Tabella 12: Caratterizzazione del surnatante derivante dalla sedimentazione del fango di PLAC. Prove eseguite con una diluizione pari al 70 % in volume. Produzione di metano da prova SMA.

Parametro	Valore	Unità di misura
Solidi totali (ST)	4,55	g/L
Solidi volatili (SV)	3,29	g/L
SV/ST	72,39	%
Produzione giornaliera specificata di metano	36,54	Nml _{CH₄} /d/g _{SV}

Un'ulteriore possibilità che è stata presa in considerazione è l'utilizzo di fango proveniente dal depuratore municipale di Cremona, caratterizzato dall'assenza di solidi grossolani e da un buon contenuto di biomassa attiva. In Tabella 13 sono riportati i valori dei parametri che lo caratterizzano, forniti dal gestore dell'impianto.

Tabella 13: Caratterizzazione del fango tal quale proveniente dal depuratore di Cremona.

Parametro	Valore	Unità di misura
Solidi totali (ST)	27,05	g/L
Solidi volatili (SV)	14,21	g/L
SV/ST	52,53	%
Produzione giornaliera specificata di metano	12,69	Nml _{CH₄} /d/g _{SV}

Come si può notare dai risultati delle prove di laboratorio il surnatante del fango di PLAC ha una minor concentrazione di solidi volatili, cioè una minor quantità di batteri; questi però sono più produttivi, come dimostra la maggior produzione specifica di metano.

A seguito di considerazioni di carattere pratico ed economico è stata presa la decisione di inoculare due terzi di surnatante dalla sedimentazione del fango di PLAC diluito ed un terzo di fango tal quale proveniente dal depuratore di Cremona. Dato il volume del digestore anaerobico, pari a 3500 litri, sono stati inoculati 2000 litri di surnatante e 1000 litri di fango del depuratore, per un totale di 3000 litri.

Per ottenere queste quantità sono stati prelevati 4000 litri di fango del depuratore PLAC, immessi in quattro contenitori da 1 m³ ciascuno in modo da poter prelevare, dopo due giorni di sedimentazione, 500 litri da ciascun cubo, per un totale di 2000 litri di surnatante.

Il fango del depuratore di Cremona è stato prelevato tramite pompaggio, trasportato in un contenitore da 1 m³ e inoculato nel digestore senza trattamenti aggiuntivi.

Il fango inoculato risulta privo di solidi di dimensioni superiori a 250 µm e con un buon contenuto di biomassa attiva, come mostrato in Tabella 14.

Tabella 14: Caratterizzazione del fango di inoculo. Il valore di produzione specifica giornaliera di metano (*) è stato ottenuto come media pesata delle produzioni dei fanghi inoculati.

Parametro	Valore	Unità di misura
Solidi totali (ST)	7,99	g/L
Solidi volatili (SV)	5,04	g/L
SV/ST	63,08	%
Produzione giornaliera specifica di metano	28,59*	Nml _{CH₄} /d/g _{SV}

Il giorno 91 del funzionamento dell'impianto pilota è stato effettuato un secondo inoculo di biomassa, per incrementare l'attività degradativa e di produzione di metano del digestore a seguito di un problema sorto il giorno 78, che ha causato la pastorizzazione di parte dei batteri metanigeni.

In questo caso è stato scelto di inoculare 750 litri di fango da digestione di fanghi primari e di supero, prelevato dal depuratore di Monza, che presenta un'attività metanigena più elevata rispetto al fango di PLAC e a quello di Cremona e quindi ha permesso di ritornare rapidamente ai carichi alimentati prima dell'incidente.

Nella Tabella 15 sono riportate le caratteristiche del fango di Monza inoculato nel digestore.

Tabella 15: Caratterizzazione del fango di Monza utilizzato per il secondo inoculo.

Parametro	Valore	Unità di misura
Solidi totali (ST)	30,26	g/L
Solidi volatili (SV)	20,77	g/L
SV/ST	68,65	%
Produzione giornaliera specificata di metano	112	Nml _{CH₄} /d/g _{SV}

Come si può notare dalla caratterizzazione riportata, il fango del secondo inoculo presenta un contenuto di solidi molto più elevato rispetto a quello del primo inoculo (circa il quadruplo sia in termini di solidi volatili che totali). Oltre che per l'elevato tenore di solidi il fango di Monza è stato scelto per l'attività metanigena, infatti la produzione giornaliera specifica di metano risulta essere circa quattro volte maggiore rispetto a quella del fango risultante dal primo inoculo (calcolata come media pesata tra la produzione del surnatante PLAC e quella del fango di Cremona).

Una volta immessa la nuova biomassa nel digestore è stata effettuata una nuova caratterizzazione, riportata in Tabella 16.

Tabella 16: Caratterizzazione del fango presente nel digestore dopo il secondo inoculo.

Parametro	Valore	Unità di misura
Solidi totali (ST)	11,13	g/L
Solidi volatili (SV)	7,70	g/L
SV/ST	69,17	%

In corrispondenza del giorno 160 dell'attività sperimentale sono stati inoculati altri 700 litri di fango proveniente dal depuratore di Monza, al fine di incrementare il carico alimentabile al digestore.

La nuova caratterizzazione del fango presente nel digestore è riportata in Tabella 17.

Tabella 17: Caratterizzazione del fango presente nel digestore dopo il terzo inoculo.

Parametro	Valore	Unità di misura
Solidi totali (ST)	19,69	g/L
Solidi volatili (SV)	13,88	g/L
SV/ST	70,52	%

4.3.3 Prova SMA per la determinazione dell'attività metanogenica

La prova *SMA* permette di determinare l'attività metanogenica specifica (*Specific Methanogenic Activity*) dei batteri presenti nel fango e consiste in una prova *BMP* (*Biochemical Methane Potential*) nella quale il fango è alimentato con acetato di sodio. A partire da questa prova si ottiene la quantità di metano prodotta dalla biomassa in un intervallo di tempo noto, a partire da un substrato specifico a concentrazione predefinita e non limitante. Questa misura permette di verificare la produzione di metano del fango in analisi e, per via indiretta, la presenza di batteri metanigeni.

Le prove sono state eseguite secondo lo standard "UNI EN ISO11734:2004" modificato secondo metodo interno.

Lo strumento utilizzato per condurre questa prova è l'*Automatic Methane Potential Test System (AMPTS)* della *Bioprocess Control*. Esso è composto da tre diverse unità. La prima unità è un bagno termostatico che permette di mantenere i campioni contenuti in bottigliette da 500 ml ad una temperatura costante e regolabile; ogni bottiglietta funziona da digestore anaerobico in miniatura ed al suo interno vengono immessi il fango, il substrato (tipicamente acetato di sodio) ed i nutrienti necessari per il metabolismo batterico; la seconda unità è rappresentata da trappole di soda caustica 3M (NaOH), necessarie per l'assorbimento dei gas acidi prodotti; questa unità è collegata alla testa dei digestori tramite tubicini di gomma flessibili; la terza unità, invece, è un dispositivo di misurazione del gas prodotto, che fornisce un impulso digitale ogni 10 ml di gas prodotto; quest'ultimo è composto esclusivamente da metano, dato che durante il passaggio nella seconda unità l'anidride carbonica viene trattenuta. I dati vengono registrati da un data logger che permette di visualizzare da remoto la produzione cumulata di metano nel tempo, tramite l'utilizzo di un apposito software.

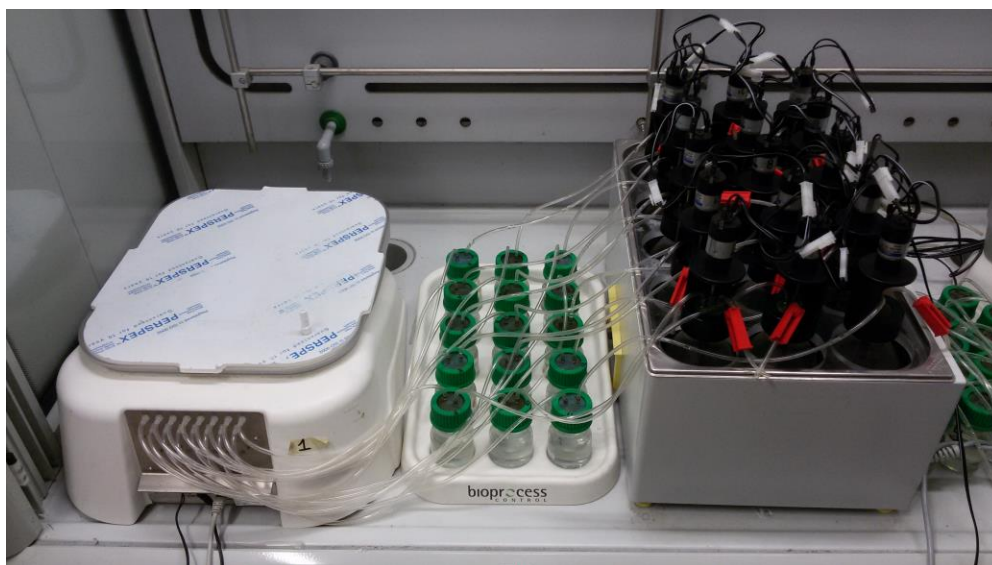


Figura 24: Strumentazione *AMPTS* della *Bioprocess Control* per la prova *BMP*. A destra i contenitori, in mezzo le trappole per gas acidi, a sinistra la sezione di raccolta metano e data logging.

La procedura per la preparazione della prova prevede le seguenti fasi:

- Immissione dell'inoculo in quantità calcolata in modo da rispettare il rapporto *food to microorganism (F/M)* stabilito per la prova.
- Aggiunta di acetato di sodio utilizzato come substrato. Il prodotto impiegato è acetato di sodio anidro con concentrazione superiore al 99%; anche in questo caso la quantità da immettere si calcola a partire dal rapporto *F/M* desiderato.
- Aggiunta di una soluzione di 50 mL di macronutrienti necessaria per sostenere il metabolismo batterico; questa soluzione viene preparata in accordo alle indicazioni *OECD*, secondo le seguenti quantità:

Tabella 18: Composizione della soluzione di macronutrienti di volume pari a 50 mL utilizzata per la prova SMA.

Composto		Concentrazione	Unità di misura
Diidrogenofosfato di potassio anidro	KH_2PO_4	0,27	mg/L
Idrogenofosfato di sodio dodecaidrato	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,12	mg/L
Cloruro di ammonio	NH_4Cl	0,53	mg/L
Cloruro di calcio diidrato	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,075	mg/L
Cloruro di magnesio esaidrato	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1	mg/L
Cloruro di ferro (II) tetraidrato	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,02	mg/L

4.3.4 Avvio e gestione dell'impianto

Nella tabella 19 sono riassunti, nei vari periodi di sperimentazione, i valori delle principali condizioni operative.

Tabella 19: Riassunto delle principali condizioni operative.

Periodo [d]	HRT [d]	SRT [d]	OLR [$\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3/\text{d}$]	COD in [$\text{g}_{\text{COD}}/\text{L}$]	T [°C]
0 - 50	2,5 - 3,4	/	0,34 - 0,35	0,85 - 5,72	35
50 - 100	3,4 - 3,5	/	0,35 - 1,00	5,72 - 3,55	35
100 - 150	3,5	60 (dal giorno 109)	1,00 - 2,05	3,55 - 7,15	35
150 - 200	3,5	30 (dal giorno 184)	2,05 - 3,51	7,15 - 10,76	35
200 - 250	3,5	30	3,51 - 4,72	10,76 - 18,46	35

E' importante evidenziare il come nel periodo compreso tra il giorno 50 ed il giorno 100 si sia registrata una diminuzione della concentrazione in alimento: questo fatto è dovuto ai continui problemi di natura tecnica che si sono verificati presso l'impianto pilota, causando una necessaria riduzione della concentrazione in alimento nel momento di riavvio del carico.

4.3.4.1 Definizione del carico e della diluizione di alimento

Una volta effettuato l'inoculo iniziale è stato determinato il carico di partenza con cui alimentare il digestore. È importante scegliere un valore adeguato del carico in ingresso, in quanto:

- Un valore troppo basso, ovvero la sottoalimentazione del digestore, non permetterebbe di sfruttare appieno le potenzialità di produzione del biogas;
- Un valore troppo elevato condurrebbe il digestore all'acidosi; la fase limitante del processo di digestione è la metanogenesi, quindi con carichi troppo elevati la sostanza organica viene convertita rapidamente in acidi volatili, i quali però vengono consumati lentamente dai batteri metanigeni e quindi si verifica il loro accumulo. A sua volta, l'aumento dell'acidità inibisce i batteri metanigeni, portando al blocco dell'attività di produzione del biogas.

Il valore del carico di alimento iniziale del digestore è stato ottenuto tramite le prove *SMA*. Come spiegato in precedenza, queste prove quantificano la produzione specifica di metano nel tempo; in Figura 25 e Figura 26 sono mostrati i risultati delle prove eseguite sul surnatante del fango di PLAC diluito e sul fango del depuratore di Cremona.

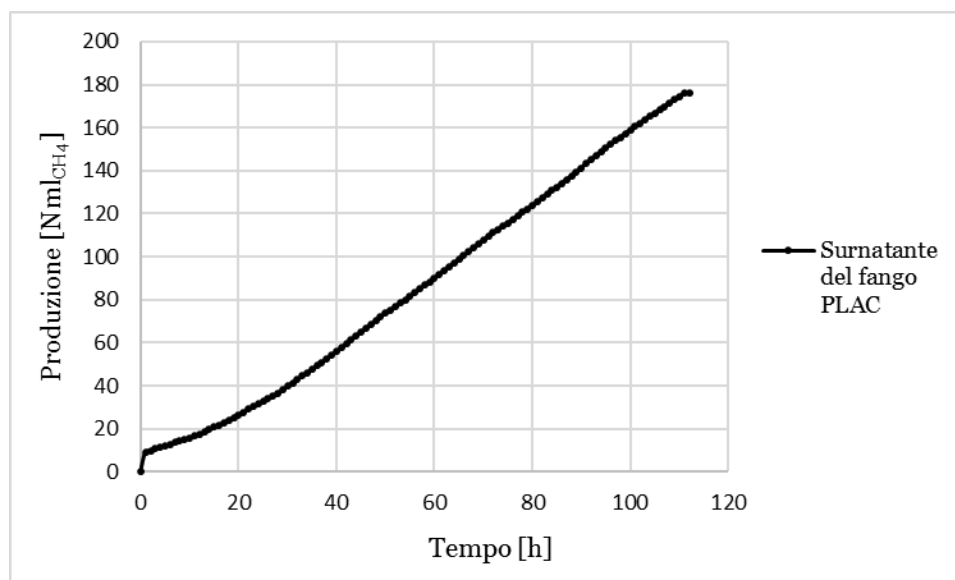


Figura 25: Produzione di metano del surnatante ottenuto dal fango di PLAC diluito, da prova *SMA*.

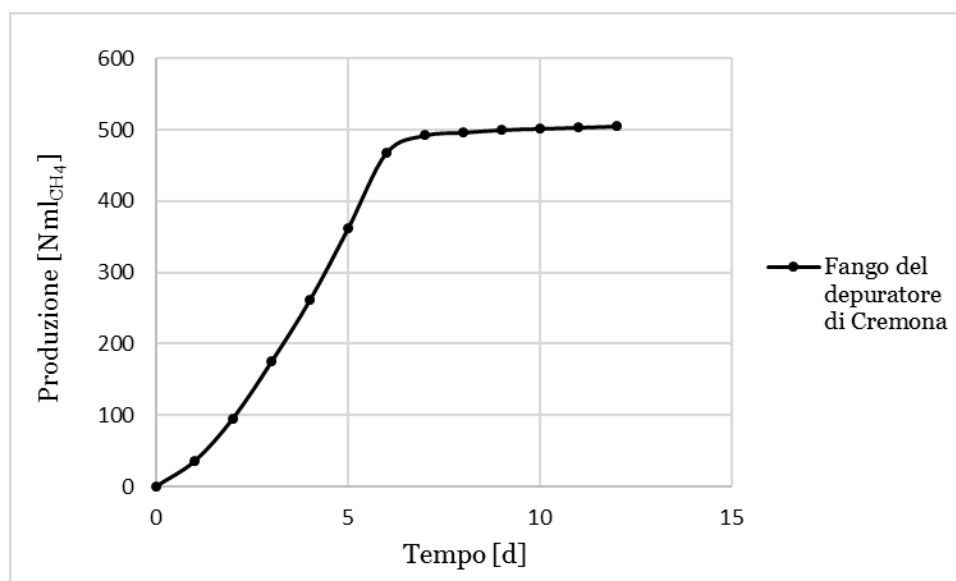


Figura 26: Produzione di metano del fango proveniente dal depuratore di Cremona, da prova SMA.

Il grafico che si ottiene tramite la prova SMA riporta in ascissa il tempo ed in ordinata la produzione cumulata di metano. Il parametro di interesse da ricavare è la massima velocità di produzione del metano ($\text{Nml}_{\text{CH}_4}/\text{h}$ oppure $\text{Nml}_{\text{CH}_4}/\text{d}$), coincidente con il coefficiente angolare del tratto della curva che presenta la maggiore pendenza.

Una volta calcolata la massima velocità di produzione, conoscendo la quantità di biomassa nel campione, è possibile ricavare la velocità specifica di produzione ($\text{Nml}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{SV}}/\text{h}$ oppure $\text{Nml}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{SV}}/\text{d}$).

A questo punto si moltiplica il valore di velocità specifica di produzione per la massa di solidi volatili complessivamente immessi nel reattore per ottenere la quantità di metano producibile nell'unità di tempo considerata. Tramite il fattore di resa del metano rispetto al COD degradato e trascurando la crescita della biomassa ($0,35 \text{ m}^3_{\text{n,CH}_4}/\text{kg}_{\text{COD-DEGRADATO}}$) è possibile calcolare il valore del carico che può essere alimentato al digestore tramite la formula:

$$C_{\text{COD}} \left[\frac{\text{kg}_{\text{COD}}}{\text{d}} \right] = \frac{\text{SMA} \left[\frac{\text{Nml}_{\text{CH}_4}}{\text{g}_{\text{SV}} * \text{d}} \right] * \text{SV}[\text{g}_{\text{SV}}] * 10^{-6} \left[\frac{\text{Nm}^3_{\text{CH}_4}}{\text{Nml}_{\text{CH}_4}} \right]}{0,35 \left[\frac{\text{Nm}^3_{\text{CH}_4}}{\text{kg}_{\text{COD}}} \right]}$$

Il calcolo del carico di COD alimentabile al digestore è stato effettuato con una media pesata delle SMA dei due fanghi inoculati ed utilizzando un valore di $0,33 \text{ Nm}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{COD-DEGRADATO}}$ per tener conto della crescita batterica.

Tabella 20: Parametri del fango di inoculo utilizzati per la definizione del carico iniziale.

Parametro	Valore	Unità di misura
SMA	28,59	Nml _{CH₄} /g _{SV} /d
SV	5,04	g/L
Carico di COD	1,28	kg/d

Una volta definito il carico iniziale che deve essere alimentato al digestore si procede con il calcolo della diluizione del siero ultrafiltrato; l'alimento sarà infatti composto da una miscela di siero e di acqua, al fine di ottenere la concentrazione che garantisce il carico di COD desiderato.

La portata di alimento è stata fissata a partire dall'*HRT* scelto, che è pari a 3 giorni. Essendo il volume da mantenere nel digestore di 3000 L, la portata di siero diluito risulta essere 1000 litri al giorno.

Nota il valore di COD associato al siero ultrafiltrato (Tabella 6) è possibile calcolare la concentrazione dell'alimento e quindi la corrispondente diluizione tramite la formula:

$$D \left[\frac{L_{SIERO UF}}{L_{ALIM}} \right] = \frac{C_{COD} \left[\frac{kg_{COD}}{d} \right]}{Q \left[\frac{L_{ALIM}}{d} \right] * 0,055 \left[\frac{kg_{COD}}{L_{SIERO UF}} \right]}$$

L'alimentazione del digestore è avvenuta con incrementi graduali della concentrazione, pianificati utilizzando i valori teorici di crescita della biomassa metanigena acetoclasta valutata con il modello *ADM1* (*Anaerobic Digestion Model 1*).

La concentrazione della biomassa metanigena nel tempo è descritta dalla seguente equazione:

$$\frac{dX}{dt} = \left(Y * v_{MAX} * \frac{S}{K_S + S} - K_d \right) X = c * X$$

Dove X è la concentrazione di batteri (g_{COD}/L), Y il coefficiente di resa cellulare (g_{COD_BATTERI}/g_{COD_DEGRADATO}), v la velocità di consumo del substrato (d⁻¹), S la concentrazione del substrato (g_{COD}/L), K_s la costante di semi-saturazione (g_{COD}/L) e K_d il decadimento batterico (d⁻¹).

Ipotizzando che tra due carichi successivi il termine "c" rimanga costante, dato che la concentrazione del substrato non varia, l'equazione può essere integrata e si ottiene:

$$X(t) = X(0) * e^{ct}$$

L'aumento percentuale di biomassa tra due carichi successivi, distanti tra loro Δt , considerando un fattore di sicurezza risulta:

$$\frac{X(t) - X(0)}{X(0)} = \exp \left[\left(FS * Y * v_{MAX} * \frac{S}{K_S + S} - K_d \right) * \Delta t \right] - 1$$

L'incremento percentuale rispetto al carico precedente è pari a quello calcolato con la precedente equazione inserendo i valori del modello *ADMI* per la digestione anaerobica mesofila ($Y=0,05 \text{ g}_{COD_BATTERI}/\text{g}_{COD_DEGRADATO}$; $v=8 \text{ d}^{-1}$; $K_S=0,15 \text{ g}_{COD}/\text{L}$; $K_d=0,02 \text{ d}^{-1}$), utilizzando un Δt di due giorni e adottando un fattore di sicurezza pari al 30% (ipotesi conservativa che la biomassa abbia una crescita inferiore rispetto a quella teorica).

Il carico alimentabile dopo il secondo ed il terzo inoculo è stato calcolato nota la *SMA* del nuovo fango assumendo nulla l'attività dei batteri già presenti all'interno del digestore.

Conoscendo la produzione specifica giornaliera di metano del fango di Monza ($112 \text{ Nml}_{CH_4}/\text{d}/\text{g}_{SV}$) e la massa di batteri inoculati, la produzione potenziale giornaliera di metano risulta:

$$P_{CH_4} \left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{d}} \right] = SMA \left[\frac{\text{Nml}_{CH_4}}{\text{g}_{SV} * \text{d}} \right] * SV \left[\frac{\text{g}_{SV}}{\text{L}} \right] * 750 [\text{L}] * 10^{-6} \left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{Nml}} \right]$$

Nota la produzione potenziale giornaliera di metano è stato calcolato il corrispondente carico in termini di *COD*, tramite il fattore di resa $0,35 \text{ m}^3_{CH_4}/\text{kg}_{COD-DEGRADATO}$ (assunto anche in questo caso paria a $0,33$).

Al valore di carico trovato viene quindi applicato un fattore di sicurezza pari a $0,7$ che tiene conto di tutte le possibili limitazioni che possono intervenire durante il processo degradativo.

$$C_{COD} \left[\frac{\text{kg}_{COD}}{\text{d}} \right] = \frac{P_{CH_4} \left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{d}} \right]}{0,35 \left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{kg}_{COD}} \right]} * 0,7$$

Una volta calcolato il carico di *COD*, sia concentrazione dell'alimento, che corrispondente diluizione e aumenti di carico sono stati calcolati come descritto in precedenza.

4.3.4.2 Definizione dei parametri operativi

Fabbisogno di azoto

Il fabbisogno di azoto per la crescita batterica viene calcolato sulla base del *COD* alimentato al digestore. Nei processi di digestione anaerobica, considerando il ridotto tasso di crescita dei batteri, si considera che il 10 % del *COD* in ingresso venga utilizzato per la sintesi di nuova biomassa mentre il restante 90 % sia degradato nel digestore.

Si assume per la generica cellula batterica presente nei fanghi la formula chimica $C_5H_7O_2N$ (Bonomo, 2008). Il rapporto tra la massa di azoto e la massa totale della cellula risulta circa pari a $0,12 \text{ g}_N/\text{g}_{SV}$; il fabbisogno di azoto per la sintesi di biomassa è quindi il 12 % in peso rispetto alla parte di alimento che viene utilizzata per la crescita batterica. Se quest'ultima è espressa in termini di *COD* si utilizza il fattore di conversione associato ai batteri definiti come $C_5H_7O_2N$ che è pari a $1,42 \text{ g}_{COD}/\text{g}_{SV}$.

L'azoto viene dosato sotto forma di ammoniaca, tramite una soluzione commerciale con concentrazione del 30 %.

La formula da utilizzare per il calcolo del fabbisogno di azoto è la seguente:

$$f_N \left[\frac{\text{g}_N}{\text{d}} \right] = C_{COD} \left[\frac{\text{g}_{COD_ALIMENTO}}{\text{d}} \right] * 0,1 \left[\frac{\text{g}_{COD_BIOMASSA}}{\text{g}_{COD_ALIMENTO}} \right] * \frac{1}{1,42} \left[\frac{\text{g}_{SV_BIOMASSA}}{\text{g}_{COD_BIOMASSA}} \right] * 0,12 \left[\frac{\text{g}_N}{\text{g}_{SV_BIOMASSA}} \right]$$

Durante il periodo di sperimentazione il dosaggio di azoto è cresciuto da un minimo di $12,9 \text{ g}_N/\text{d}$ a un massimo di $243,4 \text{ g}_N/\text{d}$.

pH

Come descritto in precedenza (Paragrafo 2.2.1) il pH è un parametro fondamentale per garantire la corretta attività batterica. È stato scelto come intervallo ottimale entro cui mantenere il pH nel digestore quello tra 7,5 e 7,6. La soluzione dosata per il controllo di questo parametro è una soluzione acquosa di soda caustica al 30 %.

Temperatura

Il campo di temperatura in cui opera il digestore è quello mesofilo. L'intervallo ammissibile per rimanere in condizioni di mesofilia è compreso tra 20°C e 42°C e, come descritto nel Paragrafo 2.2.2, il valore che permette di massimizzare l'attività batterica è tra 35°C e 40°C . La temperatura di lavoro del digestore è stata quindi impostata a 35°C .

HRT

L'*HRT* scelto per il funzionamento dell'impianto pilota è di 3 giorni. Alla base di questa scelta stanno le considerazioni relative alla biodegradabilità del siero deproteizzato: essendo una sostanza rapidamente biodegradabile (il principale costituente è il lattosio), non necessita di permanere per lunghi periodi all'interno del digestore. Con un *HRT* di 3 giorni si garantisce un tempo sufficiente per la degradazione pressoché completa.

SRT

L'*SRT* dell'impianto è correlato alla portata di spurgo dei fanghi. Questa portata rimane nulla fino al raggiungimento della concentrazione ottimale di batteri all'interno del digestore, espressa in termini di solidi volatili. Ciò significa che prima del raggiungimento di questa soglia l'*SRT* è infinito. Dopo aver effettuato il secondo inoculo è stata programmata l'estrazione giornaliera di 0,05 m³ di digestato, al fine di spurgare una parte dei solidi non volatili ed aumentare la percentuale dei solidi volatili rispetto ai totali nel digestore. Questo ha portato ad avere un *SRT* di 60 giorni.

4.3.4.3 Lavaggio della membrana di ultrafiltrazione del siero

La membrana di ultrafiltrazione utilizzata per separare le sieroproteine dal lattosio necessita di un lavaggio al termine di ogni ciclo di filtrazione. Questo permette di ridurre il deposito di agenti sporcanti all'interno delle porosità della membrana e garantire quindi elevate prestazioni.

La procedura prevede un lavaggio alcalino in equicorrente con apposito detergente, in tre distinte fasi:

- Risciacquo iniziale: ricircolo di acqua a 25°C per la durata di 30 minuti;
- Fase di lavaggio: dosaggio e ricircolo della soluzione detergente Ultrasil 110 a base di acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) e soda caustica (NaOH); il detergente è dosato in acqua fino al raggiungimento di un valore di pH pari a 11 e quindi ricircolato all'interno della membrana a 46°C per 40 minuti;
- Risciacquo finale: ricircolo di acqua a 15°C per 60 minuti.

4.3.5 Monitoraggio dei processi biologici

4.3.5.1 Analisi chimico-fisiche

Le analisi chimico-fisiche eseguite sui campioni prelevati presso l'impianto pilota sono le seguenti: pH, domanda chimica di ossigeno (*COD solubile*), concentrazione e composizione degli acidi grassi volatili (*VFA*), rapporto tra *VFA* ed alcalinità (*FOS/TAC*), concentrazione di azoto totale (*N-TOT*), concentrazione di azoto ammoniacale (*N-NH₄⁺*), concentrazione di fosforo, solidi totali (*ST*) e solidi volatili (*SV*).

In Tabella 21 e sono riportate le analisi effettuate su ciascun campione prelevato, mentre in tabella 22 si riportano le tecniche analitiche ed i metodi analitici con il relativo range di rilevabilità per ciascuna delle analisi condotte.

Tabella 21: Analisi chimico-fisiche effettuate sui diversi campioni.

Parametro	Alimento	Mixed Liquor	Permeato
pH	X	X	X
COD	X	X	X
VFA			X
N-TOT	X	X	
N-NH ₄ ⁺	X	X	
ST		X	
SV		X	
FOS/TAC		X	
PO ₄ ³⁻ - P	X		X

Tabella 22: Metodica, tecniche analitiche e range di rilevabilità delle analisi condotte in laboratorio.

Parametro	Tecnica analitica	Metodo analitico	Range di rilevabilità
pH	Metodo	Standard IUPAC (DIN	0 - 14
	potenziometrico	19266)	
COD	Spettrofotometria		100 - 2000 mg _{COD} /L
	UV/vis (Kit Hach Lange LCK 514)		
VFA	Spettrofotometria		50 - 2500 mg _{CH₃COOH} /L
	UV/vis (Kit Hach Lange LCK 365)		
VFA	Gascromatografia	Standard Methods	-
	FID (DANI MasterGC)	5560	
N-TOT	Spettrofotometria		4 - 50 mg _N /L
	UV/vis (Kit Hach Lange LCK 238)	EN ISO 11905-1	
N-NH ₄ ⁺	Spettrofotometria	ISO 7150-1, DIN	2 - 47 mg _{NH₄} - N/L
	UV/vis (Kit Hach Lange LCK 303)	38406 E5-1	
ST	Essiccamento	Standard Methods	-
	termico a 105 °C	2540	
SV	Incenerimento	Standard Methods	-
	termico a 550 °C	2540	
FOS/TAC	Titolazione potenziometrica	UL STD 61010 A-1	-
PO ₄ ³⁻ - P	UV/vis (Kit Hach Lange LCK 049)	-	0,5 - 5 mg _{PO₄³⁻} - P/L
GAS	Gascromatografia TCD	-	-

pH

Lo strumento utilizzato per misurare il pH è il pH-metro *HACH hq40D*. Il pH di un campione viene misurato utilizzando una sonda dotata di elettrodo in vetro. La sonda misura la differenza di potenziale tra due zone dell'elettrodo, causata dalla differenza di

concentrazione degli ioni idrogeno all'interno ed all'esterno dell'elettrodo. La parte elettronica dello strumento elabora il segnale misurato e lo converte nel corrispondente valore di pH, che viene mostrato sul display.

La misurazione del pH è stata effettuata tramite sonda ogni giorno lavorativo mentre è stata monitorata dal software di controllo dell'impianto nei giorni in cui non erano previste attività di campo.

ANALISI IN KIT

Le concentrazioni di *COD*, *VFA*, *N-TOT*, NH_4^+-N e $PO_4^{3-}-P$ sono state determinate mediante l'utilizzo di kit in cuvetta Hach Lange, le cui sigle sono state riportate in tabella 22. Per ciascun kit, una volta preparata la cuvetta, essa viene inserita all'interno dello spettrofotometro *DR 6000 Hach Lange*, che correla l'assorbanza della soluzione ad un valore di concentrazione.

In funzione del range di rilevabilità i campioni sono stati utilizzati tal quali o diluiti con acqua deionizzata. Nel caso del mixed liquor esso è stato preventivamente sottoposto a filtrazione a $0,45 \mu m$ al fine di rimuovere aggregati batterici e solidi.

Le analisi in kit sono state effettuate due volte a settimana per tutta la durata della sperimentazione.

VFA

Per distinguere le differenti tipologie di acidi grassi volatili presenti nel permeato del digestore (acido acetico, propionico, butirrico, isobutirrico, valerico) e determinarne le concentrazioni è stato utilizzato un gascromatografo della DANI (*MasterGC*) con rivelatore a ionizzazione di fiamma (*FID 86/10*). In questo strumento un flusso di idrogeno ed un flusso di aria si miscelano e producono una microfiamma all'uscita di un ugello.

L'ugello ed un cilindro in acciaio ad esso coassiale costituiscono gli elettrodi di un circuito ai cui estremi viene applicata una differenza di potenziale. In condizioni normali le molecole del gas di trasporto puro quando raggiungono la fiamma, vengono ionizzate e producono delle cariche (ioni positivi, negativi ed elettroni): queste cariche, raccolte da un elettrodo, generano una debole ma costante corrente denominata corrente di fondo. Quando un composto organico in uscita dalla colonna raggiunge la fiamma, per effetto della combustione si verifica un aumento del numero di cariche e quindi della corrente di ionizzazione.

La corrente di ionizzazione, passando attraverso una resistenza, genera un segnale in tensione proporzionale al numero di cariche prodotte. Questo segnale viene opportunamente amplificato ed è disponibile all'uscita dell'elettrometro per essere inviato ad un sistema di

registrazione. La variazione del segnale nel tempo, dovuta al passaggio di un composto organico nella fiamma, determina la registrazione di un picco.

Il rivelatore a ionizzazione di fiamma è caratterizzata da un'alta sensibilità nei confronti dei composti organici. La sensibilità è massima per i composti organici contenenti idrogeno, mentre è inferiore per composti organici in cui gli atomi di carbonio siano parzialmente o totalmente ossidati.

L'analisi dei *VFA* tramite gascromatografo è stata effettuata una o due volte alla settimana in funzione delle necessità. Questo tipo di analisi permette di ottenere, oltre alla concentrazione totale di acidi organici, la sua suddivisione tra le diverse specie.

Un elevato valore di concentrazione dei *VFA* nel permeato è indice di una degradazione non completa della sostanza organica; gli acidi grassi volatili sono infatti un prodotto intermedio di reazione tra la sostanza organica alimentata ed il metano producibile. Viceversa un basso valore di *VFA* è sinonimo di degradazione pressoché completa.

FOS/TAC

Il rapporto tra acidi grassi volatili (*FOS: Flüchtige Organische Säuren*) ed alcalinità (*TAC: Totales Anorganisches Carbonat*) è un indicatore che viene utilizzato per valutare il rischio di acidificazione all'interno del digestore. Lo strumento mediante il quale viene misurato il parametro *FOS/TAC* è il *BIOGAS Tritation Manager*. Il parametro viene determinato per mezzo di un titolatore automatico. Esso dosa una soluzione di acido solforico a titolo noto ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,1 \text{ N}$) per portare il pH del campione a valori predefiniti; in funzione della quantità di reagente dosata il titolatore restituisce il valore del rapporto *FOS/TAC* corrispondente.

I campioni utilizzati per questa misurazione sono composti da fango diluito al 10% (5 ml di fango e 45 ml di acqua deionizzata).

Valori del rapporto *FOS/TAC* superiori a 0,3 – 0,4 indicano che la capacità tampone non è sufficiente per garantire un processo di fermentazione ottimale; viceversa valori inferiori a questa soglia assicurano che l'alcalinità presente è sufficiente per tamponare gli acidi prodotti e quindi per sostenere la degradazione senza rischio di inibizione.

La misurazione del *FOS/TAC* è stata effettuata ogni giorno in cui erano previste attività di campo o di laboratorio.

SOLIDI TOTALI E SOLIDI VOLATILI

Per la misurazione del contenuto di solidi totali e volatili si fa riferimento alle linee guida dell'istituto di ricerca sulle acque APAT IRSA/CNR (2003).

La misurazione di solidi totali e volatili è stata effettuata per i primi due mesi solamente due volte a settimana mentre successivamente si è passati all'analisi giornaliera per ottenere indicazioni più precise.

I solidi totali vengono misurati mediante l'utilizzo di una stufa impostata alla temperatura di 105 °C per ventiquattro ore mentre i solidi volatili vengono quantificati attraverso l'impiego di una muffola impostata alla temperatura di 550 °C per la durata di due ore.

4.3.5.2 Misure della SMA

Durante il corso della sperimentazione sono state effettuate delle prove *SMA per la determinazione dell'attività metanogenica* (Paragrafo 4.3.3).

Come descritto in precedenza questa prova è in grado di fornire indicazioni relative alla produttività dei batteri metanigeni, in modo tale da verificare che il carico di *COD* alimentato sia adeguato alle capacità degradative dei batteri.

4.3.5.3 Analisi del biogas

L'analisi del biogas consiste nella determinazione della portata prodotta e della sua composizione percentuale.

La portata di biogas può essere misurata utilizzando un flussimetro e a partire da questa si può ottenere la portata di solo metano grazie all'analisi di composizione del biogas. In assenza di misurazioni è possibile stimare la portata di metano tramite il carico di *COD* degradato, ottenuto come differenza tra carico dell'alimento e carico del permeato.

L'analisi della composizione del biogas viene effettuata per mezzo del gascromatografo (*DANI MasterGC*) con rivelatore a conducibilità termica (*TCD 86/40*). Le diverse componenti del biogas interagiscono con un gas vettore presente nel macchinario e vengono inviate al rivelatore in tempi diversi a seconda di quanto interagiscono con esso. La risposta del rivelatore a termoconducibilità dipende dalla differenza dei valori di conducibilità termica del gas di trasporto puro e del gas contenente il componente da rivelare: in base alla differenza tra i due valori il rivelatore identifica la componente trasportata.

Il gascromatografo restituisce quindi i risultati in forma grafica.

Tutti i campionamenti sono stati effettuati utilizzando gas bag con capacità massima di 1 L.

4.3.6 Monitoraggio del fouling

4.3.6.1 Parametri idraulici di filtrazione

I principali parametri idraulici di filtrazione che vengono monitorati per valutare le prestazioni della membrana sono il flusso e la pressione transmembrana. Entrambi i parametri possono essere ricavati tramite l'interfaccia grafica del software utilizzato per la gestione dell'impianto.

Il flusso viene calcolato come rapporto tra la portata di permeato estratta, registrata in continuo dal software, e la superficie filtrante della membrana, indicata dal fornitore.

La pressione transmembrana si calcola a partire dalle pressioni a monte e valle della membrana durante l'estrazione del permeato (formula a pagina 17); anche questi valori sono registrati in continuo dai sensori e trasmessi al software.

Come descritto nel Paragrafo 2.4.1.6 i principali indicatori di sporramento della membrana sono la diminuzione del flusso a parità di *TMP* e l'aumento di *TMP* a parità di flusso.

Il calcolo dei parametri idraulici di filtrazione è stato effettuato ogni giorno in cui erano previste attività di campo.

4.3.6.2 Misure *SMP* ed *EPS*

L'estrazione di *SMP* ed *EPS* a partire dal fango del digestore è stata effettuata in accordo con la procedura descritta da Teli, et al. (2012).

Il campione di fango viene centrifugato a 3000 RPM per dieci minuti ed il surnatante prodotto viene filtrato con filtro in acetato di cellulosa a 0,45 μm . Sul liquido derivante dalla filtrazione è possibile eseguire la misurazione degli *SMP*. La parte di fango concentrata dalla centrifuga viene risospesa in acqua deionizzata fino a tornare al volume iniziale e portata ad 80°C e quindi posta in stufa a 105°C per dieci minuti. A questo punto viene eseguita una nuova centrifugazione. La soluzione sulla quale è possibile effettuare la misurazione degli *EPS* deriva dalla filtrazione del surnatante prodotto. L'aumento di temperatura è in grado di sciogliere i legami e separare gli *EPS* dagli aggregati batterici e grazie alla filtrazione questi ultimi vengono trattenuti sul filtro.

Sia *EPS* che *SMP* sono composti da proteine e carboidrati quindi una volta estratti dal fango si procede alla quantificazione di queste due componenti.

La determinazione delle proteine è stata effettuata tramite kit SIGMA TPO300 della SIGMA Haldrich, basato sul metodo colorimetrico Lowry.

Una volta preparato il kit, la cuvetta viene posta nello spettrofotometro per ottenere l'assorbanza della soluzione alla lunghezza d'onda $\lambda=750\text{ nm}$. Questo valore viene convertito in un dato di concentrazione di proteine utilizzando la curva di calibrazione costruita con

campioni a concentrazione nota; in particolare, viene utilizzata la curva di calibrazione riportata in colore nero, costruita a partire dall'esponenziale dei valori tracciati in verde, in quanto essa presenta un coefficiente di determinazione della regressione lineare maggiore.

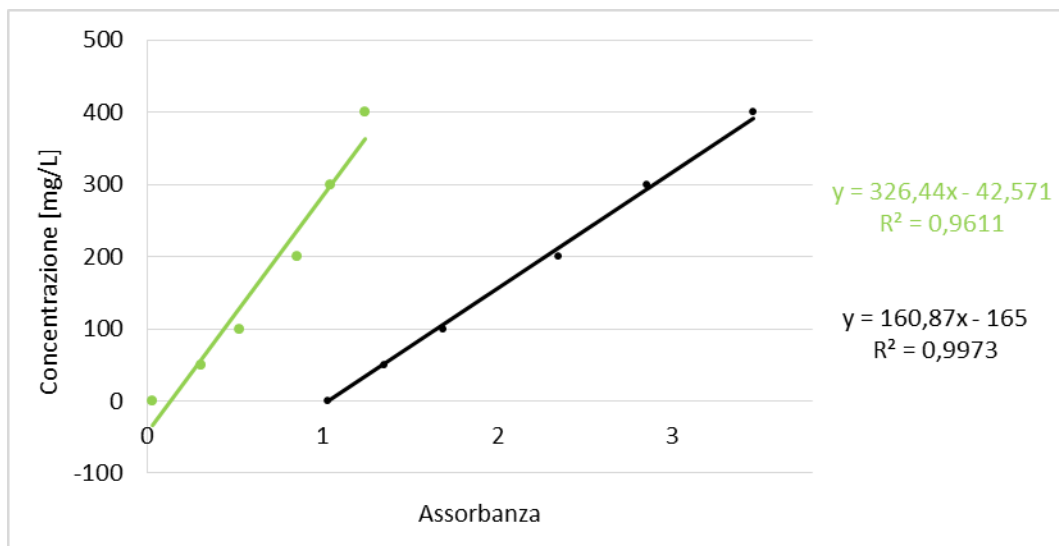


Figura 27: Curva di calibrazione utilizzata per stimare la concentrazione delle proteine.

Per quanto concerne la misura della concentrazione di carboidrati è stato seguito il metodo colorimetrico Dubois, che prevede l'utilizzo di acido solforico e fenolo. In questo caso si rileva l'assorbanza della soluzione ad una lunghezza d'onda $\lambda=490$ nm. Una volta ottenuta l'assorbanza si risale alla concentrazione di carboidrati tramite l'apposita curva di calibrazione.

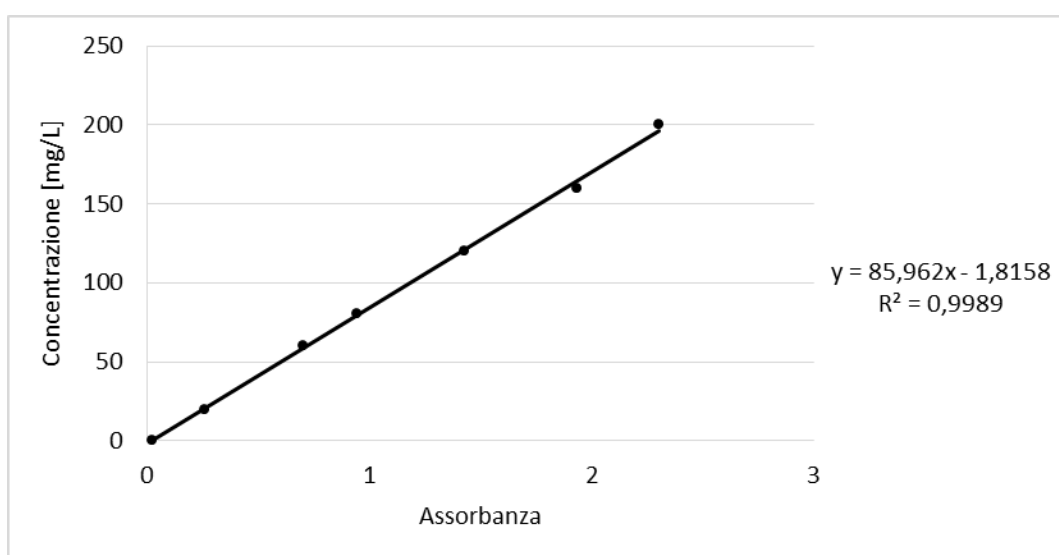


Figura 28: Curva di calibrazione utilizzata per stimare la concentrazione dei carboidrati.

La misurazione di questi composti è stata effettuata una volta ogni settimana per tutta la durata della sperimentazione.

4.3.6.3 Misure di viscosità

Le misure di viscosità sono state eseguite tramite viscosimetro rotativo fornito da *Brookfield Engineering*. Questo strumento fornisce valori di viscosità di un fluido a partire dalla misurazione della resistenza che il fluido stesso oppone ad un dispositivo rotante (spindle). L'unità di misura utilizzata è il centipoise, ovvero un centesimo di poise. Il poise (P) è l'unità di misura nel sistema CGS della viscosità dinamica, corrispondente nel sistema Internazionale al Poiseuille (Pl).

$$1P = \frac{g}{cm \cdot s} = \frac{1}{10} \frac{kg}{m \cdot s} = 0,1Pl$$

L'utilizzo del centipoise è più comune in quanto è l'ordine di grandezza in unità CGS più vicino alla viscosità dell'acqua in condizioni normali, che vale 0,89 cP.

Durante le prove di viscosità lo spindle viene azionato a tre diverse velocità di rotazione: 20 RMP, 50 RPM e 100 RPM. Osservando l'andamento dei valori alle diverse velocità di rotazione si ottiene un'indicazione relativa al tipo di fluido sottoposto all'analisi.

L'oggetto delle analisi effettuate, più che la natura del fluido, consiste nel monitoraggio della viscosità al passare del tempo. Per questo scopo ogni settimana è stato eseguito un test di viscosità su un campione di 500 ml di fango, portato alla temperatura di 21 °C, utilizzando tutte e tre le velocità di rotazione. Questo ha permesso di ottenere dei valori confrontabili e valutare l'andamento nel tempo della viscosità del fango presente nel digestore.

4.3.7 Prove di recupero del fosforo mediante precipitazione

La sperimentazione condotta per il recupero del fosforo dall'effluente del digestore è stata caratterizzata da due distinte fasi: alcune prove preliminari finalizzate alla definizione delle migliori condizioni operative al fine di favorire il fenomeno di precipitazione della struvite hanno consentito di condurre, in una fase successiva, test cinetici con lo scopo di valutare la fattibilità operativa della rimozione del fosforo dal permeato tramite formazione di struvite. Punto di partenza è stata la misurazione, in laboratorio, della concentrazione di fosforo nel permeato della membrana esterna installata sul digestore. A partire da questo valore, tenendo conto della stechiometria della reazione che porta alla rimozione del fosforo e quindi alla precipitazione della struvite, è stata dosata una determinata quantità di ossido di magnesio MgO ad elevata purezza. Non è stato necessario introdurre nella soluzione di

permeato alcun composto contenente ammonio in quanto quest'ultimo è già presente in quantità ben superiori rispetto a quelle necessarie per ottenere la formazione della struvite. Tutte le prove preliminari sono state condotte su campioni di permeato di volume pari a 500 mL.

Nelle tabelle 23-26 vengono riportate le condizioni operative per ciascun test effettuato: tutte le prove sono state impostate a partire dalla misura della concentrazione di fosforo nella matrice iniziale a cui è stato sommato l'eventuale contributo derivante dal dosaggio dell'acido fosforico per favorire la dissoluzione dell'ossido di magnesio.

Le prove sono state effettuate in doppio, variando solo un parametro operativo alla volta per valutare quale condizione influisce maggiormente sul processo di precipitazione della struvite; nel seguito, con lo stesso numero, sono state indicate le prove effettuate su una matrice avente le medesime caratteristiche (e quindi la medesima concentrazione di fosfato iniziale) in quanto si tratta dell'effluente del digestore prelevato nello stesso istante di tempo. Tutte gli esperimenti sono stati eseguiti utilizzando uno shaker termostato, in grado di mantenere la temperatura a 35 °C, ad eccezione della prova 4B, condotta mediante un agitatore magnetico.

Tutte le prove sono state condotte all'interno di un volume di permeato pari a 500 mL.

Tabella 23: Condizioni operative delle prove 1A e 1B per il recupero del fosforo in forma di struvite.

Parametro	Prova 1A		Prova 1B	
Volume	500	[mL]	500	[mL]
T di contatto	19	[h]	19	[h]
pH	8,9	[-]	8,9	[-]
Temperatura	35	[°C]	35	[°C]
Velocità di rotazione	75	[RPM]	75	[RPM]
MgO stechiometrico	21,3	[mg]	30,7	[mg]
MgO dosato	42,6	[mg]	61,4	[mg]
P iniziale	54,2	[mg/L]	78,1	[mg/L]

Nella prova 1A è stato introdotto ossido di magnesio tal quale direttamente nella bottiglia di prova contenente permeato ("dosaggio diretto"), mentre per la prova 1B è stata precedentemente preparata una soluzione di volume pari a 10 mL di acqua deionizzata contenente 0,12 mL di acido fosforico puro al 75% v/v nella quale è stato disciolto MgO ad una temperatura di 100 °C, in agitazione ad una velocità di rotazione di 400 rpm per circa

dieci minuti. Questa soluzione è stata poi dosata nella bottiglia di prova (“dosaggio indiretto”).

Ovviamente, se nella prova 1B non fosse stato aggiunto l’acido fosforico la concentrazione di fosforo all’inizio della prova sarebbe stata la stessa di quella della prova 1A. Dal momento che la concentrazione di fosforo nelle due prove non è la stessa, la quantità di ossido di magnesio dosata è differente per le due prove.

Tabella 24: Condizioni operative delle prove 2A e 2B per il recupero del fosforo in forma di struvite.

Parametro	Prova 2A		Prova 2B	
Volume	500	[mL]	500	[mL]
T di contatto	42	[h]	42	[h]
pH	8,9	[-]	8,9	[-]
Temperatura	35	[°C]	35	[°C]
Velocità di rotazione	75	[RPM]	75	[RPM]
MgO stechiometrico	23,8	[mg]	30,0	[mg]
MgO dosato	47,6	[mg]	60,0	[mg]
P iniziale	60,5	[mg/L]	76,5	[mg/L]

Allo scopo di minimizzare i quantitativi di acido fosforico utilizzati in fase preliminare per la dissoluzione dell’ossido di magnesio, e di testare differenti tipologie di acido, nelle prove successive sono state fatte variare le condizioni di dosaggio “indiretto” dell’ossido di magnesio. In particolare, nella prova 2A è stata preparata una soluzione con volume pari a 10 mL di acqua deionizzata contenente 0,05 mL di acido cloridrico 0,1 M nella quale è stato disciolto ossido di magnesio mantenendo la soluzione ad una temperatura di 100 °C ed in agitazione ad una velocità di 400 rpm per circa dieci minuti, mentre nella prova 2B è stata preparata una soluzione con volume pari a 10 mL di acqua deionizzata contenente 0,02 mL di acido fosforico puro al 75% v/v nella quale è stato disciolto ossido di magnesio, sempre mantenendo la soluzione ad una temperatura di 100 °C, in agitazione ad una velocità di 400 rpm per circa dieci minuti.

Tabella 25: Condizioni operative delle prove 3A e 3B per il recupero del fosforo in forma di struvite.

Parametro	Prova 3A		Prova 3B	
Volume	500	[mL]	500	[mL]
T di contatto	18	[h]	18	[h]
pH	8,9	[-]	8,9	[-]
Temperatura	35	[°C]	35	[°C]
Velocità di rotazione	80	[RPM]	80	[RPM]
MgO stechiometrico	28,6	[mg]	33,6	[mg]
MgO dosato	57,2	[mg]	67,2	[mg]
P iniziale	72,7	[mg/L]	85,5	[mg/L]

Nella prova 3A è stata preparata una soluzione con volume pari a 10 mL di acqua deionizzata contenente 0,03 mL di acido cloridrico 0,1 M nella quale è stato disciolto ossido di magnesio ad una temperatura di 100 °C, in agitazione ad una velocità di 400 rpm per circa dieci minuti, mentre nella prova 3B è stata preparata una soluzione con volume pari a 10 mL di acqua deionizzata contenente 0,015 mL di acido fosforico puro al 75% v/v nella quale è stato disciolto ossido di magnesio ad una temperatura di 100 °C, in agitazione ad una velocità di 400 rpm per circa dieci minuti.

Tabella 26: Condizioni operative delle prove 4A e 4B per il recupero del fosforo in forma di struvite

Parametro	Prova 4A		Prova 4B	
Volume	500	[mL]	500	[mL]
T di contatto	23	[h]	23	[h]
pH	8,9	[-]	8,9	[-]
Temperatura	35	[°C]	25	[°C]
Velocità di rotazione	150	[RPM]	150	[RPM]
MgO stechiometrico	26,0	[mg]	29,3	[mg]
MgO dosato	52,0	[mg]	58,6	[mg]
P iniziale	66,0	[mg/L]	74,6	[mg/L]

Nella prova 4A è stata preparata una soluzione con volume pari a 10 mL di acqua deionizzata nella quale è stato disciolto ossido di magnesio ad una temperatura di 100 °C, in agitazione

ad una velocità di 400 rpm per circa dieci minuti, mentre nella prova 4B è stata preparata una soluzione con volume pari a 10 mL di acqua deionizzata contenente 0,010 mL di acido fosforico puro al 75% v/v nella quale è stato disciolto ossido di magnesio ad una temperatura di 100 °C, in agitazione ad una velocità di 400 rpm per circa dieci minuti.

Per quanto riguarda la seconda fase della sperimentazione relativa alla conduzione di prove per la valutazione della cinetica di rimozione del fosforo disciolto nel permeato, sono state preparate otto bottiglie dalla capacità di 600 mL, ciascuna contenente 500 mL di permeato. Il sistema di agitazione utilizzato è lo shaker termostato, all'interno del quale sono posizionate le otto bottiglie di prova.

Tutti i campioni sono caratterizzati dalla medesima concentrazione di fosforo disciolto, incluso il contributo derivante dall'apporto di acido fosforico per favorire la dissoluzione dell'ossido di magnesio, e sottoposti alle stesse condizioni operative:

- Temperatura = 35 °C;
- pH = 8,9;
- Velocità di rotazione = 150 RPM;
- $C_{in P} = 75,6 \text{ mg/L}$.

Il dosaggio dell'ossido di magnesio ad elevata purezza è avvenuto tramite "modalità indiretta", preparando una soluzione acida dal volume di 10 mL di acqua deionizzata contenente 0,01 mL di acido fosforico puro al 75% v/v nella quale è stato disciolto il reagente solido mantenendo la soluzione ad una temperatura di 100 °C ed agitata ad una velocità di rotazione di 400 rpm per circa dieci minuti.

Una bottiglia, adibita a "bianco" di prova non è stata addizionata con la soluzione di ossido di magnesio. La prova di "bianco" consente di valutare l'effettiva rimozione del fosforo per precipitazione della struvite al netto di altri fenomeni di precipitazione del fosforo che possono verificarsi indipendentemente dal dosaggio di MgO.

Per ciascuna delle rimanenti sette bottiglie di prova è stato fissato un tempo di contatto, in particolare 5 minuti, 15 minuti, 30 minuti, 1 ora, 2 ore, 3 ore e venti ore, in corrispondenza del quale è stata tolta dallo shaker termostato una bottiglia delle otto.

Per quanto riguarda la bottiglia di "bianco", è stato prelevato da essa 1 mL di campione in corrispondenza di ogni tempo di contatto fissato per le altre sette prove e sottoposto ad analisi.

La misura della concentrazione del fosforo disciolto al termine delle prove di precipitazione ha previsto la filtrazione con filtro in acetato di cellulosa 0,45 μm della soluzione di permeato, con l'obiettivo di separare la frazione solida venutasi a depositare sul fondo della bottiglia.

Sulla frazione filtrata è stata determinata la concentrazione di fosforo disciolto, al fine di rilevare se effettivamente la sua concentrazione fosse diminuita al termine della prova.

Per la valutazione della concentrazione è stato utilizzato il kit le cui caratteristiche sono riportate in tabella 21 al paragrafo 4.3.5.1.

5 RISULTATI

5.1 Monitoraggio dei processi biologici

In questo capitolo vengono presentati i risultati del monitoraggio dei principali parametri operativi e biologici caratteristici del sistema. I dati a partire dal giorno 150 sono riferiti esclusivamente alla mia attività. Nella rappresentazione del carico di *COD* alimentato, dell'*OLR* e del rapporto *F/M* vengono mostrate due serie di valori:

- Valori teorici: sono ottenuti tramite calcoli, pertanto rappresentano la situazione ideale che si dovrebbe verificare;
- Valori effettivi: sono ottenuti come risultato delle analisi di laboratorio, effettuate generalmente due volte a settimana, il giorno seguente alla preparazione dell'alimento.

Va specificato che i valori effettivi non sono identici ai valori teorici in quanto la portata di siero ultrafiltrato può variare durante le operazioni di filtrazione e questo non consente di stoccare nel serbatoio di accumulo (BO1) la quantità esattamente necessaria per ottenere il valore teorico.

Si è cercato, durante ogni preparazione dell'alimento, di monitorare la portata di siero ultrafiltrato il meglio possibile, in modo da ottenere valori di concentrazione e di carico prossimi a quelli teorici.

5.1.1 Condizioni operative

Temperatura, pH e HRT

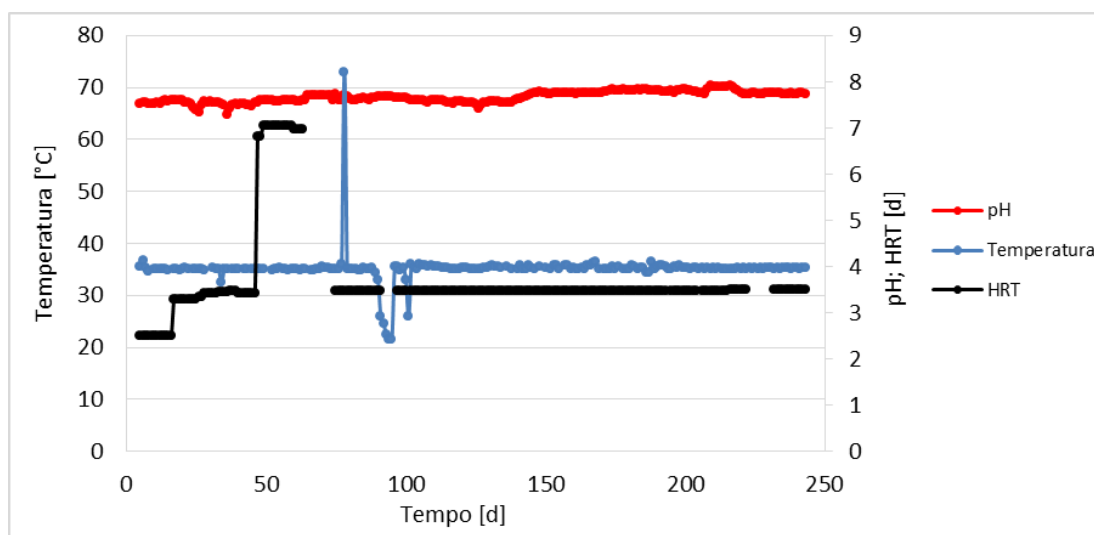


Figura 29: Andamento temporale dei principali parametri operativi del digestore anaerobico: temperatura, pH e tempo di residenza idraulico.

Come è possibile osservare dalla figura 29, durante quasi tutta la durata della sperimentazione la temperatura ha subito delle leggere escursioni, rimanendo compresa tra i 35°C e i 36°C. Alcune criticità si sono verificate il giorno 78, in cui a causa di un errore la temperatura è salita fino a 73°C, nel periodo tra il giorno 91 e il giorno 94, durante il quale si è rotto il sistema di riscaldamento causando il raffreddamento fino a 21,5 °C e nei giorni 100 e 101 durante i quali c'è stato un abbassamento di temperatura fino a 26°C a causa di altri problemi con il circuito di riscaldamento. In quest'ultimo caso il problema era causato dall'ingresso di aria nel circuito idraulico che collega lo scambiatore di calore tubolare del digestore allo scambiatore di calore a piastre nel quale la linea del vapore cede calore all'acqua utilizzata per il riscaldamento. Una volta risolto il problema la temperatura è tornata al valore di set-point.

A fine aprile è stato poi spento il sistema di riscaldamento ed avviato quello di raffreddamento a causa delle elevate temperature registrate in ambiente esterno; tuttavia, questo cambiamento delle condizioni di lavoro dell'impianto non ha influito sulla temperatura all'interno del digestore.

L'HRT operativo è di 3 giorni. Durante il periodo di sperimentazione questo valore non è stato rispettato ma si è cercato di mantenersi il più vicino possibile.

Nei primi giorni di funzionamento (fino al giorno 16) il tempo di residenza idraulico è stato pari a 2,5 giorni in quanto il regime di rotazione della pompa peristaltica (PO3) non garantiva

l'alimentazione necessaria per mantenere l'*HRT* desiderato; in seguito è stata modificata la frequenza di rotazione della pompa e l'*HRT* è salito a 3,3 giorni. Non è stato possibile impostare un valore intermedio a questi due a causa della limitazione della scelta della velocità di rotazione della pompa.

Dal valore di 3,3 l'*HRT* è quindi salito leggermente, portandosi a 3,5 giorni, a causa della perdita di prestazioni della pompa P03.

Questo valore è stato poi mantenuto per tutto il periodo sperimentale, fatta eccezione per brevi intervalli temporali.

Il primo va dal giorno 49 al giorno 63, durante il quale a causa di necessità organizzative l'impianto è stato alimentato in modalità semi-batch con pompa attiva solamente 12 ore su 24. In questo intervallo di tempo l'*HRT* è stato esattamente pari al doppio di quello standard, ovvero 7 giorni.

Gli altri periodi vanno dal giorno 64 al giorno 74, durante il quale l'alimentazione è stata interrotta a causa della rottura della pompa di estrazione del permeato (P304), dal giorno 92 al giorno 96 ed il giorno 101, in corrispondenza dei quali sono sorti problemi con il sistema di riscaldamento del digestore, i giorni 194 e 205, durante i quali è stata sospesa l'alimentazione al fine di dilavare gli acidi organici accumulati nel digestore e dal giorno 223 al giorno 231, periodo nel quale l'alimentazione è stata sospesa a causa della continua oscillazione del livello del digestore che ha provocato la continua accensione e spegnimento della pompa di estrazione del permeato. Nel grafico in figura 29 non vengono quindi rappresentati questi punti in quanto non avrebbe senso fisico parlare di *HRT* poiché la portata di alimento è nulla ed il suo valore risulterebbe infinito.

Il pH, parametro operativo mantenuto al valore impostato attraverso il dosaggio automatico di soda, è stato variato secondo i valori medi riportati in tabella 27 al fine di valutare differenti condizioni di lavoro ed operare a diversi valori di rapporto *FOS/TAC*.

Tabella 27: Valori medi del parametro pH nei vari periodi di sperimentazione.

Periodo [d]	pH
0 - 50	7,60
50 - 100	7,64
100 - 150	7,62
150 - 200	7,78
200 - 250	7,79

Osservando il grafico si può notare come la media del pH sia vicina a 7,6 nel primo periodo di sperimentazione per poi passare a pH superiori a 7,75 a partire dal giorno 148. Questo

incremento è una diretta conseguenza della volontà di incrementare l'alcalinità all'interno del digestore al fine di contrastare l'aumento della concentrazione di acidi organici.

Il controllo del pH, a causa di numerosi problemi di natura tecnica, è stato un parametro difficile da controllare, soprattutto nella prima parte della sperimentazione, fino al giorno 100.

Il giorno 15 si è verificata la rottura della pompa Po7 (dosaggio della soda), successivamente sostituita ma funzionante solamente per pochi giorni prima di una nuova rottura. Solamente dal giorno 94 il dosaggio della soda per il controllo del pH è avvenuto automaticamente in base al set-point impostato. Nel periodo tra il giorno 15 ed il giorno 94 il dosaggio della soluzione è stato effettuato manualmente immettendo la soda direttamente nell'alimento.

Carico di COD alimentato, OLR e F/M

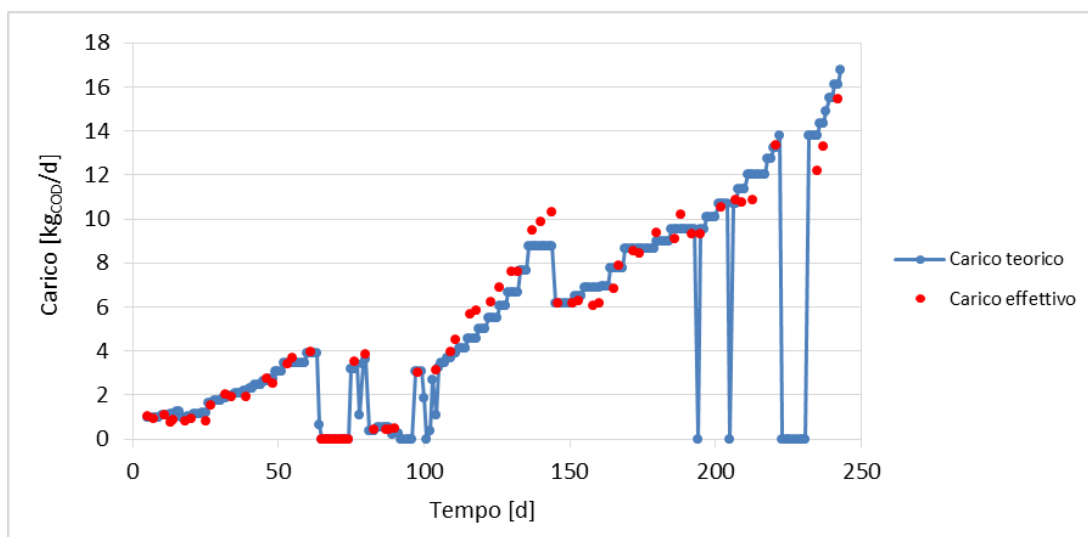


Figura 30: Andamento temporale del carico di COD alimentato.

Il carico di COD in ingresso è stato aumentato gradualmente durante il periodo sperimentale, in funzione della crescita batterica nel digestore (considerazioni teoriche a pagina 72).

La percentuale di incremento del carico giornaliero è stata mantenuta pari al 6% fino al giorno 49, valore ricavato applicando un fattore di sicurezza alla crescita batterica teorica. Nel primo periodo di funzionamento dell'impianto pilota si è scelto di incrementare il carico di COD alimentato ogni 48 ore, corrispondenti all'autonomia del serbatoio di accumulo. Ogni volta che è stata effettuata la filtrazione del siero per la preparazione dell'alimento è stato preso in considerazione l'aumento di carico e conseguentemente calcolata la diluizione corrispondente.

Anche al carico di partenza teorico, ottenuto grazie alla prova *SMA*, è stato applicato un fattore di sicurezza. Anziché partire con un carico di 1,28 kg_{COD}/d il valore iniziale è stato di 1 kg_{COD}/d.

Dal giorno 64 al giorno 74 il carico alimentato è stato pari a zero a causa della rottura della pompa di estrazione del permeato (P304); senza l'estrazione di permeato l'alimentazione è stata forzosamente interrotta per mantenere il livello nel digestore a 3000 litri.

Una volta riparata la pompa è stata ripresa l'alimentazione e per sicurezza il carico di *COD* è stato riportato all'80% rispetto al valore raggiunto prima del guasto, pari a 3,88 kg_{COD}/d. In corrispondenza del giorno 78 si è verificato un ulteriore problema che ha portato ad una seconda riduzione temporanea del carico, portato questa volta al 10% di quello raggiunto in precedenza. L'incidente accaduto è stato un innalzamento eccessivo della temperatura nel digestore, che ha causato la parziale pastorizzazione dei batteri e quindi una forte diminuzione della capacità degradativa del sistema. In attesa di un nuovo inoculo, avvenuto nel giorno 91, dapprima è stata alimentata esclusivamente acqua per dilavare i *VFA* accumulati ed in seguito il carico di *COD* è stato mantenuto appositamente basso per evitare la completa assenza di sostanza organica senza però rischiare di sovralimentare il digestore. A partire dal giorno 97 il carico di *COD* è stato riportato ad un valore simile a quello raggiunto prima dell'incidente. Il carico di partenza dopo l'inoculo è stato pari a 3,07 kg_{COD}/d, ricavato a partire dal valore di *SMA* del fango inoculato come descritto al paragrafo 4.3.4.1.

Nel periodo immediatamente successivo all'inoculo, fino al giorno 114, il carico è stato aumentato di volta in volta del 6% come nei primi mesi di funzionamento dell'impianto. Dai risultati delle analisi di laboratorio è stata osservata una resa degradativa superiore al 95% in termini di *COD*, calcolato mediante le concentrazioni dell'alimento e del permeato; a partire da questa osservazione si è deciso di incrementare ulteriormente l'aumento del carico, passando dal 6% tre volte a settimana, al 10% due volte a settimana.

In corrispondenza del giorno 145 è stato deciso di ridurre il carico in alimento del 30% a causa di un accumulo di acidi organici all'interno del digestore, tornando ad un valore di carico in ingresso pari 6,18 kg_{COD}/d.

Al fine di accelerare l'attività sperimentale, il giorno 160, è stato effettuato un ulteriore inoculo di 700 litri di fango proveniente dal depuratore di Monza: in realtà il carico di partenza dopo questo ulteriore inoculo è stato soltanto di 7,87 kg_{COD}/d.

Nonostante questo valore sia inferiore al carico di *COD* alimentato nel periodo compreso tra il giorno 137 ed il giorno 144, l'immissione di nuova biomassa nel digestore ha permesso nuovamente l'incremento del carico con un aumento percentuale del 4% ogni due giorni, senza che si verificasse l'inibizione dell'attività batterica.

In seguito, in corrispondenza dei giorni 194, 205 e del periodo tra il giorno 223 ed il giorno 231, l'alimentazione è stata interrotta a causa rispettivamente di un accumulo di acidi

organici e della continua oscillazione del livello del digestore che ha comportato la continua accensione e spegnimento della pompa di estrazione del permeato.

Superato quest'ultimo problema tecnico, l'alimentazione è stata riattivata ed è stato mantenuto l'incremento percentuale del carico di COD in ingresso del 4% ogni due giorni. Il massimo valore di carico alimentato al digestore è stato di 15,44 kg_{COD}/d, raggiunto il giorno 242.

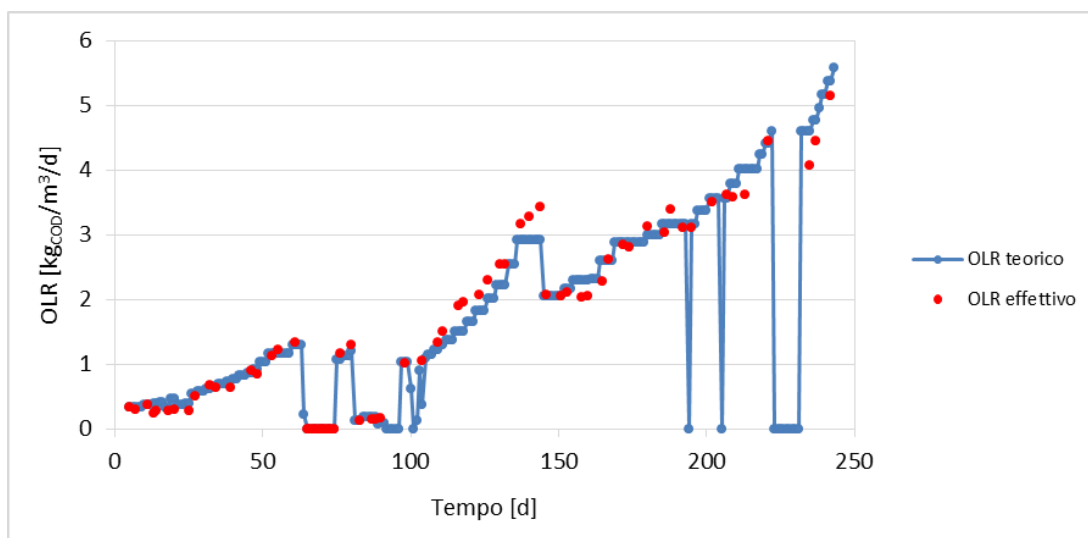


Figura 31: Andamento temporale del carico organico volumetrico del digestore anaerobico.

In figura 31 è riportato l'andamento del parametro *OLR*, cioè del carico volumetrico specifico, il cui comportamento è ovviamente simile quello del carico alimentato, riprodotto in figura 30. Il carico organico alimentato al digestore infatti viene gradualmente aumentato, come spiegato in precedenza, in base alla crescita batterica teorica.

Tutti i problemi tecnici che hanno influito sull'incremento del carico di *COD* in ingresso si ritrovano nell'andamento temporale dell'*OLR*.

Nel primo periodo di funzionamento dell'impianto, caratterizzato da incrementi di carico del 6% ogni due giorni, l'*OLR* è cresciuto gradualmente da circa 0,3 kg_{COD}/m³/d a circa 1,3 kg_{COD}/m³/d.

Tra il giorno 64 e il giorno 104 questo parametro è variato fortemente a causa dei problemi che si sono verificati: rottura della pompa del permeato, guasto al sistema di riscaldamento, acclimatazione della biomassa introdotta con il secondo inoculo e problemi con l'intrusione di aria nel circuito dello scambiatore di calore. In particolare si possono osservare dei giorni in cui l'*OLR* è pari a zero, in corrispondenza dell'interruzione dell'alimentazione per i problemi sopra descritti.

A partire dal giorno 105, con il corretto funzionamento dell'impianto pilota, l'*OLR* ha assunto di nuovo un andamento crescente in funzione del carico alimentato, partendo da circa 1 kg_{COD}/m³/d e raggiungendo 3,43 kg_{COD}/m³/d in corrispondenza del giorno 144.

Rispecchiando i valori relativi al carico di *COD* in ingresso, tutte le problematiche che si sono verificate a partire dal giorno 145 al giorno 160 hanno influenzato anche l'andamento temporale dell'*OLR*.

Solo a valle del terzo inoculo, avvenuto il giorno 160, è possibile osservare nuovamente un continuo aumento del carico organico volumetrico in funzione del carico di *COD* in ingresso, anche se sono da registrare giorni in cui il parametro *OLR* è ancora pari a zero, a causa dell'interruzione dell'alimentazione per problemi di differente natura descritti in precedenza. Il valore massimo di *OLR* è stato pari a 5,15 kg_{COD}/m³/d, raggiunto in corrispondenza del giorno 242. Tale valore è vicino al limite inferiore per i digestori ad alto carico, pari a 7 kg_{COD}/m³/d.

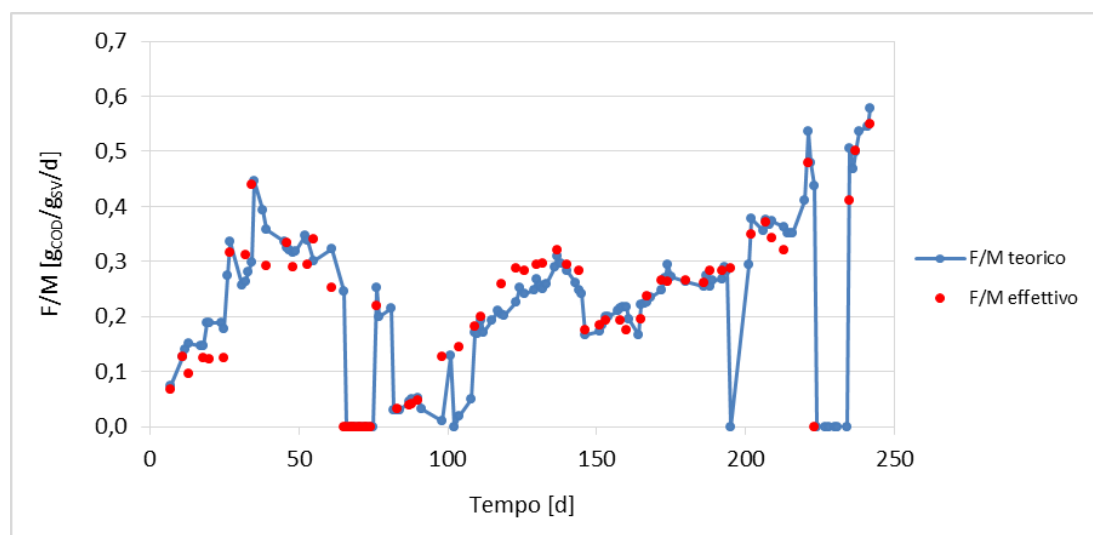


Figura 32: Andamento temporale del rapporto *F/M* del digestore anaerobico.

Il parametro *F/M* indica il rapporto tra la sostanza organica alimentata nell'unità di tempo (Food) e la quantità di biomassa presente nel digestore (Microorganism), rappresenta quindi un carico specifico rispetto ai batteri.

Nel periodo immediatamente successivo all'avvio dell'impianto il rapporto *F/M* ha assunto valori che non permettono di definire un trend preciso. Dal giorno 28 al giorno 64 i solidi volatili sono aumentati grazie al dosaggio di una soluzione contenente fosforo, utilizzata per sostenere il metabolismo dei batteri e quindi velocizzarne la crescita. Questo si rispecchia in una diminuzione del parametro *F/M*.

Nel periodo intermedio, tra il giorno 64 al giorno 104, non è possibile fare considerazioni riguardanti l'andamento del rapporto F/M a causa dei numerosi problemi tecnici che hanno influito sia sul carico alimentato che sulla crescita batterica.

Si può notare invece come nei periodi di corretto funzionamento dell'impianto, ad esempio a partire dal giorno 105 fino al giorno 137 e dal giorno 160 al giorno 193, questo rapporto abbia un andamento crescente nel tempo. Tale comportamento è dovuto al fatto che l'aumento del carico di COD è stato più rapido rispetto alla crescita della biomassa batterica.

Il fatto di aver riscontrato un continuo aumento del rapporto F/M subito dopo aver riattivato l'alimentazione partendo con un carico di COD inferiore può essere giustificato dal fatto che la strategia di risposta nell'abbassare fortemente il carico per dilavare gli acidi organici accumulati ha comportato un decadimento della biomassa o una limitazione dell'attività degradativa della stessa per carenza di substrato di crescita. È possibile osservare questo fenomeno di decadimento della biomassa a valle dell'interruzione del carico per dilavare gli acidi organici accumulati nel grafico in figura 34.

Il massimo valore di F/M raggiunto in condizioni di buon funzionamento, il giorno 242, è pari a $0,55 \text{ g}_{COD}/\text{g}_{SV}/\text{d}$.

5.1.2 Concentrazioni e rendimento di rimozione

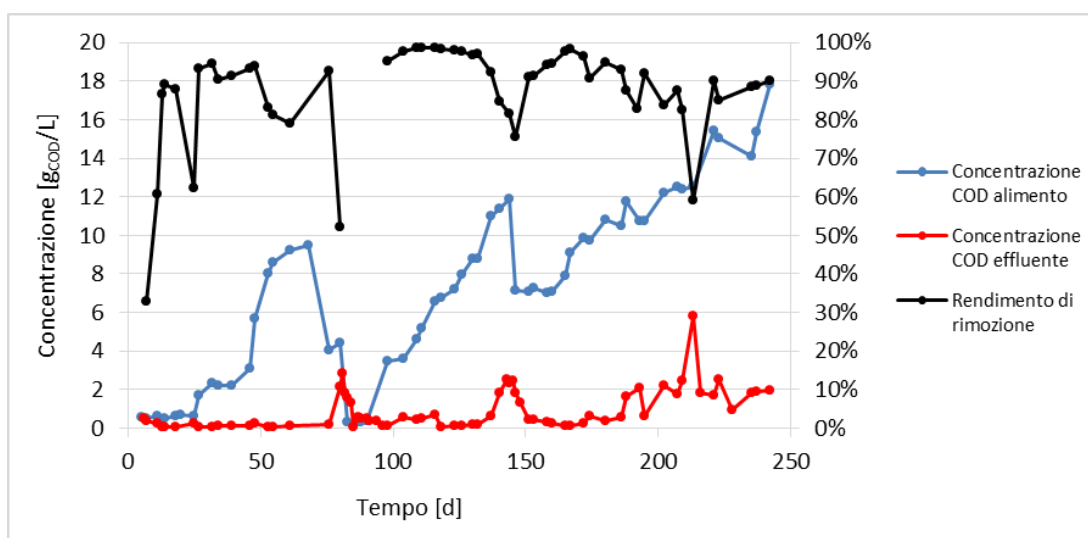


Figura 33: Andamento temporale delle concentrazioni effettive di COD nell'alimento, nell'effluente e del rendimento di rimozione della sostanza organica.

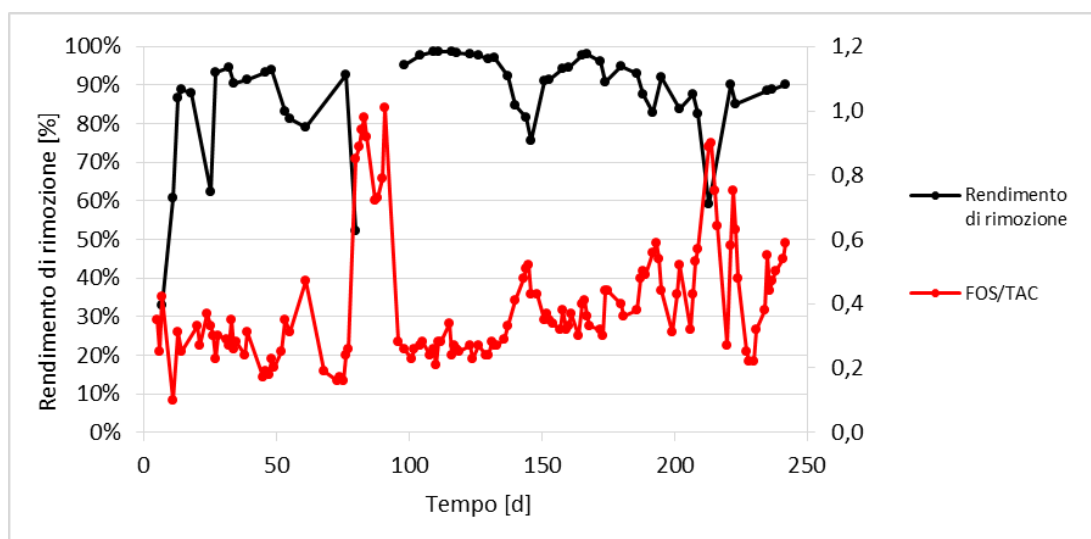


Figura 34: Andamento temporale del rendimento di rimozione in relazione al parametro FOS/TAC.

La concentrazione di *COD* dell'alimento presenta valori crescenti in quanto la diluizione del siero di latte ultrafiltrato è stata modificata al fine di ottenere un aumento del carico a parità di *HRT*. Nel primo periodo (fino al giorno 47) la concentrazione è cresciuta gradualmente a pari passo degli incrementi di carico del 6%, fino a raggiungere 3 g_{COD}/L. Dal giorno 48 al giorno 63 la concentrazione è cresciuta più velocemente; in questo periodo infatti il siero è alimentato al digestore solamente dodici ore su ventiquattro (funzionamento in semi-batch) e quindi la concentrazione è raddoppiata per garantire il carico necessario.

Dal giorno 64 al giorno 104 l'alimentazione è stata effettuata a basse concentrazioni e talvolta sospesa a causa dei problemi con la pompa del permeato, la temperatura del digestore ed il circuito di riscaldamento.

A partire dal giorno 105, con il nuovo inoculo già acclimatato, la concentrazione di *COD* in ingresso al digestore ha ripreso ad aumentare dapprima seguendo gli incrementi di carico del 6% e poi più rapidamente quando gli incrementi sono saliti al 10%. A valle del secondo inoculo la concentrazione iniziale è stata pari a circa 3,5 g_{COD}/L e ha raggiunto il valore di 11,91 g_{COD}/L in corrispondenza del giorno 144.

In corrispondenza del giorno 146 è possibile riscontrare una diminuzione della concentrazione di *COD* in alimento fino al valore di 7,15 g_{COD}/L: questo calo è una diretta conseguenza della diminuzione del carico pari al 30% a causa dell'accumulo di acidi organici all'interno del digestore.

In seguito, a partire dal giorno 165, a valle del terzo inoculo, la concentrazione di *COD* in ingresso al digestore ha ripreso ad aumentare seguendo gli incrementi di carico del 4% ogni 48 ore.

Nell'ultimo periodo, in realtà, non è possibile riscontrare dal grafico un continuo aumento della concentrazione di *COD* in ingresso a causa della continua variazione della portata di siero ultrafiltrato durante le operazioni di filtrazione che ha impedito di stoccare nel serbatoio di accumulo (B01) la quantità esattamente necessaria per conseguire l'incremento del carico in ingresso del 4% e quindi la corrispondente concentrazione in alimento .

La concentrazione di *COD* in uscita, misurata nel permeato, viene utilizzata come indicazione della capacità degradativa dei batteri. Maggiore è il rendimento di rimozione della sostanza organica, minore è la concentrazione di *COD* nell'effluente dell'impianto.

Dal grafico si può notare come la concentrazione di *COD* del permeato sia sempre inferiore a 0,4 g_{COD}/L, fatta eccezione per i periodi caratterizzati da anomalie o funzionamento in semi-batch, fino al giorno 132.

Se si escludono i primi sette giorni ed il periodo che va dal giorno 47 al giorno 94, in cui si è avuto prima il raddoppio della concentrazione di alimento e poi la pastorizzazione dei batteri a causa del surriscaldamento, la massima concentrazione in uscita è 356 mg_{COD}/L.

Il periodo compreso tra il giorno 137 ed il giorno 148 è caratterizzato da un accumulo significativo di acidi organici all'interno del digestore che ha portato ad ottenere un massimo valore della concentrazione di *COD* nell'effluente di 2,53 g_{COD}/L.

Proseguendo con la sperimentazione, sono stati sempre più numerosi i giorni nei quali si sono registrate elevate concentrazioni di *COD* in uscita dal digestore, come è possibile riscontrare nei giorni 188 e 193 e nel periodo compreso tra il giorno 202 ed il giorno 223. Tra le motivazioni della non ottimale resa del processo è plausibile la carenza di micronutrienti necessari per la crescita dei batteri metanigeni, in quanto l'acqua utilizzata per eseguire la corretta diluizione dell'alimento corrisponde al permeato dell'impianto di osmosi inversa di proprietà del caseificio.

La strategia di risposta nell'abbassare fortemente il carico per dilavare gli acidi accumulati ha però comportato un decadimento della biomassa o una limitazione dell'attività degradativa della stessa per carenza di substrato di crescita. E' possibile osservare questo fenomeno di decadimento della biomassa a valle dell'interruzione del carico per dilavare gli acidi organici accumulati nel grafico in figura 34.

A partire dal giorno 216 è stata quindi dosata una quantità di lievito corrispondente ad una sua concentrazione in alimento pari prima a 25 mg/L ed in seguito a 50 mg/L al fine di accelerare la crescita batterica e sostenere l'attività metanigena: in realtà non sono stati riscontrati aumenti del tenore di biomassa presente nel digestore, tuttavia il lievito ha permesso di tamponare la produzione di acidi all'interno del digestore permettendo quindi di conseguire discreti rendimenti di rimozione della sostanza organica alimentata.

Il rendimento di rimozione medio, calcolato mediante il carico alimentato ed il carico rimosso, presenta valori elevati in corrispondenza dei periodi di buon funzionamento dell'impianto.

Il rendimento medio relativo al primo periodo di sperimentazione, se si esclude il periodo di malfunzionamento (dal giorno 64 al giorno 94), risulta essere del 87,8%.

Se si osserva il periodo successivo al secondo inoculo fino al giorno 137, il rendimento di rimozione non è mai sceso sotto al 92,44%.

In questo periodo, da considerare più rappresentativo in quanto non si sono verificati problemi, è stato raggiunto un rendimento massimo del 98,7% e per circa 40 giorni non è mai sceso sotto il 90%.

Gli alti valori di rendimento indicano un'ottima degradazione della sostanza organica introdotta con l'alimento e una buona risposta dell'attività batterica agli incrementi di carico. Nel secondo periodo di sperimentazione, sono stati riscontrati valori di rendimento di rimozione della sostanza organica inferiori rispetto al primo e molto oscillanti. E' difficile stabilire un trend preciso, soprattutto a causa delle numerose interruzioni del carico che sono state necessarie per dilavare gli acidi organici e per fronteggiare all'oscillazione continua del livello del digestore registrata nel periodo compreso tra il giorno 223 ed il giorno 231.

Valori di rendimento oscillanti ed a volte inferiori al 90% possono essere giustificati da un fatto significativo che ha riguardato l'intera attività sperimentale: durante la preparazione di ogni carico, infatti, la diluizione del siero ultrafiltrato è stata effettuata con l'effluente dell'impianto di osmosi inversa di proprietà del caseificio; questo ha comportato la mancanza di micronutrienti fondamentali per la crescita della biomassa all'interno del digestore.

E' comunque significativo il legame che sussiste tra il rendimento di rimozione della sostanza organica ed il parametro *FOS/TAC* come è osservabile in figura 34: in particolare, elevati valori del rapporto *FOS/TAC* indicano un accumulo significativo degli acidi organici all'interno del digestore, con una concentrazione di alcalinità insufficiente per poterli tamponare. Per questo motivo, in corrispondenza di elevati valori di questo parametro, sono riscontrabili rendimenti di rimozione bassi, talvolta anche al di sotto dell'80%.

5.1.3 Risposta della biomassa: tenore di solidi

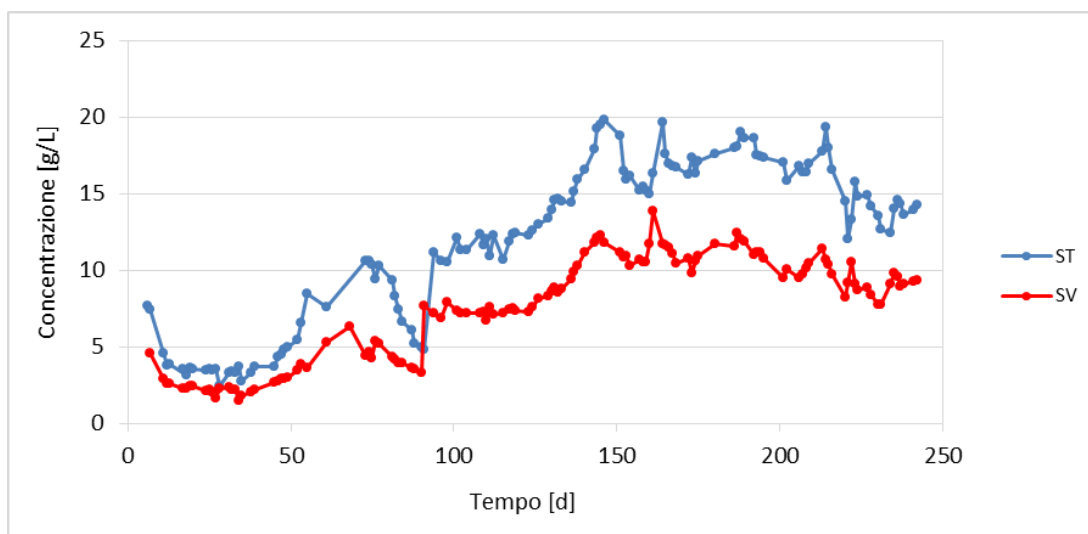


Figura 35: Andamento temporale della concentrazione di solidi totali (ST) e solidi volatili (SV) nel digestore anaerobico.

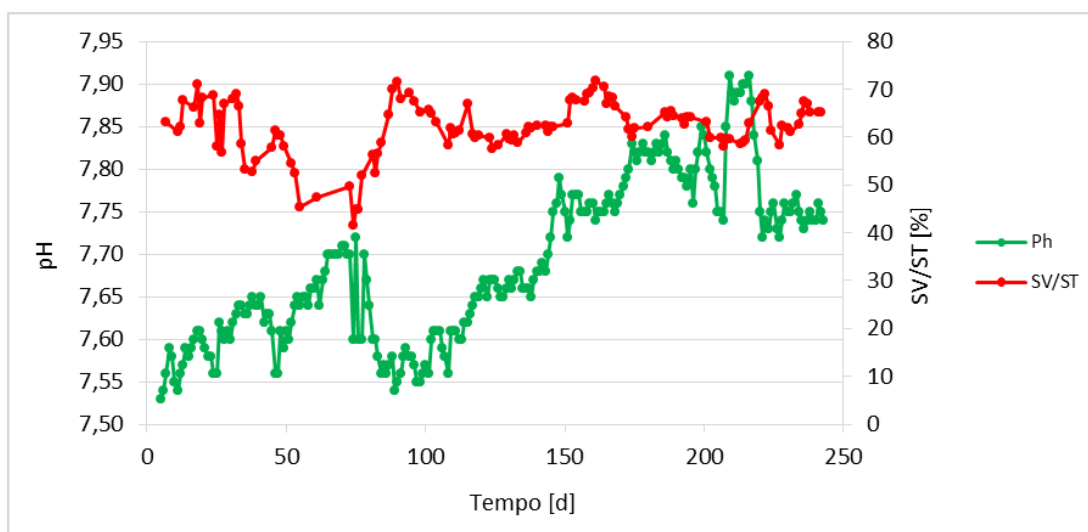


Figura 36: Andamento temporale del rapporto SV/ST in funzione del pH all'interno del digestore.

La concentrazione iniziale di solidi nel digestore anaerobico è pari a 7,99 g/L per quanto riguarda i solidi totali e 5,04 g/L per quelli volatili. Ciò che si osserva nei primi giorni, in particolare nelle prime due settimane, è una diminuzione della concentrazione fino a valori prossimi a 3,2 g/L per i totali e 2,2 g/L per i volatili. Questo fenomeno è dovuto alla progressiva degradazione e idrolisi delle sostanze in forma particolata presenti nel digestore e derivanti dal digestato proveniente dal depuratore di PLAC.

È molto probabile che il fango proveniente dal digestore PLAC, infatti, contenga oltre alla biomassa attiva una quantità non trascurabile di sostanze sia inerti che organiche che subiscono fenomeni di idrolisi e di degradazione. Ciò può essere dovuto al tempo di residenza idraulico del digestore di PLAC, non sufficiente per la completa degradazione della sostanza organica da rimuovere, che si ritrova quindi nel digestato a valle del trattamento (utilizzato come inoculo per l'impianto pilota).

Nelle due settimane successive, nonostante il buon rendimento di rimozione, la concentrazione di solidi è rimasta pressoché costante.

A partire dalla quarta settimana, in corrispondenza del giorno 28, è stata dosata una soluzione a base di fosfato di potassio per sostenere la crescita batterica. Il prodotto utilizzato è HASCON M10ADPK 15-20, un fertilizzante arricchito con microelementi. Nel periodo in cui è stato aggiunto questo prodotto, dosato per aumentare la concentrazione di fosforo nell'alimento di 4 mg/L, è possibile osservare un aumento dei solidi volatili fino a 5,3 g/L e dei solidi totali fino a 10,3 g/L.

In questa fase il tasso di crescita dei solidi volatili e dei solidi totali dovrebbe essere il medesimo, con un mantenimento della concentrazione dei solidi non volatili. Ciò è dovuto alla crescita dei batteri (*SV*) e al fatto che non vengono introdotti solidi che potrebbero incrementare la componente minerale tramite l'alimento: i solidi totali aumentano quindi solo nella loro componente volatile e non anche in quella minerale.

In realtà si osserva un progressivo allontanamento della concentrazione dei solidi totali da quella dei solidi volatili, con la prima che cresce più velocemente della seconda. Questo comportamento è causato dall'immissione di soda caustica, utilizzata per mantenere stabile il pH e fornire alcalinità. La soda reagisce nel digestore formando composti che precipitano e quindi causano l'incremento della componente non volatile dei solidi.

L'aumento della concentrazione di solidi prosegue fino al giorno 78, in corrispondenza del quale è avvenuto il surriscaldamento del digestore. Da questo giorno, fino al momento del nuovo inoculo, le concentrazioni dei solidi decrescono.

La diminuzione dei solidi volatili dopo il surriscaldamento è, con ogni probabilità, dovuta alla rottura dei legami che uniscono i batteri negli aggregati ed alla lisi cellulare, quindi alla rottura della membrana e all'idrolisi delle componenti che compongono i batteri. Questo causa un abbassamento della concentrazione, che passa da 5,24 g/L (giorno 77) a 3,28 g/L (giorno 90).

La diminuzione della componente non volatile è invece probabilmente dovuta alla dissoluzione dei composti che si sono formati a causa del dosaggio di soda caustica. È possibile che alcuni di questi composti si sciolgano ad alte temperature e questo ha portato, insieme alla diminuzione dei solidi volatili, alla scomparsa di una parte della componente non volatile. La concentrazione passa in questo caso da 9,30 g/L (giorno 77) a 4,82 g/L (giorno 90).

Il giorno 91, grazie al secondo inoculo, le concentrazioni di solidi si riportano a 11,13 g/L e 7,70 g/L per i totali ed i volatili, rispettivamente. Analogamente a quanto accaduto a valle del primo inoculo, si registra anche in questo caso un periodo di adattamento e decomposizione della sostanza idrolizzabile immessa, dopo il quale le concentrazioni tornano a crescere. In particolare le concentrazioni dopo l'acclimatamento risultano di 10,55 g/L quella dei solidi totali e 6,87 quella dei solidi volatili.

Il tasso di crescita del periodo successivo è inferiore rispetto a quello sostenuto dal dosaggio di fosforo, sia per la minor quantità di nutrienti dosata che per l'effetto dello spurgo di digestato, effettuato quotidianamente a partire dal giorno 109.

Lo spurgo viene effettuato con due finalità:

- Mantenimento dell'*SRT*, grazie all'estrazione di una quantità nota di batteri;
- Espulsione delle sostanze particolate, per favorire la diminuzione dei solidi non volatili e conseguire l'aumento del rapporto *SV/ST*.

Se si osserva l'andamento delle concentrazioni a partire da quando viene effettuato lo spurgo (giorno 109) si nota come non si verifichi l'andamento atteso. L'aumento della componente non volatile nonostante l'estrazione di digestato dal reattore è probabilmente causata anche in questo caso dai precipitati che si formano a partire dalla soda caustica; la formazione di questi composti è plausibilmente più rapida rispetto alla crescita batterica e non permette di estrarre più solidi inerti che solidi volatili.

La continua crescita dei solidi totali e volatili si arresta in corrispondenza del giorno 145, quando vengono registrati valori di concentrazione pari a 19,82 g/L per i solidi totali e 12,29 g/L per i solidi volatili.

A partire da questo giorno non è più possibile riscontrare un aumento continuo delle concentrazioni dei solidi presenti nel digestore, bensì una loro continua oscillazione.

Questo fenomeno può essere giustificato dal fatto che la strategia di risposta nell'abbassare fortemente il carico per dilavare gli acidi accumulati ha spesso comportato un decadimento della biomassa o una limitazione dell'attività degradativa della stessa per carenza di substrato di crescita. Questo fenomeno è dimostrato dal grafico riportato in figura 34 dove è possibile osservare una diminuzione della concentrazione dei solidi volatili in corrispondenza dei giorni in cui è stato bloccato il carico per facilitare il dilavamento degli acidi, come nei giorni 145 e 194.

In aggiunta, a partire dal giorno 170, come è possibile riscontrare dal grafico in figura 36, il pH è stato portato fino ad un valore di circa 7,85 al fine di aumentare l'alcalinità nel digestore per contrastare lo sviluppo degli acidi organici: l'aumento del dosaggio di soda caustica nel digestore ha portato alla formazione di composti che precipitano e che quindi hanno causato l'incremento della frazione non volatile dei solidi.

L'andamento temporale dei solidi all'interno del digestore è stato certamente influenzato dall'aver diluito il siero ultrafiltrato con l'effluente dell'impianto di osmosi inversa di proprietà del caseificio: l'assenza di micronutrienti apportati al digestore ha probabilmente inibito l'attività metanigena e, conseguentemente, la crescita batterica.

Il calcolo della resa cellulare netta (Y) non è stato effettuato per l'intera sperimentazione, data l'elevata influenza dei problemi tecnici e dei cambiamenti delle condizioni operative, ma solamente nei periodi iniziale ed intermedio, caratterizzati da assenza di malfunzionamenti e condizioni di gestione stabili. Esso è stato effettuato considerando il periodo compreso tra il giorno 35 ed il giorno 49 e quello compreso tra il giorno 130 ed il giorno 145, con la biomassa introdotta mediante il secondo inoculo già acclimatata e lo spurgo giornaliero di 50 litri di fango.

E' corretto precisare che le considerazioni relative alla resa cellulare andrebbero effettuate prendendo in considerazione esclusivamente la frazione sospesa dei solidi volatili; tuttavia, durante l'attività sperimentale sono state misurate esclusivamente le concentrazioni dei solidi volatili all'interno del digestore, senza distinguere la parte sospesa da quella disciolta. La resa cellulare indica il tasso di accrescimento della biomassa in funzione del carico di COD rimosso. Un valore medio di Y per un periodo definito è calcolabile valutando la biomassa cresciuta cumulata, tenendo conto di eventuali spurghi, ed il carico rimosso cumulato nel medesimo periodo.

Non avendo una disponibilità continua dei dati di carico rimosso, nei giorni di assenza di dati il valore è stato ipotizzato uguale all'ultimo dato disponibile. La cumulata dei solidi volatili cresciuti invece è già disponibile a partire dai dati sperimentali, in quanto non vi è fuoriuscita dei solidi dal digestore (nei periodi dove non è stato controllato il parametro SRT). Nel caso di estrazione di una determinata portata di fango di spurgo, la crescita della biomassa è stata ottenuta come somma della massa di solidi volatili estratti giornalmente mediante lo spurgo e della massa di solidi volatili cresciuti nel digestore, quest'ultima derivante dalle analisi sperimentali. Ovvero:

$$\Delta SV_{BIOMASSA} \left[\frac{kg_{sv}}{d} \right] = SV_{SPURGO} \left[\frac{kg_{sv}}{d} \right] + \Delta SV_{DIGESTORE} \left[\frac{kg_{sv}}{d} \right]$$

Nella quale:

$$SV_{SPURGO} \left[\frac{kg_{sv}}{d} \right] = c_{SPURGO} \left[\frac{g_{sv}}{L} \right] * Q \left[\frac{L}{d} \right] * 10^{-3} \left[\frac{kg_{sv}}{g_{sv}} \right]$$

Nelle precedenti equazioni Q rappresenta la portata di spurgo (50 L/D) e c_{SPURGO} la concentrazione di solidi volatili presenti nel digestore ottenuta mediante le analisi di laboratorio.

Effettuando una interpolazione lineare delle due cumulate (carico rimosso cumulato e SV cresciuti cumulati) si ottengono due equazioni, dalle quali è possibile estrarre il coefficiente angolare. Nel caso della biomassa cumulata il coefficiente angolare ne indica il tasso di crescita giornaliero, mentre nel caso del carico rimosso cumulato ne indica il tasso di consumo giornaliero. Rapportando queste quantità si ottiene dunque il valore della resa cellulare Y.

Come riportato nei grafici in figura 35 ed in figura 36, nel periodo compreso tra il giorno 35 ed il giorno 49 è stato ottenuto un valore di Y pari a 0,13 $\text{kg}_{\text{SV}}/\text{kg}_{\text{COD}}$ mentre per quanto riguarda il periodo compreso tra il giorno 130 ed il giorno 145 è stato riscontrato un valore di Y pari a 0,10 $\text{kg}_{\text{SV}}/\text{kg}_{\text{COD}}$. Questa differenza potrebbe essere giustificata dall'aver riscontrato un valore della velocità di crescita batterica maggiore nel periodo in cui è stato dosato la soluzione contenente fosforo al fine di supportare l'attività metanigena.

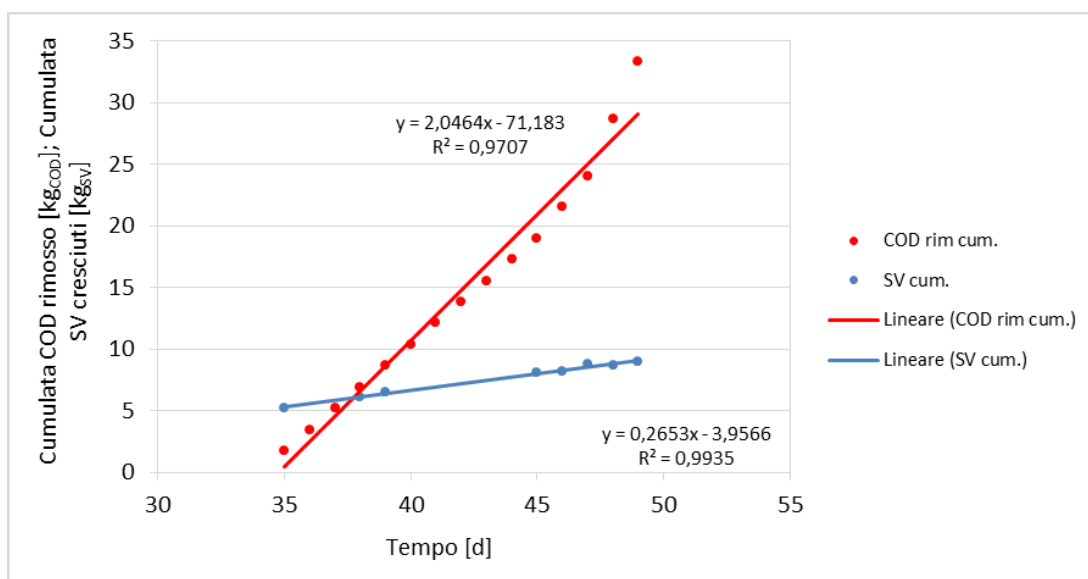


Figura 37: Cumulata del COD rimosso e cumulata degli SV cresciuti nel periodo compreso tra il giorno 35 ed il giorno 49.

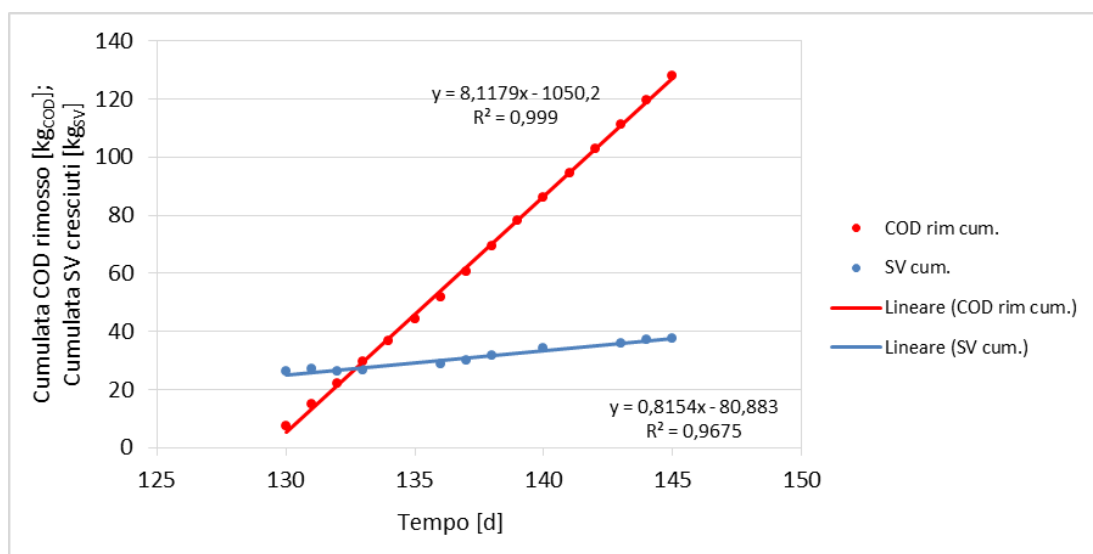


Figura 38: Cumulata del COD rimosso e cumulata degli SV cresciuti nel periodo compreso tra il giorno 130 ed il giorno 145.

Per i medesimi periodi, caratterizzati da una visibile crescita batterica, è stato possibile effettuare anche delle considerazioni sulle cinetiche di crescita della biomassa presente nel digestore e calcolare la crescita di biomassa sfruttando l'equazione di Monod-Herbert, legge fisica che si riferisce al bilancio della biomassa in sistema batch:

$$\mu = \mu_{MAX} \frac{S}{K_S + S} - K_d$$

- μ = Velocità di crescita batterica [d^{-1}];
- $\mu_{max} = K_M * Y$, parametro cinetico che rappresenta la massima velocità di crescita batterica ed è caratteristico di ogni specie batterica e di ogni substrato [d^{-1}];
- S = Concentrazione del substrato [kg_{COD}/m^3];
- K_S = Costante di semisaturazione che rappresenta la concentrazione del substrato per cui la velocità di crescita batterica risulta pari alla metà di quella massima [kg_{COD}/m^3];
- K_d = Costante di decadimento batterico [d^{-1}].

Sono stati fissati i seguenti parametri cinetici, riportati nel modello ADM1 e riferiti alla famiglia dei batteri metanigeni acetoclasti, con substrato di crescita caseina:

- $K_M = 8,4 \text{ g}_{COD}/\text{g}_{COD}/\text{d}$;
- $K_S = 0,096 \text{ kg}_{COD}/\text{m}^3$;

- $K_d = 0,02 \text{ d}^{-1}$.

Per quanto riguarda invece il valore della concentrazione di substrato, esso non si mantiene costante ma varia in funzione degli incrementi di carico ed è stato determinato mediante le analisi sull'alimento condotte in laboratorio.

A partire da questi valori, applicando l'equazione di Monod-Herbert, sono stati trovati valori medi di velocità di crescita batterica pari a $0,719 \text{ d}^{-1}$ e $0,569 \text{ d}^{-1}$ rispettivamente per il periodo compreso tra il giorno 35 ed il giorno 49 e per il periodo compreso tra il giorno 130 ed il giorno 145.

Questa differenza può essere giustificata dall'apporto di fosforo dosato assieme all'alimento nel primo periodo della sperimentazione, al fine di supportare la crescita batterica e quindi l'attività metanigena.

5.1.4 Produzione di biogas

Portata di metano attesa

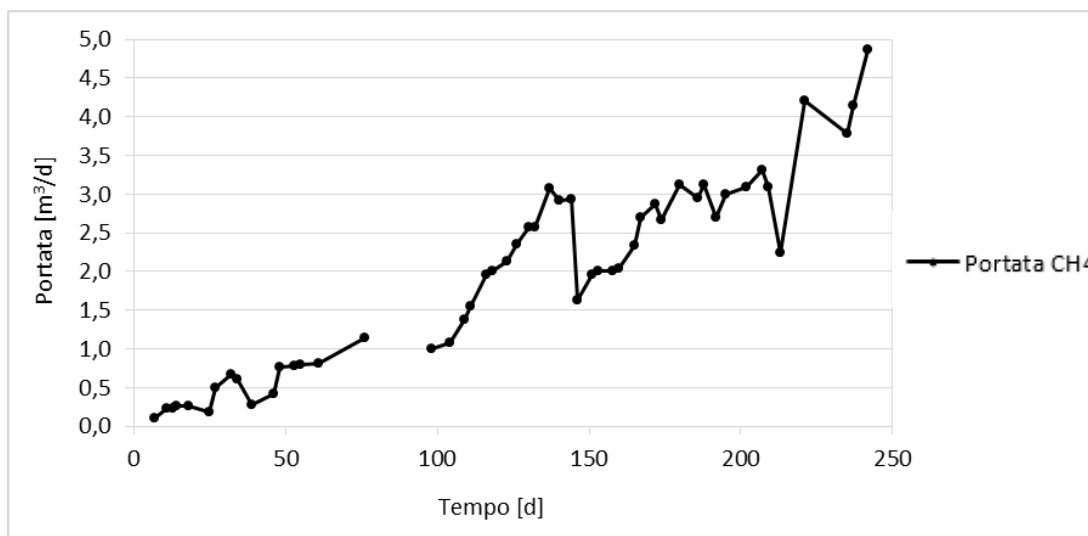


Figura 39: Andamento temporale della portata di metano stimata.

La portata di biogas prodotto, o meglio di solo metano, può essere misurata oppure stimata. L'impianto pilota dispone di un flussimetro posizionato all'uscita del digestore per la misurazione della portata di biogas; questo dispositivo però, a causa di un guasto avvenuto prima dell'avvio della sperimentazione, non è mai entrato in funzione.

Per questo motivo non è possibile eseguire bilanci di massa sul *COD* per l'intero sistema e per quanto riguarda il biogas l'informazione che si può ottenere è solamente una portata di metano attesa. Questa portata è stata stimata a partire dal bilancio di massa del *COD* nel digestore, ovvero dalla differenza tra il carico di sostanza organica all'ingresso e all'uscita (paragrafo 2.3.1); si tratta quindi di un calcolo indiretto, i cui risultati sono mostrati in Figura 37.

I risultati della portata di metano attesa si possono suddividere in tre periodi: il primo dall'avvio fino al giorno corrispondente al secondo inoculo, il secondo compreso tra il giorno 98 ed il giorno 137 ed infine il terzo, ovvero quello a partire dal giorno 138 fino al termine della sperimentazione.

Nel secondo periodo la portata di metano attesa risultata crescente, conseguentemente agli aumenti di carico e ai buoni valori di rimozione. Nel primo e nel terzo periodo invece, a causa dei numerosi problemi avvenuti, l'alimentazione è stata spesso interrotta o effettuata a bassi carichi, quindi in questi giorni è possibile riscontrare dal grafico in figura 37 un andamento della portata di metano attesa non in continua crescita.

Composizione del biogas

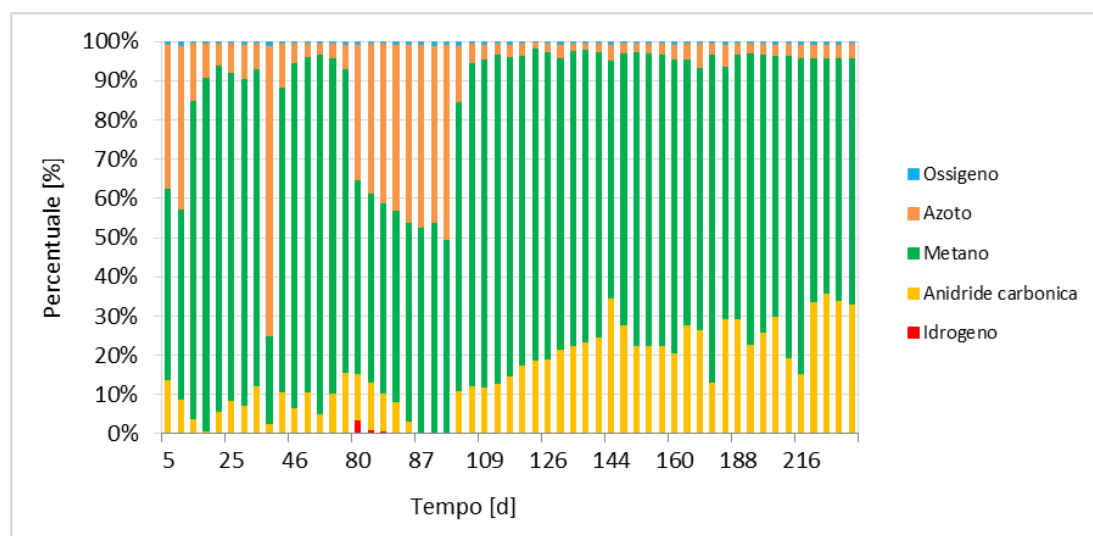


Figura 40: Andamento temporale della composizione del biogas prodotto dall'impianto pilota.

La composizione del biogas prodotto è riportata in Figura 40.

La composizione iniziale, nella quale è presente il 36,7% di azoto, è dovuta al riempimento dello spazio di testa del digestore con azoto il giorno dell'inoculo. Questo ha permesso di far fuoriuscire tutto l'ossigeno presente ed ha garantito il funzionamento in condizioni anaerobiche già dal primo giorno.

Col passare dei giorni si può osservare come la produzione di biogas abbia portato ad una graduale riduzione della percentuale di azoto, a favore dell'aumento della percentuale di metano. Questo andamento è riscontrabile fino al giorno 33 ed ha portato ad avere una percentuale di metano compresa tra l'80% ed il 90% a fronte di un carico alimentato tra 1,2 kg_{COD}/d e 1,9 kg_{COD}/d.

Se si fa riferimento alla formula di Buswell e Symons (pagina 11) e si calcola la produzione di CH₄ e CO₂ a partire da un carboidrato semplice, ad esempio glucosio, è possibile notare come il numero di moli dei due composti sia uguale. Ciò che si osserva nella composizione del biogas prodotto dall'impianto pilota, invece, è un tenore di metano molto più elevato rispetto a quello dell'anidride carbonica. Ciò è molto probabilmente dovuto alle condizioni interne al reattore, ovvero al dosaggio di soda per il controllo di pH e alcalinità: in particolare, dal punto di vista chimico, il dosaggio di soda provoca un aumento del pH all'interno del digestore, causando lo spostamento dell'equilibrio dell'acido carbonico verso i carbonati ed i bicarbonati anziché verso l'anidride carbonica in fase liquida in equilibrio con quella in fase gassosa secondo la legge di Henry.

Il giorno 34 si riscontra un elevato tenore di azoto nel gas a causa della rottura della pompa P05, responsabile del ricircolo del digestore; questo ha portato alla perdita di oltre 70 litri di digestato e all'assenza di miscelazione per diverse ore, che ha causato il raffreddamento nel digestore fino a 32,5 °C.

Per compensare l'abbassamento di livello nel reattore e l'abbassamento della pressione nello spazio di testa causato dalla diminuzione di temperatura il sistema ha insufflato azoto gassoso fino a che la pompa è stata riparata e le condizioni sono tornate stabili.

È possibile notare come nonostante il problema tecnico avvenuto, i batteri abbiano continuato a produrre metano; questo si osserva dal fatto che la misurazione successiva, effettuata il giorno 39, mostra una composizione del biogas simile a quelle raggiunte prima del guasto, con un tenore di azoto pari a 11,3% e di metano pari a 77,5%.

Dal giorno 39 fino al giorno 77 la composizione del biogas è caratterizzata da elevati tenori di metano, che ha raggiunto un picco di 91,8%. L'azoto è rimasto sempre sotto l'11,3% mentre l'anidride carbonica ha assunto valori tra 10,8% e 15,6%, leggermente superiori a quelli osservati nel periodo precedente.

Il giorno 78 è avvenuto il surriscaldamento ed il digestore ha raggiunto una temperatura di oltre 73 °C che ha causato la parziale pastorizzazione dei batteri presenti. Da questo momento e fino al giorno 90 la percentuale di metano è diminuita. In questo periodo il sistema di insufflazione di azoto ha immesso notevoli quantità di gas per garantire il mantenimento della pressione all'interno del digestore.

Si osserva quindi l'aumento del tenore di azoto, che raggiunge il 49,9%, il mantenimento del tenore di metano a livelli prossimi al 50% e la diminuzione del tenore di anidride carbonica fino allo 0,2%. Sempre nel periodo a valle del surriscaldamento si riscontra la presenza di

idrogeno nel gas prodotto; questo è causato dalla scomparsa dei batteri metanigeni, che svolgono l'ultima fase della digestione, nella quale acido acetico e idrogeno vengono convertiti in metano ed anidride carbonica.

Il giorno 91 è stato effettuato il nuovo inoculo e la produzione di metano è tornata a crescere. L'azoto insufflato per mantenere la pressione è diminuito e da questo giorno in poi se ne ha necessità solamente per compensare l'abbassamento di livello durante i cicli di permeazione e di estrazione dello spurgo. Con il ritorno alla stabilità e la crescita dei batteri introdotti ciò che si osserva, oltre alle elevate percentuali di metano è l'incremento del tenore di anidride carbonica.

A valle del secondo inoculo la percentuale di azoto è rimasta sempre sotto l'1% mentre la percentuale di anidride carbonica è cresciuta a scapito di quella del metano. Questo comportamento potrebbe essere dovuto al regolare funzionamento dell'impianto, che ha richiesto dosaggi di soda inferiori rispetto a quelli necessari per il controllo durante le fasi di malfunzionamento. Con concentrazioni di soda caustica minori si è ridotto leggermente il pH, provocando uno spostamento dell'equilibrio dell'acido acetico verso l'anidride carbonica in fase liquida in equilibrio con quella in fase gassosa secondo la legge di Henry. Si osserva pertanto un andamento che dovrebbe portare la composizione del biogas verso quella prevista dalla formula di Buswell e Symons per i carboidrati (circa 50% di CO₂ e 50% di CH₄). A partire da una composizione nei giorni successivi al secondo inoculo con l'82,3% di metano e il 12,2% di anidride carbonica (con carico di 3,07 kg_{COD}/d) si arriva a una composizione con 72,8% di metano e 24,6% di anidride carbonica (con carico di 9,84 kg_{COD}/d).

In seguito, a partire dal giorno 145 fino al termine della sperimentazione, il tenore di metano nel biogas è oscillato notevolmente a scapito dell'anidride carbonica con valori medi rispettivamente pari al 70,55% e 25,58%.

I dati relativi all'ultimo periodo non sono però molto rappresentativi in quanto sono state necessarie numerose interruzioni dell'alimentazione a causa di problematiche tecniche ed al fine di dilavare gli acidi organici accumulati nel digestore.

Nonostante le problematiche che hanno impedito il corretto funzionamento dell'impianto relativamente all'ultimo periodo di sperimentazione, non si sono verificati sbalzi di temperatura o perdite di fango all'interno del digestore che necessitano elevate insufflazioni di gas inerte per mantenere in pressione il digestore, motivo per il quale il tenore di azoto nel biogas non ha mai superato il valore del 6%.

5.2 Monitoraggio del fouling

5.2.1 Parametri idraulici di filtrazione

I parametri idraulici relativi alla filtrazione, monitorati durante la sperimentazione, sono la pressione transmembrana, il flusso e la permeabilità.

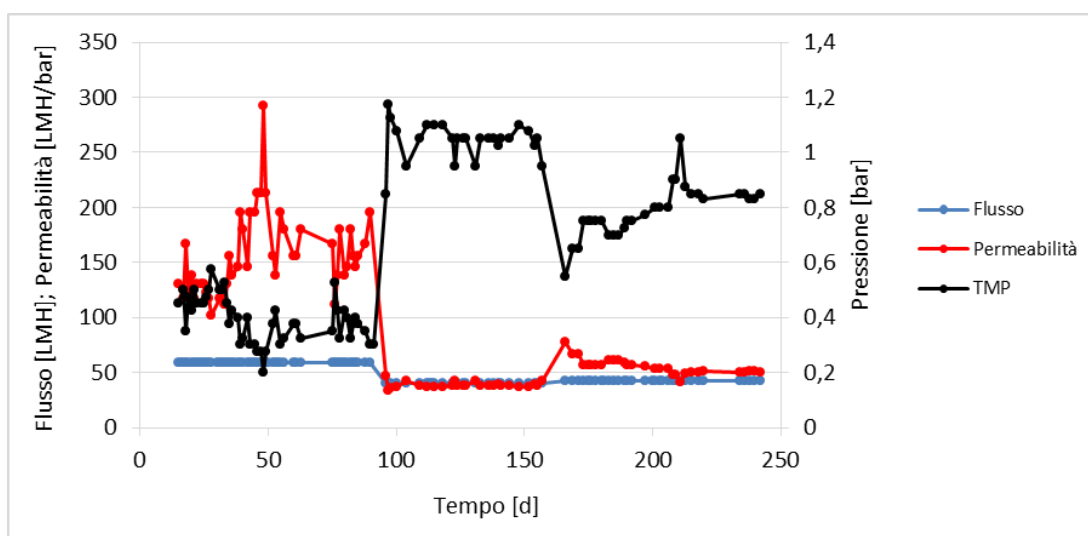


Figura 41: Andamento temporale dei principali parametri idraulici di filtrazione: flusso, permeabilità e pressione transmembrana.

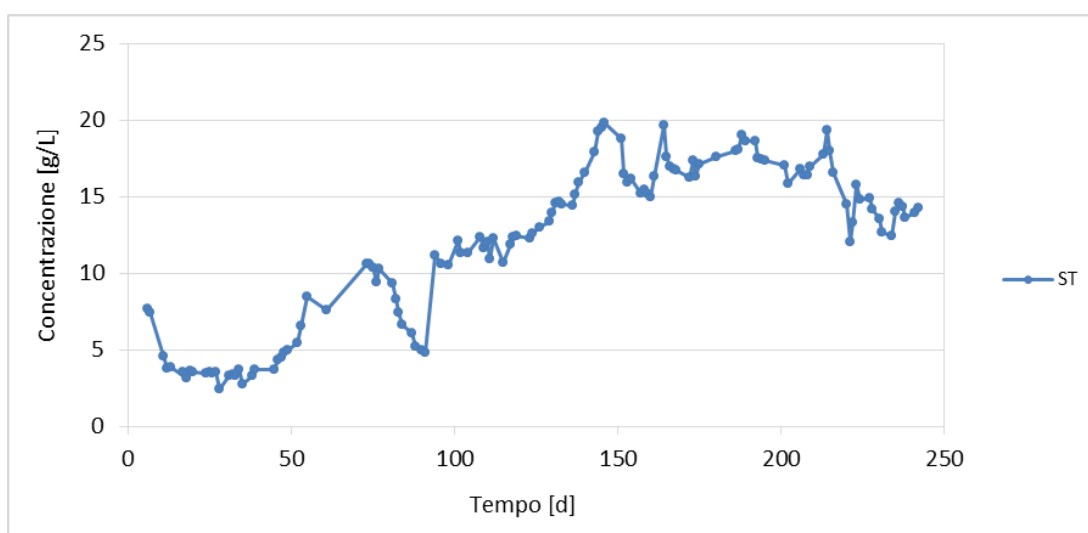


Figure 42: Andamento temporale della concentrazione dei soliti totali all'interno del digestore.

Il monitoraggio della pressione transmembrana fornisce indicazioni relative alla progressiva difficoltà che il flusso di permeato incontra durante i cicli di permeazione. Questo parametro è funzione della temperatura all'interno del digestore e della concentrazione di solidi, entrambe influenti sulla viscosità del fango.

I valori considerati, con i quali è stato costruito il grafico, sono valori medi acquisiti durante la permeazione. In ogni ciclo di estrazione del permeato, infatti, il valore della *TMP* aumenta al passare del tempo in quanto avviene un graduale sporcamento della membrana. Una volta terminato il ciclo di permeazione il fango continua ad essere pompato all'interno della membrana senza estrazione di permeato, in modo tale da esercitare un'azione di taglio sulle pareti e rimuovere il deposito formato in precedenza. Questo consente di iniziare il successivo ciclo di permeazione con la membrana pulita e con la stessa *TMP* iniziale del ciclo precedente.

Fino al giorno del secondo inoculo, che ha incrementato la concentrazione di solidi, la *TMP* ha assunto valori sempre inferiori a 0,6 bar, con valor medio di 0,39 bar.

A partire dal giorno del secondo inoculo sono stati osservati valori medi di *TMP* attorno a 1,1 bar, con valor medio di 1,04 bar.

Questo aumento è giustificato dalla maggiore concentrazione di solidi, conseguenza dell'aggiunta di nuovo fango, responsabile di un'intensificazione dei processi di sporcamento della membrana durante la filtrazione a parità di temperatura.

In corrispondenza del giorno 160 è stato effettuato un terzo inoculo, che però non ha fatto registrare un elevato aumento della concentrazione di solidi totali all'interno del digestore (da 16,29 g/L il giorno 160 a 19,69 g/L il giorno 161, per poi tornare immediatamente a valori inferiori a 17 g/L a causa di probabili fenomeni di idrolisi della sostanza idrolizzabile immessa). Inoltre, a partire da questo giorno fino al termine della sperimentazione, numerose sono state sia le interruzioni che gli abbassamenti del carico, che è probabile abbiano causato una limitazione dell'attività degradativa della stessa per carenza di substrato di crescita.

Questo fenomeno giustifica un abbassamento dei valori di *TMP* rispetto al periodo a valle del secondo inoculo.

Come per la *TMP* anche il valore di flusso è un valore medio riferito al singolo ciclo di permeazione. Questo parametro viene monitorato grazie ad un flussimetro posto nel condotto di scarico del permeato.

Durante il primo periodo, fino al giorno 91, il flusso durante ogni ciclo di permeazione assume un valore stabile di 4 L/min. Dopo l'immissione dei nuovi solidi con il secondo inoculo il flusso assume valori variabili durante ogni ciclo: inizialmente esso è pari a 4 L/min (a membrana pulita) e quindi decresce fino a raggiungere 1,5 L/min (a fine ciclo, con membrana intasata).

Se si convertono le portate di permeato in LMH, utilizzando la superficie della membrana, pari a 4,1 m², i flussi risultano pari a 58,5 LMH durante il primo periodo e 40,2 LMH durante il secondo.

La mancata crescita dei solidi all'interno del digestore a partire dai giorni a valle del terzo inoculo per i motivi descritti in precedenza giustifica il mantenimento di un valore di flusso di permeato stabile e simile a quello precedente di 43,02 LMH.

La motivazione del comportamento del flusso è la medesima della *TMP*: la maggior concentrazione di solidi all'interno del digestore nel secondo e nel terzo periodo, rispetto al primo, causa uno sporcamento più rilevante durante ciascun ciclo di permeazione, che si traduce in una diminuzione della portata di permeato prodotta.

La permeabilità si ottiene come rapporto tra il flusso e la pressione transmembrana. Essendo il flusso decrescente e la *TMP* crescente, relativamente ai primi due periodi, ciò che si ottiene è una diminuzione della permeabilità della membrana.

Per quanto riguarda il terzo periodo, dato che si è registrata una diminuzione della pressione transmembrana ed un lieve aumento del flusso di permeato, è possibile osservare un piccolo aumento della permeabilità.

La permeabilità calcolata nel primo periodo è variabile e compresa tra 100 LMH/bar e 200 LMH/bar (salvo quattro osservazioni superiori a questo valore), quella a valle del secondo inoculo risulta meno variabile e sempre inferiore a 50 LMH/bar, mentre quella a valle del terzo inoculo è maggiormente oscillante e quasi sempre superiore a 50 LMH/bar.

5.2.2 SMP e EPS

La dinamica delle concentrazioni di *SMP* ed *EPS*, ricavate come somma delle concentrazioni di proteine e di carboidrati, ovvero delle loro principali componenti, è mostrata in Figura 43.

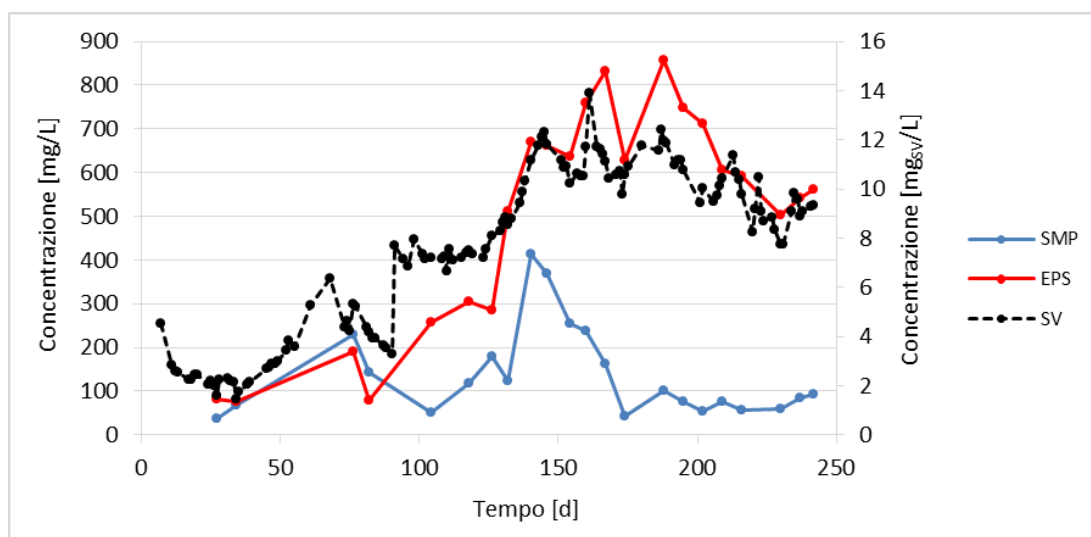


Figura 43: Andamento temporale delle concentrazioni di *SMP* ed *EPS*.

Osservando l'andamento delle concentrazioni dei solidi volatili, riportato in Figura 43, è possibile riscontrare una similitudine tra la dinamica delle concentrazioni *SMP* ed *EPS* e quella di batteri presenti nel digestore.

Nel periodo immediatamente successivo all'avvio non si verifica crescita della biomassa e le concentrazioni di *SMP* ed *EPS* rimangono sotto i 200 mg/L. Durante il periodo in cui la crescita batterica è supportata con l'apporto di fosforo si verifica anche l'aumento delle sostanze rilasciate dai batteri, che raggiungono un picco a seguito del surriscaldamento del digestore (giorno 78). Questo picco è dovuto alla rottura dei legami che formano gli aggregati batterici ed alla lisi cellulare, che causano rispettivamente il rilascio di *EPS* e *SMP*.

Nel periodo successivo si verifica la diminuzione delle concentrazioni di queste sostanze, che rimangono comunque correlate ai solidi volatili; fino al secondo inoculo, infatti, la concentrazione di biomassa nel digestore è diminuita a causa dei bassi carichi alimentati per favorire il dilavamento degli acidi accumulati.

Una volta eseguito il secondo inoculo, con il regolare funzionamento dell'impianto, le concentrazioni di *SMP* ed *EPS* hanno assunto un andamento crescente, come previsto in base alla crescita della biomassa.

Nel periodo immediatamente successivo all'introduzione del secondo inoculo si osserva un valore di *EPS* molto superiore a quello di *SMP* (giorno 104, prima misura dopo il giorno 91);

questa differenza rispetto alla situazione precedente è dovuta alla componente immessa con il secondo inoculo, caratterizzata da concentrazioni di *EPS* decisamente superiori a quelle di *SMP*.

Dal periodo di tempo compreso tra il giorno 104 ed il giorno 140, la dinamica temporale delle concentrazioni torna ad essere simile per entrambe le componenti, che assumono un andamento crescente, raggiungendo valori di concentrazione pari a 507,99 mg/L per gli *SMP* e 637,73 mg/L per gli *EPS*.

Come per il periodo immediatamente a valle del secondo inoculo, anche nei giorni successivi al terzo inoculo è possibile osservare un valore di concentrazione di *EPS* superiore a quello di *SMP*, avendo introdotto nel digestore un fango con le medesime caratteristiche, proveniente anch'esso del depuratore di Monza.

Nel periodo finale della sperimentazione non è stata riscontrata una crescita netta della biomassa, bensì una oscillazione dei valori di concentrazione, la quale può giustificare la continua fluttuazione delle concentrazioni di *SMP* ed *EPS*.

Dal punto di vista teorico ci si attende che il rilascio di queste sostanze influisca sulle prestazioni della membrana di ultrafiltrazione. Questo legame tra i due parametri non è osservabile dai dati raccolti; la principale spiegazione è imputabile alla maggiore influenza sui parametri di filtrazione della concentrazione di solidi nel digestore, piuttosto che delle concentrazioni di *SMP* ed *EPS*. Si può quindi affermare che, nel caso in esame, le concentrazioni di *SMP* ed *EPS* raggiunte non sono tali da influenzare le prestazioni della membrana di ultrafiltrazione installata.

Entrando nel dettaglio per quanto riguarda la caratterizzazione, ciò che si nota dai risultati delle analisi di laboratorio (Figura 44 e Figura 45) è che sia gli *SMP* che gli *EPS* formati hanno un contenuto di proteine maggiore rispetto a quello di carboidrati.

La maggior variabilità delle concentrazioni di proteine può essere dovuta alle prestazioni della membrana di ultrafiltrazione utilizzata per la separazione delle sieroproteine. Si possono verificare durante la filtrazione del siero degli aumenti di pressione, legati alla rete di distribuzione del siero del caseificio, che potrebbero favorire il passaggio di proteine nel permeato. Sono quindi da imputare a questa causa i picchi di proteine rilevati, come ad esempio il giorno 82.

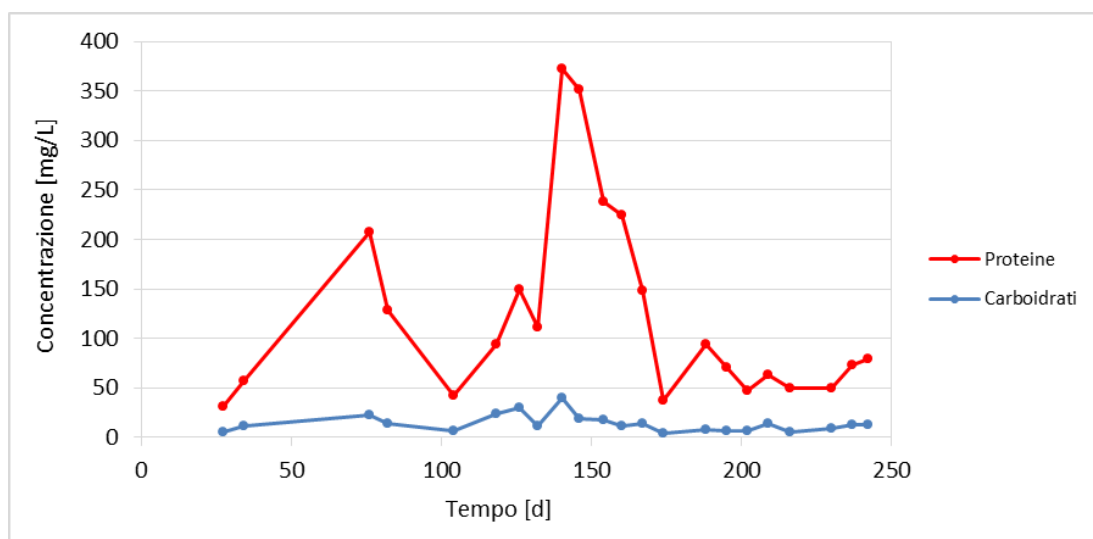


Figura 44: Andamento temporale delle concentrazioni di proteine e carboidrati negli *SMP*.

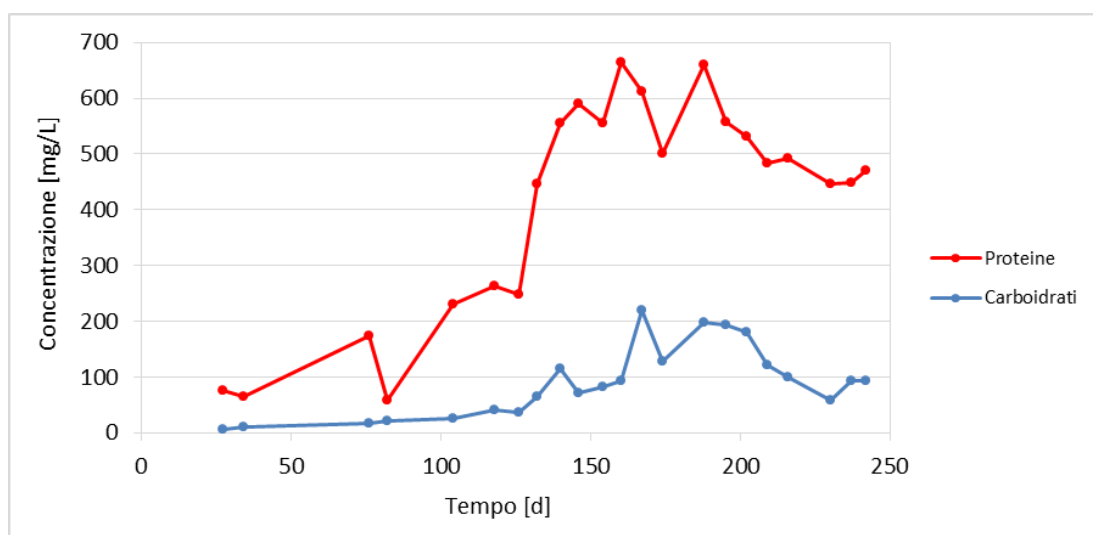


Figura 45: Andamento temporale delle concentrazioni di proteine e carboidrati negli *EPS*.

5.2.3 Viscosità

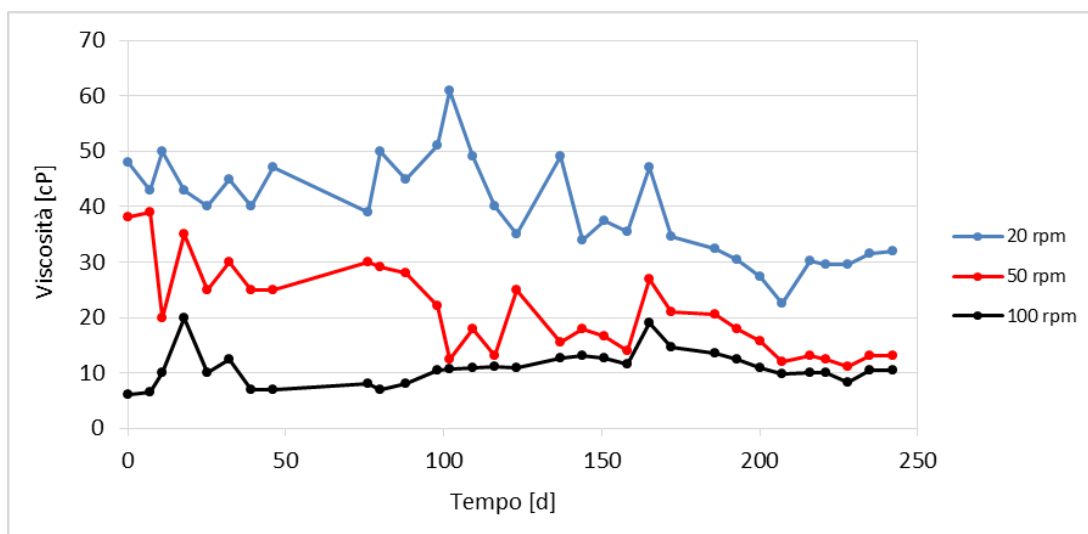


Figura 46: Andamento temporale della viscosità del fango, misurata con tre differenti velocità di rotazione.

La viscosità è un parametro correlato principalmente alla concentrazione di solidi ed alla temperatura. La prova eseguita per monitorare la viscosità del fango contenuto nel digestore sfrutta la resistenza che esso oppone alla rotazione di un dispositivo messo in moto a differenti velocità da un motore.

All'aumentare della velocità di rotazione ciò che ci si aspetta è una minor resistenza. Questo comportamento è confermato dalle prove di laboratorio, i cui risultati sono mostrati in Figura 43, che mostrano sforzi decrescenti passando da 20 RMP a 50 RPM e quindi a 100 RPM.

Per ogni singola velocità di rotazione risulta difficile identificare una tendenza chiara al passare del tempo. Nonostante la concentrazione di solidi sia generalmente crescente, soprattutto a valle del secondo inoculo, non si riscontra una variazione significativa durante le prove di viscosità.

Questo può essere imputabile a due cause:

- La matrice analizzata non subisce particolari mutamenti nel tempo e le oscillazioni dei valori di viscosità ottenuti sono dovute allo strumento di misura;
- La viscosità della matrice analizzata, che è particolarmente eterogenea in quanto contiene aggregati batterici e altro materiale particolato, può presentare differenze tra le diverse misurazioni in quanto i campioni estratti dal digestore possono avere caratteristiche differenti.

La serie di dati ottenuti con velocità pari a 20 RPM oscilla tra un massimo di 61 cP e un minimo di 22,5 cP, mantenendo un valore medio pari a 39,6 cP, con una tendenza alla diminuzione soprattutto nell'ultimo periodo di sperimentazione.

I valori osservati a 50 RPM tendono a diminuire nel tempo e non mostrano particolari differenze tra il periodo a monte e a valle del secondo e del terzo inoculo, con i quali la concentrazione di solidi è aumentata. I valori iniziali, nel periodo successivo all'avvio dell'impianto sono tra 20 cP e 40 cP; i valori nell'ultimo periodo rimangono nell'intervallo tra 10 cP e 27 cP.

La prova a 100 RPM è quella che presenta maggior uniformità dei valori ottenuti, che oscillano attorno a 10,8 cP raggiungendo un massimo di 20 cP ed un minimo di 6 cP.

5.3 Prove di recupero del fosforo dall'effluente del digestore

Nella tabella 28 sono riportati i risultati relativi alle prove che, nella prima fase della sperimentazione, hanno permesso di identificare i parametri che maggiormente hanno influito il fenomeno di recupero del fosforo.

Tabella 28: Risultati relativi alle prove preliminari di precipitazione della struvite.

Parametro	Prova 1A	Prova 1B	Prova 2A	Prova 2B	Prova 3A	Prova 3B	Prova 4A	Prova 4B
P iniziale [mgP/L]	54,2	78,1	60,5	76,5	72,7	85,5	66,0	74,6
P finale [mgP/L]	20,3	9,4	9,2	10,4	10,5	10,0	8,9	6,2
Modalità di dosaggio	Diretta	Indiretta con MgO	Indiretta con HCl	Indiretta con H ₃ PO ₄	Indiretta con HCl	Indiretta con H ₃ PO ₄	Indiretta Senza acido	Indiretta con H ₃ PO ₄
η di rimozione [%]	62,5	88,0	84,8	86,4	85,6	88,3	86,5	91,7

Le prove 1A e 1B sono caratterizzate dai medesimi valori di temperatura, pH, velocità di rotazione e tempo di reazione: l'unico parametro fatto variare è la modalità di dosaggio "diretta"(1A) o "indiretta"(1B).

In entrambi i casi, la quantità di reagente introdotto è esattamente il doppio di quello stechiometrico necessario per raggiungere la precipitazione di struvite, come riportato nella reazione chimica al paragrafo 3.4.

Come è possibile osservare dai risultati ottenuti, il dosaggio “indiretto” di ossido di magnesio, tramite una soluzione di MgO disciolto in acido fosforico, garantisce un maggior recupero di fosforo. L’acido infatti velocizza ed ottimizza il processo di dissoluzione dell’ossido di magnesio: i granelli di ossido riescono a disciogliersi in acqua quasi completamente ed in maniera rapida, rendendo così disponibile lo ione Mg^{2+} per la reazione di precipitazione con lo ione fosfato PO_4^{3-} e lo ione ammonio NH_4^+ a formare struvite.

Data la maggior efficacia ed efficienza nella rimozione del fosforo associata alla modalità di dosaggio “indiretta” dell’ossido di magnesio, è stato deciso di proseguire la sperimentazione tramite pre-dissoluzione dell’MgO in soluzione acida.

Rispetto alle prime prove è stato tuttavia deciso di testare una quantità di acido fosforico inferiore, in modo tale da diminuire la percentuale di fosforo associata all’acido fosforico all’inizio della prova. Anche per questo motivo che si è optato nella prova 2A per l’utilizzo dell’acido cloridrico anziché dell’acido fosforico.

In entrambe le prove è stato raggiunto un rendimento di rimozione di fosforo superiore all’84%: ciò tende a dimostrare che il dosaggio, anche di una minima quantità, di un acido forte causa la dissoluzione dei granelli di ossido di magnesio, facilitando così la formazione di legami con altri ioni (ammonio e fosfato) disciolti nella soluzione di permeato.

Nelle prove 3A e 3B si è deciso di ridurre nuovamente i quantitativi di acidi impiegati per la dissoluzione preliminare dell’ossido di magnesio, sia per ragioni di costi applicativi sia per ragioni di riduzione della concentrazione di fosforo iniziale nel caso dell’utilizzo di acido fosforico.

I rendimenti di rimozione del fosforo sono superiori all’85%, probabilmente dovuto ad un leggero incremento della velocità di rotazione a cui sono sottoposte le bottiglie contenenti la soluzione di permeato.

Come riscontrato nelle seconde prove, anche nelle terze prove è possibile osservare un piccolo aumento del rendimento di rimozione di fosforo qualora fosse previsto l’utilizzo dell’acido fosforico piuttosto che dell’acido cloridrico. Per questo motivo, lo studio della cinetica di rimozione di fosforo dal permeato è stato condotto servendosi dell’acido fosforico per disaggregare i granelli di ossido di sodio e quindi favorire la formazione di legami chimici che portano al deposito di struvite.

A valle delle terze prove è possibile anche affermare come la diminuzione del tempo di contatto rispetto alle seconde prove (da 42 a 18 ore) non ha influenzato in alcun modo il recupero di fosforo dall’effluente del digestore.

Nelle prove 4A e 4B sono stati fatti variare oltre al dosaggio di acido nella fase di pre-dissoluzione, assente nella prova 4A e dimezzato nella prova 4B rispetto al test 3B, anche la velocità di agitazione (150 RPM) e la temperatura di prova.

Per quanto riguarda la velocità di agitazione, osservando gli elevati rendimenti di rimozione, è possibile affermare che una maggiore rotazione a cui è sottoposta la soluzione di permeato facilita il contatto tra i vari elementi che portano alla formazione di struvite.

Per quanto concerne la temperatura, la prova 4A è stata condotta ad una temperatura pari a 35 °C; sebbene non sia stato dosato acido fosforico, la disaggregazione dei granelli di ossido di sodio è stata garantita dall'elevata temperatura (100 °C) che consente di sciogliere il reagente in soluzione con acqua deionizzata.

La prova 4B invece è stata condotta ad una temperatura di 25 °C: in realtà questa sperimentazione non è stata effettuata all'interno dell'agitatore termostato, bensì utilizzando un agitatore magnetico da una sola postazione presente in laboratorio, all'interno del quale è stata registrata una temperatura giornaliera di 25 °C.

Il rendimento di rimozione di fosforo riscontrato nella prova 4B è stato poco inferiore al 92%, valore conseguito anche nelle sperimentazioni riportate in letteratura (Eusebi, et al., 2014).

Dal momento che una sola sperimentazione non è sufficiente ad affermare che a temperatura pari a 25 °C la reazione è favorita rispetto ad un valore di 35 °C e poiché la letteratura riporta studi riguardanti la precipitazione della struvite direttamente all'interno di digestori mesofili (35 °C), si è comunque deciso di condurre test cinetici all'interno dello shaker termostato impostato ad una temperatura di 35 °C.

Analogamente, si è optato per una pre-dissoluzione dell'ossido di magnesio in soluzione acida malgrado i buoni esiti ottenuti nella prova 4A, condotta in assenza di acidi.

Per questo motivo, lo studio della cinetica di rimozione del fosforo dalla soluzione di permeato è stato condotto con i medesimi valori dei parametri operativi utilizzati nella prova 4B, ad eccezione della temperatura.

La curva cinetica ottenuta è riportata in figura 47 :

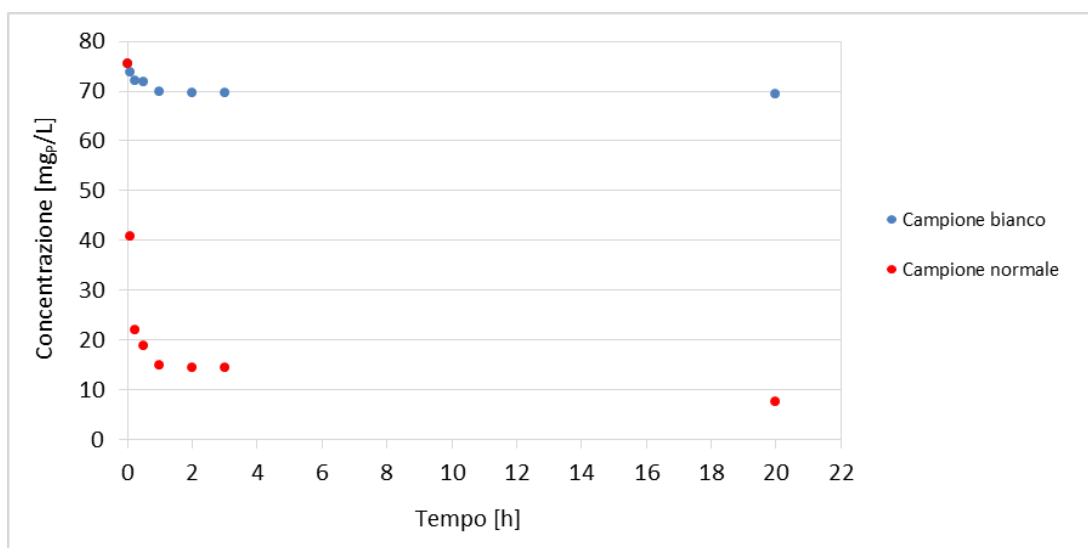


Figura 47: Andamento temporale della concentrazione di fosforo disciolto nell'effluente del digestore.

Il fatto che esista una significativa differenza in termini di concentrazione di fosforo tra la prova di bianco e la prova effettuata sul campione di permeato contenente ossido di magnesio dimostra che la rimozione del fosforo è una diretta conseguenza del dosaggio dell'ossido di magnesio che, legandosi con gli ioni ammonio ed i fosfati, porta alla precipitazione della struvite.

Anche nella prova di bianco è riscontrabile tuttavia una diminuzione della concentrazione di fosforo, probabilmente dovuto al dosaggio di soda, finalizzato all'aumento del pH, che provoca la formazione di sali a base di fosfato che precipitano sul fondo della bottiglia.

La reazione che porta alla formazione di struvite è molto rapida, infatti, come è possibile osservare dal grafico in figura 45, la diminuzione della concentrazione di fosforo disciolto presente nella soluzione di permeato è immediata. Il seguente grafico mostra l'andamento nel tempo della concentrazione del fosforo disciolto nel permeato: tale diminuzione è causata esclusivamente dal dosaggio in modalità "indiretta" dell'ossido di magnesio, senza tenere conto di fenomeni di precipitazione di sali per ragioni legate all'aumento del pH.

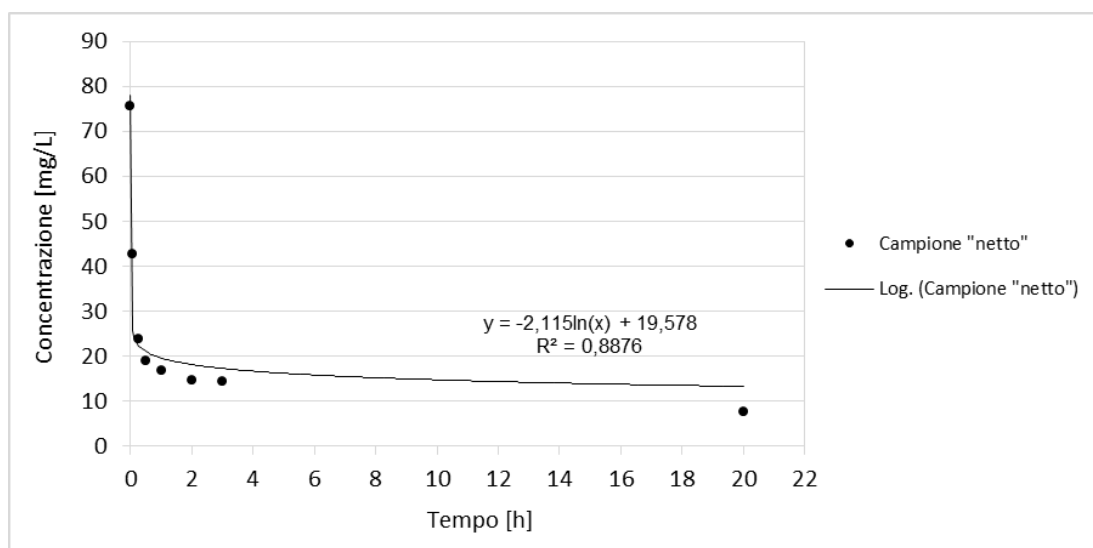


Figura 48: Andamento temporale della concentrazione del fosforo disciolto per cause legate esclusivamente al dosaggio dell'ossido di magnesio.

I punti sperimentali sono ben interpolabili con una curva logaritmica, la cui equazione è riportata in figura 48.

A questo punto è stato deciso di confrontare la curva di rimozione del fosforo disciolto, riportata in figura 48, con quella teorica relativa ad una cinetica di rimozione del primo ordine.

La relazione matematica che rappresenta la cinetica del primo ordine è riporta di seguito :

$$\frac{dC}{dt} = -K * C$$

Integrando l'equazione è possibile ottenere la concentrazione teorica di fosforo disciolto nel permeato corrispondente ad un certo istante temporale:

$$C(t) = C_0 * e^{-Kt}$$

- $C(t)$ = Concentrazione di fosforo disciolto ad un certo istante temporale [mg/L];
- C_0 = Concentrazione di fosforo disciolto all'inizio della prova [mg/L];
- K = Costante cinetica di rimozione [d^{-1}].

Il valore della costante cinetica di rimozione è stato determinato a partire dai valori sperimentali: in particolare, esso rappresenta nient'altro che il coefficiente angolare di una retta ottenuta interpolando i dati riportati nel seguente grafico:

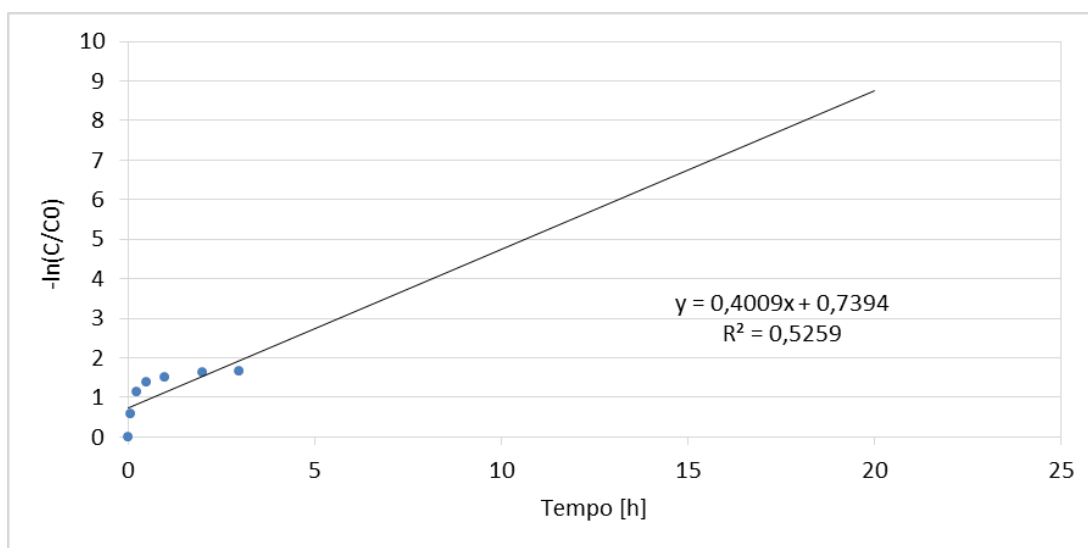


Figura 49: Elaborazione dei dati al fine di determinare la costante cinetica di rimozione.

E' importante evidenziare come nel grafico in figura 49 non sia stata considerata la misura della concentrazione del fosforo disciolto corrispondente alla ventesima ora, in quanto avrebbe peggiorato notevolmente il coefficiente di determinazione della retta di tendenza. Il valore della costante cinetica di rimozione è stato quindi fissato a 0,4009.

Avendo a disposizione quindi tutti i parametri necessari per la valutazione della cinetica di rimozione teorica del primo ordine, nel grafico in figura 50 sono state tracciate sia la cinetica di rimozione effettiva e quella teorica (primo ordine) al fine di poterle confrontare tra di loro.

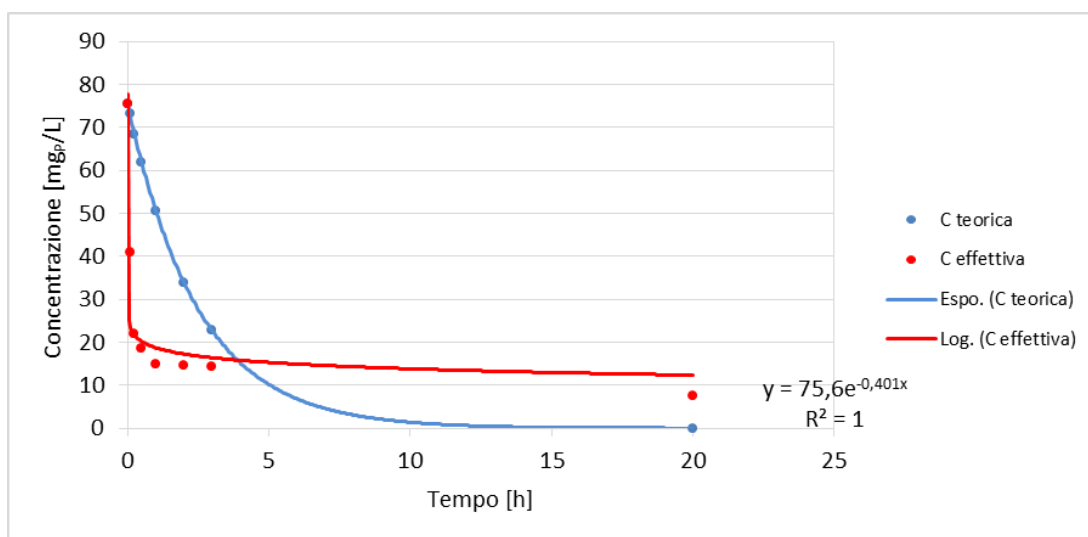


Figura 50: Andamento temporale della concentrazione teorica ed effettiva del fosforo disciolto.

Il dosaggio “indiretto” di ossido di magnesio ha comportato la dissoluzione delle particelle, favorendo rapidamente la formazione di legami chimici con gli ioni ammonio e fosfato presenti nella soluzione di permeato: per questo motivo, analizzando il grafico in figura 51, è possibile notare come dopo soli 5 minuti di contatto tra i reagenti si riscontri una rimozione del fosforo disciolto pari al 43,5% e del 68,4% dopo 15 minuti. Tale comportamento è stato osservato anche in numerose sperimentazioni riportate in letteratura (Chimenos, et al., 2003).

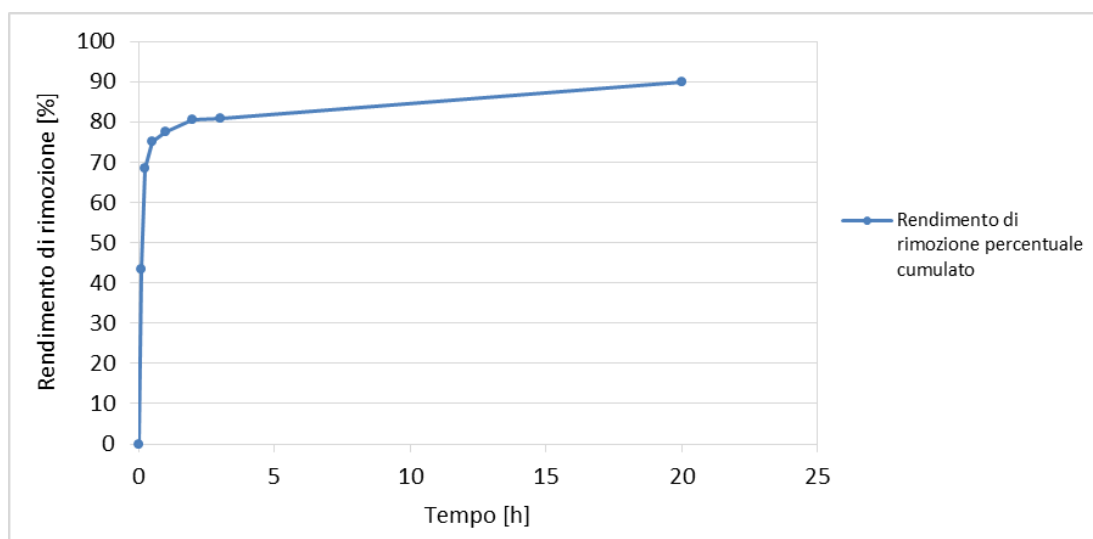


Figura 51: Andamento temporale della cumulata del rendimento di rimozione percentuale di fosforo disciolto presente nella soluzione di permeato.

6 CONCLUSIONI

La sperimentazione oggetto di questo elaborato, di durata complessiva 250 giorni, ha riguardato la conduzione di un impianto pilota a scala semidimostrativa per la produzione di biogas a partire da siero di latte deproteinizzato.

L'impianto è composto da un processo biologico di digestione anaerobica, preceduto da una sezione di ultrafiltrazione per la separazione delle proteine dal siero di latte. Le sieroproteine ottenute sotto forma di concentrato sono state allontanate come componente di pregio mentre il siero rimanente, composto principalmente da lattosio e considerato flusso di scarto, è stato utilizzato previa diluizione come alimento per la fase di digestione.

Il digestore anaerobico, progettato secondo la configurazione a membrana di ultrafiltrazione esterna al reattore, è stato mantenuto in condizioni mesofile (35°C) e pH tra 7 e 8.

L'*HRT* teorico di funzionamento dell'impianto è pari a 3,5 giorni mentre quello effettivo è stato mantenuto a 3,3 giorni salvo un periodo in cui il digestore ha lavorato come semi-batch. Il carico iniziale di alimento è stato determinato per mezzo di una prova *SMA*, dalla quale è stata ricavata la massima velocità di produzione di metano specifica ed aumentato durante la sperimentazione con step pari al 4%, 6%, 10% o 15%.

Il massimo carico raggiunto è stato pari a 15,44 kg_{COD}/d, corrispondente ad una diluizione dell'alimento prossima al 40%.

Il carico organico volumetrico, considerando che il digestore ha un volume utile di 3 m³, è una diretta conseguenza del carico alimentato ed ha raggiunto un valore massimo di 5,15 kg_{COD}/m³/d. Questo valore è prossimo al limite inferiore per i digestori ad alto carico corrispondente a 7 kg_{COD}/m³/d.

Il rapporto F/M, dipendente sia dalla quantità di sostanza organica alimentata che dal tenore di solidi volatili nel digestore, è stato variabile durante la sperimentazione a causa dei problemi tecnici che hanno influenzato la crescita della biomassa e il carico effettivo alimentato. Nella parte finale del periodo monitorato, con l'impianto in condizioni di funzionamento regolare, il rapporto F/M raggiunto è stato prossimo a 0,55 g_{COD}/g_{SV}.

Il rendimento di rimozione della sostanza organica ha mostrato che la biomassa attiva è in grado di degradare la quasi totalità della sostanza organica immessa nel digestore, se non intervengono problemi di natura tecnica.

Il rendimento medio di rimozione è stato calcolato considerando il permeato come effluente ed il siero diluito come influente e ha assunto un valore medio pari all'87,5%. Questo risultato tiene conto dell'intero periodo di monitoraggio, compresi i periodi di accumulo degli acidi organici all'interno del digestore che hanno comportato una inibizione del processo biologico.

Il tenore di solidi nel digestore ha raggiunto un valore di 19,82 g/L per i totali e 12,29 g/L per i volatili. Il giorno 91, per sopperire alla perdita di attività causata dal surriscaldamento del reattore, è stato effettuato un inoculo di biomassa che ha incrementato le concentrazioni di solidi da 4,82 g/L e 3,28 g/L fino a 11,13 g/L e 7,70 g/L rispettivamente per i solidi totali e di solidi volatili. Oltre alla naturale crescita per via del metabolismo batterico si è osservato un effetto di accelerazione sulla sintesi di nuova biomassa in corrispondenza del dosaggio di una soluzione contenente fosforo.

In corrispondenza del giorno 160 è stato effettuato un ulteriore inoculo di 700 litri di fango proveniente dal depuratore di Monza, tuttavia, a partire da questo giorno, sono state necessarie numerose azioni di spegnimento e riavvio del carico al fine di dilavare gli acidi organici accumulati i quali hanno comportato un decadimento della biomassa o una limitazione dell'attività degradativa della stessa per carenza di substrato di crescita.

Osservando gli andamenti temporali delle concentrazioni di solidi totali e volatili si riscontra un progressivo aumento della componente non volatile. Questo comportamento non è atteso in quanto con l'alimento non vengono introdotte componenti particolate e sostanze inerti; la causa di questo incremento è imputabile alla formazione di precipitati inorganici causati dal dosaggio di soda caustica per il controllo di pH e alcalinità, che si accumulano nel reattore in forma particolata.

Il tenore di solidi nel digestore anaerobico si è mostrato il principale fattore influente sulle prestazioni idrauliche della membrana di ultrafiltrazione utilizzata per l'estrazione dell'effluente.

Il flusso della membrana è stato calcolato utilizzando i valori medi di portata estratta durante i cicli di permeazione. Nel periodo iniziale il flusso si è mantenuto a 58,54 LMH e si è abbassato a 40,24 LMH una volta eseguito il secondo inoculo, con il quale avviene l'incremento della concentrazione di solidi nel digestore, per poi stabilizzarsi sul valore di 43,02 LMH a valle del terzo inoculo.

La pressione transmembrana, come il flusso, è stata calcolata considerando i valori medi di pressione durante la permeazione ed ha subito un incremento in corrispondenza dell'immissione di solidi con il secondo inoculo. Il valore di *TMP* medio durante il primo

periodo è stato pari a 0,39 bar mentre il valore medio nel secondo e nel terzo periodo è stato rispettivamente pari a 1,04 bar e 0,81 bar.

La permeabilità della membrana, pari al rapporto tra flusso e *TMP*, rimane generalmente tra 100 e 200 LMH/bar nei primi 91 giorni di sperimentazione, inferiore a 50 LMH/bar nel periodo intermedio ed oscillante e sempre superiore a 50 LMH/bar a valle del terzo inoculo. Un'osservazione comune a tutti i parametri idraulici di filtrazione è il mantenimento dei valori osservati, che subiscono una variazione considerevole solamente con l'immissione di nuova biomassa nel digestore e quindi con l'aumento del tenore di solidi. Da questo si può dedurre che con le condizioni alle quali ha lavorato l'impianto, la membrana non subisce un fenomeno di fouling dovuto alle concentrazioni di *SMP* ed *EPS* tale da comprometterne le prestazioni.

La portata di metano prodotto, stimata a partire dalla differenza tra carico di *COD* alimentato e carico di *COD* dell'effluente, è risultata tendenzialmente crescente.

Il valore massimo stimato, in corrispondenza di un carico in ingresso pari a 15,44 kg_{COD}/d e un rendimento del 90,16%, è pari a 4,87 Nm³/d.

La composizione del biogas presenta un elevato tenore di azoto nei giorni in cui si sono verificati problemi tecnici; nei periodi di buon funzionamento si può osservare come il biogas sia composto quasi esclusivamente da metano in corrispondenza di bassi carichi alimentati e si riporti a valori in linea a quelli di letteratura all'aumentare del carico alimentato.

La percentuale di metano ha raggiunto un valore massimo di 91,8% in corrispondenza di un carico alimentato pari a 3,4 kg_{COD}/d e, a valle del secondo inoculo, ha mantenuto un valor medio di 72,9%.

Per quanto riguarda le prove per il recupero del fosforo dall'effluente del digestore, corrispondente al permeato della membrana di ultrafiltrazione installata esternamente al bioreattore, sono state condotte delle sperimentazioni con l'obiettivo di studiare la formazione e precipitazione della struvite, un fertilizzante a lento rilascio di nutrienti che può essere utilizzato in ambito agricolo.

Il massimo valore del rendimento di rimozione percentuale del fosforo disciolto ottenuto è stato pari a 91,7%. In corrispondenza delle medesime condizioni operative alle quali è stata condotta la suddetta prova, è stata valutata la cinetica di rimozione del nutriente: in particolare, è stato riscontrato come il processo che porta alla precipitazione del sale sia molto rapido, con una percentuale di fosforo recuperato prossima al 70% dopo soli 15 minuti. In condizioni di funzionamento ottimale, ovvero in assenza di problemi tecnici, il processo biologico si è mostrato affidabile ed efficiente. La rimozione della sostanza organica avviene con elevati rendimenti e ciò significa che la tecnologia analizzata (digestore *AnMBR*) è una valida soluzione per la digestione anaerobica del siero di latte deproteinizzato.

Il biogas prodotto, grazie all'elevato contenuto di metano, può essere utilizzato per alimentare motori di cogenerazione in grado di produrre energia elettrica e calore.

Sarebbe stato certamente interessante proseguire con la sperimentazione arrivando ad alimentare esclusivamente siero di latte deproteinizzato al fine di osservare le prestazioni dell'impianto sottoposto al massimo sforzo.

Questa attività sperimentale ha comunque permesso di dimostrare come il processo di digestione anaerobica dei sottoprodotti organici sia un trattamento biologico che si inserisce alla perfezione all'interno del contesto di sviluppo sostenibile.

Riferimenti bibliografici

- [1] Angelidaki, I., & Sanders, W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in environmental Science and Bio|Technology* 3, 117 - 119.
- [2] Bardford, J., & Caill. (s.d.). Anaerobic digestion of high-strength cheese whey utilizing semicontinuous digesters and chemical flocculant addition. *Biotechnology and Bioengineering* 28, 1601 - 1607.
- [3] Barford, J., Cail, R., Callander, I., & Floyd, E. (1986). Anaerobic digestion of high-strength cheese whey utilizing semicontinuous digesters and chemical flocculant addition. *Biotechnology and Bioengineering* 28, 1601 - 1607.
- [4] Bonomo, L. (2008). *Trattamenti delle acque reflue*. McGraw-Hill. ISBN: 9788838673085.
- [5] Brockmann, M., & Seyfried, C. (1996). Sludge activity and cross-flow microfiltration - A non-beneficial relationship. *Water Science & Technology* 34, 205-213.
- [6] Brookes, A., Jefferson, B., & Guglielmi, G. . (2006). Sustainable Flux Fouling in a Membrane Bioreactor: Impact of Flux and MLSS. *Separation Science and Technology* 41, 1279 - 1291.
- [7] Butcher, G. (1989). Experiences with anaerobic digestion of wheat starch processing waste. *International biodeterioration* 25, 71 - 77.
- [8] Carvalho, F., Prazeres, A., & Rivas, J. (2013). Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of the Total Environment* 445 - 446, 385 - 396.
- [9] Chang, I., Lee, C., & Ahn, K. (1999). Membrane Filtration Characteristics in Membrane Coupled Activated Sludge System: The Effect of Floc Structure on Membrane Fouling. *Separation Science and Technology* 34, 1743 - 1758.
- [10] Chen, J. L., Ortiz, R., Steele, T. W., & Stuckey, D. C. (2014). Toxicants inhibiting anaerobic digestion: a review. *Biotechnology advances* 32, 1523 - 1534.
- [11] Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. CRC Press. ISBN: 9781566765985.
- [12] Chimenos, J.M., Fernandez, A.I., Villalba, G., Segarra, M., Urruticoeachea, A., Artaza, B., Espiell, F. (2003). Removal of ammonium and phosphates from

-
- wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product. *Water Research* 7, 1601 - 1607.
- [13] Choi, H., Zhang, K., Dionysiou, D., Oerther, D., & Sorial, G. (2005). Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension. *Journal of Membrane Science* 248, 189 - 199.
- [14] Defrance, L., & Jaffrin, M. (1999). Reversibility of fouling formed in activated sludge filtration. *Journal of Membrane Science*, 157, 73 - 84.
- [15] Demirel, B., Yenigun, O., & Onay, T. T. (2004). Anaerobic treatment of dairy wastewater: a review. *Process Biochemistry* 40, 2583 - 2595.
- [16] Denac, M., & Dunn, I. (1988). Packed- and fluidized-bed biofilm reactor performance for anaerobic wastewater treatment. *Biotechnology and Bioengineering* 32, 159 - 173.
- [17] Deng, L., Guo, W., Ngo, H., Zhang, H., Wang, J., Li, J., . . . Wu, Y. (2016). Biofouling and control approaches in membrane bioreactors. *Bioresource Technology* 221, 656 - 665.
- [18] Diez, V., Ramos, C., & Cabezas, J. L. (2012). Treating wastewater with high oil and grease content using an Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR). Filtration and cleaning assays. *Water Science & Technology* 65, 1847 - 1853.
- [19] Dvořák, L., Gómez, M., Dolina, J., & Černín, A. (2015). Anaerobic membrane bioreactors—a mini review with emphasis on industrial wastewater treatment: applications, limitations and perspectives. *Desalination and Water Treatment* 57, 19062 - 19076.
- [20] Ercoli, L., Bonari, E., & Barresi, F. *Acque reflue dei caseifici* (2008). ISBN: 978884667209602.
- [21] Erguder, T., Tezel, U., Guven, E., & Demirel, G. (2001). Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Management* 21, 643 - 650.
- [22] Eusebi, A.L., Santinelli, M., Battistoni, P. (2014). La precipitazione della struvite per il recupero dei nutrienti dai surnatanti di digestione anaerobica di acque reflue urbane o di reflui zootecnici: Influenza ed ottimizzazione dei parametri operativi. *ECOMONDO*.
- [23] Fang, H. (1991). Treatment of wastewater from whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes. *Journal of Dairy Science* 74, 2015 - 2019.
- [24] Ficara, E., Malpei, F., Martinucci, E., & Porqueddu, I. (2014). *La misura della degradabilità anaerobica*.
- [25] Fiorin, M. G. (1993). *MICROBIOLOGIA Principi e tecniche*. Zanichelli. ISBN: 8808095371.
- [26] Flemming, H., & Wingender, J. (2001). Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs). *Water Science & Technology* 43, 1 - 8.

-
- [27] Gavala, H., Kopsinis, H., Skiadas, I., Stamatelatou, K., & Lyberatos, G. (1999). Treatment of Dairy Wastewater Using an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. *Journal of Agricultural Engineering Research* 73, 59 - 73.
- [28] Ghyoot, W. R., & Verstraete, W. H. (1997). Coupling Membrane Filtration to Anaerobic. *Environmental Technology* 18, 569 - 580.
- [29] Grethlein, H. (1978). Anaerobic digestion and membrane separation of domestic wastewater. *Journal Water Pollution Control Federation* 50, 754 - 763.
- [30] Guo, V., Ngo, H., Vigneswaran, S., Dharmawan, F., Thanh, T., & Aryal, R. (2010). Effect of different flocculants on short-term performance of submerged membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology* 70, 274 - 279.
- [31] Gutierrez, J., Encina, P., & Polanco, F. (1991). Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor. *Bioresource Technology* 37, 271 - 276.
- [32] H., M., M., V., Derramadero, J., & Guyot, J. (1995). Anaerobic-aerobic treatment of cheese wastewater with national technology in Mexico: The case of "El Sauz". *Water Science & Technology* 32, 149 - 156.
- [33] He, Y., Xu, P., Li, C., & Zhang, B. (2004). High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor. *Water Research* 39, 4110 - 4118.
- [34] Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J., & Arvin, E. (1997). *Wastewater treatment: biological and chemical processes*. ISBN: 9783662226056.
- [35] Hobson, P., & Shaw, B. (1976). Inhibition of methane production by *Methanobacterium formicicum*. *Water Research* 10, 849 - 852.
- [36] Hogetsu, A., Ishikawa, T., Yoshikawa, M., Tanabe, T., Yodate, S., & Sawada, J. (1992). High Rate Anaerobic Digestion of Wool Scouring Wastewater in a Digester Combined with Membrane Filter. *Water Science & Technology* 25, 341 - 350.
- [37] Howell, J. (1995). Sub-critical flux operation of microfiltration. *Journal of Membrane Science* 107, 165 - 171.
- [38] ISTAT. (2015). *Istat, indagine annuale sul latte e sui prodotti lattiero-caseari*. Tratto da <http://agri.istat.it/>
- [39] Jensen, P., Yap, S., Boyle-Gotla, A., Janoschka, J., Carney, C., Pidou, M., & Batstone, D. (2015). Anaerobic membrane bioreactors enable high rate treatment of slaughterhouse wastewater. *Biochemical Engineering Journal* 97, 132 - 141.
- [40] Jiang, T., Kennedy, M., Guinzbourg, B., Vanrollengherm, P., Schippers, & J.C. (2005). Optimising the operation of a MBR pilot plant by quantitative analysis of the membrane fouling mechanism. *Water Science & Technology* 51, 19 - 25.
- [41] Judd, S. (2002). Submerged Membrane Bioreactors: Flat Plate or Hollow Fibre?. *Filtration + Separation* 39, 30 - 31.
- [42] Kalyuzhnyi, S., Martinez, E., & Martinez, J. (1997). Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and pilot UASB-reactors. *Bioresource Technology* 60, 59 - 65.

-
- [43] Kanai, M., Ferre, V., Wakahara, S., Yamamoto, T., & Moro, M. (2009). A novel combination of methane fermentation and MBR – Kubota Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor process. *Desalination* 250, 964 - 967.
- [44] Kataoka, N., Tokiwa, Y., Tanaka, Y., & K., F. (1992). Examination of Bacterial Characteristics of Anaerobic Membrane Bioreactors in Three Pilot-Scale Plants for Treating Low-Strength Wastewater by Application of the Colony -Forming-Curve Analysis Method. *Applied and Environmental Microbiology* 58, 2751 - 2757.
- [45] Kavacik, B., & Topaloglu, B. (2010). Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass and Bioenergy* 34, 1321 - 1329.
- [46] Kim, J., & Jung, J. (2007). Performance of membrane-coupled organic acid fermentor for the resources recovery form municipal sewage sludge. *Water Science Technology* 55, 242 - 252.
- [47] Laspidou, C., & Rittmann, B. (2001). A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research* 36, 2711 - 2720.
- [48] Le-Clech, P., Chen, V., & Fane, T. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 284, 17 - 53.
- [49] Le-Clech, P., Jefferson, B., & Judd, S. (2003). Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 218, 117 - 129.
- [50] Lesjean, B., Rosenberger, S., Laabs, C., Jekel, M., Gnirss, R., & Amy, G. (2005). Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substances in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Science & Technology* 51, 1 - 8.
- [51] Lin, H., Gao, W., Meng, F., Liao, B.-Q., & Leung, K.-T. (2011). Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater treatment: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42, 667 - 740.
- [52] Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., & Zhang, Y. (2013). A review on anaerobic membrane bioreactors: applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination* 314, 169 - 188.
- [53] Malaspina, F., Cellamare, C., Stante, L., & Tilche, A. (1996). Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. *Bioresource Technology* 55, 131 - 139.
- [54] Malina, J., & Pohland, F. (1992). Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. *Water Quality Management Library* 7, 214.
- [55] Malpei, & Gardoni. (2008). La digestione anaerobica: i principi del processo biologico e i criteri di dimensionamento. *Biogas da rifiuti solidi urbani*. ISBN: 9788877588333.
- [56] Malpei, F. (1997). Digestione anaerobica. *Manuale dell'ingegnere*. HOEPLI.
- [57] Marti, N., Bouzas, A., Seco, A., Ferrer, J. (2007). Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal* 141, 67 - 74.

-
- [58] McCarty, P. (1964). *Anaerobic waste treatment fundamentals III*. *Public works* 95, 91 - 94.
- [59] *Ministero dello sviluppo economico*. (2016, Luglio). Tratto da www.sviluppoeconomico.gov.it
- [60] Mockaitisa, G., Ratusznei, S., Rodrigues, J., Zaiat, M., & Foresti, E. (2006). Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. *Journal of Environmental Management* 79, 198 - 206.
- [61] Munir, C. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. CRC Press. ISBN: 1566765986.
- [62] Parkin, G., Lynch, N., Kuo, W., Van Keuren, E., & Bhattacharya, S. (1990). Interaction between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation* 62, 780 - 788.
- [63] Patel, P., Desai, M., & Madamwar, D. (1995). Biomethanation of cheese whey using anaerobic upflow fixed film reactor. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 79, 398 - 399.
- [64] Peu, P., Picard, S., Diara, A., Girault, R., Béline, F., Bridoux, G., & Dabert, P. (2012). Prediction of hydrogen sulphide production during anaerobic digestion of organic substrates. *Bioresource Technology* 121, 419 - 424.
- [65] Rajagopal, R., Massè, D. I., & Singh, G. (2013). A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresourche Technology* 143, 632 - 641.
- [66] Rajeshwari, K., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., & Kishore, V. (1999). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4, 135 - 156.
- [67] Ramos, C., García, A., & Diez, V. (2014). Performance of an AnMBR pilot plant treating high-strength lipid wastewater: Biological and filtration processes. *Water Research* 67, 203 - 215.
- [68] Romero-Guiza, M.S., Astals, S., Mata-Alvarez, J., Chimenos, J.M. (2014). Feasibility of coupling anaerobic digestion and struvite precipitation in the same reactor: Evaluation of different magnesium sources. *Chemical Engineering Journal* 270, 542 - 548.
- [69] Rosenberg, S., Evendlij, H., Poele, S., Wintgens, T., & Laabs, C. (2005). The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes: six case studies of different European research groups. *Journal of Membrane Science* 263, 113 - 126.
- [70] Ross, W., Barnard, J., Strohwald, N., Grobler, C., & Sanetra, J. (1992). Practical Application of the ADUF Process to the Full-Scale Treatment of a Maize-Processing Effluent. *Water Science & Technology* 25, 27 - 39.
- [71] Rozzi, A., & Malpei, F. (s.d.). *Abbinamenti di processi biologici e membrane: processi anaerobici*.

-
- [72] S.P., H., Bae, T., Tak, T., Hong, S., & Randall, A. (2002). Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors. *Desalination* 143, 219 - 228.
- [73] Saddoud, A., Hassairi, I., & Sayadi, S. (2006). Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technology* 98, 2102 - 2108.
- [74] Santos, A., & Judd, S. (2010). The Commercial Status of Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater. *Separation Science and Technology* 45, 850 - 857.
- [75] Teli, A., Antonelli, M., Bonomo, L., & Malpei, F. (2012). MBR fouling control and permeate quality enhancement by polyaluminium chloride dosage: A case study. *Water Science and Technology* 66, 1289 - 1295.
- [76] Teli, A., Corbellini, V., & Malpei, F. (2014). MBR anaerobici: stato dell'arte, applicazioni impiantistiche ed esperienze sperimentali.
- [77] Trussell, R., Merlo, R., Hermanowicz, S., & Jenkins, D. (2006). The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Water Research* 40, 2675 - 2683.
- [78] Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N., Chen, S. (2005). Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry* 40, 3667 - 3674.
- [79] Van den Berg, L., & Kennedy, K. (1992). Dairy Waste Treatment with Anaerobic Stationary Fixed Film Reactors. *Water Science & Technology* 15, 359 - 368.
- [80] Van der Marel, P., Zwijnenburg, A., Kemperman, A., Wessling, M., Temmink, H., & Van der Meer, W. (2009). An improved flux-step method to determine the critical flux and the critical flux for irreversibility in a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 332, 24 - 29.
- [81] Vismara, R., Canziani, R., Malpei, F., & Piccinini, S. (2011). *Biogas da agrozootechnia e agroindustria*. Dario Flaccovio Editore. ISBN: 9788857900209.
- [82] Wildenauer, F., & Winter, J. (1985). Anaerobic digestion of high-strength acidic whey in a pH-controlled up-flow fixed film loop reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology* 22, 367 - 372.
- [83] Yan, J., Lo, K., & Liao, P. (1989). Anaerobic digestion of cheese whey using up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Biological Wastes* 27, 289 - 305.
- [84] Yang, J., Spanjers, H., & Van Lier, J. B. (2011). Pulse shear stress for anaerobic membrane bioreactor. *Water Science & Technology* 64, 355 - 360.
- [85] Ye, C., Jay, J., & Kurt, S. (2007). Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technology* 99, 4044 - 4064.
- [86] Zayed, G., & Winter, J. (2000). Inhibition of methane production from whey by heavy metals - protective effect of sulfide. *Applied Microbiology and Biotechnology* 53, 726 - 731.

-
- [87] Zhang, S., Qu, Y., Liu, Y., Yang, F., Zhang, X., Furukawa, K., & Yamada, Y. (2005). Experimental study of domestic sewage treatment with a metal. *Desalination* 177, 83 - 93.

APPENDICE A

Tipo di influente	Scala impianto	Configurazione	Caratteristiche membrana	Tipo di reattore	Volume reattore	Condizioni operative	COD influente	Rimozione [%]	Fonte
Refluo alimentare	Pilota	-	-	CSTR	-	OLR = 5,1 kg _{COD} /(m ³ *d)	10,3 - 22 g/L	97	(Diez, Ramos, & Cabezas, 2012)
Refluo alimentare concentrato	Pilota	Membrana esterna	Piana, porosità nominale 20 - 70 kDa	CSTR	400 L	OLR < 4,5 kg _{COD} /(m ³ *d) HRT = 60 h T = 37 °C MLSS = 6 - 8 g/L	2 - 15 mg/L	81,3 - 94,2	(He, Xu, Li, & Zhang, 2004)
Refluo di distilleria	Reale	Membrana immersa	Piana	CSTR	-	T = termofila	101,3 mg/L	75 - 92	(Kanai, Ferre, Wakahara, Yamamoto, & Moro, 2009)
Refluo di macello	Pilota	Membrana immersa	Fibra cava	Monostadio	200 L	OLR = 3 - 3,5 kg _{COD} /(m ³ *d) HRT = 2 d T = termofila	10,6 g/L	>95	(Jensen, et al., 2015)
Refluo alimentare	Pilota	Membrana immersa esterna	Fibra cava, porosità nominale 0,04 µm	Monostadio	760 L	OLR = 17 kg _{COD} /(m ³ *d) HRT = 2,8 d T = 30 - 36 °C	30 g/L	fino a 99	(Ramos, García, & Diez, 2014)
Amido di grano	Reale	Membrana esterna	-	CSTR	2000 m ³	OLR = 2,1 kg _{COD} /(m ³ *d) MLSS = 10 g/L T = 40 °C	-	78	(Butcher, 1989)
Acque di lavorazione del granoturco	Reale	Membrana esterna	-	CSTR	2610 m ³	OLR = 2,9 kg _{COD} /(m ³ *d) HRT = 5,2 d MLSS = 10 g/L T = 35 °C	15 g/L	97	(Ross, Barnard, Strohwalder, Grobler, & Sanetra, 1992)

Tabella 29: Esempi di applicazioni industriali di reattori AnMBR (impianti pilota e reali).

Substrato	Tipologia reattore	Scala impianto	COD alimento [kg/m³]	HRT [d]	OLR [kg_{COD}/(m³*d)]	Rimozione [%]	Fonte
Siero di latte	ASDFA	Pilota	70	-	16,1	99	(Barford, Cail, Callander, & Floyd, 1986)
Siero di latte	AUFFR	Laboratorio	70	2	35	81	(Patel, Desai, & Madamwar, 1995)
Siero di latte	DUHR	Laboratorio	68,8	9	10	98	(Malaspina, Cellamare, Stante, & Tilche, 1996)
Siero di latte	TSMAMD	Laboratorio	68,6	5	19,78	98,5	(Saddoud, Hassairi, & Sayadi, 2006)
Siero di latte	UFFLR	Laboratorio	79	5	14	95	(Wildenauer & Winter, 1985)
Siero di latte	FBR	Laboratorio	0,8 - 10	0,1 - 0,4	6 - 40	63 - 87	(Denac & Dunn, 1988)
Siero di latte	UASB	Laboratorio	5 - 28,7	5	0,9 - 6	97 - 99	(Yan, Lo, & Liao, 1989)
Siero di latte	AP	Reale	4,4	8	0,55	63	(H., M., Derramadero, & Guyot, 1995)
Siero di latte	UASB	Laboratorio	5 - 77	2,3 - 11,6	1 - 28,5	95 - 99	(Kalyuzhnyi, Martinez, & Martinez, 1997)
Siero di latte	UASB	Pilota	16 - 50	3,3 - 12,8	1 - 6,7	90 - 95	(Kalyuzhnyi, Martinez, & Martinez, 1997)
Siero di latte	UASB	Pilota	47 - 55	5,4 - 6,8	7 - 9,5	90 - 94	(Kalyuzhnyi, Martinez, & Martinez, 1997)

Tabella 30: Esempi di digestione anaerobica del siero di latte - prima parte.

Substrato	Tipologia reattore	Scala impianto	COD alimento [kg/m³]	HRT [d]	OLR [kg_{COD}/(m³*d)]	Rimozione [%]	Fonte
Siero di latte	ASBR	Laboratorio	0,33	0,0006 – 0,0048	1,5 - 12	90	(Mockaitisa, Ratusznei, Rodrigues, Zaiat, & Foresti, 2006)
Siero di latte	DSFFR	Pilota	66	4,9	13	75	(Van den Berg & Kennedy, 1992)
Siero di latte	UASB	Laboratorio	2,05	0,071	31	90	(Gutierrez, Encina, & Polanco, 1991)
Siero di latte	NS	Pilota	1,62	2	-	89	(Fang, 1991)
Siero di latte	UASB	Laboratorio	57 - 60	10	1,5 - 1,9	81	(Gavala, Kopsinis, Skiadas, Stamatelatu, & Lyberatos, 1999)
Siero di latte diluito	UASB	Laboratorio	4,5 - 38,1	5	-	97	(Barford, Cail, Callander, & Floyd, 1986)
Siero di latte diluito	UASB	Laboratorio	55,7 - 58,4	2,06 - 2,46	22,6 - 24,6	95 - 97	(Erguder, Tezel, Guven, & Demirer, 2001)
Siero di latte diluito	UASB	Laboratorio	37	6	6,2	98	(Gavala, Kopsinis, Skiadas, Stamatelatu, & Lyberatos, 1999)
Siero di latte diluito	UASB	Laboratorio	42	6	7,5	85 - 90	(Gavala, Kopsinis, Skiadas, Stamatelatu, & Lyberatos, 1999)

Tabella 31: Esempi di digestione anaerobica del siero di latte - seconda parte.
