



# PROGETTO BRAIN

**Processi biologici innovativi di rimozione dell'azoto dai digestati**

Politecnico di Milano, Polo di Cremona

*20 Giugno 2013*

## **Risultati del processo biologico DENO2**

*Davide Scaglione, Giorgio Tornotti, Aronne Teli, Elena Ficara,  
Roberto Canziani, Francesca Malpei*



**POLITECNICO  
DI MILANO**



**MINISTERO DELLE POLITICHE AGRICOLE  
ALIMENTARI E FORESTALI**



**UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE**

**DICEA**  
DIPARTIMENTO  
DI INGEGNERIA CIVILE  
E AMBIENTALE



## PROCESSI BIOLOGICI - generalità

**Principio:** **organismi microbici**, generalmente batteri, trasformano i substrati (COD, azoto ammoniacale, ecc.) in **nuovi organismi** (periodicamente separati ed allontanati dal sistema) e in **metaboliti gassosi**.

Processo di **Nitrificazione/Denitrificazione**: Largamente applicati per il trattamento di acque reflue di origine civile ed industriale per rimozione di nutrienti e sostanza organica

Applicabile anche a:

- **reflui zootecnici tal quali**
- **digestati**

ABBATTIMENTO AZOTO > 90%





- 1) Nitrificazione / denitrificazione convenzionale
- 2) Nitrificazione / denitrificazione parziale - **DENO2** (meno costosa)
- 3) Il processo **ANAMMOX** (molto economico)

## PROCESSO convenzionale di Nitro/Denitro

Rimozione convenzionale dell'N dalla fase liquida:

- **NITRIFICAZIONE** :Ossidazione di  $\text{NH}_4$  a nitrato grazie a **batteri nitrificanti autotrofi**

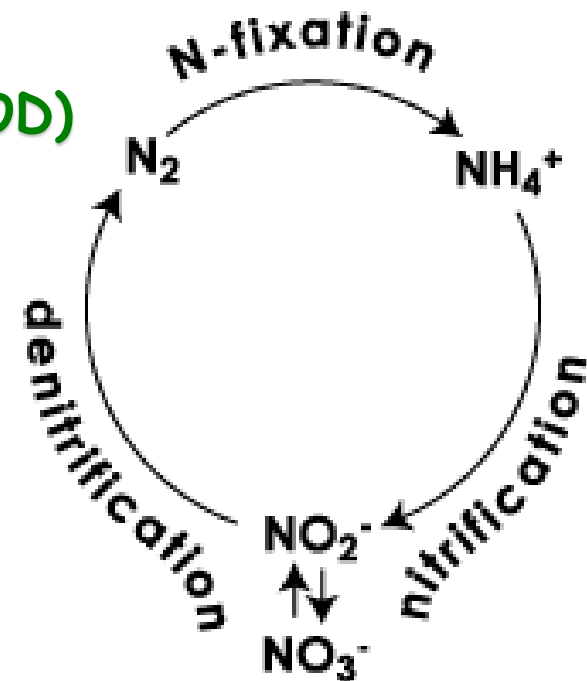
→serve ossigeno ( $\text{O}_2$ )

- **DENITRIFICAZIONE** Riduzione del nitrato a  $\text{N}_2$  gas grazie a **batteri eterotrofi**

→serve carbonio organico biodegradabile (bCOD)

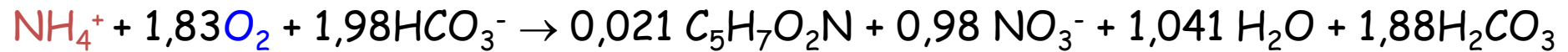
Per effluenti concentrati e basso (bCOD)/N:

- Alto costo energetico di aerazione
- Alto costo substrato organico biodegradabile





## NITRIFICAZIONE



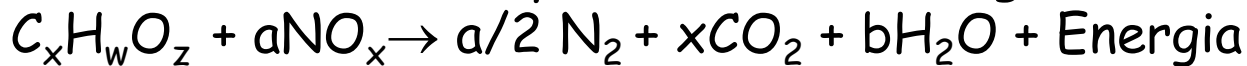
- Consumo di **ossigeno** e quindi di energia: **4,3 mg O<sub>2</sub> / mg di N** (da tener conto nel dimensionamento del sistema di aerazione).
- Consumo di **alcalinità** dell'acqua: **8,64 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / mg di N** (occorre verificare che l'alcalinità del refluo sia sufficiente).



## DENITRIFICAZIONE

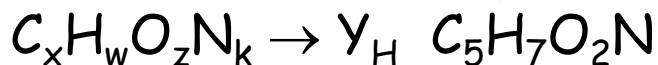
- Riduzione dei nitrati e dei nitriti ad azoto gas ( $N_2$ ) da parte di **batteri eterotrofi organotrofi facoltativi**.
- La **sostanza organica** viene ossidata da nitrati e nitriti in assenza di ossigeno disciolto.

*Reazione catabolica (produzione di Energia)*



$C_xH_wO_z =$  *Sostanza organica rapidamente biodegradabile*

*Reazione anabolica (Sintesi di biomassa)*



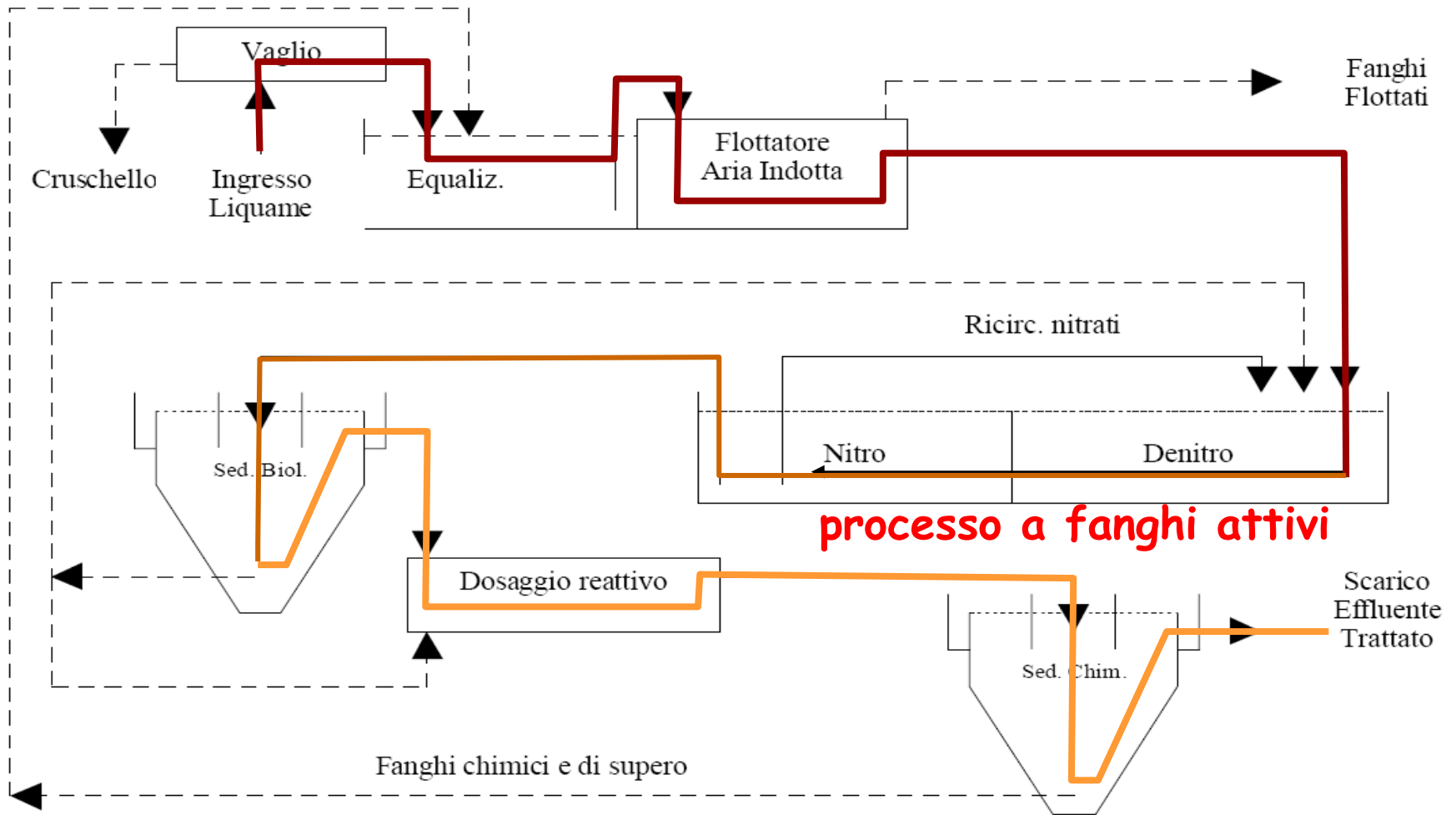


- **Tipologie aggregative della biomassa batterica:**
  - **PROCESSI A BIOMASSA SOSPESA:** batteri aggregati in *fiocchi di materiale* mantenuti in *sospensione* all'interno dei reattori
  - **PROCESSI A BIOMASSA ADESA:** batteri aggregati in *pellicole biologiche* adese ad adeguati *supporti* contenuti nei reattori
  - **PROCESSI A BIOMASSA GRANULARE:** batteri aggregati in *granuli* nuovi sviluppi e ricerche in corso



# PROCESSO convenzionale di Nitro/Denitro

## Processo continuo





## PROCESSO convenzionale di Nitro/Denitro

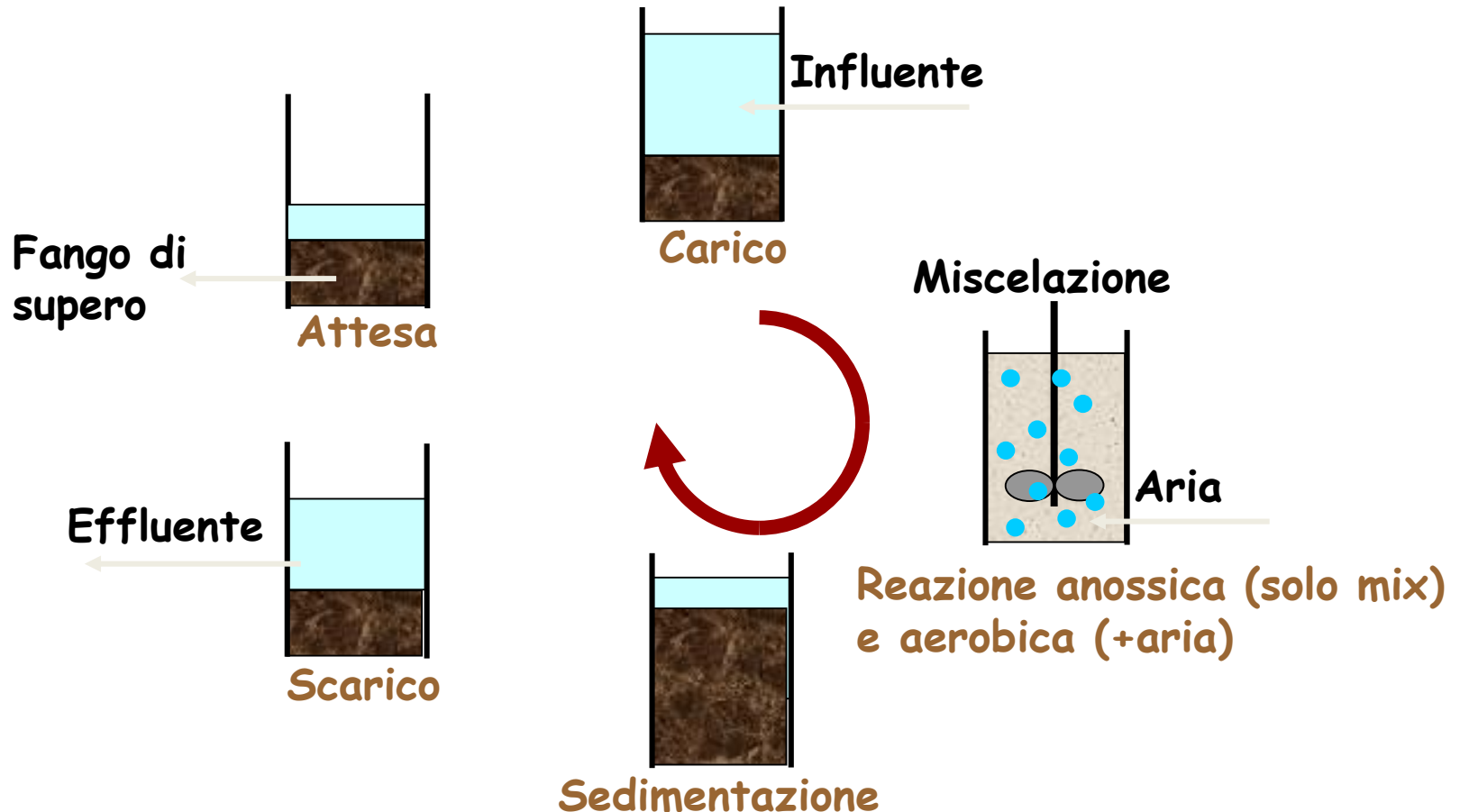


Impianto di trattamento biologico a fanghi attivi per la depurazione di liquami suinicoli e frazione liquida del digestato; scarico in corpo idrico superficiale.  
circa 20,000 capi; 25m<sup>3</sup>/h

# PROCESSO convenzionale di Nitro/Denitro

## Impianti a sequenza di fasi (SBR)

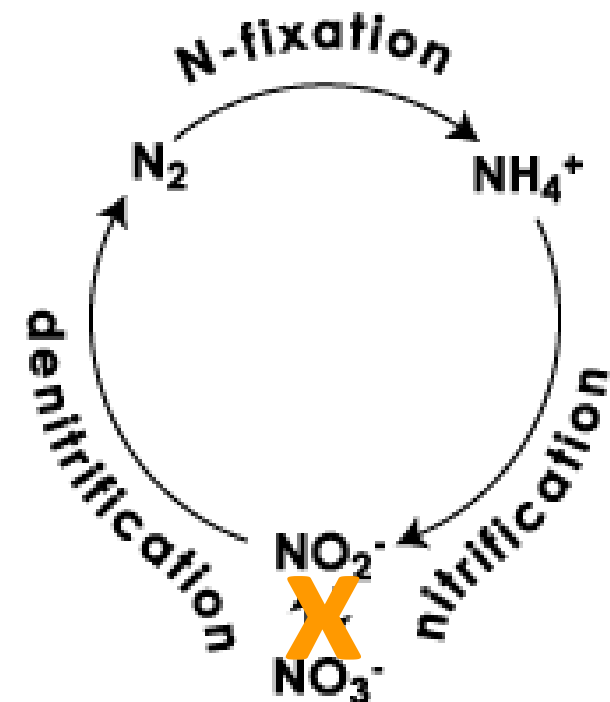
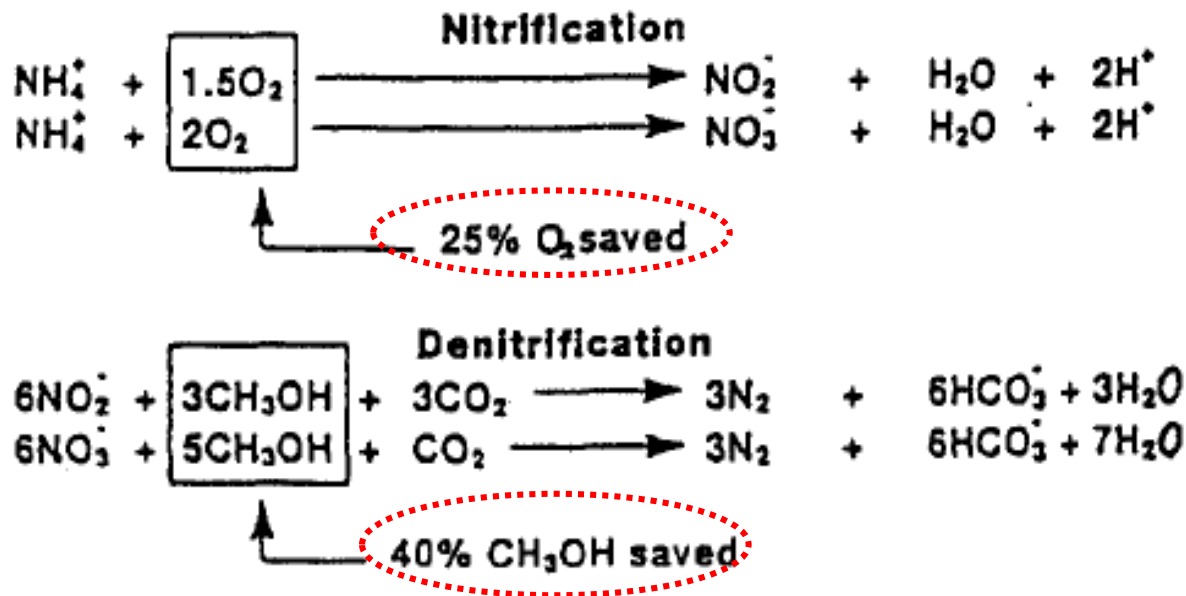
L'SBR opera in *maniera ciclica*, in cui ciascun ciclo è definito dal susseguirsi di una serie definita di *fasi*.



## Alternative per digestati

### NITRITAZIONE+ DENITRIFICAZIONE (DENO2)

Si risparmia in costi operativi:





## NITRIFICAZIONE PARZIALE

E' l'ossidazione dell'ammoniaca a nitrito, *ma non a nitrato*

→ Il nodo cruciale del processo è *l'inibizione dell'ossidazione del nitrito a nitrato*

Attualmente tale inibizione è ottenuta attraverso **2 strategie**:

(1) **Sfruttando la differenza nell'energia di attivazione delle due reazioni**

(a) ammonio → nitrito  $E_a = 68 \text{ kJ/mol}$

(b) nitrito → nitrato  $E_a = 44 \text{ kJ/mol}$

Ciò comporta una *maggior dipendenza del tasso di reazione dalla temperatura*

(2) **Sfruttando la differenza nelle condizioni ottimali di lavoro delle due popolazioni batteriche:**

- ammonio ossidanti sono più affini all'ossigeno

- nitrito ossidanti sono più sensibili all'ammoniaca

## NITRIFICAZIONE PARZIALE

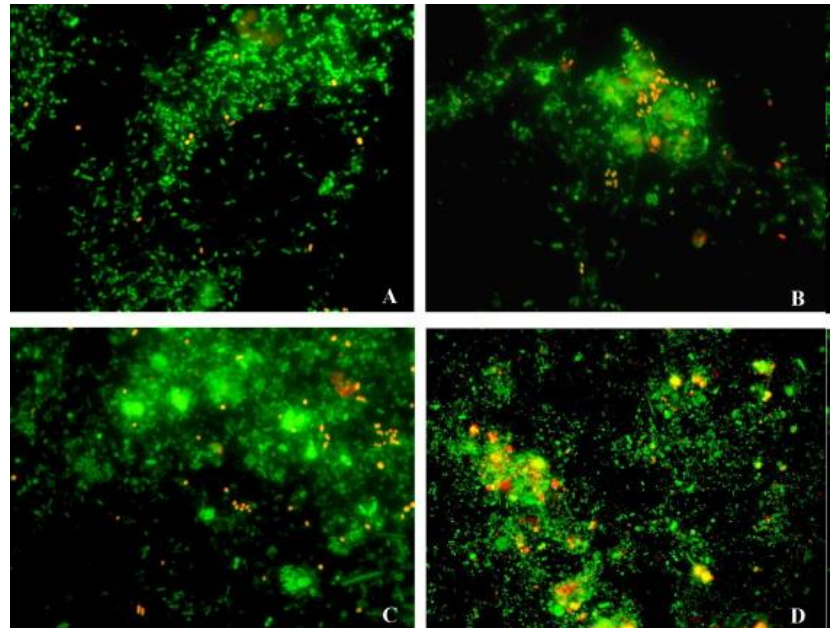
Strategia (1)

Processo **SHARON**

(Single reactor High-activity Ammonium Removal Over Nitrite)  
*Technical University di Delft (Hellinga et al. 1998)*

Per  $T > 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  il tasso netto di crescita dei batteri ammonio ossidanti (AOB) è superiore a quello dei batteri nitrito ossidanti (NOB).

HRT=SRT minore di 2 giorni per favorire AOB (e wash-out di NOB)



Fonte: Zeng et al. 2009



## NITRIFICAZIONE PARZIALE

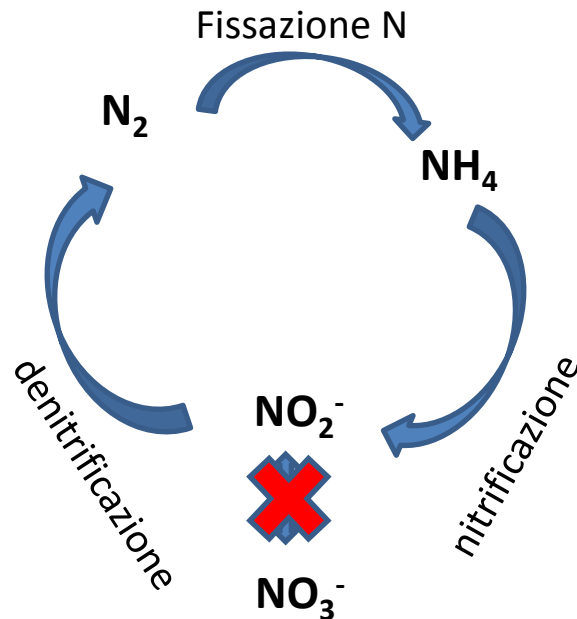
**Strategia (2):** con età del fango alte (fino a 20 d), si sfrutta la differenza tra le condizioni ottimali di lavoro di ammonio e nitrito ossidanti (*pressioni ambientali selettive*):

- **pH superiore a 7:** per  $\text{pH} > 7$ , al crescere del pH aumenta l'attività dei batteri AOB e si riduce l'attività dei batteri NOB; Al crescere del pH, cresce la frazione dell'azoto ammoniacale presente sotto forma di ammoniaca tossica per NOB;
- **ossigeno disciolto  $< 1 \text{ mg/L}$ :** in questo modo si sfrutta la maggiore affinità dei batteri AOB per l'ossigeno disciolto.
- **temperatura di lavoro:** 25-30 °C.



## NITRITAZIONE + DENITRITAZIONE

L'ammonio è tutto convertito a nitrito e poi denitrificato

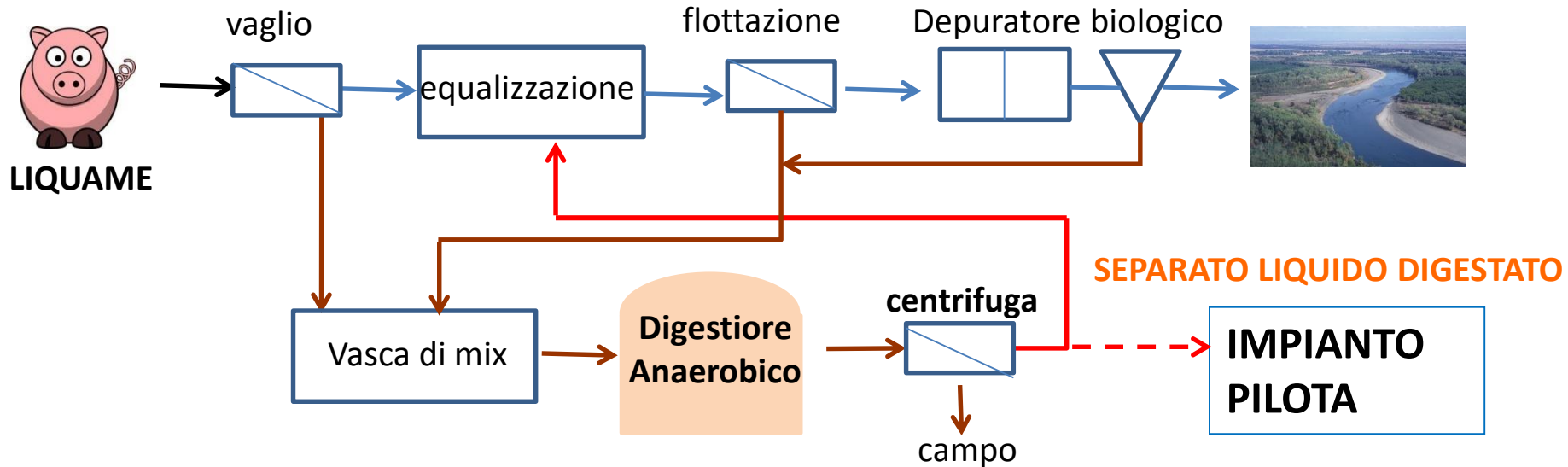


Obiettivo: **fermare l'ossidazione al primo step (AOB)**  
tramite wash-out / inibizione NOB

Strategie: basso SRT, basso DO, alta temperatura, alto  $NH_3$



Ubicazione: allevamento suini (20.000 capi), con digestione anaerobica e depuratore biologico convenzionale nitro/denitro







Digestore Anaerobico

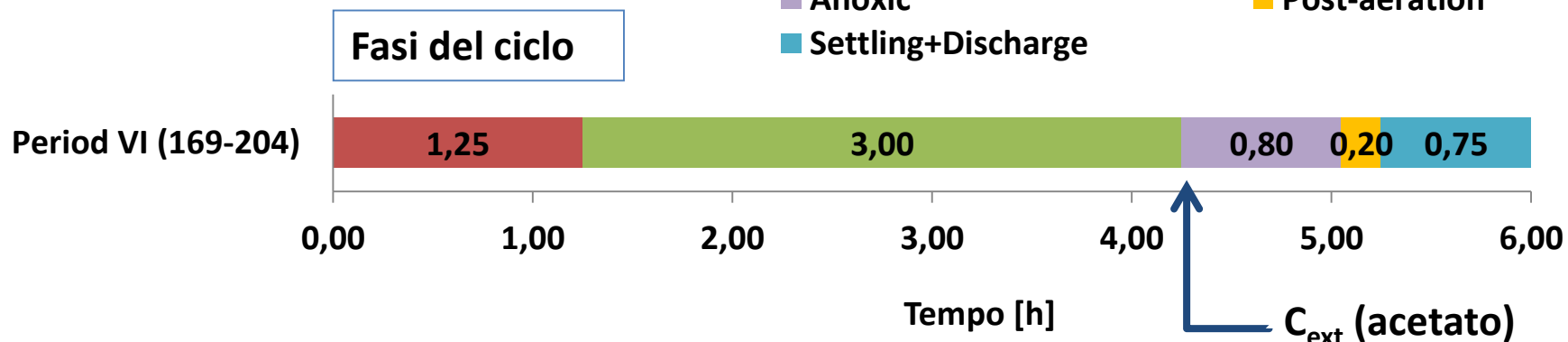
IMPIANTO PILOTA





Parametri tipici	
Volume max SBR	660-680 L
Temperatura	25 - 30°C
pH (min – max)	7.5 – 8.5
Ossigeno Disciolto	0.5 mg/L O <sub>2</sub>
Lunghezza ciclo	6 ore

- Feed +Anoxic
- Anoxic
- Settling+Discharge
- Aeration
- Post-aeration

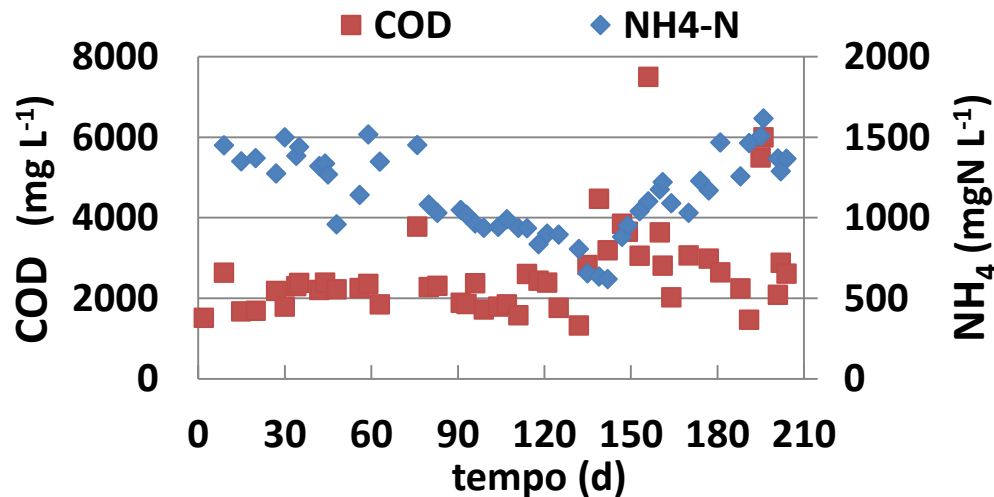




		Intervallo	Media $\pm$ dev. St.
pH	-	8.2 - 7.8	8.0 $\pm$ 0.1
Conducibilità	mS/cm	10.1 - 15.7	14.2 $\pm$ 2.1
Alcalinità	mgCaCO <sub>3</sub> /L	4 400 – 14 300	7 128 $\pm$ 2 932
N-NH <sub>4</sub>	mgN/L	619 - 1 616	1 151 $\pm$ 251
COD	mg/L	1 325 - 7 500	2 634 $\pm$ 1 178
COD/N	gCOD/gTKN	0.9 - 6.3	2.2 $\pm$ 1.2

Alta **variabilità**:

- Variazioni nella produzione di liquami
- Efficienza di digestione variabile



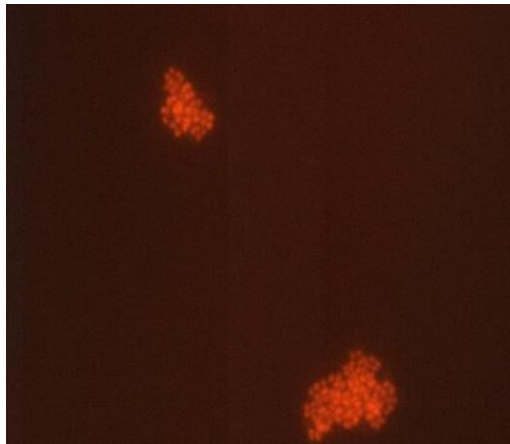


Parametri	Periodo 1	Periodo 2	Periodo 3	Periodo 4	Periodo 5	Periodo 6
	I start up	Variazioni dell'influente	II start up	Stato stazionario	Variazioni dell'influente	T 25°C
Giorni di prova	0 - 28	29 - 78	79 - 105	106 - 134	135 - 168	169 - 204
NLR (gN/Lreact/d)	0.50 ± 0.12	0.34 ± 0.06	0.31 ± 0.08	0.44 ± 0.03	0.44 ± 0.10	0.52 ± 0.04
HRT (d)	2 - 3	3 - 4	2 - 4	2	2	2-3
SRT (d)	4 - 5	3 - 4	20 - 40	20 - 25	25 - 30	18 - 25

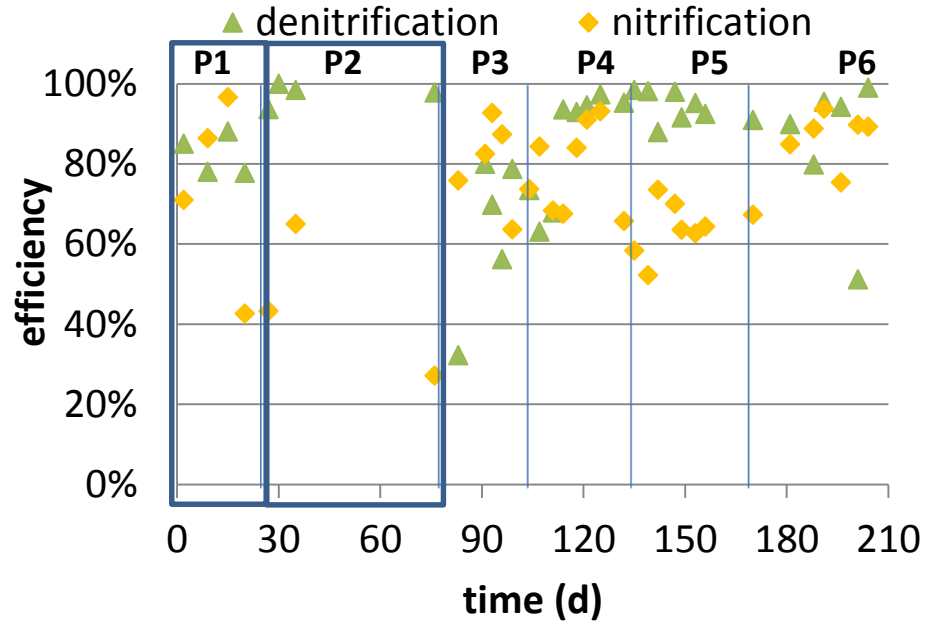
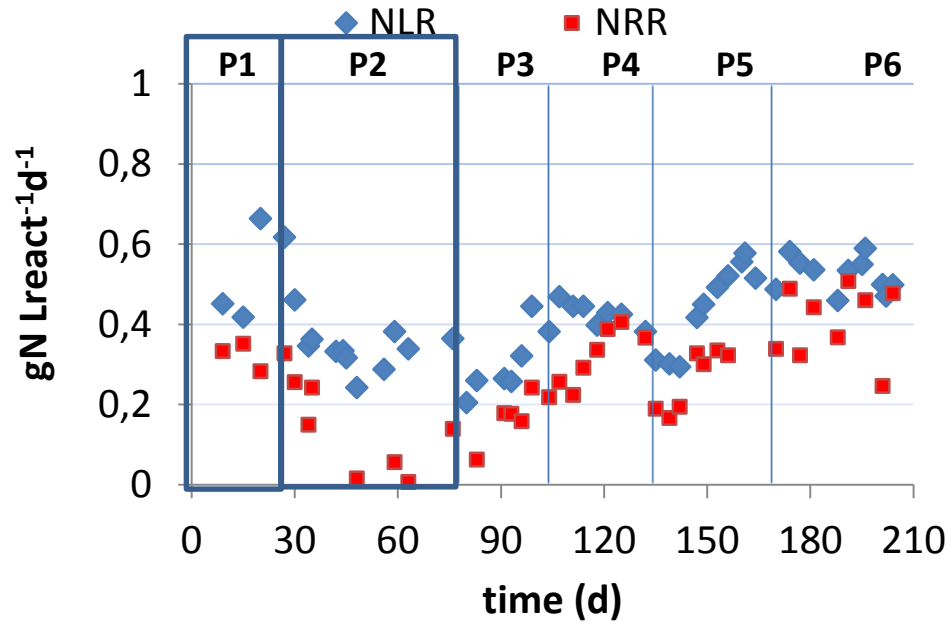
- **Analisi su influente ed effluente** (TSS, VSS, COD, NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, alkalinity): **2-3 a settimana**
- **Analisi intra-ciclo**, COD e composti solubili dell'azoto (ratei di rimozione): **1-2 a settimana**
- **Misura dell'attività nitrificante** (prove batch respirometriche): **ogni 2 settimane**

**Monitoraggio per ricerca, non per gestione ordinaria impianto!**

- Attività nitrificante (prove batch DO/pH-stat) a differenti concentrazioni di Free Ammonia (FA) and Free Nitrous Acid (FNA) – modelli di inibizione su AOB
- Evoluzione comunità microbica (FISH/DGGE) – in collaborazione con Univ. Milano Bicocca campioni ogni 20-30 giorni



- Analisi emissioni off-gas ( $N_2O$ ,  $NH_3$ )



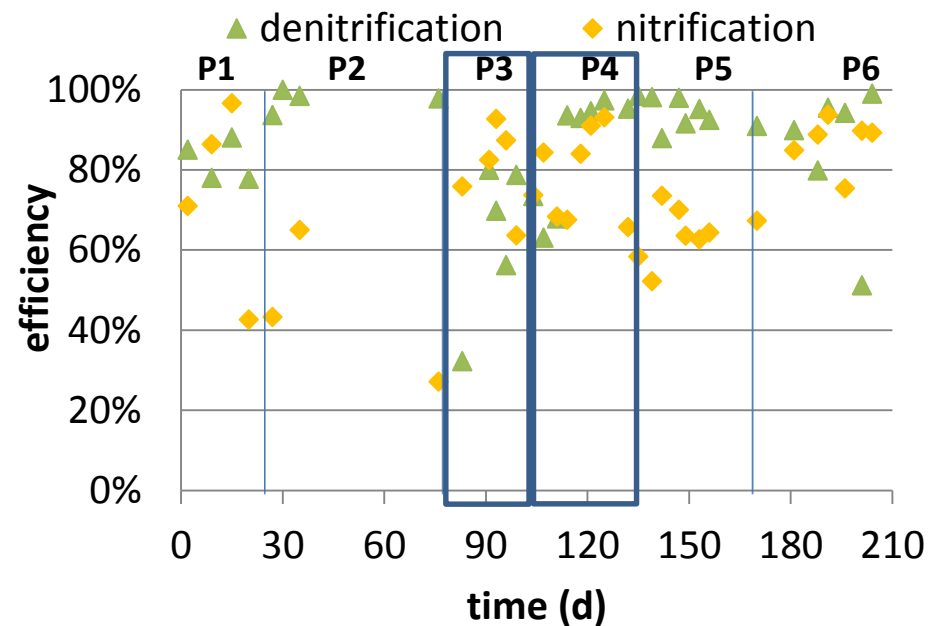
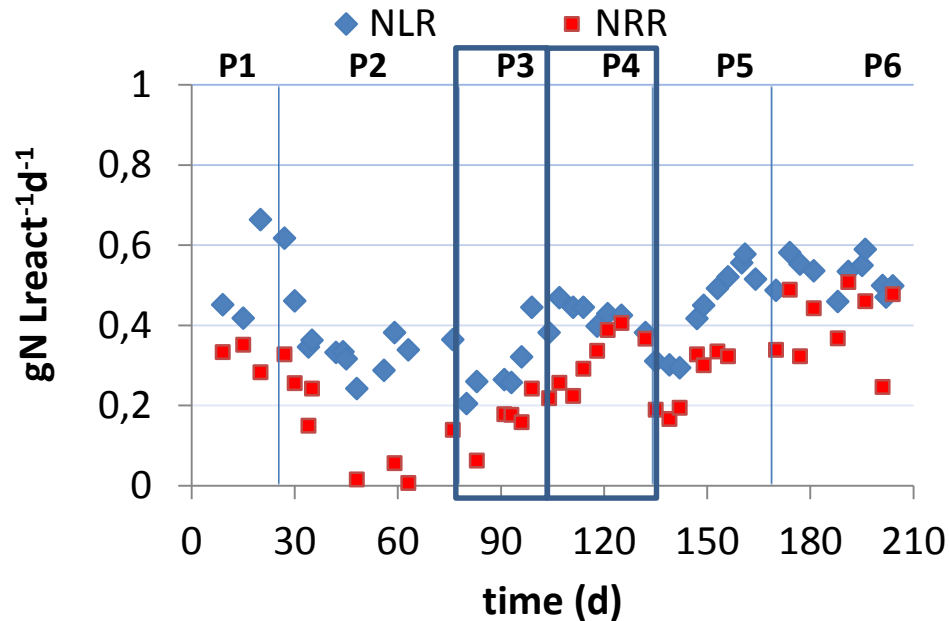
## Periodo 1:

- COD/N influente: 1.3 gCOD/gTKN
- SRT: 4 - 5 giorni
- 90%  $NO_2/Nox$  (RAPIDA NITRITAZIONE!)
- Efficienza di rimozione N dell'80%

## Periodo 2:

- SRT eccessivamente basso (3 - 4 d)
- Perdita di biomassa (MLVSS 0.7 g/L)
- Nitrificazione instabile



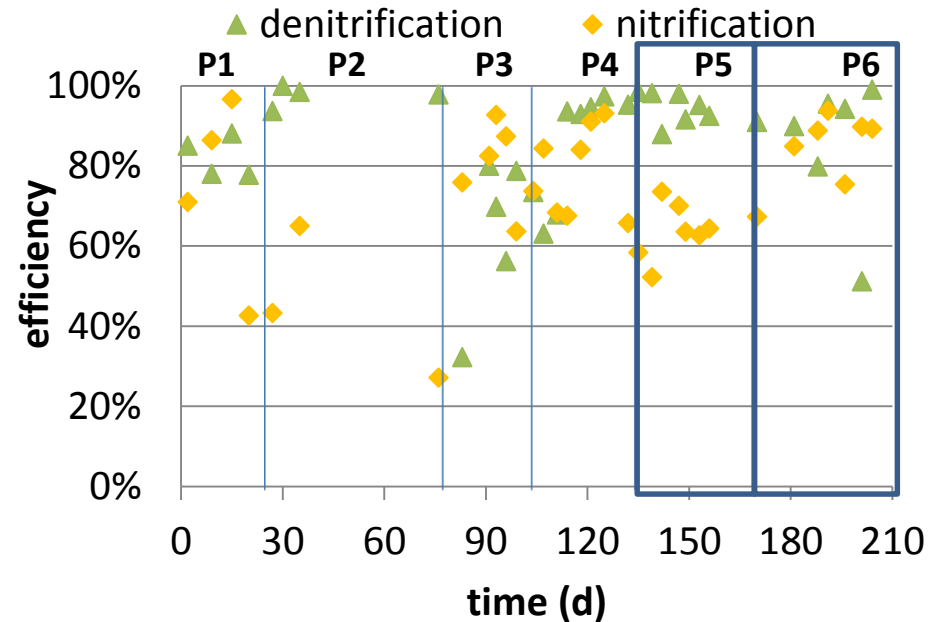
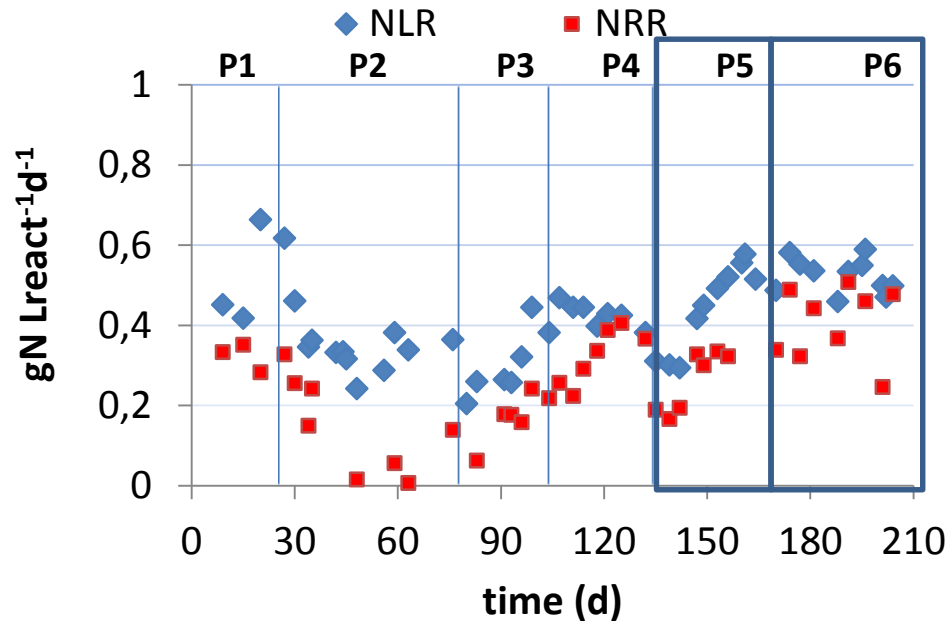


### Periodo 3:

- Reattore reinoculato (MLTSS 6.3g/L)
- SRT: 20 - 40 d
- 70%  $NO_2/NO_x$
- Basso dosaggio carbonio organico esterno (denitrificazione incompleta)
- Rimozione azoto 60-70%

### Periodo 4:

- SRT: 20 - 25 d
- 86%  $NO_2/NO_x$
- Rimozione azoto fino al 95%



## Periodo 5:

- Alte concentrazioni di COD nell'influente
- DO: 0.75 mgO<sub>2</sub>/L
- Riduzione dell'efficienza di nitrificazione
- 90% NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>
- 70% rimozione N

## Periodo 6:

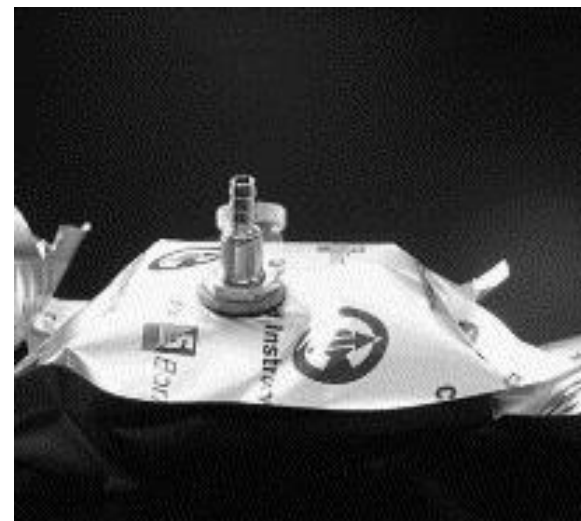
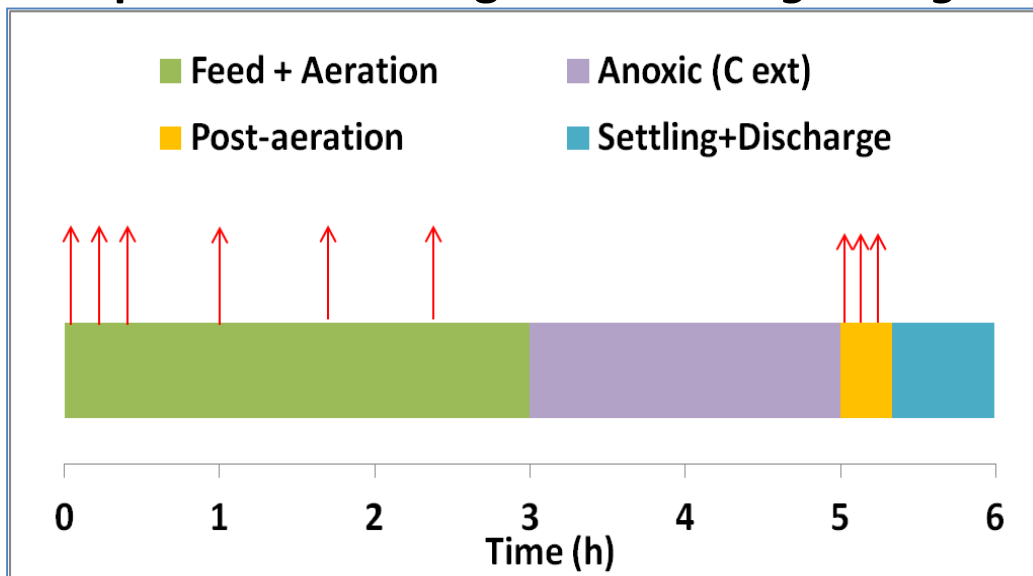
- Temperatura di lavoro più bassa (25°C)
- Minore rapporto COD/N dell'influente
- Recuperata efficienza di nitrificazione
- 80% NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>
- 80-95% Rimozione N





## Emissioni N<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>

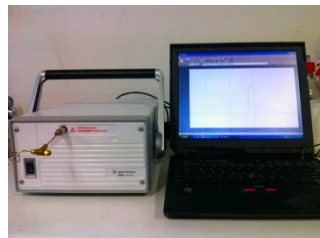
- campionamento off-gas mediante *gas-bags*



Cali-5-bond™

Condizioni di carbonio biodegradabile non limitante

- misura (spettrofotometro IR/ microGC)



Emissioni N<sub>2</sub>O:  
≤2% N ingresso  
Emissioni NH<sub>3</sub>:  
~0,2% N ingresso



Ipotesi impianto SBR (vasca 500mc):

-100 m<sup>3</sup>/giorno di **separato liquido del digestato**

-1,5 gNH<sub>4</sub>-N/L

300 - 400 k€ di investimento (tasso 5%, vita utile 15anni)

50 - 75 k€ costi di gestione annui (energia elettrica, Carbonio esterno, personale, manutenzione)

**Valore medio 2,7 €/m<sup>3</sup> complessivi (di cui 1,75 €/m<sup>3</sup> di gestione)**

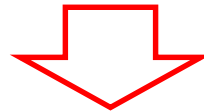
Corrispondenti a circa **2 €/kgN rimosso**

Rispetto a 3,6 €/m<sup>3</sup> (2,7 €/kgN rim.) del biologico convenzionale

-20% investimento, -33% aerazione, -67% carbonio esterno



- ✓ **Soppressione stabile dell'attività NOB:** rapidamente ottenibile con l'80-90 % di NO<sub>2</sub>/Nox prodotti, a 25°-30°C, SRT 18-30 giorni e 0.5-1mg/L DO
- ✓ Lavorare con **alto SRT** (20-25d) ha permesso di reggere la variabilità dell'influente (COD/N): con **rimozione dell'azoto dal 70% a oltre il 95%**



**Il processo DENO<sub>2</sub> - SBR è tecnicamente fattibile per trattare il separato liquido del digestato agro-zootecnico.**

- ✓ **Le emissioni di N<sub>2</sub>O** in un impianto gestito adeguatamente (evitando condizioni di carbonio limitante) **sono ≤ 2-3% dell'azoto rimosso**

**Processo APPLICABILE anche su liquami zootecnici non digeriti**  
*(attenzione alla temperatura)*

Grazie per l'attenzione

[www.progettobrain.it](http://www.progettobrain.it)

[www.fabbricabioenergia.polimi.it](http://www.fabbricabioenergia.polimi.it)