

BioMac 2016

**Bioreattori a Membrane (MBR)
e trattamenti avanzati per la depurazione delle Acque**

I FANGHI AEROBICI GRANULARI PER LA RIMOZIONE DI NUTRIENTI E COMPOSTI TOSSICI

Alessandra Carucci
(Università degli Studi di Cagliari - DICAAR)

Palermo, 27-28 ottobre 2016

Introduzione

Metodi di trattamento dei reflui industriali

Processi chimico-fisici

- Filtrazione, ultrafiltrazione, osmosi inversa
- Flottazione
- Coagulazione, flocculazione, precipitazione
- Adsorbimento
- Strippaggio dell'ammoniaca
- Precipitazione della struvite
- ecc.

**Alti costi operativi
Scarsa sostenibilità**

Processi biologici

- Fanghi attivi "convenzionali"
- Sistemi avanzati

**Alta sensibilità
Rendimenti insufficienti
Problemi operativi**

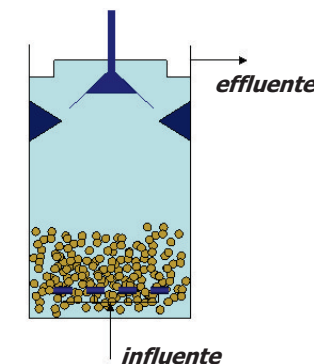
Sommario

- Introduzione**
- Il processo a fanghi aerobici granulari:**
 - Cenni storici sui fanghi granulari
 - Caratteristiche distintive
 - Meccanismi di pressione selettiva
 - Struttura dei granuli
 - I processi diffusivi
- Possibili applicazioni:**
 - Sostanze organiche tossiche
 - La ricerca presso il DICAAR – composti tossici
 - La ricerca presso il DICAAR – reflui petrolchimici
- Considerazioni conclusive**

Il processo a fanghi aerobici granulari

Cenni storici sui fanghi granulari

- prime applicazioni - fine anni '70;
- reattori **UASB** (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), operanti **in continuo**;
- trattamento **anaerobico** di reflui ad elevato tenore di sostanza organica ($10 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$);
- biomassa sotto forma di granuli densi e dotati di elevata velocità di sedimentazione;
 - nessun materiale di supporto;
 - elevate concentrazioni di SSV nel reattore ($15\text{-}30 \text{ gSSV L}^{-1}$).
- separazione del fango dal surnatante all'interno del reattore; recupero energetico (biogas); elevate efficienze di rimozione della sostanza organica (60-90% BOD; 60-80% COD)
- lungi tempi di avviamento; necessità di elevate temperature; no rimozione nutrienti.



● biomassa granulare
 ○ gas

Il processo a fanghi aerobici granulari

Cenni storici sui fanghi granulari

- ♦ *Methanothrix* sempre presente nella struttura dei granuli anaerobici:
 - ♦ si sviluppa in condizioni metanogene (anaerobiche);
 - ♦ probabile ruolo chiave nel processo di granulazione.



Processo di granulazione strettamente anaerobico



NO

- ♦ *Methanothrix* sviluppa biofilm più densi in condizioni di stress ambientale, a causa della sua ridotta velocità di crescita;
- ♦ Formazione dei granuli dovuta alle pressioni selettive esterne:
 - ♦ potenzialmente ottenibile anche in condizioni aerobiche, favorendo lo sviluppo di microrganismi caratterizzati da minori velocità di crescita.



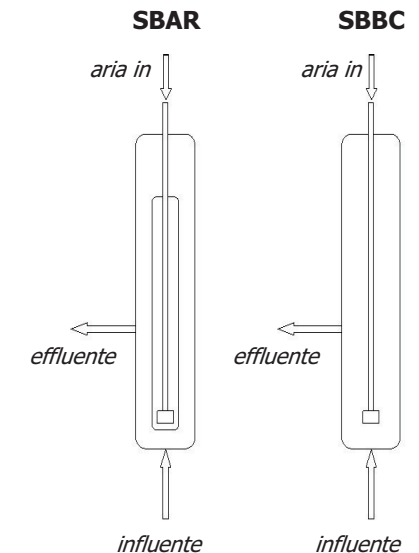
BioMac 2016

Il processo a fanghi aerobici granulari

Cenni storici sui fanghi granulari

Granulazione aerobica

- ♦ sistemi operanti **in continuo** – sistemi BASR (Biofilm Airlift Suspension Reactors);
- ♦ sistemi operanti **in discontinuo** – sistemi GSB (Granular sludge Sequencing Batch Reactors):
 - ♦ SBAR: sequencing batch airlift reactors;
 - ♦ SBBC: sequencing batch bubble column.



BioMac 2016

Il processo a fanghi aerobici granulari

Caratteristiche distintive

- ♦ applicabilità ad acque reflue ad **alto** e **basso carico organico**;
- ♦ presenza di una **biomassa eterogenea** all'interno del sistema - rimozione **simultanea** di sostanza organica, azoto e fosforo;
- ♦ eccellente sedimentabilità (v_{sed} 18-90 m h⁻¹; SVI fino a 20 mL gSST⁻¹) - **assenza** di fenomeni di bulking;
- ♦ **elevate concentrazioni** di biomassa raggiungibili nei reattori (fino a 16 gSSV L⁻¹);
- ♦ la **separazione** del fango dal surnatante avviene nel reattore stesso, **senza** bisogno di **vasche di chiarificazione secondaria** supplementari;
- ♦ **ridotte superfici** necessarie (fino al **75-80% in meno** rispetto ad un sistema a fanghi attivi convenzionale);
- ♦ **ridotta produzione di fanghi** – abbattimento dei costi di trattamento e smaltimento finale;
- ♦ **minori costi di costruzione e gestione** (-20%) rispetto ai sistemi convenzionali a fanghi attivi;
- ♦ **minori costi energetici** per pompaggio, miscelazione, ecc. (-20%).



BioMac 2016

Il processo a fanghi aerobici granulari

Meccanismi di pressione selettiva

- ♦ Numerosi fattori influenzano la formazione e le proprietà dei granuli aerobici sviluppati in reattori GSB:
 - ♦ composizione del substrato di crescita;
 - ♦ forze idrodinamiche di taglio → ruolo importante nella modellazione dei granuli maturi
 - ♦ strategia di alimentazione;
 - ♦ alternanza di fasi di abbondanza-carestia (*feast-famine regime*);
 - ♦ concentrazione di ossigeno disciolto;
 - ♦ configurazione del reattore;
 - ♦ età del fango;
 - ♦ tempo di ciclo;
 - ♦ **tempo di sedimentazione**;
 - ♦ **rapporto volumetrico di scambio**.

solo i parametri associati ai meccanismi di **pressione selettiva** sui fanghi sono **fondamentali** nel meccanismo di formazione dei granuli aerobici



BioMac 2016

Il processo a fanghi aerobici granulari

Struttura dei granuli

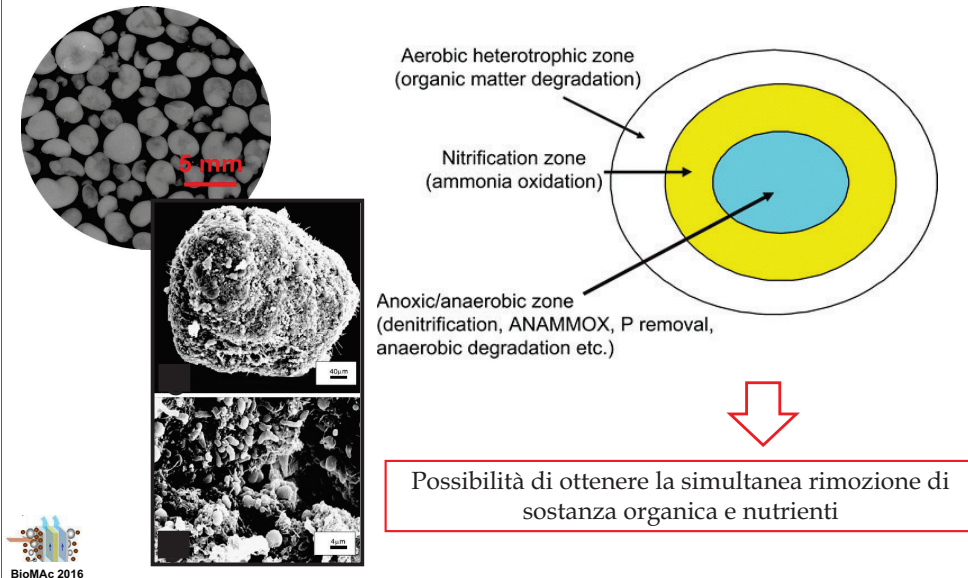
- ♦ i microrganismi competono per la posizione da occupare nel biofilm:
 - ♦ disponibilità degli elementi necessari alla loro sopravvivenza (substrato e ossigeno).
- ♦ disposizione in strati concentrici, dall'esterno verso l'interno:
 - ♦ organismi aerobi obbligati, i quali occupano un volume medio dell'84%;
 - ♦ organismi anaerobi facoltativi (13% del volume);
 - ♦ organismi strettamente anaerobi (circa il 2% del volume);
 - ♦ nucleo centrale composto principalmente di cellule morte e degradate, materiale cellulare sparso, molecole prodotte dalla scomposizione della materia organica (mono e polisaccaridi, ecc.), occupante circa lo 0,5-1% del volume del granulo.



BioMac 2016

Il processo a fanghi aerobici granulari

Struttura dei granuli

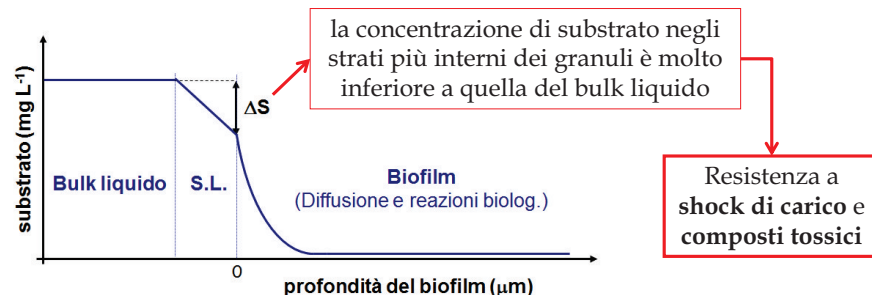


BioMac 2016

Il processo a fanghi aerobici granulari

I processi diffusivi

- ♦ i fanghi aerobici granulari possono essere considerati un particolare tipo di biofilm:
 - ♦ **non** c'è un materiale di supporto;
 - ♦ **non** esiste una direzione di sviluppo principale del biofilm.
- ♦ vale la cosiddetta **teoria del biofilm**.



BioMac 2016

Possibili applicazioni

- ♦ Le peculiari caratteristiche dei fanghi aerobici granulari ne rendono promettente l'impiego per il trattamento di reflui "complessi":
 - ♦ degradazione di **sostanze organiche tossiche** (anche in concentrazioni elevate);
 - ♦ rimozione dei **nutrienti** (N e P) attraverso la simultanea nitrificazione e denitrificazione (SND), nitrificazione parziale - anammox, rilascio e accumulo di fosforo;
 - ♦ **bio-adsorbimento** di coloranti e pigmenti (industria tessile, delle pelli, alimentare, della lavorazione della carta, fotografica, del trattamento dei minerali, ecc.) e metalli pesanti (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}).

teoria del biofilm
+
simultanea
presenza di
processi aerobici e
anaerobici

Fanghi aerobici granulari particolarmente
adatti al trattamento di reflui industriali



BioMac 2016

Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – composti tossici

- Trattamento di **composti aromatici** debolmente (4-clorofenolo, 2,4-diclorofenolo) e fortemente (2,4,6-triclorofenolo) **clorurati**, in presenza di un **substrato di crescita** (acetato di sodio, NaAc) rapidamente biodegradabile.

Fanghi aerobici granulari

2,4,6-triclorofenolo
(2,4,6-TCP) – 20 mg L⁻¹

2,4-diclorofenolo

NaAc

PHA

(anaerobico)

4-clorofenolo

O₂

(aerobico)

Mineralizzazione completa

Milia et al., 2016a

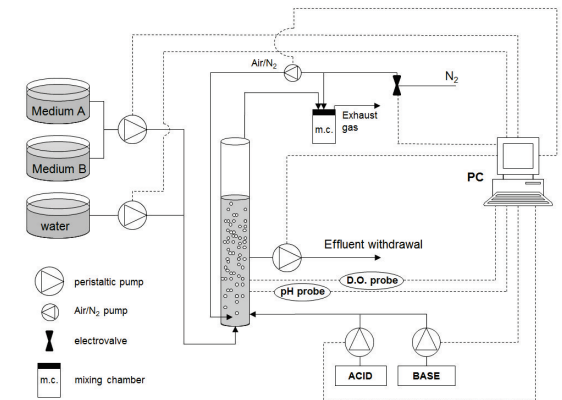


Possibili applicazioni

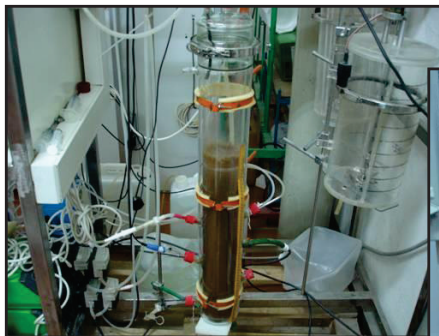
La ricerca presso il DICAAR – composti tossici

GSBR

- V_{lav}: 4,2 L
- h/d : ~5
- Durata ciclo: 3h
 - Alim.: 60 min
 - Reazione: 113,5 min
 - Sedim.: 1,5 min
 - Scarico: 5 min
- HRT: 6 h
- O.D. 30% sat.
- Inoculo: MWWTP
- Refluo: sintetico



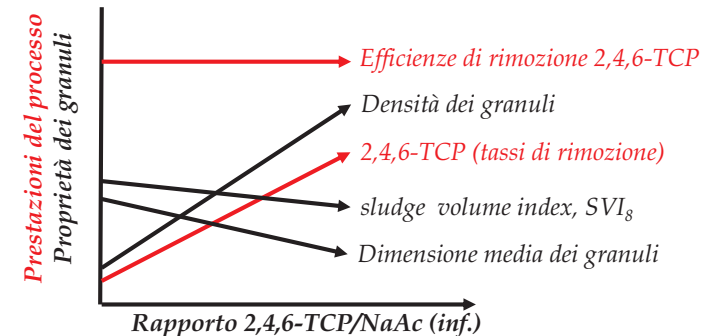
Possibili applicazioni



Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – composti tossici

	Run I	Run II	Run III
NaAc inf. (mg L ⁻¹)	1.000	~500	~400
2,4,6-TCP / NaAc inf. (-)	0,02	0,04	0,05



Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – composti tossici

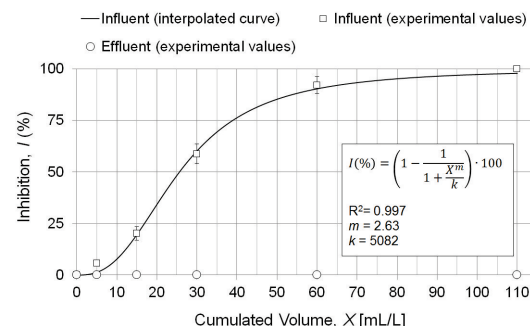
	Run I	Run II	Run III
2,4,6-TCP eff. rim. (anaerobica, %)	68±2	70±3	69±6
2,4,6-TCP eff. rim. (totale, %)	100	100	100
2,4,6-TCP tasso max rimozione ($\text{mg}_{2,4,6\text{-TCP}} \text{g}_{\text{SSV}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	2.15±0.46	2.44±0.23	4.25±0.43
COD eff. rim. (anaerobica, %)	52.3±2.2	76.8±3.1	93.3±2.4
COD eff. rim. (totale, %)	98.5±1.7	96.8±2.0	98.3±2.5
SSV – reattore (g L^{-1})	3.2±0.2	2.8±0.7	2.3±0.4
Densità ($\text{g}_{\text{SST}} \text{L}_{\text{granuli}}^{-1}$)	24.9±2.2	28.3±5.2	57.0±0.2
SVI ₈ ($\text{mL g}_{\text{SST}}^{-1}$)	125±12	82.8±11.2	50±7.5
Diametro medio, d (mm)	2.09±0.02	1.71±0.04	1.02±0.04
Rilascio cloruri ($\text{mg}_{\text{Cl}} \cdot \text{mg}_{2,4,6\text{-TCP}}^{-1}$)	0.51±0.01	0.50±0.03	0.51±0.03
2,4-DCP - effluente (mg L^{-1})	n.d.	n.d.	n.d.
4-CP - effluente (mg L^{-1})	n.d.	n.d.	n.d.



BioMac 2016

Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – composti tossici



Abbattimento della tossicità acuta del refluo, misurata attraverso saggi di tossicità con biosensore titrimetrico



BioMac 2016

Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – refluo IGCC

- costituito dalle **acque di lavaggio** del syngas prodotto dal ciclo combinato di gassificazione integrata (IGCC):
 - elevata** concentrazione di **azoto ammoniacale**;
 - presenza di **acidi organici** (ad esempio acido formico), **fenoli** e **cianuri**.
- attualmente trattato in impianto mediante **processo chimico-fisico e biologico**:
 - innalzamento di pH e temperatura, strippaggio con vapore (N-NH_4 effluente: 25 ppm);
 - trattamento mediante filtri percolatori (sostanza organica) e sedimentatori a pacchi lamellari;
 - invio alla vasca di equalizzazione dell'impianto di trattamento acque della raffineria, insieme ad altri liquami grezzi o pre-trattati.



BioMac 2016

Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – refluo IGCC

Obiettivi della sperimentazione

- valutare l'applicabilità del processo a fanghi aerobici granulari al trattamento del refluo IGCC;
 - possibilità di **ridurre** (fino a interrompere) il **dosaggio di acetato** (substrato di crescita rapidamente biodegradabile) nell'influente, senza **compromettere** le prestazioni del processo;
 - individuazione di possibili **configurazioni impiantistiche alternative** per l'**integrazione/sostituzione** delle unità di trattamento chimico-fisico e biologico attualmente impiegate a scala reale.



BioMac 2016

Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – *refluo IGCC*

Parametro (u.m.)		Parametro (u.m.)	
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	240-630	Cianuro (mg L ⁻¹)	10-15
COD (mg L ⁻¹)	340-610	Fenolo (mg L ⁻¹)	2,5
Formiato (mg L ⁻¹)	1000-1500	pH (-)	10-12



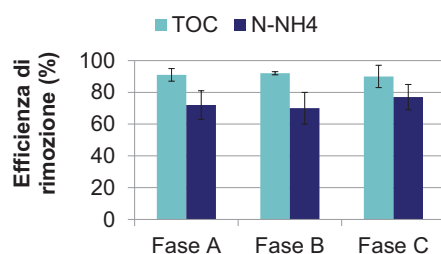
GSBR

- ◆ V_{lav}: 3 L
- ◆ h/d : ~2,7
- ◆ Durata ciclo: 3h
 - ◆ Alim.: 5 min
 - ◆ Reazione: 228,5 min
 - ◆ Sedim.: 1,5 min
 - ◆ Scarico: 5 min
- ◆ HRT: 6 h
- ◆ O.D.: 100% sat.



Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – il *refluo IGCC*



effetti **trascurabili** del vOLR sulle efficienze di rimozione di sostanza organica e N-NH₄

ηTOC: 88-90%
ηCOD: 85%
ηN-NH₄: < 80%

Formiati – n.d.
Cianuri – n.d.
Fenoli – n.d.

nessuna significativa variazione sulle caratteristiche dimensionali e di sedimentabilità dei fanghi granulari

Fase	Diametro medio (μm)	SVI ₈ (mL g _{SST} ⁻¹)
A	260 ± 40	35 ± 6
B	259 ± 50	32 ± 1
C	265 ± 45	24 ± 4



Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – il *refluo IGCC*

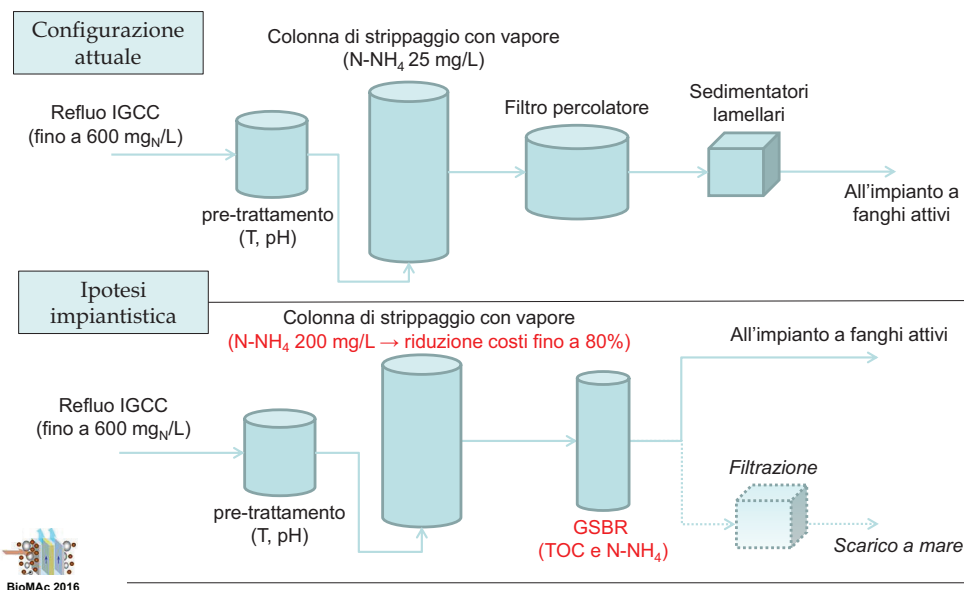
- ◆ GSB avviato con fango attivo prelevato dall'impianto di trattamento acque della raffineria;
- ◆ Graduale sostituzione del refluvo sintetico con il refluvo IGCC:
 - ◆ carico organico volumetrico (vOLR) mantenuto pari a 3 gCOD L⁻¹ d⁻¹ fino alla completa sostituzione del refluvo sintetico con quello reale, attraverso l'opportuno dosaggio di NaAc (Milia et al., 2016b);
 - ◆ dosaggio di NaAc progressivamente ridotto, e infine sospeso (Milia et al., 2016c).

Fase	NaAc (mg L ⁻¹ , media)	vOLR (g _{COD} L ⁻¹ d ⁻¹ , media)
A	658	3,00
B	306	2,00
C	-	1,15



Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – il *refluo IGCC*



Possibili applicazioni

La ricerca presso il DICAAR – il *refluo IGCC*

Alcune considerazioni sui risultati ottenuti:

- ◆ fanghi aerobici granulari **adatti** al trattamento di un refluo petrolchimico ad elevata concentrazione di **ammoniaca**;
- ◆ un **elevato** vOLR è necessario **soltanto** nella fase di **avviamento**:
 - ◆ **riduzione dei costi operativi**.
- ◆ possibilità di aumentare la concentrazione in uscita dalla colonna di strippaggio con vapore e di rimuovere l'ammonio residuo e la sostanza organica nel GSBR → **interessante ipotesi impiantistica** volta a **ridurre** i **costi** complessivi di esercizio;
- ◆ è necessario **ottimizzare** il processo a fanghi granulari per la **rimozione spinta** di azoto e sostanza organica, per l'eventuale **scarico** del refluo trattato in **corpo idrico**.



BioMac 2016

Conclusioni

- ◆ i fanghi aerobici granulari rappresentano un'interessante e promettente alternativa ai sistemi biologici e chimico-fisici convenzionali:
 - ◆ trattamento di **reflui industriali** caratterizzati da **elevate concentrazioni** di sostanza organica e nutrienti, così come dalla presenza di **sostanze** altamente **tossiche**.
- ◆ i sistemi GSBR garantiscono un **funzionamento** più **robusto** e **affidabile** anche quando si debbano trattare **elevati carichi** in ingresso e sia richiesta la **rimozione simultanea** di diversi composti **tossici**, garantendo un'elevata qualità dell'effluente e un significativo **risparmio** sui costi di investimento e di esercizio;
- ◆ i **promettenti risultati** ottenuti con l'applicazione di questa tecnologia al trattamento di reflui industriali a scala di laboratorio spingono con forza verso il **passaggio a piena scala**.



BioMac 2016

Bibliografia

- ◆ Milia S., Porcu R., Rossetti S., Carucci A., (2016a) Performance and characteristics of aerobic granular sludge degrading 2,4,6-trichlorophenol at different volumetric organic loading rates. Clean - Soil, Air, Water, 44, pp. 615-623.
- ◆ Milia S., Mallocci E., Carucci A. (2016b) Aerobic granulation with petrochemical wastewater in a sequencing batch reactor under different operating conditions. Desalination and water Treatment. DOI: 10.1080/19443994.2016.1191778
- ◆ Milia S., Mallocci E., Carucci A. (2016c) Aerobic granular sludge treating ammonium-rich petrochemical wastewater: influence of different growth substrate concentrations. SIDISA 2016, X International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering - June 19-23 2016, Rome (Italy). ISBN: 978.88.496.391.1.7K.



BioMac 2016

DICAAR
Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e di Architettura
Università degli Studi di Cagliari



BioMac 2016

Prof. Alessandra Carucci

Università degli Studi di Cagliari

*Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Architettura
(DICAAR)*

carucci@unica.it