

REATTORE ANAEROBICO A MEMBRANA: PRODUZIONE DI BIOMETANO DA POLLINA ED EFFLUENTE AD ELEVATA QUALITÀ

Cynara Juliana Busato^{1,*}, Roberto Pellay², Paola Barbierato², Paolo Pavan¹

¹ Università Ca' Foscari di Venezia, Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica.

² Control of Pollution srl, Malcontenta di Mira (VE).

Sommario – Il presente progetto prevede lo studio approfondito di un sistema integrato per la produzione di biometano da pollina, accoppiando un bioreattore anaerobico a membrana (AnMBR) allo strippaggio dell'ammoniaca che viene assorbita in una soluzione di acido solforico, ottenendo così solfato di ammonio. Le prove sono state effettuate utilizzando un reattore in scala pilota (30 L), sotto condizioni mesofile (37°C), impiegando un carico organico volumetrico (OLR) tra 1,0 e 7,6 kgVS/m³/giorno e HRT tra 9 e 49 giorni. I risultati ottenuti dal processo di digestione anaerobica seguito da strippaggio dell'ammoniaca e ricircolo del permeato, mostrano rese in metano tra il 60 e 75%, una produzione specifica di gas media di 0,59 m³_{biogas}/kgVS e un tenore di sCOD in uscita sotto i 3000 mgO₂/L.

Parole chiave: *digestione anaerobica, pollina, reattore a membrana.*

ANAEROBIC MEMBRANE REACTOR: BIOMETHANE FROM CHICKEN MANURE AND HIGH-QUALITY EFFLUENT

Abstract – In the present study, an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) was tested at pilot scale to treat chicken manure achieving an average biogas production ranging between 60 and 75% CH₄ and obtaining a treated effluent free of suspended solids. The system operated under mesophilic temperatures, with an organic loading rate (OLR) ranging between 1.0 and 7.6 kgVS/m³/day and hydraulic retention time (HRT) ranging between 9 and 49 days. The anaerobic digestion (AD) was carried out coupling an ammonia stripping process in order to avoid inhibition of methane production. Ammonia was removed and captured in sulfuric acid obtaining ammonium sulfate, which can be exploited as fertilizer.

Keywords: *anaerobic digestion, chicken manure, membrane bioreactor.*

Ricevuto il 3-11-2018; Correzioni richieste il 10-1-2019; Accettazione finale il 21-1-2019.

1. INTRODUZIONE

Il concetto di bioreattore a membrana (MBR) combina il processo biologico (aerobico o anaerobico)

con i benefici della tecnica di separazione fisica tramite membrane. La presenza di membrane di micro o ultrafiltrazione porta a significativi miglioramenti e vantaggi (Le-Clech, 2010). Il recente sviluppo della tecnologia MBR si deve soprattutto alla scarsa disponibilità di aree edificabili disponibili per la costruzione di nuovi impianti di trattamento di acque reflue. Altre cause del potenziamento di questa tecnologia sono le rigorose normative ambientali imposte in tutto il mondo, la riduzione del costo delle membrane, l'ottimizzazione dei processi e la richiesta di elevata qualità dell'acqua per il riutilizzo (Judd, 2011). La tecnica di digestione anaerobica in bioreattori a membrana (AnMBR) è ormai consolidata per la gestione ed il trattamento di acque reflue (Dvořák, 2015). Diversi studi sono stati condotti su impianti in piena scala per il trattamento di reflui urbani ed industriali, dimostrandosi molto più efficienti rispetto ai tradizionali trattamenti a fanghi attivi.

Elevate quantità di deiezioni zootecniche vengono prodotte annualmente in Italia ed il loro stoccaggio indiscriminato può causare contaminazione delle risorse naturali. La digestione anaerobica (DA) è una tecnica molto diffusa che impiega solitamente rifiuti agroindustriali come materia prima per la produzione di biogas.

La conversione anaerobica di pollina (CM) in biogas è diventata sempre più interessante nelle ultime decadi, in quanto rappresenta un'ottima alternativa per minimizzare l'accumulo di rifiuti e recuperare bioenergia (Nie et al., 2015).

CM presenta un contenuto di solidi volatili (VS) tra 60 e 85% (relativamente alla sostanza secca), risultando essere quindi altamente biodegradabile e utilizzabile come substrato per la produzione di biogas attraverso digestione anaerobica (Niu et al., 2013). Tuttavia, CM contiene elevate concentrazioni di sostanze azotate quali acido urico e proteine. La decomposizione tramite DA porta alla formazione e successivo accumulo di elevate quantità di azoto ammoniacale. I livelli di azoto ammoniacale totale (TAN) includono sia la concen-

* Per contatti: Via Torino 155, 30170 Mestre (VE), Italia. juliana.busato@unive.it.

trazione di ione ammonio (NH_4^+) sia quella dell'ammoniaca libera (FAN, NH_3). La quantità di FAN dipende da fattori quali pH, temperatura e TAN, ed il suo eccesso risulta essere la più importante causa di processi inibitori della DA di substrati ricchi in azoto (Hansen et al., 1998).

Diversi metodi sono stati studiati nel tentativo di minimizzare l'inibizione causata dall'elevata concentrazione di ammoniaca durante la DA di substrati ricchi in sostanze azotate. Tra i quali si possono citare la diluizione del substrato con acqua (Bujoczek et al., 2000), la co-digestione con altre tipologie di substrato (Li et al., 2017), la riduzione dei livelli di ammoniaca (Nie et al., 2015) e l'acclimatazione dei microorganismi ad elevate concentrazioni di ammoniaca (Fotidis et al., 2013). Esistono inoltre metodi alternativi che permettono di minimizzare l'inibizione causata dall'eccesso di ammoniaca. Ossia metodi biologici di rimozione oppure metodi di recupero quali lo stripping, la precipitazione di struvite o il compostaggio.

Nel presente studio un impianto AnMBR è stato impiegato per il trattamento di pollina proveniente da galline ovaiole. Detto substrato è caratterizzato da notevole biodegradabilità e dalla presenza di elevate concentrazioni di materia organica e nutrienti quali azoto, fosforo e potassio. Per minimizzare l'accumulo di NH_3 la frazione liquida è stata sottoposta a stripping prima di venire ricircolata. L'azoto è stato recuperato impiegando un ulteriore trattamento chimico con acido solforico, generando in questo modo solfato di ammonio che può essere utilizzato come fertilizzante. Il liquido ottenuto, alla conclusione del processo, può essere scartato oppure riutilizzato nella preparazione della miscela di alimentazione o per l'irriguo. Invece il fango di supero può essere utilizzato come ammendante agricolo previa stabilizzazione.

Il sistema consiste nell'integrazione di diversi processi come evidenziato in Figura 1.

Nella conformazione AnMBR il sedimentatore presente nel tradizionale digestore anaerobico viene so-

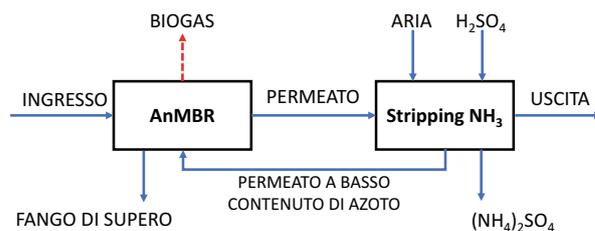


Figura 1 – Schema del sistema integrato tra AnMBR e stripping

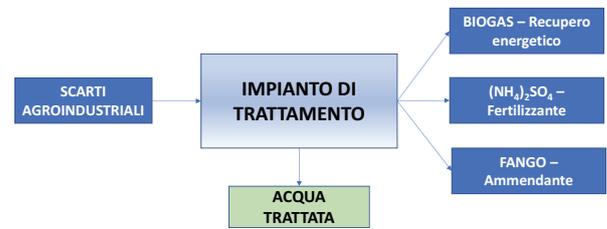


Figura 2 – Schema di flusso dell'impianto MBR

stituito da un'unità di filtrazione più efficiente. I risultati ottenuti confermano che l'utilizzo della tecnologia MBR genera una minor quantità di fango di supero, consente la produzione di biogas contenente elevate percentuali di metano e porta ad una larga riduzione dello spazio fisico necessario all'intero sistema di trattamento. Inoltre, le basse concentrazioni di azoto e carbonio e l'assenza di solidi sospesi nell'effluente semplificano i successivi trattamenti previsti prima dello scarico con conseguente ottenimento di effluenti ad elevata qualità e disinfezione.

2. MATERIALI E METODI

2.1. Determinazioni analitiche e parametri di stabilità

Durante la fase sperimentale sono state eseguite analisi seguendo i metodi standard (APHA, AWWA, WEF, 1998), adatte ai substrati solidi, liquidi o semiliquidi normalmente impiegati per questo tipo di sperimentazioni. I VFA sono stati analizzati utilizzando un gascromatografo Agilent 6890N, munito di colonna Agilent J&W DB-WAXetr (30 m x 0,530 mm x 1,0 μm di spessore) e detector a ionizzazione di fiamma ($T=250^\circ\text{C}$), utilizzando idrogeno come gas di trasporto. Le analisi sono state eseguite impiegando una programmata di temperature da 120 a 200°C . I campioni sono stati centrifugati e filtrati a $0,2 \mu\text{m}$ prima dell'analisi. Durante la caratterizzazione dell'inoculo e del substrato sono stati analizzati parametri quali solidi totali (TS), solidi volatili (VS), domanda chimica di ossigeno (sCOD e COD), domanda biochimica di ossigeno (BOD_5), azoto totale di Kjeldahl (TKN), azoto ammoniacale (N-NH_4^+), pH e fosforo totale (P_{tot}).

Durante le fasi di esercizio sono stati monitorati quotidianamente parametri di stabilità quali pH, alcalinità e acidi grassi volatili (VFA), mentre le analisi di TS, VS, sCOD, COD, N-NH_4^+ sono state eseguite tre volte alla settimana. Infine, TKN e P_{tot} sono stati analizzati settimanalmente.

Tabella 1 – Condizioni operative adottate durante la fase sperimentale

RUN		HRT	OLR	Miscela di alimentazione
		d	kgVS/m ³ /d	(p/p)
Prove preliminari		9.0-30	1.0-7.6	0.22/0.78 (CM/acqua)
Periodi di esercizio	Start-up 1	17-30	1.3-2.4	0.22/0.78 (CM/acqua)
	Start-up 2	20-49	1.1-2.0	da 0.22/0.39/0.39 a 0.22/0.78/1.5 (CM/acqua/permeato)
	Start-up 3	21	1.4-2.0	0.22/0.72/0.72 (CM/acqua/permeato)

2.2. Piano Sperimentale

Inizialmente è stata eseguita la caratterizzazione dell'inoculo e del substrato, seguita da una fase di acclimatazione della biomassa ed infine da due fasi sperimentali.

Durante la prima fase sperimentale sono state eseguite prove preliminari incrementando progressivamente il carico organico volumetrico da 1,0 a 7,6 kgVS/m³/giorno in modo da studiare il carico massimo sopportato dal sistema. Una volta individuate le condizioni ottimali di carico sono state sperimentate tre diverse condizioni di esercizio in base ai risultati ottenuti tramite monitoraggio delle condizioni di stabilità del processo. La Tabella 1 riassume le condizioni operative adottate durante tutta la fase sperimentale.

2.3. Caratterizzazione dell'inoculo e del substrato

Campioni di pollina (CM) e dell'inoculo utilizzati sono stati analizzati come descritto precedentemente. La CM è stata campionata in triplo presso

quattro diversi produttori locali di uova, mentre l'inoculo proviene da un altro reattore in scala pilota precedentemente alimentato a letame.

2.4. Parte sperimentale

2.4.1. Descrizione dell'impianto pilota

La sperimentazione è stata condotta utilizzando un reattore in scala pilota da 30 L di volume di lavoro a singola fase (Figura 4). È stato impiegato un sistema di mescolamento continuo tramite motoriduttore (Buonfiglioli VF 49). La temperatura è stata mantenuta costante usufruendo di una camicia esterna a resistenza, controllata digitalmente tramite una termocoppia posizionata all'interno del digestore stesso. Nella parte superiore del reattore sono presenti il tubo di ingresso dell'alimentazione e una valvola che collega il reattore ad una guardia idraulica e successivamente al contatore volumetrico del gas prodotto. L'energia necessaria alla filtrazione tramite membrana viene fornita da una pompa centrifuga a girante aperta (Calpeda C 20E). L'impianto AnMBR presenta una configurazione a membrana polimerica tubo-

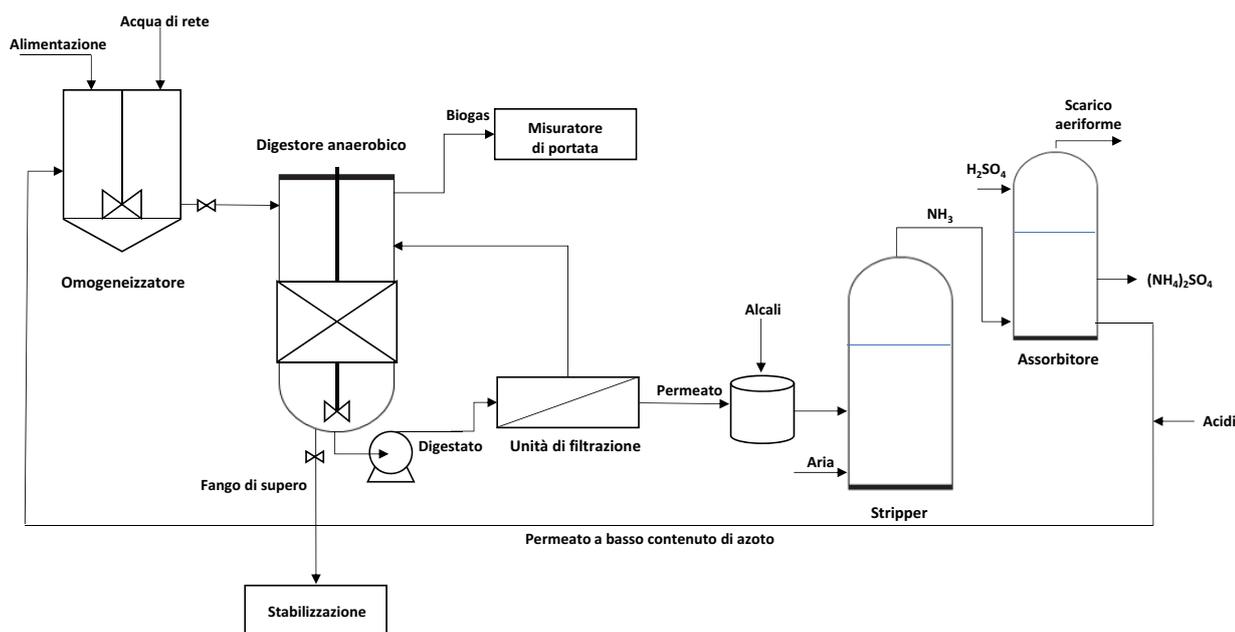


Figura 3 – Schema di flusso del processo



Figura 4 – Impianto AnMBR

lare esterna (polivinilidenefluoruro con pori da $0,1 \mu\text{m}$ – PCI Membranes Ultrafiltration) con il modulo di filtrazione immerso nel permeato. Quest'ultimo viene raccolto per venire successivamente sottoposto a stripping, mentre il concentrato viene ricircolato nel reattore. È presente inoltre una valvola nel fondo del reattore per lo scarico dei fanghi di supero.

2.4.2. Digestione anaerobica

Il reattore a singola fase è stato inoculato con il digestato proveniente da un altro digestore precedentemente alimentato a letame. La biomassa è stata acclimatata mantenendo il sistema a 37°C per una settimana. Una volta confermata l'attività della biomassa, il reattore è stato alimentato manualmente, in una soluzione unica giornaliera per cinque giorni alla settimana.

Nel processo a membrana si individuano tre flussi: il digestato derivante dal processo anaerobico, il concentrato che viene ricircolato ed il permeato, ovvero quello che attraversa la membrana.

In seguito all'alimentazione del digestore sono state asportate quote di digestato e permeato. Il primo è stato asportato direttamente dal fondo del serbatoio, mentre il secondo è stato prelevato tramite membrana e quindi, si presenta come fase liquida del digestato priva di solidi. I volumi asportati sono stati calcolati in modo da mantenere il volume di lavoro costante ed il contenuto di solidi totali (TS) all'interno del reattore al di sotto degli 80 gTS/kg , con l'obiettivo di preservare la membrana. In questa sperimentazione è stata impiegata pollina (CM) come substrato per l'impianto AnMBR mantenuto sotto condizioni mesofile (37°C) con diversi tempi di ritenzione idraulica (HRT), complessivamente considerando l'intervallo tra 9 e 49 giorni.

Sono state eseguite analisi sulla miscela di alimentazione, permeato e fango di supero come descritto precedentemente. La produzione di biogas giornaliera è stata quantificata tramite un misuratore di flusso (Ritter Company) e la composizione del gas monitorata utilizzando un analizzatore ad infrarossi (Optima 7 biogas – MRU). I volumi riportati si riferiscono alla condizione di esercizio (37°C).

Accoppiato al classico processo di digestione anaerobica, è stato adottato, come premesso, un sistema di filtrazione su membrana (MBR) e successivo stripping dell'ammonio in eccesso sul flusso di ricircolo poi utilizzato per la diluizione dell'influenza.

2.4.3. Stripping dell'ammoniaca

Il processo di stripping è stato condotto utilizzando la frazione liquida del digestato detta permeato. Esso è stato eseguito settimanalmente in un serbatoio da 30 L mantenuto a 50°C aggiungendo NaOH per innalzare il pH del liquido fino a 9,5. Lo stripping dell'ammoniaca è stato condotto utilizzando aria, bloccando poi l'ammoniaca estratta in fase gas per assorbimento in una soluzione di acido solforico posta a valle. Durante il trattamento sono stati effettuati campionamenti ogni ora per monitorare la concentrazione di N-NH_4^+ ed il pH.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Caratterizzazione del substrato e dell'inoculo

Campioni di pollina (CM) e dell'inoculo utilizzati sono stati analizzati come descritto precedentemente e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 2.

Le analisi di diversi campioni di pollina hanno evidenziato una relativa variabilità del substrato, ma risultano essere in sostanziale accordo con i dati riscontrati in letteratura (RiducaReflui, 2008). Le caratteristiche chimico-fisiche della pollina dipendono dalla specie, dalla tipologia di stabulazione, dall'alimentazione e dalla stagione come si può osservare dalle figure 5a e 5b.

La pollina è caratterizzata da un tenore in sostanza secca e ceneri molto elevato e ciò è dovuto all'alimentazione ricca in carbonato di calcio, necessario per la produzione del guscio dell'uovo. La qualità del substrato dipende dalle sue caratteristiche intrinseche ma anche dal periodo stagionale e dalle modalità di stoccaggio prima dell'utilizzo. Solitamente durante l'inverno il tenore di sostanza secca risulta essere minore a causa della ridotta ventilazione e dalle minori temperature.

Tabella 3 – Caratteristiche chimico-fisiche della pollina CM4 Preganziol (TV) utilizzata durante le prove preliminari

CM4						
Parametro	Unità di misura	Valore medio	Deviazione Standard	Valore minimo	Valore massimo	Numero di campioni
TS	gTS/kg	373	61	289	513	58
VS	gVS/kg	193	56	111	301	58
VS/TS	%	52	11	28	69	58
COD	mgO ₂ /gTS	577	134	368	878	58
TKN	mgN-NH ₄ ⁺ /gTS	19	5	12	30	30
P _{tot}	mgP/gTS	30	9	17	46	58

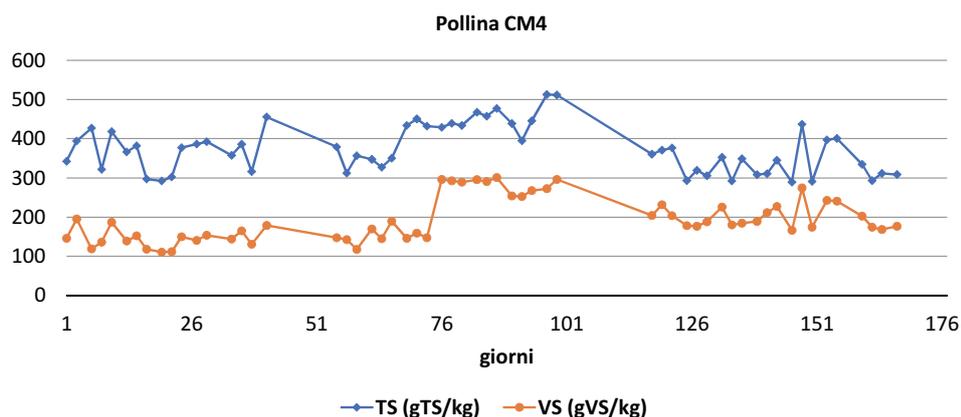


Figura 6 – Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nel substrato stato durante le prove preliminari

Campioni di CM4 sono stati analizzati periodicamente durante le prove preliminari e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 3. Riguardo alle caratteristiche del substrato, come si può osservare dalla Figura 6, la pollina utilizzata dopo pretrattamento presenta una quantità di solidi totali e solidi volatili comunque abbastanza va-

riabile. Il rapporto percentuale tra VS and TS presenta un valore medio di 52%, il che fa presumere un discreto potenziale di produzione di biogas. In Tabella 4 vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche del digestato prodotto, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alla fase preliminare. La produzione specifica di gas

Tabella 4 – Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese durante le prove preliminari

Parametro	Unità di misura	Valore medio	Deviazione Standard	Min-Max
TS	gTS/kg	108	33	65-169
VS	gVS/kg	47	11	26-66
VS/TS	%	45	6	34-57
sCOD	mgO ₂ /L	11701	3427	6857-21500
TKN	mgN-NH ₄ ⁺ /L	2597	518	1530-3797
P _{tot}	mgP/L	73	60	5-176
pH	-	8.30	0.20	7.93-8.85
Alcalinità p.	gCaCO ₃ /L	6.40	1.38	3.29-9.08
Alcalinità t.	gCaCO ₃ /L	11.74	2.09	6.44-15.04
VFA	gCOD/L	7.96	5.11	1.06-19.95
N-NH ₄ ⁺	mgN/L	2208	376	1430-2980
SGP	m ³ _{biogas} /kgVS	0.33	0.12	0.13-0.64
GPR	m ³ _{biogas} /m ³ /d	1.30	0.86	0.15-3.53
CH ₄	%	54	17	5-72

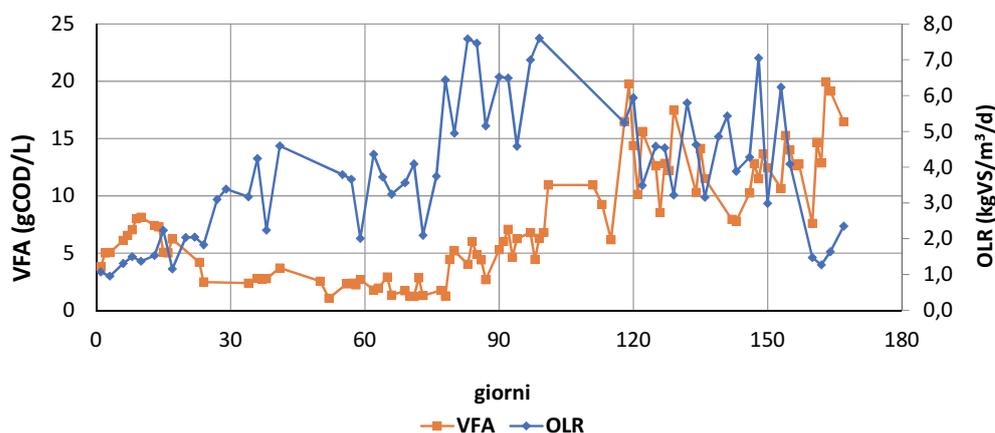


Figura 7 – Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e della concentrazione degli acidi grassi volatili (gCOD/L) durante le prove preliminari

(SGP) rappresenta la quantità di biogas che viene prodotta per quantità di sostanza volatile immessa nel reattore, mentre la velocità di produzione di gas (GPR) è definita come la portata di biogas prodotto rispetto al volume del reattore ed al tempo.

Il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato progressivamente da 1,0 a 7,6 kgVS/m³/giorno in circa 100 giorni in modo da studiare il carico massimo sopportato dal sistema, per successivamente ridurlo lentamente (Figura 7). In questa fase di verifica di raggiungimento delle condizioni massime di carico sopportabili dal sistema, sono stati monitorati i parametri di stabilità della catena trofica, in particolare il contenuto in VFA. In Figura 7 sono riportati parallelamente l'andamento del carico organico applicato e il corrispondente aumento dell'accumulo in VFA nel fango del digestore.

In particolare, si noti come nelle condizioni iniziali seguenti lo start up (gg. 40-70), dove il carico applicato è stato mantenuto intorno ai 3-4 kgVS/m³/d, il contenuto in acidi risulta piuttosto basso, ovvero intorno ai 2-3 g/L. Nei giorni seguenti il 120, ossia

a valle degli aumenti di carico applicati (fino ad oltre 7 kgVS/m³/d) il contenuto in VFA rimane su livelli elevati (sempre sopra i 10 g/L), indice del fatto che l'accumulo creatosi in condizioni di sovraccarico non riesce ad essere compensato dal sistema, neppure nel lungo periodo.

In Figura 8 si possono osservare gli andamenti di pH e alcalinità parziale e totale. Si osservano variazioni di pH nell'intervallo tra 7,93 e 8,85. L'alcalinità parziale (PA) a pH 6 ha coperto l'intervallo tra 3,29 e 9,08 gCaCO₃/L mentre l'alcalinità totale (TA) a pH 4 ha presentato valori superiori, tra 6,44 e 15,04 gCaCO₃/L. Si noti come i valori di alcalinità totale a pH 4 seguano un andamento che ricalca quello dei VFA, ovvero partono da livelli elevati all'inizio, scendendo progressivamente con l'aumento del carico, per poi tornare a valori elevati dopo il giorno 120, quando vengono ripristinate condizioni di carico medie e quindi sostenibili per il processo. In sostanza, si conferma che l'intervallo di carico intorno ai 3-4 kgVS/m³/d è quello che consente di avere un processo sostanzialmente stabile in queste condizioni.

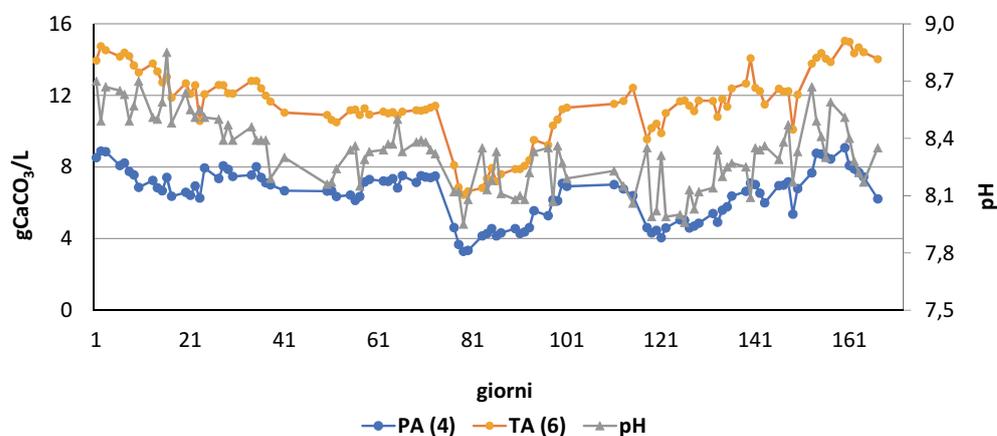


Figura 8 – Andamento dell'alcalinità parziale (PA), alcalinità totale (TA) e pH durante le prove preliminari

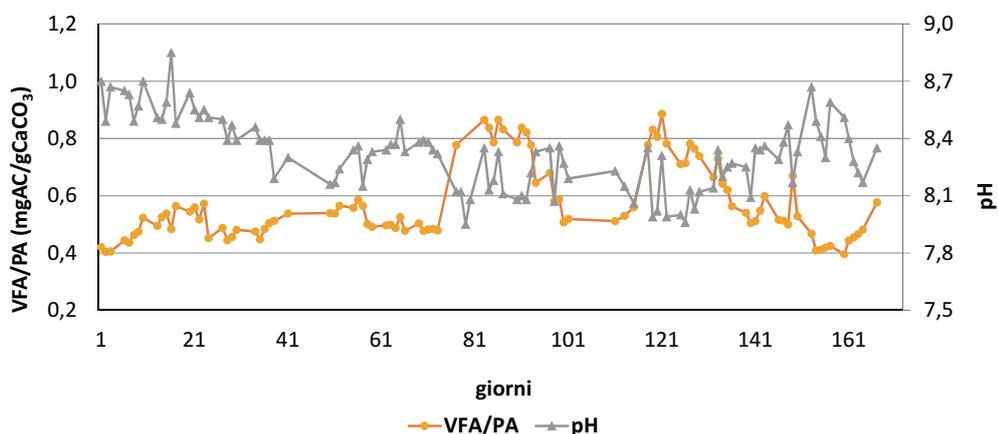


Figura 9 – Andamento del rapporto tra contenuto di acidi grassi volatili (VFA) e alcalinità parziale (PA) e pH durante le prove preliminari

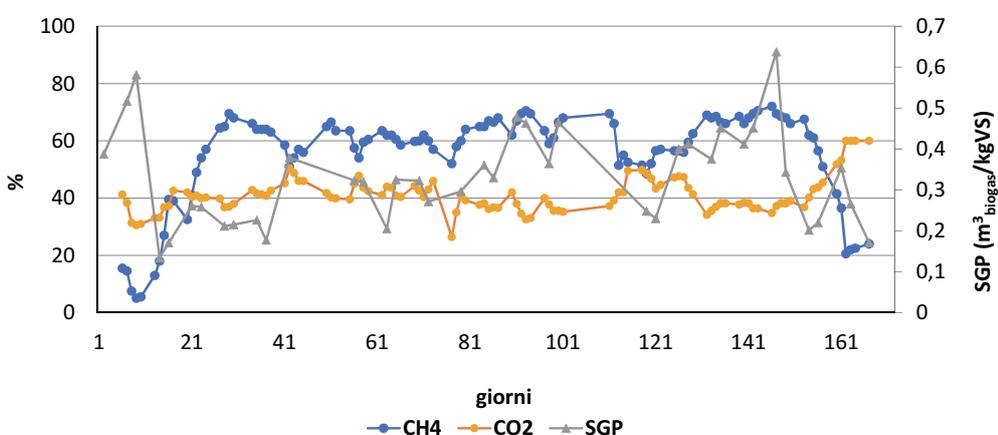


Figura 10 – Andamento della composizione del biogas prodotto (%CO₂ e %CH₄) e produzione specifica di biogas (SGP) durante le prove preliminari

Il rapporto tra alcalinità parziale e concentrazione di VFA viene spesso considerato come indicatore per la stabilità del processo in quanto questi due parametri mostrano notevoli variazioni quando il sistema si allontana dalle condizioni ottimali di lavoro (Cecchi et al, 2015) (Figura 9).

Durante l'esercizio è stata monitorata anche la percentuale di metano presente nel biogas, che presenta valori mediamente compresi tra il 60 e 70%, con un valore medio di 62% nel periodo tra 27° e 157° giorno (Figura 10). Fanno eccezione i periodi di start up iniziale e gli ultimi 30 giorni di esercizio, dove la percentuale rilevata è sostanzialmente incompatibile con un corretto sviluppo del processo. Resta da chiarire se la diminuzione registrata a fine prova possa essere imputata alle precedenti condizioni di sovraccarico del sistema, oppure sia causata da altri fattori. Il valore medio della SGP è stato di 0,33 m³_{biogas}/kgVS, non elevato ma comunque in linea con questa matrice, che risente ovviamente dei problemi legati alla massiccia presenza di composti azotati.

3.3. Periodo di esercizio raggiunti in condizioni pseudo-stazionarie

A valle delle prove preliminari precedentemente condotte, sono state sperimentate tre diverse condizioni di esercizio che possono essere considerate relativamente stazionarie in base ai risultati delle analisi e le condizioni di stabilità del processo. La prima, comprendente la fase di start-up, è relativa al periodo tra il 1° ed il 60° giorno, la seconda tra il 61° ed il 124° giorno ed infine la terza tra 125° ed il 180° giorno. La differenza sostanziale tra le tre condizioni risiede nel fatto che la prima è stata condotta senza ricorrere allo stripping dell'ammoniaca nel liquido di ricircolo, mentre nella seconda e la terza si è ricorso a questo approccio. In particolare, poi, nella terza condizione si è lavorato a condizioni di carico molto più costanti (HRT). Durante la prima condizione la biomassa è stata acclimatata e successivamente il reattore è stato alimentato utilizzando una miscela di CM4 e acqua di

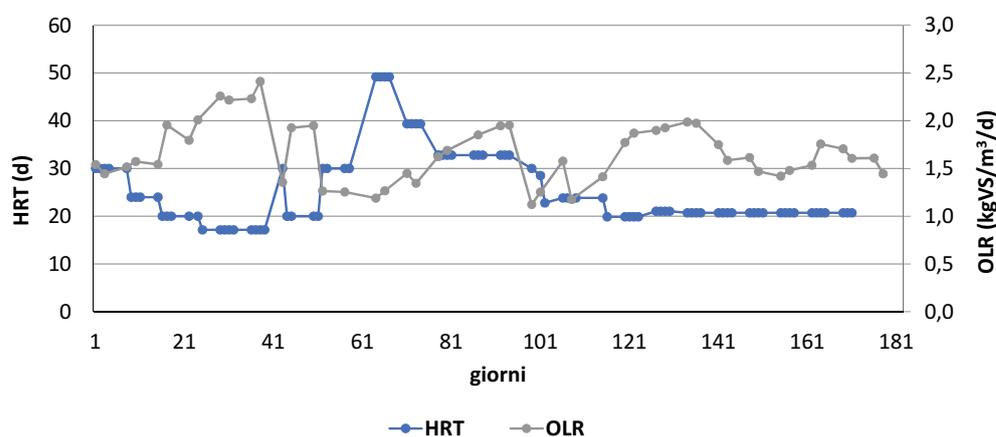


Figura 11 – Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e del tempo di ritenzione idraulico (HRT) durante l'esercizio

rete in un rapporto di 0,2/0,78 in peso. In base ai risultati ottenuti durante le prove preliminari il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato da 1,3 a 2,4 kgVS/m³/giorno e HRT tra 17 e 30 giorni (Figura 11). Durante la seconda condizione, un sistema di strippaggio ad aria è stato impiegato per recuperare l'azoto e ridurre la tossicità causata dall'azoto ammoniacale. Il reattore è stato alimentato giornalmente con una miscela di CM1, acqua di rete e permeato previo strippaggio in un rapporto di 0,22/0,39/0,39 in peso per cinque settimane. Successivamente, il contenuto di permeato nella miscela di alimentazione è stato incrementato fino al raggiungimento di un rapporto pari a 0,22/0,78/1,5

in peso. Il carico organico volumetrico (OLR) è stato mantenuto tra 1,1 e 2,0 kgVS/m³/giorno con HRT tra 20 e 49 giorni (Figura 11).

Anche durante la terza condizione è stato utilizzato lo strippaggio dell'ammoniaca dalla corrente di ricircolo. Il reattore è stato alimentato giornalmente con una miscela di CM1, acqua di rete e permeato previo strippaggio in un rapporto di 0,22/0,72/0,72 in peso. Il carico organico volumetrico (OLR) è stato mantenuto tra 1,4 e 2,0 kgVS/m³/giorno con HRT di 21 giorni (Figura 11). Campioni di CM1 e CM4 sono stati analizzati periodicamente durante le prove e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 5.

Tabella 5 – Caratteristiche chimico-fisiche della pollina utilizzata durante l'esercizio

CM1						
Parametro	Unità di misura	Valore medio	Deviazione Standard	Valore minimo	Valore massimo	Numero di campioni
TS	gTS/kg	278	23	237	320	27
VS	gVS/kg	149	15	126	176	27
VS/TS	%	54	3	48	58	27
COD	mgO ₂ /gTS	598	66	472	785	31
TKN	mgN-NH ₄ ⁺ /gTS	19	3	13	22	9
P _{tot}	mgP/gTS	51	25	30	94	9
CM4						
Parametro	Unità di misura	Valore medio	Deviazione Standard	Valore minimo	Valore massimo	Numero di campioni
TS	gTS/kg	280	16	253	323	43
VS	gVS/kg	171	16	140	211	43
VS/TS	%	61	4	50	67	43
COD	mgO ₂ /gTS	639	76	502	828	42
TKN	mgN-NH ₄ ⁺ /gTS	26	7	14	35	15
P _{tot}	mgP/gTS	38	22	12	101	15

S. Maria di Sala (VE); CM 4: Preganziol (TV)

Tabella 6 – Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese di produzione durante la prima fase di esercizio

Parametro	Unità di misura	Valore medio	Deviazione Standard	Min-Max
TS	gTS/kg	75	7	55-82
VS	gVS/kg	30	4	21-35
VS/TS	%	40	2	38-43
sCOD	mgO ₂ /L	6779	1415	4310-9600
COD _t	gO ₂ /L	128	7	115-138
TKN	mgN-NH ₄ ⁺ /L	2906	650	2145-3898
P _{tot}	mgP/L	313	89	179-448
pH	-	8.38	0.10	8.17-8.62
Alcalinità p.	gCaCO ₃ /L	9.41	0.89	7.58-10.82
Alcalinità t.	gCaCO ₃ /L	14.93	2.02	11.87-18.04
VFA	gCOD/L	2.68	1.82	0.45-7.11
N-NH ₄ ⁺	mgN/L	2648	577	1880-3720
SGP	m ³ _{biogas} /kgVS m ³ _{biogas} /kgCOD	0.44	0.08	0.30-0.59
		0.42	0.10	0.26-0.62
GPR	m ³ _{biogas} /m ³ /d	0.80	0.18	0.40-1.19
CH ₄	%	68	4	58-76

Tabella 7 – Caratteristiche chimico-fisiche del digestato e dell'alimentazione, parametri di stabilità e rese di produzione durante la seconda fase di esercizio

Parametro	Unità di misura	Valore medio	Deviazione Standard	Min-Max
TS	gTS/kg	70	5	61-79
VS	gVS/kg	28	2	23-34
VS/TS	%	40	1	38-44
sCOD	mgO ₂ /L	4348	1310	2264-6606
COD _t	gO ₂ /L	119	7	110-130
TKN	mgN-NH ₄ ⁺ /L	3261	461	2739-4072
P _{tot}	mgP/L	364	106	237-527
pH	-	8.30	0.13	8.09-8.58
Alcalinità p.	gCaCO ₃ /L	8890	1031	7412-11340
Alcalinità t.	gCaCO ₃ /L	13787	1601	11221-17304
VFA	gCOD/L	1934	1080	378-3472
N-NH ₄ ⁺	mgN/L	2755	452	1960-3600
SGP	m ³ _{biogas} /kgVS m ³ _{biogas} /kgCOD	0.55	0.08	0.40-0.69
		0.54	0.08	0,41-0,69
GPR	m ³ _{biogas} /m ³ /d	0.84	0.17	0.43-1.16
CH ₄	%	69	3	59-75

Nelle Tabelle 6, 7 e 8 vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche del digestato prodotto, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alle tre fasi della sperimentazione. Durante l'esercizio, si sono osservate complessivamente variazioni di pH nell'intervallo tra 8,09 e 8,62. L'alcalinità parziale (pH 6) ha coperto l'intervallo tra 6,75 e 11,34 gCaCO₃/L mentre l'alcalinità totale (pH 4) ha presentato valori superiori, tra 10,31 e 18,04 gCaCO₃/L (Figura 12). I valori maggiori sono stati raggiunti tuttavia per brevi periodi, e non

possono essere considerati caratterizzanti le condizioni di stabilità normali del processo. Mediamente, considerando la terza condizione di esercizio, caratterizzata da condizioni di carico maggiormente stabili, il valore di riferimento può essere stimato per l'alcalinità totale intorno ai 12 gCaCO₃/L, decisamente adeguato a queste condizioni di esercizio. Si noti infatti anche la sostanziale costanza del valore del pH nel periodo corrispondente.

La Figura 13 riporta l'andamento del pH e del rapporto tra VFA e alcalinità parziale. Generalmente

Tabella 8 – Caratteristiche chimico-fisiche del digestato e dell'alimentazione, parametri di stabilità e rese di produzione durante la terza fase di esercizio

Parametro	Unità di misura	Valore medio	Deviazione Standard	Min-Max
TS	gTS/kg	61	4	55-70
VS	gVS/kg	25	2	22-32
VS/TS	%	41	2	39-45
sCOD	mgO ₂ /L	2318	289	1604-2830
COD _t	mgO ₂ /L	124	15	107-150
TKN	mgN-NH ₄ ⁺ /L	2508	276	2128-2855
P _{tot}	mgP/L	277	119	147-452
pH	-	8.29	0.05	8.19-8.42
Alcalinità p.	gCaCO ₃ /L	8554	632	6752-10665
Alcalinità t.	gCaCO ₃ /L	12537	742	10307-14788
VFA	gCOD/L	498	238	171-997
N-NH ₄ ⁺	mgN/L	2357	300	1800-2914
SGP	m ³ _{biogas} /kgVS	0.59	0.12	0.45-0.83
	m ³ _{biogas} /kgCOD	0.57	0.06	0.50-0.72
GPR	m ³ _{biogas} /m ³ /d	0.96	0.13	0.75-1.26
CH ₄	%	66	2	62-69

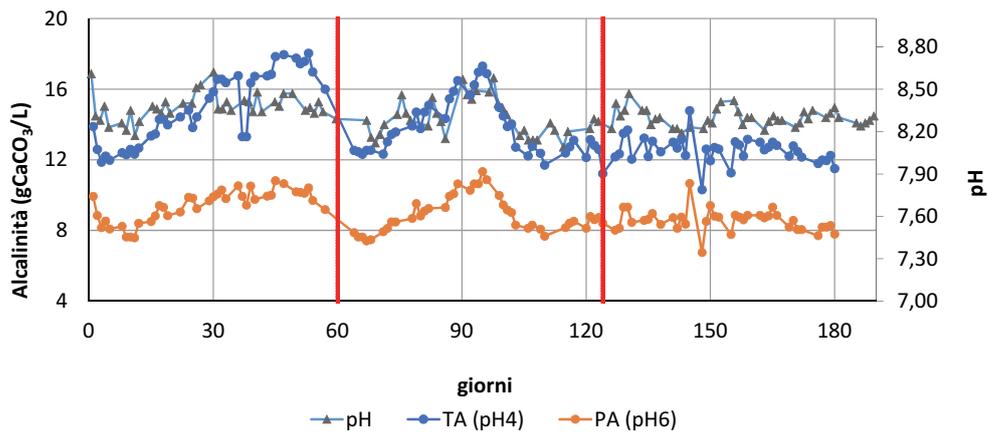


Figura 12 – Andamento del pH e dell'alcalinità totale (TA) e parziale (PA) durante l'esercizio

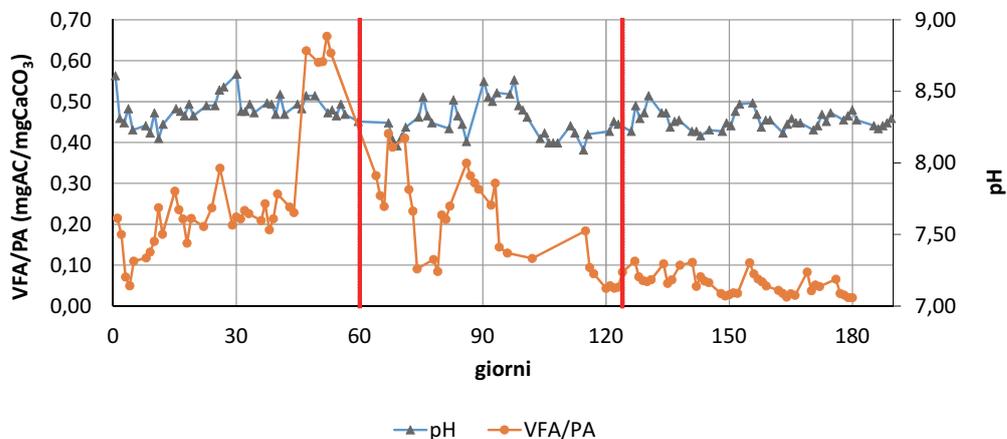


Figura 13 – Andamento del pH e del rapporto tra contenuto di acidi grassi volatili (VFA) e alcalinità parziale (PA) durante l'esercizio

valori sotto 0,3-0,4 indicano la stabilità del processo (Cecchi et al., 2015). I dati riportati in Figura 13 mostrano valori sempre al di sotto della soglia sopra riportata durante la terza condizione di esercizio.

La Figura 14 riporta i valori di concentrazione di VFA, $N-NH_4^+$ e TKN durante l'esercizio. I valori dei VFA seguono un andamento particolare a seconda delle condizioni di esercizio applicate. In particolare, durante il primo periodo, in cui non si è ricorso allo stripping dell'ammoniaca nel flusso di ricircolo, si notano concentrazioni piuttosto elevate, addirittura con un picco finale che supera i 6000 mg/L. In queste condizioni di carico (basso OLR, alto HRT), questi valori non sono giustificati e sembrano indicare una situazione di incipiente sbilancio della catena trofica. Questo potrebbe essere ascritto al progressivo accumulo di ammoniaca, del resto ben visibile considerando nel periodo corrispondente il raggiun-

gimento di oltre 3000 mg $N-NH_4^+$ /L. A partire da questa evidenza, l'alimentazione è stata sostituita con un mix più diluito, impiegando permeato ricircolato dopo stripping e acqua di rete in modo da riportare il reattore alle condizioni iniziali di stabilità. Si noti come le concentrazioni calino progressivamente, sia in termini di azoto che conseguentemente di VFA. Infine, con l'utilizzo della terza miscela è stato possibile raggiungere la situazione di stato stazionario con una concentrazione di azoto ammoniacale di circa 2500 mg $N-NH_4^+$ /L e una concentrazione costante di VFA che non supera l'ordine delle centinaia di ppm.

La percentuale di metano presente nel biogas monitorata durante l'esercizio presenta una riduzione in corrispondenza dei picchi di concentrazione di azoto ammoniacale confermando la tossicità al processo (Figura 15). La percentuale media di metano nel biogas osservata durante la terza condizio-

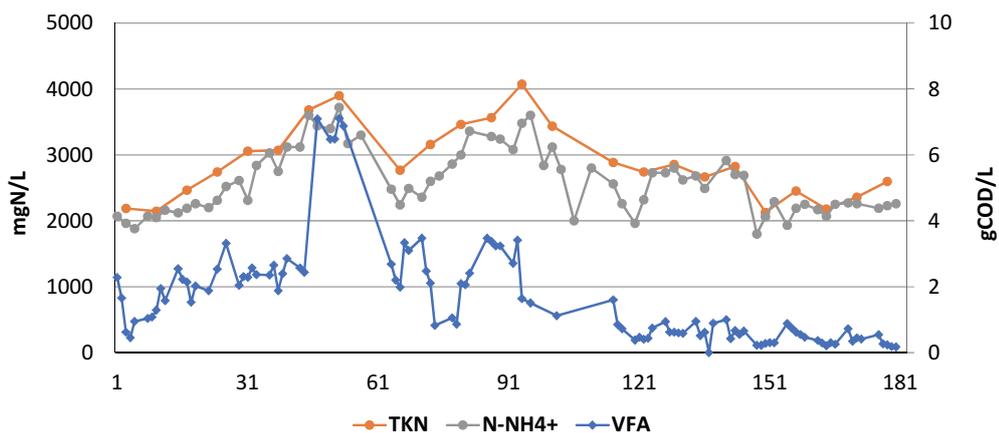


Figura 14 – Andamento delle concentrazioni di acidi grassi volatili (VFA), azoto ammoniacale ($N-NH_4^+$) e azoto totale (TKN) durante l'esercizio

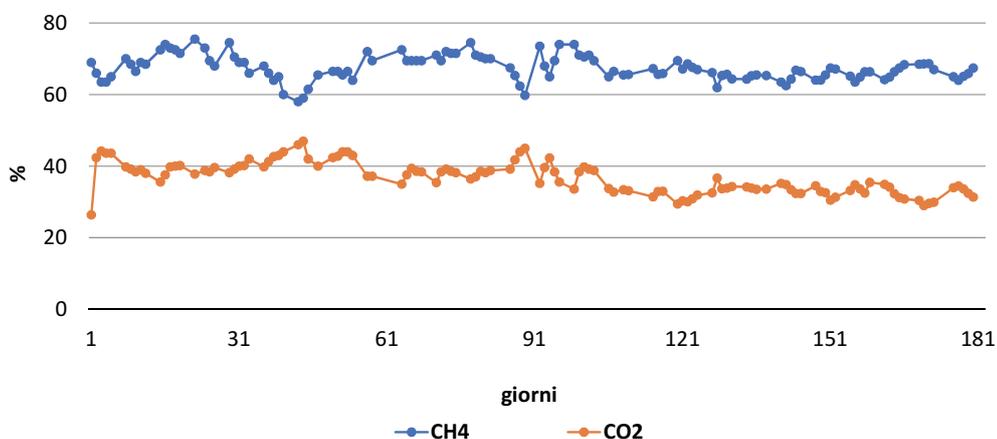


Figura 15 – Composizione del biogas monitorata durante l'esercizio

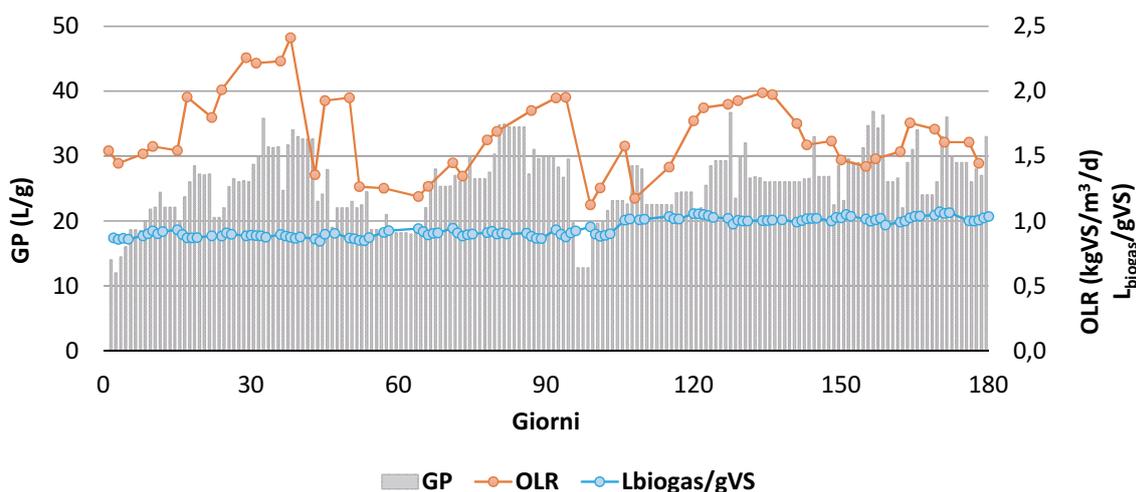


Figura 16 – Produzione di gas giornaliera (GP) e carico organico volumetrico (OLR) durante le messe in marcia

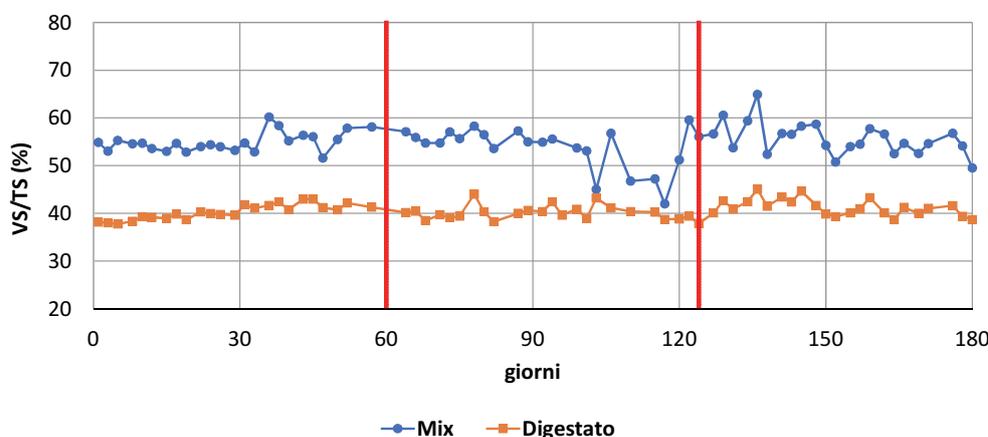


Figura 17 – Andamento del rapporto percentuale tra solidi volatili (VS) e solidi totali (TS) nella miscela di alimentazione e nel digestato durante l'esercizio

ne, la più rappresentativa delle condizioni di esercizio stabili per questo processo e questa matrice, è stata di 65,6%.

La produzione giornaliera di biogas segue l'andamento del carico organico volumetrico utilizzato (Figura 16). Il valore medio della SGP medio durante l'esercizio per ogni condizione studiata è stato rispettivamente pari a $0,44 \text{ m}^3_{\text{biogas}}/\text{kgVS}$, $0,55 \text{ m}^3_{\text{biogas}}/\text{kgVS}$ e $0,59 \text{ m}^3_{\text{biogas}}/\text{kgVS}$. Per quanto riguarda il valore medio della percentuale di degradazione dei solidi volatili per le tre diverse condizioni i valori osservati sono stati rispettivamente di 48%, 59% e 57%. Anche in questo caso, si noti come il controllo del flusso di azoto nella linea di ricircolo comporti un deciso miglioramento nelle performances di processo.

Si nota inoltre come il rapporto tra litri di biogas prodotto e grammi di solidi volatili alimentato ri-

manga stabile e presenti valori vicino all'unità durante tutto il processo.

Durante l'esercizio si è seguito anche l'andamento delle caratteristiche del digestato e del permeato prodotti.

Per quanto attiene al digestato, dai dati riportati in Figura 17 si evince un rapporto abbastanza costante tra solidi volatili e totali (tra 38 e 45%). Invece per quanto riguarda la miscela di alimentazione il rapporto si presenta più variabile (tra 42 e 65%), ovviamente a causa della maggiore disomogeneità del substrato stesso. I dati indicano che in queste condizioni si è raggiunto mediamente un abbattimento su base VS del 57%, valore questo superiore ai normali valori attestanti la stabilizzazione di queste matrici (50%).

Per quanto concerne il permeato, si osserva una notevole riduzione del COD solubile ed il man-

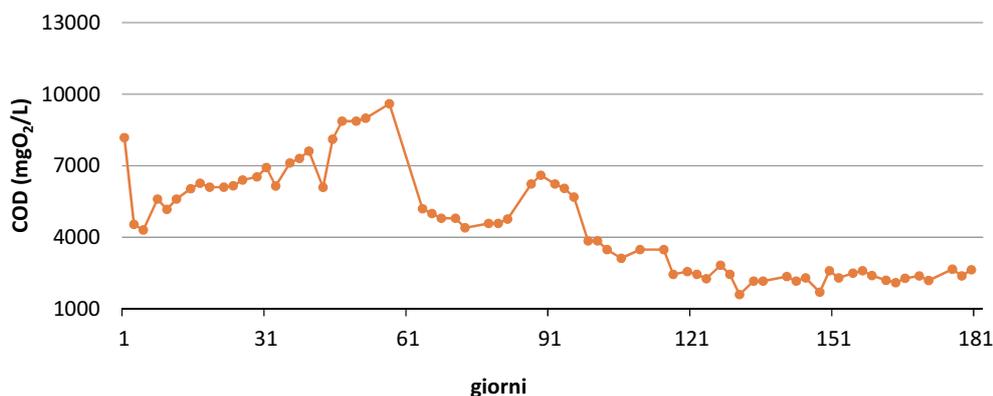


Figura 18 – Contenuto di COD nel permeato durante l'esercizio

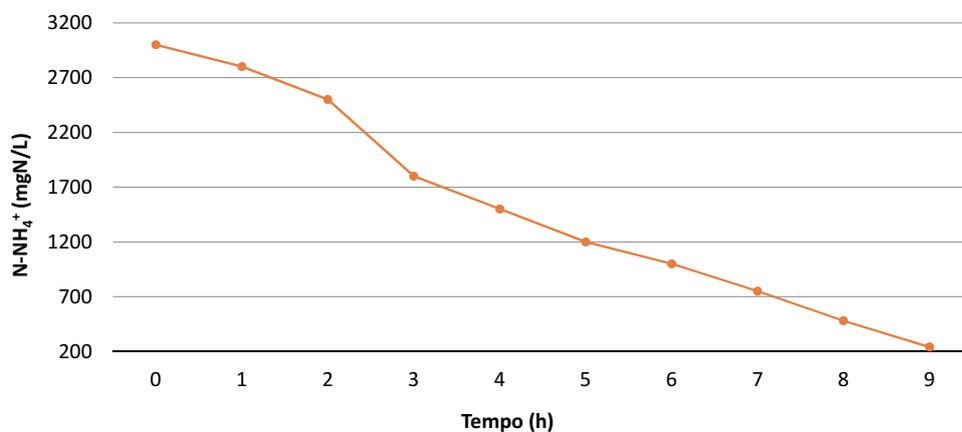


Figura 19 – Concentrazione di N-NH₄⁺ (mg/L) durante il processo di strippaggio.

tenimento della concentrazione al di sotto dei 3000 mgCOD/L indica un buon abbattimento della sostanza organica durante il processo (Figura 18). Si noti comunque la sostanziale differenza che si viene a creare dopo l'adozione dello strippaggio del ricircolo, in particolare nell'ultimo periodo di condizioni pseudo stazionarie. Non si può escludere che parte del COD solubile venga rimosso dall'azione di strippaggio dell'ammoniaca, in particolare le quote di VOC sicuramente presenti nella matrice, anche se digerita.

3.4. Strippaggio dell'ammoniaca

La rimozione dell'azoto ammoniacale dall'effluente è stata eseguita settimanalmente. La concentrazione di N-NH₄⁺ presente nell'effluente prima dello strippaggio ha raggiunto valori tra 1900 e 3600 mg/L. Il processo di strippaggio è stato condotto utilizzando la frazione liquida del digestato (permeato). Il procedimento è stato esegui-

to settimanalmente in un serbatoio da 30 L, mantenuto a 50°C e utilizzando NaOH per portare il pH del liquido a 9,5. Durante il trattamento sono stati effettuati campionamenti ogni ora per monitorare la concentrazione di N-NH₄⁺ (Figura 19) ed il pH. Lo strippaggio è stato eseguito fino a portare la concentrazione di azoto ammoniacale al di sotto dei 200 mg/L ed il permeato a ridotto contenuto di azoto è stato riutilizzato per la preparazione dell'alimentazione previa correzione del pH.

4. CONCLUSIONI

La digestione anaerobica della pollina è stata studiata alla scala pilota. Il presente sistema integrato ha permesso di digerire detta matrice anaerobicamente in mono-stadio e mono-substrato con ottimi risultati, ottenendo un biogas caratterizzato da percentuali di metano tra 60 e 75%.

È stato possibile abbattere oltre il 90% dell'azoto ammoniacale tramite strippaggio e successiva-

mente ricircolare il permeato contenente circa 200 mgN-NH₄⁺/L. Il basso contenuto di azoto, l'assenza di solidi sospesi ed il contenuto di COD inferiore a 3000 mgO₂/L facilitano ulteriori trattamenti dell'effluente oltre a favorire il suo riutilizzo per l'irrigazione o altri scopi.

Sono state raggiunte elevate efficienze di rimozione del COD insieme ad una produzione di biogas stabile. Inoltre, si è osservato un abbattimento medio dei solidi volatili del 44% e una produzione di digestato inferiore al 30% del volume alimentato.

I risultati ottenuti durante le condizioni di esercizio caratterizzate dall'adozione dello strippaggio sulla linea di ricircolo indicano che la SGP media (0,55 e 0,59 m³_{biogas}/kgVS) è superiore a quella riscontrata durante il primo periodo, dove non veniva applicata la logica dello strippaggio dell'ammoniaca (0,44 m³_{biogas}/kgVS). Ciò dimostra che il ricircolo del permeato previo strippaggio dell'ammoniaca ed un corretto bilanciamento tra fase solida e liquida migliorano la complessiva produzione specifica di biogas.

I principali vantaggi di questo approccio di processo, ossia digestione monostadio con ricircolo previo strippaggio dell'ammonio, sono la sostenibilità ambientale e l'efficienza energetica. Nella tecnologia impiegata un reattore a membrane di ultrafiltrazione sostituisce il digestore tradizionale permettendo così di minimizzare le dimensioni del sistema e di ottenere risultati più performanti. Il processo consente di ottenere una buona produzione di biogas, con percentuali di metano appropriate, sottoprodotti utilizzabili in agricoltura, assenza di odori, produzione di minori quantità di digestato, l'ottenimento di effluenti con minor tenore di azoto e carbonio con conseguente possibilità di trattamento più agevole e meno costosa.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- APHA, AWWA, WEF (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twentieth ed.
- Bujoczek G., Oleszkiewicz J., Sparling R., & Cenkowski S. (2000). High Solid Anaerobic Digestion of Chicken Manure. *Journal of Agricultural Engineering Research*,76(1), 51-60. doi:10.1006/jaer.2000.0529
- Cecchi F., Battistoni P., Pavan P., Bolzonella D., Innocenti L. (2015) Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. Manuali linee Guid 13.
- 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(41), 19062-19076. doi:10.1080/19443994.2015.1100879
- Fotidis I.A., Karakashev D., Kotsopoulos T.A., Martzopoulos G.G., & Angelidaki I. (2012) Effect of ammonium and acetate on methanogenic pathway and methanogenic community composition. *FEMS Microbiology Ecology*,83(1), 38-48. doi:10.1111/j.1574-6941.2012.01456.x
- Judd S., & Judd C. (2011) *The MBR Book: Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*. Oxford: Elsevier.
- Hansen K.H., Angelidaki I., & Ahring B.K. (1998) Anaerobic Digestion Of Swine Manure: Inhibition By Ammonia. *Water Research*,32(1), 5-12. doi:10.1016/s0043-1354(97)00201-7
- Le-Clech P. (2010). Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments. *Applied Microbiology and Biotechnology*,88(6), 1253-1260. doi:10.1007/s00253-010-2885-8
- Li C., Strömberg S., Liu G., Nges I.A., & Liu J. (2017) Assessment of regional biomass as co-substrate in the anaerobic digestion of chicken manure: Impact of co-digestion with chicken processing waste, seagrass and Miscanthus. *Biochemical Engineering Journal*,118, 1-10. doi:10.1016/j.bej.2016.11.008
- Nie H., Jacobi H.F., Strach K., Xu C., Zhou H., & Liebetrau J. (2015) Mono-fermentation of chicken manure: Ammonia inhibition and recirculation of the digestate. *Bioresource Technology*,178, 238-246. doi:10.1016/j.biortech.2014.09.029
- Niu Q., Qiao W., Qiang H., Hojo T., & Li Y. (2013) Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: Stability, inhibition and recovery. *Bioresource Technology*, 137, 358-367. doi:10.1016/j.biortech.2013.03.080
- RiducaReflui (2008) Progetto RiducaReflui – Nitrati da problema a risorsa – Finanziato dalla Regione Veneto con D.G.R. 4031 del 30/12/2008.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia l'Università Ca' Foscari, Control of Pollution srl e Regione Veneto per aver co-finanziato questa ricerca, inserita nel più ampio del progetto "AGRIBIOFUEL" – POR FESR 2014-2020, azione 1.1.4. (DGR n. 889 del 13/06/2017).



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2018 è sostenuta da:



 INGENGERIA
DELL'AMBIENTE



N. 4/2018



ecopneus
il futuro dei pneumatici fuori uso, oggi



www.ingegneriadellambiente.net

