



POLITECNICO DI MILANO



SEDE DI CREMONA



## Tecnologie biologiche di rimozione dell'azoto

*Elena Ficara, Davide Scaglione, Francesca Malpei, Roberto Canziani*



## Processi fisico-chimici

- **separazione solido/liquido**
- strippaggio dell'ammoniaca
- Evaporazione/essicamento
- filtrazione a membrana (osmosi inversa)
- precipitazione chimica di sali di ammonio (struvite)



Per biologici convenzionali e innovativi necessarie buone efficienze di separazione: max 4-5 g/L SST ( $\approx 1\%$  ST)

## Processi biochimici

- **nitrificazione/denitrificazione convenzionale**
- **Compostaggio o stabilizzazione aerobica**
- **processi biologici innovativi (DENO<sub>2</sub>, Anammox, Canon..)**



**Principio:** il composto solubile viene utilizzato da organismi microbici, generalmente batteri, che lo trasformano in nuovi organismi (periodicamente separati ed allontanati dal sistema) o 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 ammoniacale > 90%**

## PROCESSO convenzionale di Nitro/Denitro

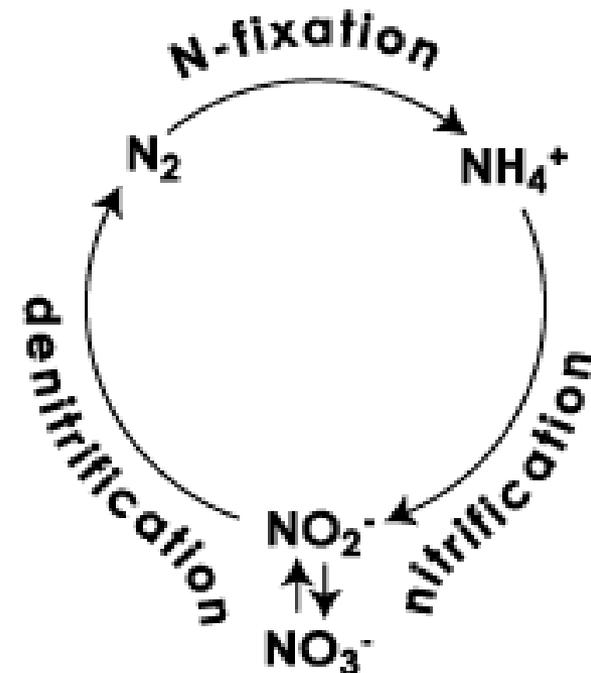
Rimozione convenzionale dell'N dalla fase liquida:

- 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)**

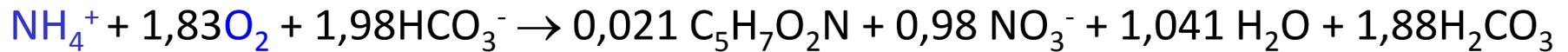
Per effluenti concentrati e

basso (bCOD)/N:

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



## NITRIFICAZIONE

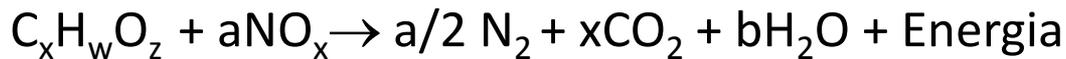


- Consumo di **ossigeno** e quindi di energia: **4,3 mg O<sub>2</sub> / mg di N**  
(da tener conto nel dimensionamento del sistema di aerazione).
- Consumo di **alcalinità** dell'acqua: **8,64 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / mg di N**  
(occorre verificare che l'alcalinità del refluo sia sufficiente).

## DENITRIFICAZIONE

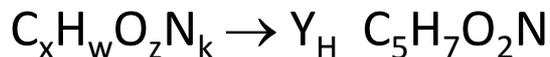
- Riduzione dei nitrati e dei nitriti ad azoto gas ( $N_2$ ) da parte di **batteri eterotrofi organotrofi facoltativi**.
- La **sostanza organica** viene ossidata da nitrati e nitriti in assenza di ossigeno disciolto.

*Reazione catabolica (produzione di Energia)*



$C_xH_wO_z =$  *Sostanza organica rapidamente biodegradabile*

*Reazione anabolica (Sintesi di biomassa)*



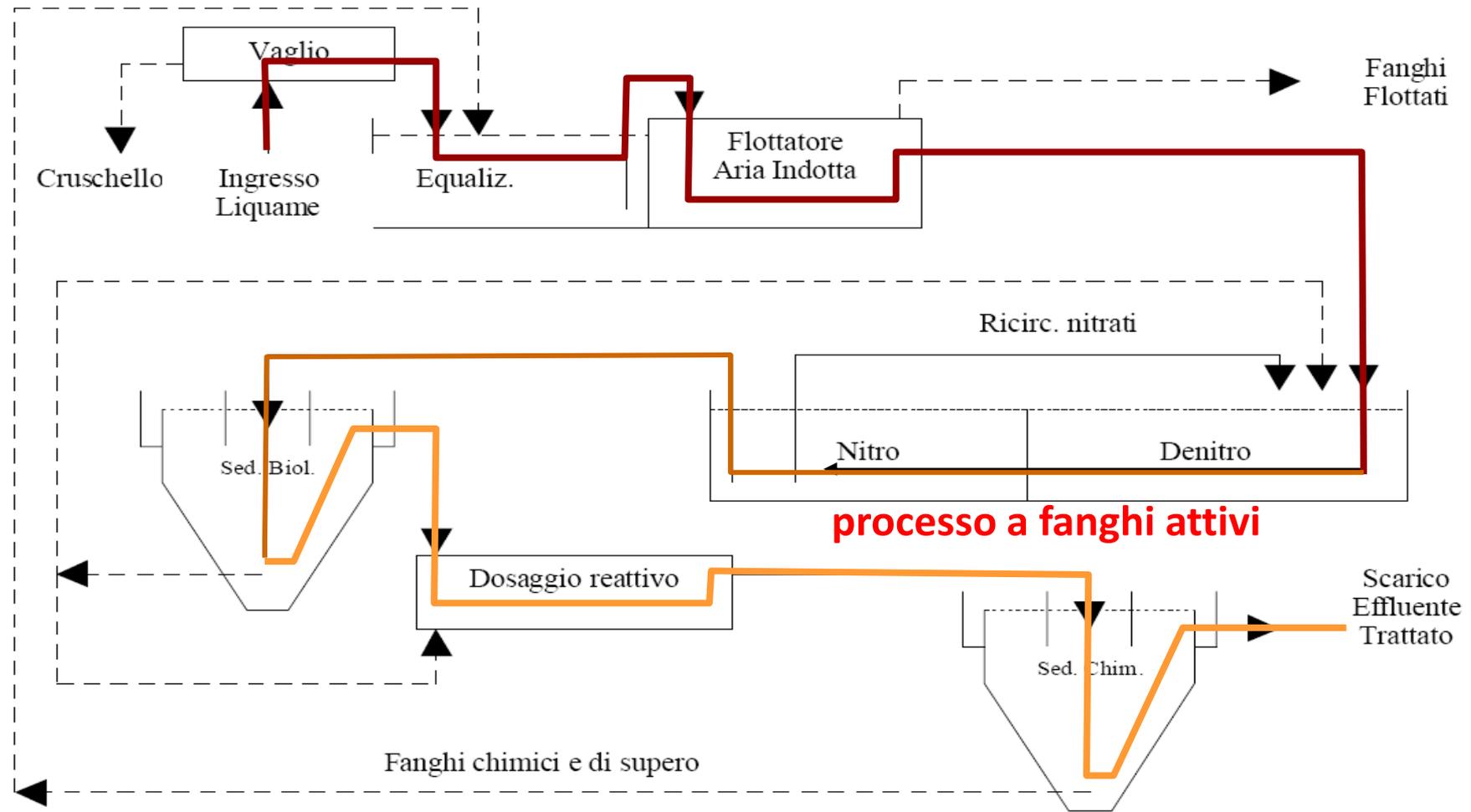
## Tipologie aggregative della biomassa batterica:

- ***PROCESSI A BIOMASSA SOSPESA: batteri aggregati in fiocchi di materiale mantenuti in sospensione all'interno dei reattori***
  - necessità di ricircolare parte della biomassa prodotta per mantenere adeguate concentrazioni nel reattore (oppure impianti SBR)
- ***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***



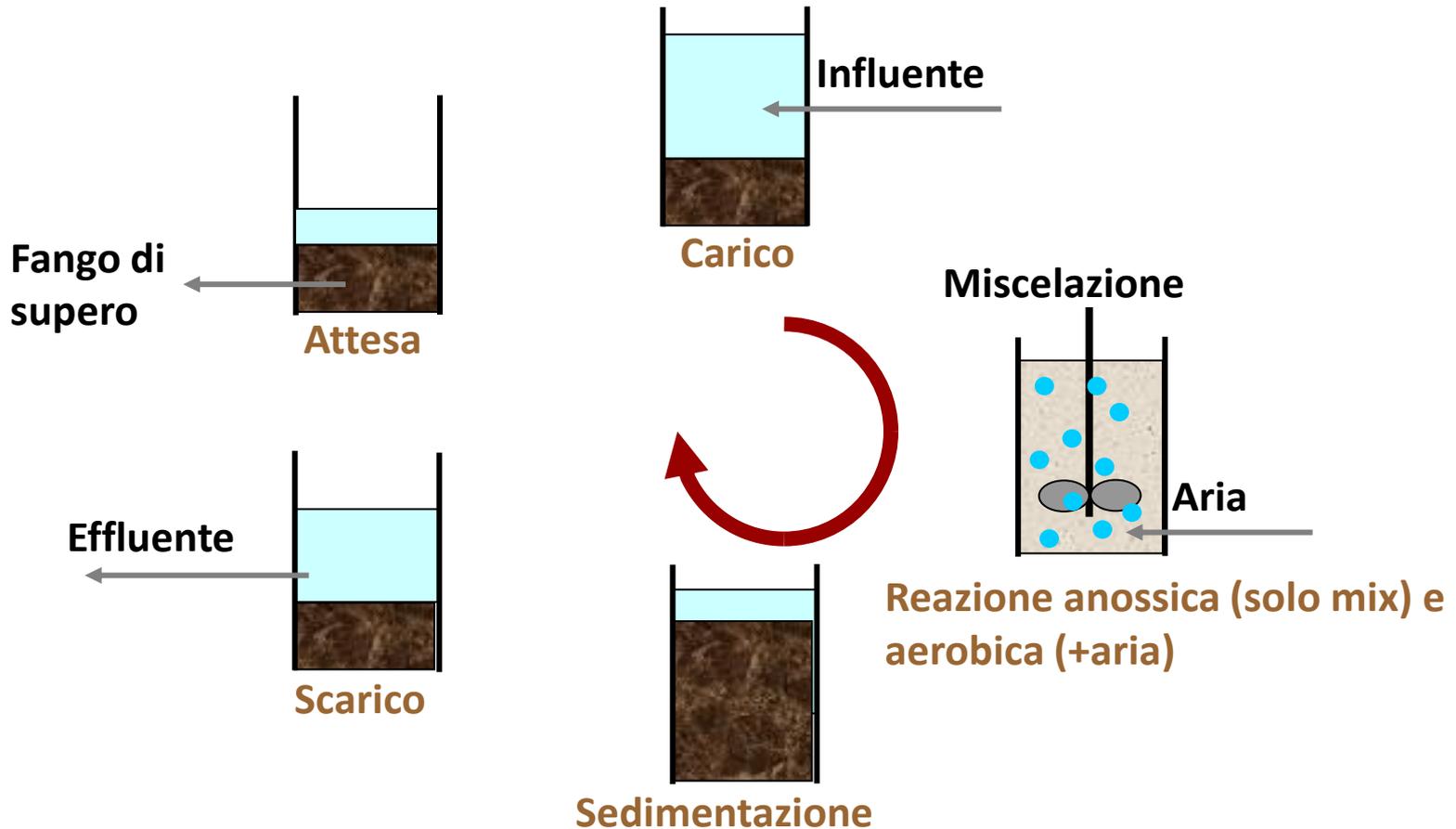
# PROCESSO convenzionale di Nitro/Denitro

## Processo continuo



## 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*.





Scarica in  
corpo idrico  
superficiale!!

In esercizio  
da 30 anni

Impianto di trattamento biologico a fanghi attivi per la depurazione di liquami suinicoli e frazione liquida del digestato



- **Cooperativa di allevatori in Bretagna (Cooperl)**  
**2760 allevamenti – 5.694.000 suini**
  - filiera completa (compreso trattamento effluenti e vendita prodotti)
  - Fatturato annuo 2.000.000 k€
  
  - **67 impianti di trattamento BIOLOGICO liquami suinicoli**  
(16 consortili)
  - 500.000 mc annui trattati
  - Filiera con trattamento biologico convenzionale anche abbinato a filtrazione + disidratazione fanghi (**DENITRAL**)
- 
- produzione fertilizzanti/ammendanti – (**FERTIVAL**)



## PROCESSI BIOLOGICI INNOVATIVI

**Per liquidi concentrati con bassi rapporti COD/N** (percolato, surnatanti di digestati, rifiuti industriali liquidi) **i costi processi biologici sono elevati** a causa di:

- **alta richiesta di ossigeno ed energia per la nitrificazione**
- **fabbisogno di carbonio organico biodegradabile per la denitrificazione** (acetato, metanolo, miscele idroalcoliche, molasse, ...)

**Soluzioni alternative sono disponibili** basate su:

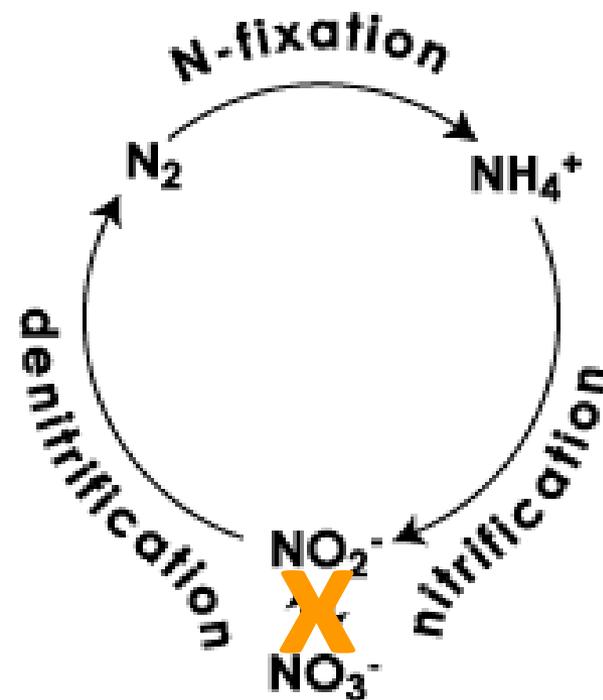
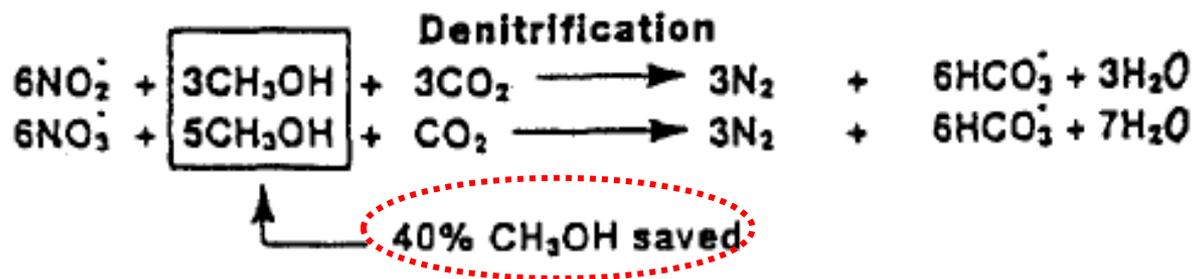
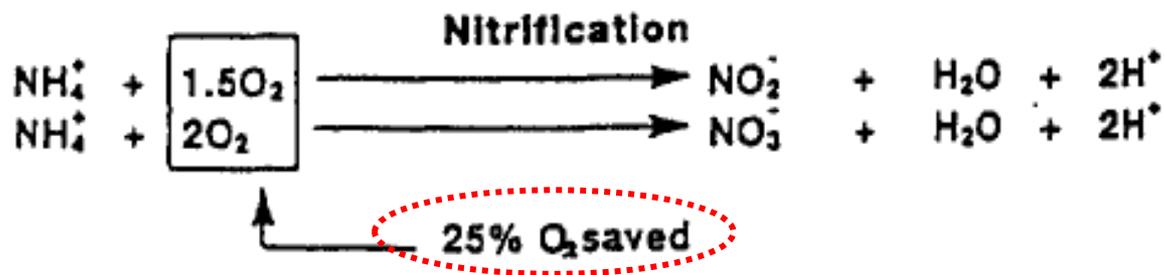
- ***Diversa conduzione dei processi di*** ossidazione/riduzione dell'N
- Processi biologici basati su ***diverse popolazioni batteriche***



## Alternative per digestati

### NITRITAZIONE+ DENITRIFICAZIONE (DENO2)

Si risparmia in costi operativi:





## NITRIFICAZIONE PARZIALE

**Strategia** : 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*):

- **elevate temperature di lavoro** (25-30 °C);
- **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 mg/L**: in questo modo si sfrutta la maggiore affinità dei batteri AOB per l'ossigeno disciolto.

Processo applicato con successo in impianto pilota per il trattamento di frazione liquida di digestato agro-zootecnico (progetto BRAIN – Politecnico)



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)**

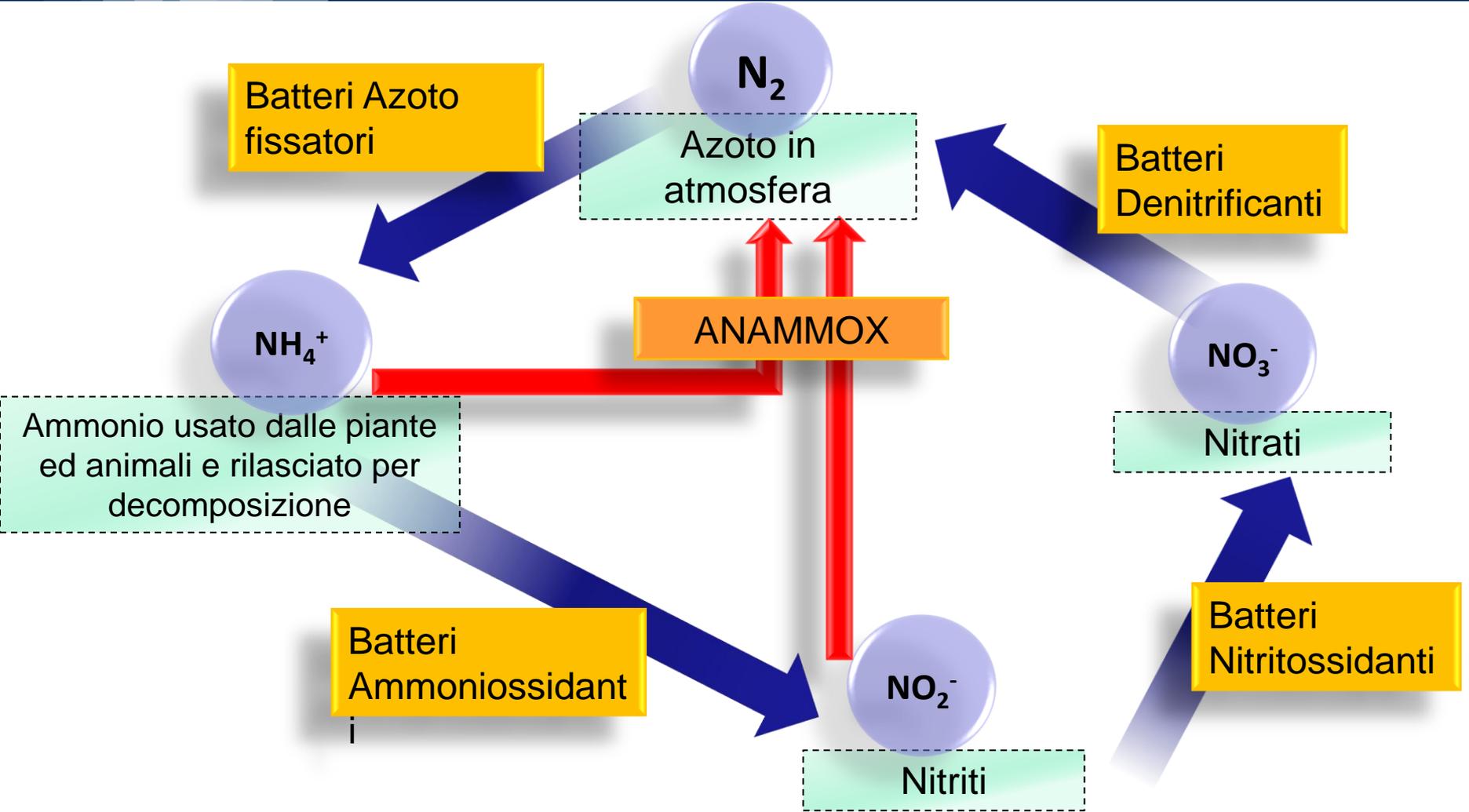
Corrispondenti a circa **2 €/kgN rimosso**

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

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

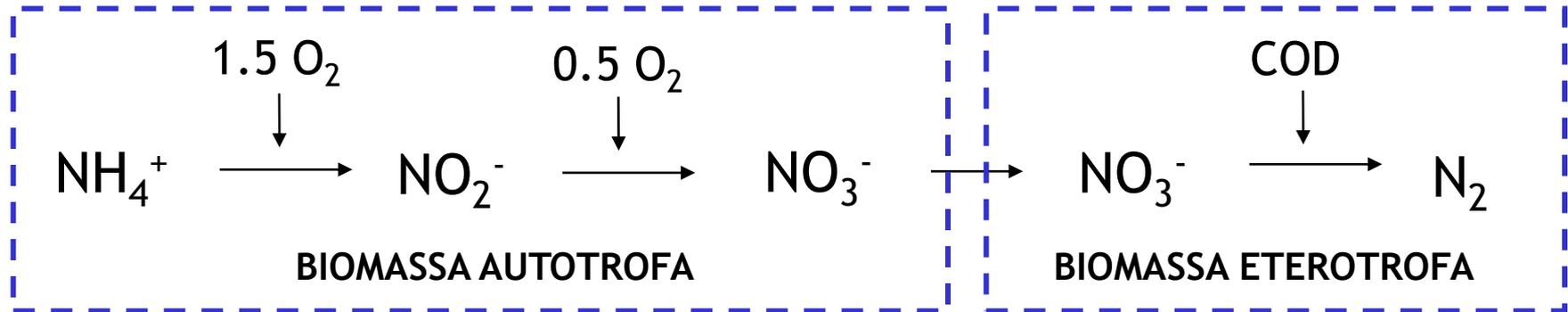


# La via autotrofa di rimozione dell'azoto - ANAMMOX

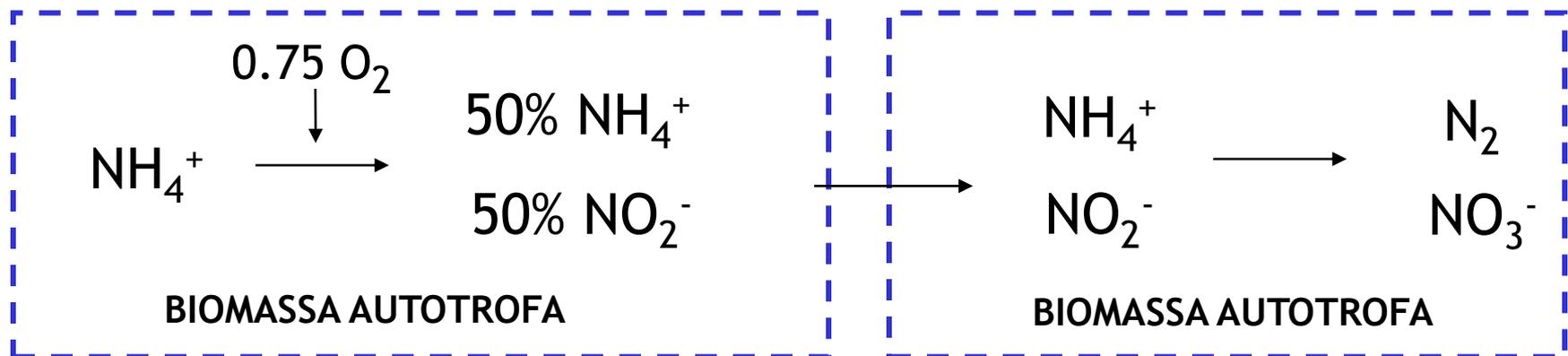




## Processo convenzionale di Nitrificazione - Denitrificazione



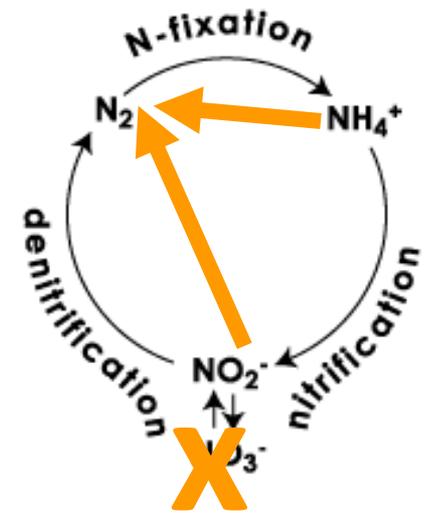
## Processo combinato Nitrificazione Parziale - Anammox





## ANAMMOX (Anaerobic AMMonium OXidation)

- Sfrutta un particolare metabolismo **autotrofo** (batteri ordine Planctomyceti).
- Gli organismi **ANAMMOX**, in **condizioni strettamente anaerobiche**, ossidano l'ammonio ad azoto gassoso, utilizzando il nitrito come accettore finale di elettroni.
- “postulati” da Broda (1977)
- Scoperti in Olanda (Mulder et al., 1995, van de Graaf 1995)



responsabile del 30-50% della produzione di azoto gassoso negli oceani  
(Devol et al., 2003)

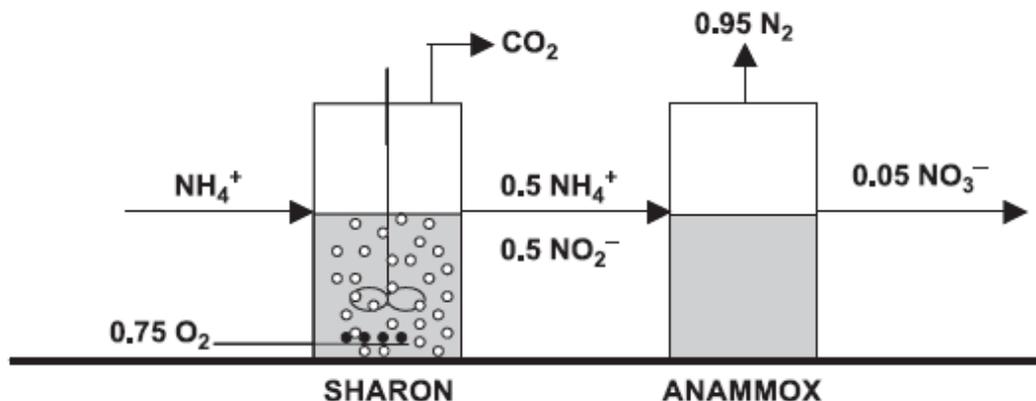
fino al 70% nei sedimenti marini (Dalsgaard et al., 2002)

**SCORCIATOIA NATURALE**



## Processi combinati per la rimozione **autotrofa** dell'azoto

### *Combinazione di PARNIT e ANAMMOX*



- Primo stadio: PARNIT per l'ossidazione a nitrito della metà del ammonio in ingresso
- Secondo stadio: ANAMMOX per l'ossidazione autotrofa dell'ammonio con il nitrito
- IDEALI per trattare reflui con basso rapporto COD/N (digestati)



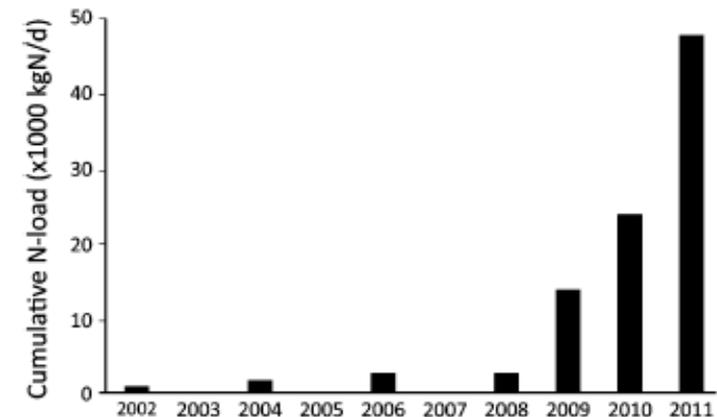
## Processi combinati per la rimozione autotrofa dell'azoto *Combinazione di PARNIT e ANAMMOX*

### VANTAGGI :

- **NO substrato organico** → risparmio 100%
- **NO CO<sub>2</sub>** in atmosfera
- **Risparmio di ossigeno** → - 62%
- **Bassa produzione di fango** (un ordine di grandezza in meno: 0,08 gVSS/gN)

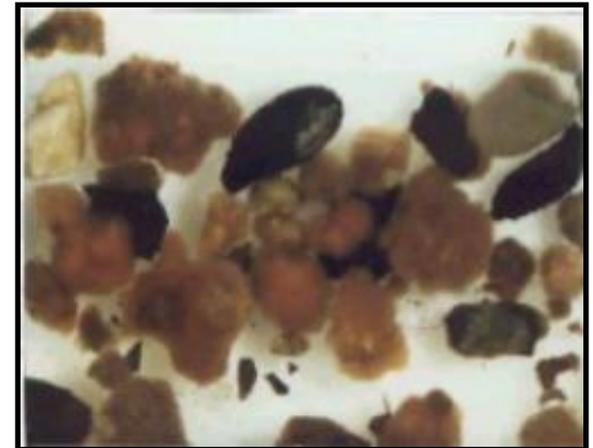
### SVANTAGGI:

- **Lunghi tempi di start-up** (60-100 gg. con inoculo)
- **Necessaria buona conoscenza del processo**
- **Poche esperienze** a piena scala (ma in crescita)





L'impianto di Dokhaven, Rotterdam (2006)  
– biomassa granulare

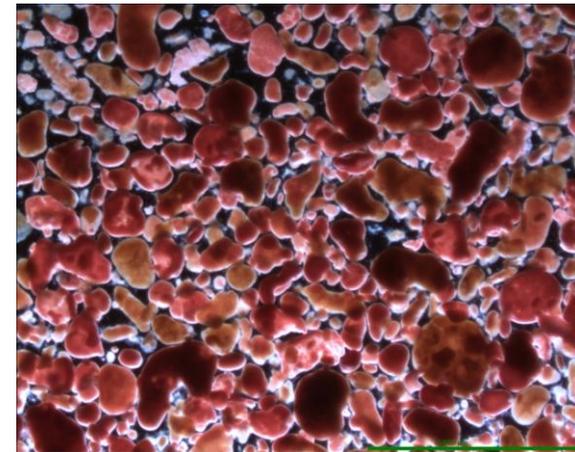




## SOLUZIONI OGGI DISPONIBILI IN PIENA SCALA

- **Fango “flocculante”** - SBR (Svizzera, EAWAG)
- **Fiocchi e Granuli** (Austria/Svizzera, DEMON - Cyklar-Stulz)
- **Biomassa adesa in sospensione** (Vari Paesi: Anox-Kaldness; AnitaMOX, Veolia; DeAmmon Purac)
  
- **Granuli** (Olanda/Cina, Paques).

Costi di gestione 0,7-1,2 €/mc  
(esclusa separazione)



**CIRCA 50 APPLICAZIONI IN PIENA SCALA NEL MONDO**



## TIPOLOGIE REFLUI TRATTATI

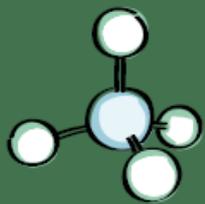
- Surnatante di digestato da impianti trattamento acque reflue urbane
- acque agro-industriali a valle di trattamento di digestione anaerobica (lavaggio patate, produzione birra, conservifici)
- acque “nere” o “gialle” separate all’origine
- percolato di discarica
- acque reflue di tipo “farmaceutico”
- acque reflue convenzionali (COLD ANAMMOX)



## ESPERIENZE IN CAMPO AGROZOOTECNICO

Recenti esperienze alla scala laboratorio su effluenti suinicoli stanno già confermando l'applicabilità dei processi descritti in campo zootecnico.

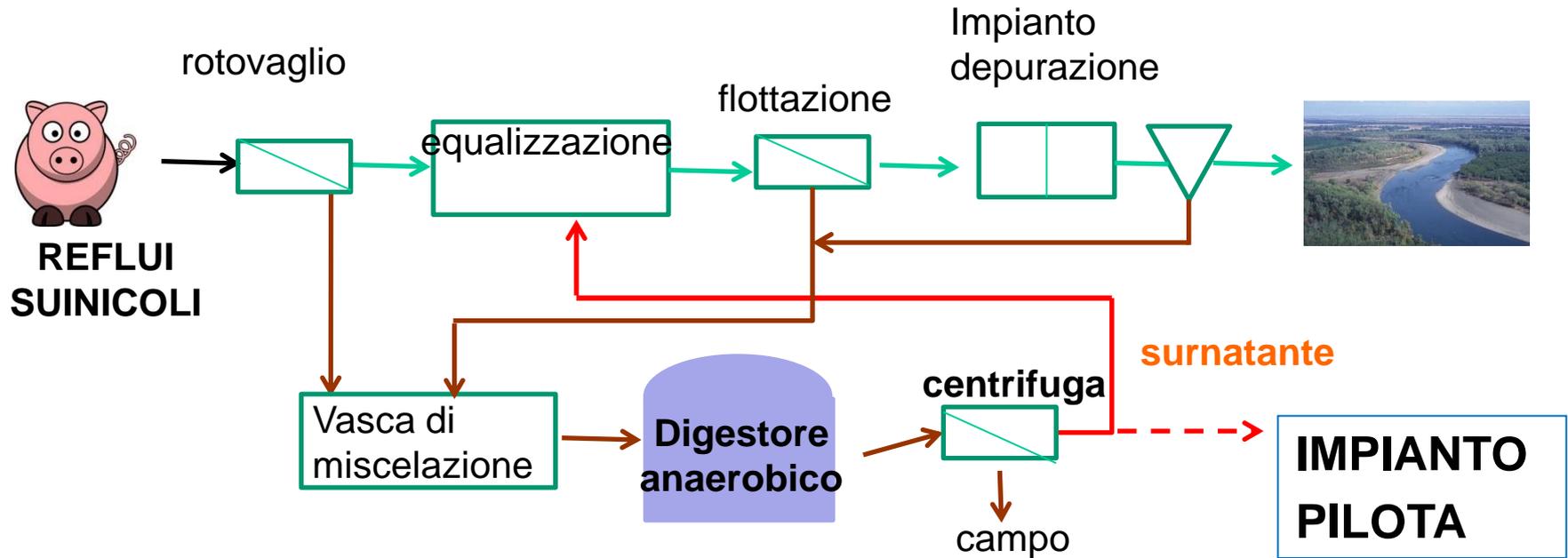
- negli USA (Vanotti et al., 2006; Szogi et al., 2007)
- in Corea, (Dong e Tollner, 2003; Ahn et al., 2004; Choi et al., 2004)
- in Giappone (Yamamoto et al., 2010)

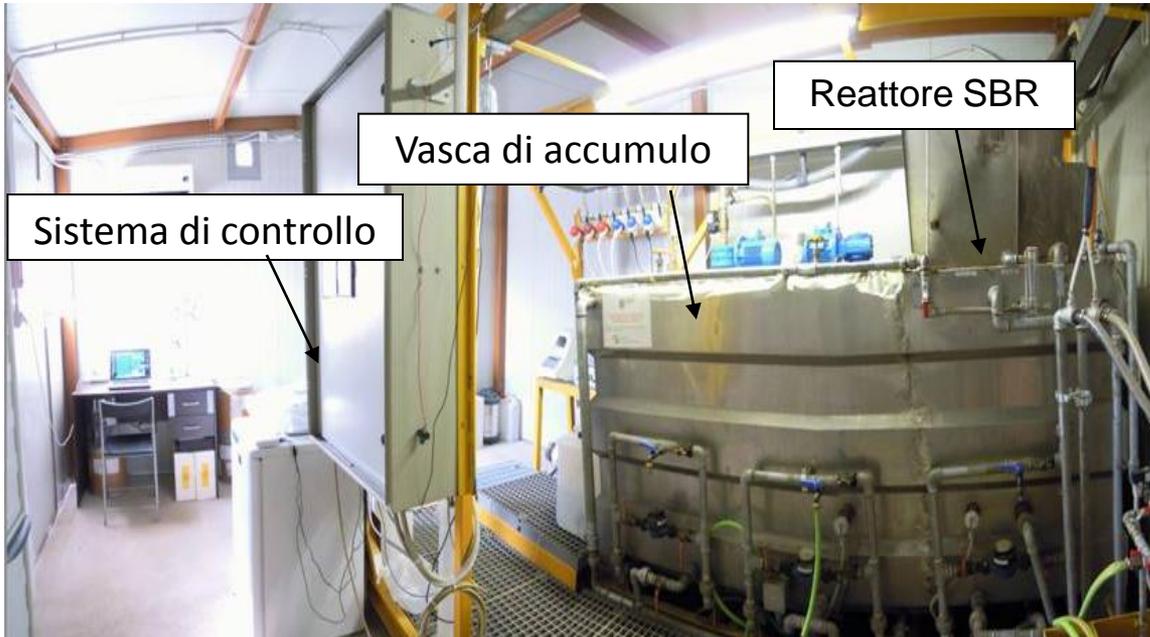


## PROGETTO BRAIN

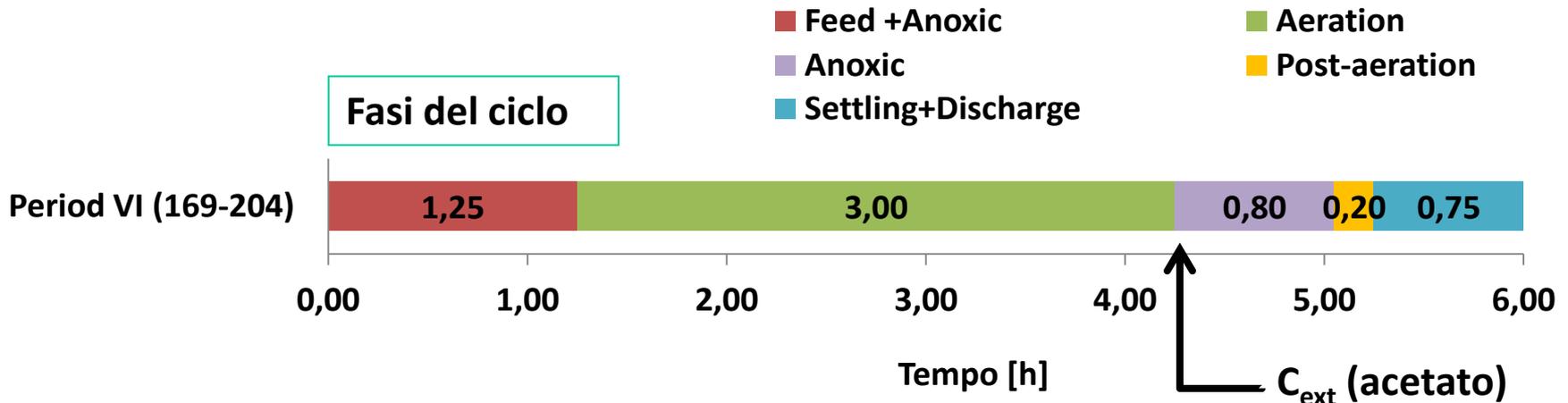
*Biotechnologie per la **Riduzione dell'Azoto** dai digestati con processi **IN**novativi e per promuovere la sostenibilità economica ed ambientale della produzione del biogas*

- **Finanziamento:** MiPAAF Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali
- **Durata:** Inizio: Luglio 2010, Fine: luglio 2013
- **Coordinatore:** POLIMI, Polo di Cremona, Prof. Francesca Malpei
- **Partners:** POLIMI, Università di Firenze - DICeA





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

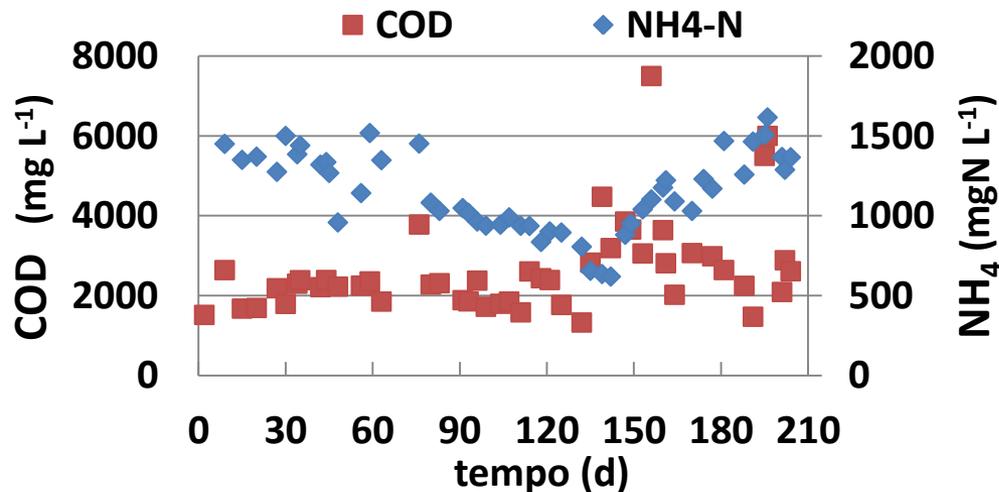




		Intervallo	Media $\pm$ dev. St.
pH	-	8.2 - 7.8	8.0 $\pm$ 0.1
Conducibilità	mS/cm	10.1 - 15.7	14.2 $\pm$ 2.1
Alcalinità	mgCaCO <sub>3</sub> /L	4 400 – 14 300	7 128 $\pm$ 2 932
<b>N-NH<sub>4</sub></b>	<b>mgN/L</b>	<b>619 - 1 616</b>	<b>1 151 <math>\pm</math> 251</b>
<b>COD</b>	<b>mg/L</b>	<b>1 325 - 7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

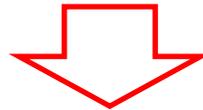
Alta **variabilità**:

- Variazioni nella produzione di liquami
- Efficienza di digestione variabile





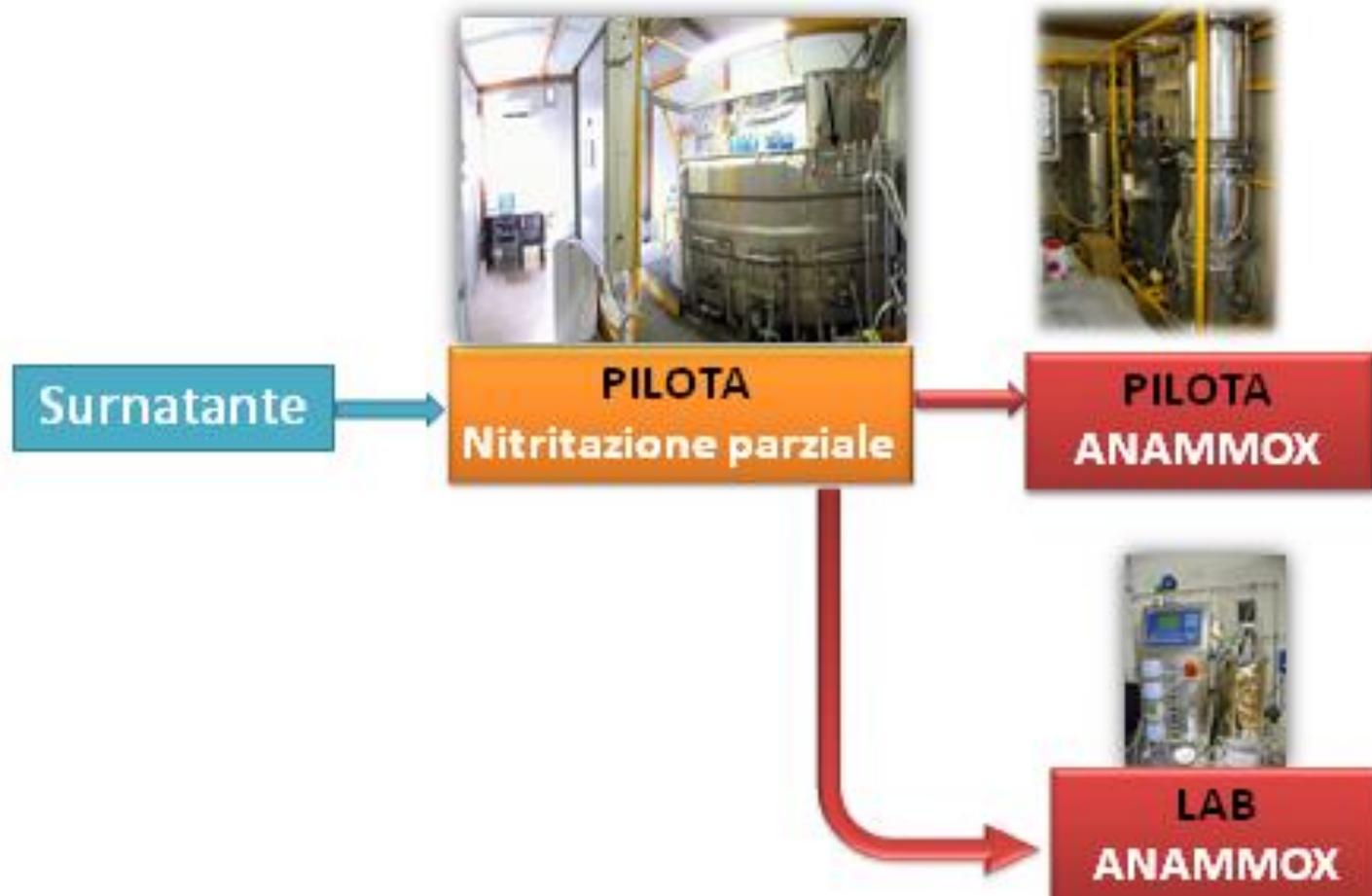
- ✓ **Soppressione stabile dell'attività NOB:** rapidamente ottenibile con l'80-90 % di NO<sub>2</sub>/Nox prodotti, a 25°-30°C, SRT 18-30 giorni e 0.5-1mg/L DO
- ✓ Lavorare con **alto SRT** (20-25d) ha permesso di reggere la variabilità dell'influente (COD/N): con **rimozione dell'azoto dal 70% a oltre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



**Il processo DENO2 - 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)*





## PARNIT: caratteristiche in uscita

➤ Degradazione della **sostanza organica degradabile**

		IN	OUT
<b>COD<sub>sol</sub></b>	mg/L	2348 ± 50%	<b>1324 ± 35%</b>
<b>BOD<sub>5sol</sub></b>	mg/L	500 ± 48%	<b>25 ± 60%</b>
<b>BOD<sub>20sol</sub></b>	mg/L	620 ± 37%	<b>49 ± 53%</b>



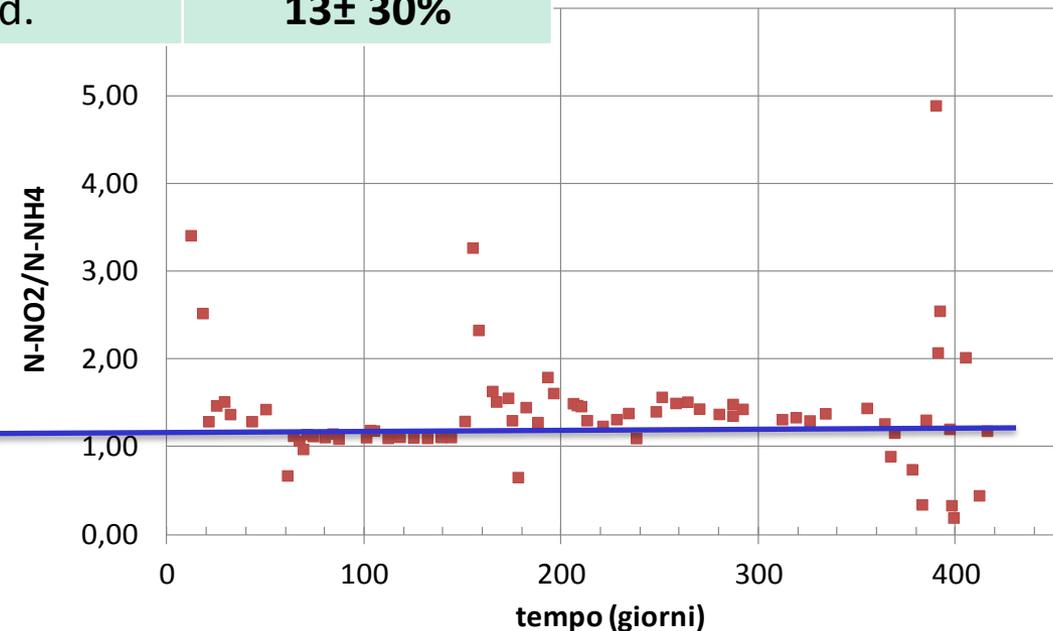


## PARNIT: caratteristiche in uscita: **AZOTO**



		IN	OUT
TKN	mg/L	1590 ±10%	486 ±35%
N-NH4	mg/L	1225± 16%	452 ±28%
N-NO2	mg/L	n.d.	570±27%
N-NO3	mg/L	n.d.	13± 30%

**N-NO2/N-NH4 = 1,26**  
*Adatto ad alimentare  
Reattore Anammox*





## ANAMMOX: il reattore

Impostazione del ciclo

12 h (7 h FILL, 11,67 h REACT (incluso FILL), 35 min SETTLE+DRAW)

Parametri operativi:

- Tempo di ritenzione idraulico:  $HRT = 2$  d,
- Carico di Azoto applicato:  $NLR = 0.5-0.7$  kgN/m<sup>3</sup>/d
- Rapporto , N-NO<sub>2</sub>/N-NH<sub>4</sub> = 1.1-1.3



**Avviamento dell'impianto utilizzando biomassa granulare ANAMMOX preformata (impianto di Rotterdam – Dr. Lotti)**



## ANAMMOX: Caratteristiche dell'effluente della scala pilota

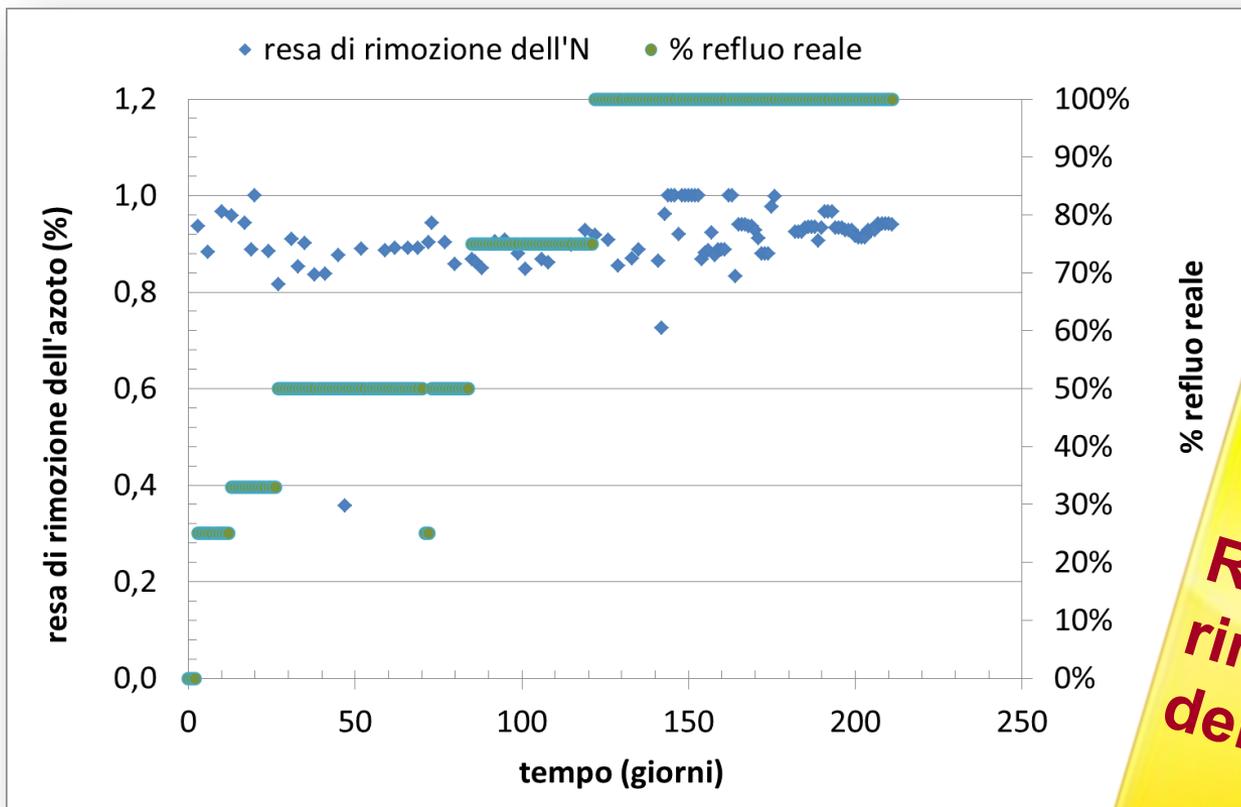
$\text{NH}_4\text{-N}$	mg/L	78 $\pm$ 69%
$\text{NO}_2$	mg/L	11 $\pm$ 235%
$\text{NO}_3$	mg/L	64 $\pm$ 51%
CODsol	mg/L	261 $\pm$ 68%
BOD <sub>5</sub> sol	mg/L	17 $\pm$ 45%
BOD <sub>20</sub> sol	mg/L	50 $\pm$ 30%





## ANAMMOX: Il reattore@lab

### Resa di rimozione dell'Azoto

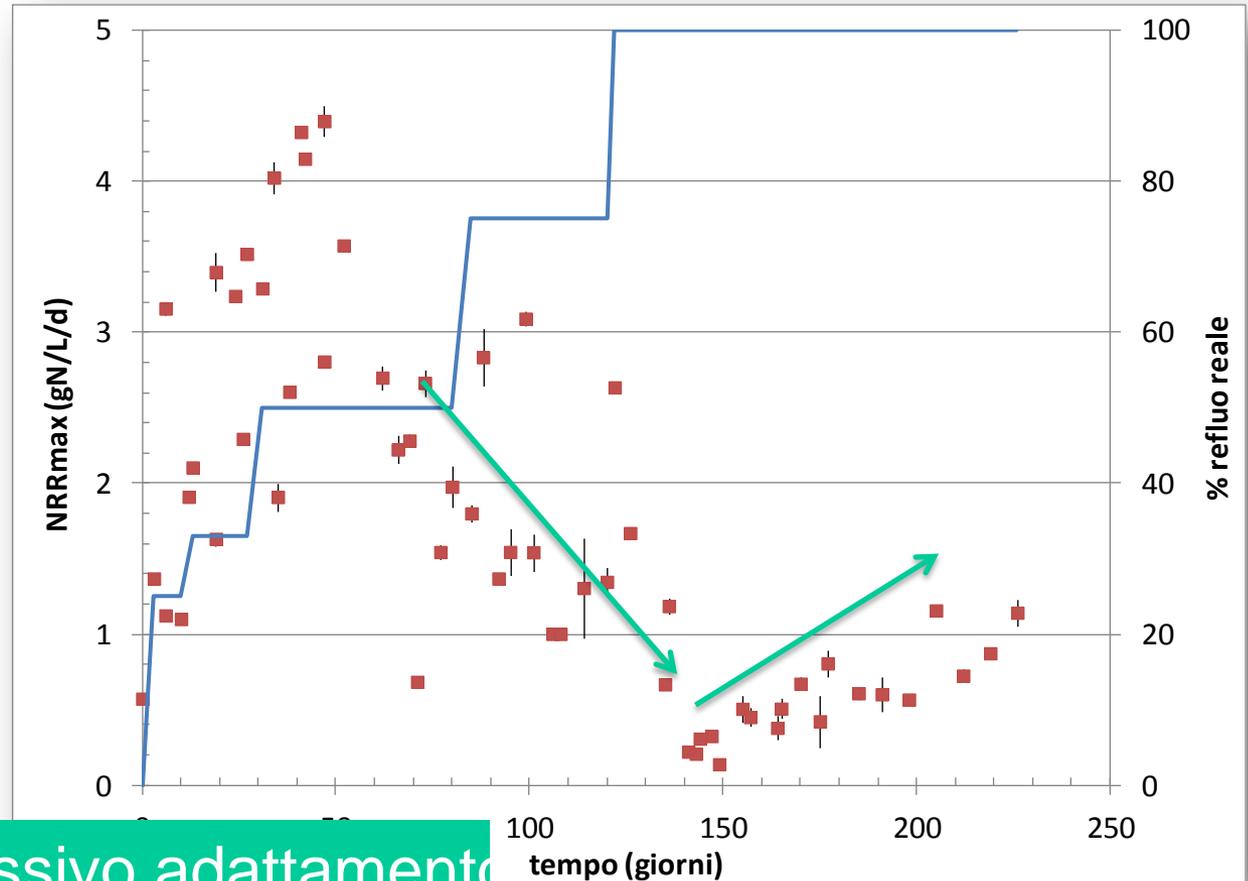


**Resa media di rimozione dell'azoto: 93%**



## ANAMMOX: Il reattore@lab

Verifica dell'attività anammox



Progressivo adattamento



## Sperimentazione alla scala pilota:



➤ **PARNIT:** processo stabile in grado di produrre effluente adatto a successivo processo anammox (nonostante variabilità degli ingressi)

➤ **Anammox:**

- Effluente PARNIT è trattabile da batteri Anammox anche senza diluizione
- Efficienza di rimozione tra 85 e 93%



- Costi dei trattamenti (€/kgN rimosso) investimento + gestione: decisamente inferiori per impianti consortili
- Biologici convenzionali più costosi ma affidabili e con alti rendimenti (3-6 €/kgN rimosso; necessario ottimizzare il processo )
- Biologici avanzati (anammox) promettenti ed economici; stima in impianti trattamento reflui suinicoli:
  - da 1.4 €/kgN<sub>rim</sub> (20.000 capi)
  - a 4.3 €/kgN<sub>rim</sub> ( 1.000 capi)

Limite (da valutare caso per caso): costi per la separazione s/l a monte

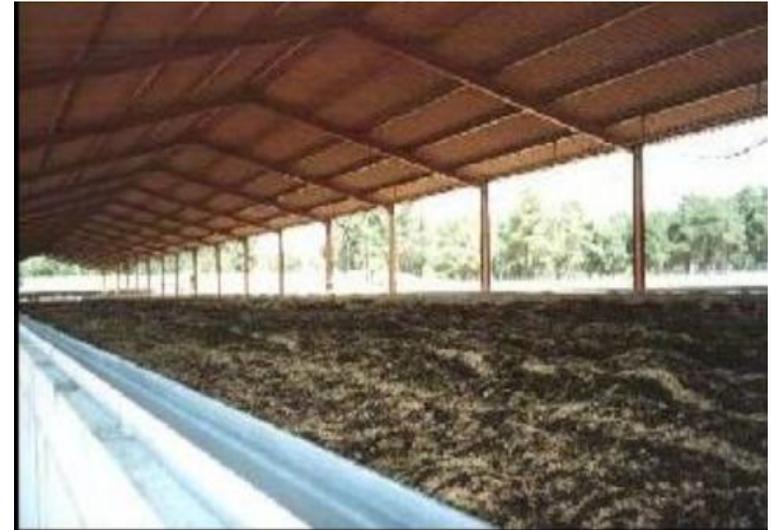


### **Compostaggio/ stabilizzazione biologica con produzione di materiale palabile**

Sistema storicamente utilizzato per trattamento  
frazione organica rifiuti solidi urbani

Riproposto e modificato per reflui zootecnici

Vantaggio: semplicità gestionale, riduzione  
volumi e produzione ammendante compostato  
misto





Decomposizione biologica della sostanza organica, in condizioni aerobiche

- Fenomeno naturale che viene forzato ai fini di accelerarlo, mediante
  - Insufflazione di aria
  - Rivoltamento periodico del materiale

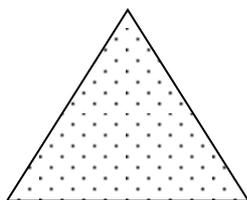
Condizioni aerobiche, quindi:

- Produzione CO<sub>2</sub>
- Liberazione di calore e acqua
- Stabilizzazione del materiale
- Igienizzazione (rimozione fitopatogeni e patogeni umani)
- Mineralizzazione

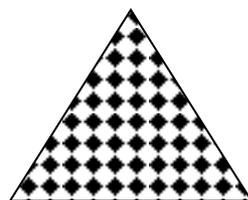


Miscelazione opportuna di:

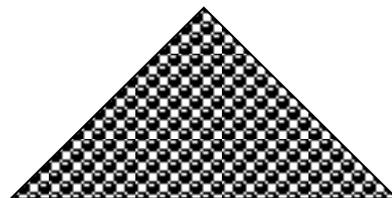
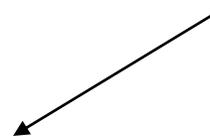
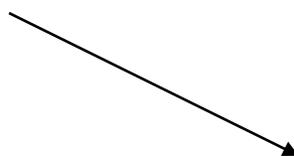
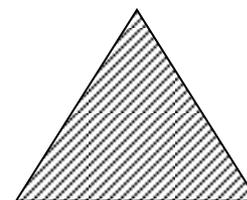
Materiali umidi  
(C/N basso)



Strutturante



Materiali secchi  
(C/N alto)



Miscela ottimale di  
materiali freschi



**Biodigestione** (rimozione N potenziale fino a 70%)

## Trattamento biologico estensivo a basso carico

- Biomassa adesa su materiale lignocellulosico di supporto
- Cicli spandimento/rivoltamento con o senza ossigenazione forzata
- Carichi applicabili dichiarati: circa 20L/m<sup>3</sup>/d (50 d di tempo di residenza su una vasca di 1,2-1,3 m → grandi superfici)
- Periodiche sostituzione del letto di paglia/segatura
- **Ridotti costi di gestione + riduzione volumi (evaporazione)**



## Aspetti potenzialmente problematici:

- Efficacia di rimozione dell'azoto per digestati con basso C/N
- Consumo di superficie / odori
- condizioni atmosferiche avverse possono limitare evaporazione
- **Emissioni atmosferiche: NH<sub>3</sub> 2.4-25% N<sub>rim</sub>, N<sub>2</sub>O 2.5-10% N<sub>rim</sub>, CH<sub>4</sub> 0.5-2.0%**



(fonti IPCC, 2006 – Szanto et al. 2006 – Fukumoto et al 2002 – Osada et al. 2000)



# Grazie per l'attenzione

[davide.scaglione@polimi.it](mailto:davide.scaglione@polimi.it)

