

OZONOLISI IN OSSIDAZIONE BIOLOGICA: UN CASO STUDIO A SCALA REALE

Eleonora Pasinetti¹, Michela Peroni¹, Davide Soderino¹, Matteo Cascio^{1,3},
Davide Preda¹, Arianna Catenacci², Roberto Canziani², Marco Bernardi³,
Desdemona Oliva³

¹SIAD S.p.A. – Laboratorio di biologia e Chimica Ambientale

²Politecnico di Milano, Dipartimento DICA

³Gruppo CAP – Dipartimento ricerca e Sviluppo

Sommario

Nell'ambito del progetto PerFORM WATER 2030, finanziato da Regione Lombardia, è stato eseguito uno studio a scala reale del processo di ozonolisi in ossidazione biologica per minimizzare la produzione dei fanghi di supero. Lo studio, condotto presso un depuratore del Nord Italia avente potenzialità di 30.000 AE, ha previsto il dosaggio di ozono in una vasca a fanghi attivi avente volume utile di 450 m³, alimentata ad ossigeno puro, con tempi di ritenzione idraulica dell'ordine di 6-8 ore e carichi applicati dell'ordine di 0,05-0,10 gBOD₅/gSSV/d. La sperimentazione ha permesso di ottenere una riduzione media dei fanghi da smaltire di circa il 39% a fronte di un dosaggio di ozono testato medio di 5-8 gO₃/kgSST, con corrispondente dosaggio utile di 90 gO₃/kgSST^{evitati} e una riduzione della produzione specifica dei fanghi (Y_{obs}) da 0,67 a 0,42 kgSST/kgCODrimosso. La riduzione della produzione dei fanghi è corrisposta ad una riduzione media della resa cellulare Y_H , misurata mediante test respirometrici, da 0,68 a 0,53 gCOD_{SSV}/gCOD. Il trattamento di ozonolisi ha determinato inoltre un miglioramento della qualità dell'effluente e una

maggiore sedimentabilità dei fanghi, aspetto confermato anche dai riscontri analitici delle osservazioni sul fango attivo al microscopio ottico. Tutti i risultati ottenuti durante l'attività sperimentale hanno escluso possibili effetti inibenti dell'ozonolisi sulla biomassa autotrofa ed eterotrofa. In merito alla biomassa autotrofa le conte dei batteri nitrificanti (AOB+NOB, batteri ammonio ossidanti e nitrito ossidanti) e ulteriori approfondimenti con analisi FISH, non hanno evidenziato variazioni sulla consistenza delle popolazioni con il processo di ozonolisi attivo; test respirometrici hanno rilevato, al contrario, un significativo aumento delle cinetiche di nitrificazione con il processo di ozonolisi attivo (tasso di nitrificazione 1,6-3,3 volte superiore). I risultati ottenuti hanno permesso di svolgere una valutazione di sostenibilità economica del processo, la quale ha evidenziato come il vantaggio economico di tale processo cresca con il costo specifico di smaltimento dei fanghi umidi e la capacità dell'impianto.

Parole chiave: riduzione fanghi, ozono, ossigeno, sostenibilità, fanghi attivi, nitrificazione.

OZONOLYSIS IN BIOLOGICAL OXIDATION: A FULL-SCALE CASE STUDY

Abstract

As part of the perFORM WATER 2030 project, funded by the Lombardy Region, a full-scale study was carried out for the application of the ozonolysis process in biological oxidation to minimize the production of waste activated sludge. The study, conducted at a 30,000 PE WWTP (Population Equivalent, Wastewater Treatment Plant) in Northern Italy, involved the ozone dosage in an activated sludge tank with

an effective volume of 450 m³, fed with pure oxygen, with hydraulic retention times of the order of 6-8 hours and an organic loading rate of 0.05-0.1 gBOD₅/gVSS/d. The data collected highlighted an average reduction of the sludge to be disposed of about 39% using an average tested ozone dosage of 5-8 gO₃/kgTSS with a corresponding dosage of 90 gO₃/gTSS^{avoided} and a reduction in specific sludge production (Y_{obs}) from 0.67 to 0.42 gTSS/gCODremoved. The reduction in sludge production has corresponded to an average reduction in yield heterotrophic biomass Y_H , measured by respirometric tests, from 0.68 to 0.53 gCOD_{SSV}/gCOD.

IdA



* Per contatti:
ex SS525 del Brembo, 1 – 24040 Osio Sopra (BG) – Tel.035 328557;
Fax.035 502208 – eleonora_pasinetti@siad.eu

Ricevuto il 7-10-2022; Correzioni richieste il 20-12-2022;
accettazione finale il 31-1-2023.

The ozonolysis treatment has also led to an improvement in the quality of the effluent and increased the sludge settleability, also confirmed by the optical microscope observation of the activated sludge. All the results obtained during the experimental activity excluded any possible inhibitory effects of ozonolysis on autotrophic and heterotrophic biomass. Concerning autotrophic biomass, nitrifying bacteria counts (AOB+NOB, Ammonia and Nitrite Oxidizing Bacteria) and further investigation with FISH analysis, showed no variation on populations consistence caused by the ozonolysis process;

1. Introduzione

La gestione dei fanghi di depurazione è un aspetto fondamentale nella gestione di un impianto di trattamento delle acque reflue. Infatti, sebbene il volume dei fanghi prodotti negli impianti di depurazione sia intorno all'1% della portata in ingresso, la loro gestione rappresenta circa il 50-60% dei costi operativi totali dell'impianto stesso (Crutchik et al., 2022). Inoltre, i limiti normativi relativi alla qualità dei fanghi per l'invio a smaltimento in discarica o a spandimento in agricoltura, aumentano le difficoltà nell'identificazione di soluzioni di smaltimento definitive. Per il prossimo futuro si prevede un aumento della produzione di fanghi di supero come conseguenza della maggiore diffusione ed estensione sia degli impianti di depurazione sia delle reti fognarie, oltre che della maggiore efficienza depurativa richiesta ad ulteriore tutela dell'ambiente. In quest'ottica la riduzione della produzione dei fanghi biologici di supero diviene quanto più necessaria al fine di una riduzione dei costi di trattamento, gestione e smaltimento.

L'ozonolisi costituisce una tecnologia per la riduzione della produzione dei fanghi di supero molto promettente. Tale processo è basato sulla reazione tra ozono e solidi organici e biologici sospesi, in grado di provocare la lisi del materiale particolato e la rottura delle pareti cellulari, nonché una modifica del comportamento metabolico complessivo della biomassa riducendo sia la resa di crescita della biomassa che il suo tasso di crescita netto. L'ozono favorisce, dunque, la disintegrazione e la solubilizzazione dei composti biodegradabili e non biodegradabili nei fanghi. Questo processo può essere applicato a una frazione dei fanghi riciclati dal sedimentatore secondario al reattore biologico. In questo caso i fanghi ozonizzati vengono restituiti al reattore biologico, e si ha un processo di crescita lisi-criptica (Hashimoto et al., 2021, Foladori et al., 2010) dove la frazione biodegradabile dei fanghi idrolizzati viene assimilata dai microrganismi attivi presenti nella vasca a fanghi attivi. La crescita lisi-criptica è dunque indotta dalla capacità di lisi dell'ozono che rompendo la parete cellulare ren-

by contrast, a significant increase in nitrification kinetics was observed (nitrification rate 1.6-3.3 times higher). The results obtained were used to assess the economic sustainability of the process which highlighted how the economic advantage of this process increases with the specific cost of disposal of wet sludge and the capacity of the WWTP.

Keyword: *sludge reduction, ozone, oxygen, sustainability, waste activated sludge, nitrification.*

de nuovamente disponibile il materiale intracellulare che in parte costituirà materiale inerte, in parte sarà ossidato dalla biomassa e parzialmente sarà trasformato in nuove cellule batteriche. La resa cellulare (Y_H) dei batteri eterotrofi in condizioni aerobiche ha un valore tipico di $0,67 \text{ gCOD}_{\text{SSV}}/\text{gCOD}$ che in presenza di crescita lisi-criptica può diminuire notevolmente fino a valori di $0,43 \text{ gCOD}_{\text{SSV}}/\text{gCOD}$ (Foladori et al., 2010). Questo processo può generare una rilevante riduzione netta della quantità di fanghi che deve essere gestita. Un effetto indesiderato potrebbe essere quello di un accumulo di materiale inerte nella vasca a fanghi attivi.

Suryawan et al. (2021) in uno studio a scala laboratorio sul pretrattamento con ozono del refluo grezzo in ingresso all'ossidazione biologica ha osservato un aumento della biodegradabilità tramite un dosaggio di ozono di $0,008 \text{ gO}_3/\text{gCOD}$ che si è tradotto in un incremento del rapporto BOD/COD del 50%. Il rilascio di sostanza organica rapidamente biodegradabile per opera dell'ozono all'interno della vasca a fanghi attivi comporta anche una riduzione della componente biodegradabile nell'effluente come riportato nello studio di Torregrossa et al. (2012), svolto a scala pilota, in cui si osserva ad esempio una diminuzione del rapporto BOD₅/COD di circa il 59% grazie all'ozonolisi operata sul 12% del fango di ricircolo con un dosaggio di $15 \text{ gO}_3/\text{kgSST}$.

L'applicazione dell'ozono comporta inoltre una riduzione delle schiume biologiche grazie alla riduzione/scomparsa di organismi filamentosi idrofobici come Nocardioformi e *Microthrix parvicella* che ne sono generalmente responsabili (Gardoni et al., 2011, Crutchik et al., 2022, Paul & Debellefontaine, 2007) con un conseguente aumento della sedimentabilità del fango misurabile con una diminuzione dello SVI (Sludge Volume Index). Questo fenomeno permette di condurre il processo di ossidazione biologica con concentrazioni di solidi sospesi totali nel mixed liquor (MLTSS) più elevate e di conseguenza tempi di ritenzione del fango (SRT) maggiori. Gardoni et al. (2011), nello studio condotto su un impianto a scala reale con un dosaggio di ozono tra $0,3-2,5 \text{ gO}_3/\text{kgSST}$

Tabella 1. Raccolta di risultati ottenuti in letteratura sulla riduzione dei fanghi tramite ozonolisi.

Riferimento bibliografico	Scala	Tipologia di trattamento	Caratteristiche refluo	Dosaggio ozono	Riduzione dei fanghi prodotti (SST)	Riduzione SVI
Arakawa et al., 2011	Scala pilota (62 m ³ /d)	Pre-denitro-nitro	COD=380 mgO ₂ /L N-NH ₄ ⁺ = 19,5 mg/L P = 3,96 mg/L SST=149 mg/L	23 gO ₃ /kgSST	76%	-
Chiavola et al., 2021	Piena scala – depuratore municipale (30.000 A.E.)	Fanghi attivi (SRT=15 d) Ozonolisi su 30% della portata di ricircolo	COD=536 mgO ₂ /L N-NH ₄ ⁺ =55 mg/L P = 4,3 mg/L	0,98 gO ₃ /kgMLTSS	50%	16,5%
				1,43 gO ₃ /kgMLTSS	75%	16,5%
Gardoni et al., 2011	Piena scala – depuratore reflui municipali e industria tessile (25.000 m ³ /d)	Fanghi attivi con pre-denitro (SRT=18 d) Ozonolisi su 20% della portata di ricircolo	COD=393 mgO ₂ /L N-NH ₄ ⁺ =39,4 mg/L P = 4 mg/L	0,3-2,5 gO ₃ /kgMLTSS	17%	37,5%
Paul & Debellefontaine, 2007	Scala laboratorio – Pilota	Pretrattamento combinato ozono/fanghi attivi e vasca a fanghi attivi	COD=407 mgO ₂ /L TKN=63 mg/L SST=120 mg/L	0,04 gO ₃ /gCOD _{rimosso}	60%	66,7%
Torregrossa et al., 2012	Scala pilota	Fanghi attivi (SRT=3,5 d) Ozonolisi su 12% della portata di ricircolo	COD=340 mgO ₂ /L SST=244 mg/L BOD5/COD= 54%	15 gO ₃ /kgMLTSS	32,5%	40%
Wang et al., 2019	Scala pilota	Anaerobico/anossico/aerobico (SRT=17 d)	COD=404 mgO ₂ /L N-NH ₄ ⁺ =30,3 mg/L P =5 mg/L	100 gO ₃ /kgMLTSS	100%	-

sul 30% della portata di ricircolo dei fanghi, riporta come grazie ad una diminuzione dello SVI da 120 a 75 mL/gSST sia stato possibile incrementare la concentrazione di MLTSS da 4,4 a 5,5 g/L e conseguentemente aumentare il tempo di ritenzione del fango da 18 a 30 giorni. Questo fenomeno è uno dei fattori che contribuisce alla riduzione della produzione di fanghi di supero. Inoltre, l'aumento della sedimentabilità dei fanghi potrebbe comportare una maggiore qualità dell'effluente in termini di torbidità.

Secondo quanto riportato da Crutchik et al. (2022), per un dosaggio di ozono tipicamente compreso tra 0,01 e 0,74 gO₃/gSST è possibile ottenere una conseguente riduzione dei fanghi compresa tra il 10% e il 100%. In Tabella 1 sono riportate alcune esperienze di applicazione dell'ozonolisi sul trattamento biologico con indicazione dei dati di aumento della sedimentabilità, espresso come riduzione percentuale dello SVI, e di riduzione nella produzione dei fanghi di supero.

L'influenza sulla nitrificazione è uno dei maggiori punti critici dell'ozonizzazione integrata nei processi a fanghi attivi. Come riportato da Foladori et al. (2010) la diminuzione dei tassi di nitrificazione è generalmente proporzionale all'aumento del dosaggio di ozono. Il deterioramento del tasso di nitrificazione causato dall'ozonizzazione è dovuto all'influenza diretta dell'ozono

sui nitrificanti e sulla struttura del fiocco, ma può anche essere influenzato dal maggiore COD solubile rilasciato durante l'ozonizzazione favorendo la crescita della biomassa eterotrofa rispetto a quella autotrofa. L'ozonolisi potrebbe avere anche un effetto sul processo di denitrificazione, in quanto la quota di COD biodegradabile solubile rilasciato potrebbe essere utilizzato come fonte interna di carbonio per la denitrificazione riducendo consumi di fonti esogene. L'ossigeno trasportato dal flusso ozonizzato, d'altro canto, potrebbe diminuire il tasso di denitrificazione riducendo l'efficienza complessiva di rimozione dell'azoto. In ogni caso, esistono diverse esperienze in letteratura in cui l'applicazione dell'ozonolisi al processo biologico a fanghi attivi non comporta una riduzione apprezzabile dell'efficienza di rimozione dell'azoto (Paul & Debellefontaine, 2007, Arakawa et al., 2011, Chiavola et al., 2007).

L'applicazione del processo di ozonolisi può determinare una riduzione della rimozione del fosforo, a causa della diminuzione della sintesi batterica che costituisce il principale meccanismo di rimozione del fosforo. In questi termini l'adozione dell'ozonolisi determina l'instaurarsi di un nuovo equilibrio nei processi di sintesi con un minore consumo di fosforo e un conseguente incremento, delle sue concentrazioni nell'ef-

fluente. Tale incremento potrebbe diventare un vantaggio in un'ottica di recupero del fosforo dall'effluente (Arakawa et al., 2011, Foladori et al., 2010, Semblante et al., 2016). Infine, alcuni studi hanno mostrato come l'ozonolisi in ossidazione biologica possa facilitare la rimozione di contaminanti emergenti dall'effluente finale (Wang et al., 2018, 2019, Semblante et al., 2016) e confermano come generalmente non mostri effetti tossici diretti sulla biomassa autotrofa ed eterotrofa (Wang et al., 2017, Gardoni et al., 2011).

Il presente lavoro, condotto nell'ambito del progetto PerFORM WATER 2030, ha avuto come finalità quello di verificare l'applicabilità e l'efficacia dell'ozonolisi in scala reale per la riduzione dei fanghi in linea acque integrata ad un processo a fanghi attivi ad ossigeno puro. Tale tecnologia può essere classificabile come livello di maturità TRL 7-8 (Technology Readiness Level). La sperimentazione è stata svolta presso un impianto di depurazione di taglia medio-piccola (30.000 AE), ubicato nel nord Italia, e che riceve un refluo caratterizzato per il 70% da acque di origine industriale (principalmente provenienti da aziende alimentari, chimiche, di trattamento/rivestimento metalli, di lavaggio automezzi, gestione rifiuti e produzione di circuiti stampati) e per il 30% da acque di origine civile. Lo studio è stato condotto su un impianto alimentato ad ossigeno puro in cui veniva convogliato circa il 15% della portata totale in uscita dalla sedimentazione primaria.

2. Materiali e metodi

2.1. Impianto biologico per la sperimentazione del processo di ozonolisi

Lo studio sul processo di ozonolisi ha previsto il *revamping* di un impianto biologico ad ossigeno puro (ex trattamento rifiuti liquidi industriali) presente presso un impianto di depurazione dell'area milanese.

L'impianto è costituito da una vasca da 1.200 m³ geometrici, di cui 450 m³ utilizzati ai fini sperimentali, con relativo sedimentatore da 300 m³. Il *revamping* dell'impianto ha previsto la manutenzione strutturale, idraulica e strumentale della vasca di ossidazione e del relativo sedimentatore. L'impianto biologico è stato allestito al fine di trattare circa il 15% della portata totale in uscita dalla sedimentazione primaria (max 80 m³/h). In particolare, l'impianto biologico è stato esercito secondo un processo combinato di nitrificazione-denitrificazione mediante sistema di ossigenazione alternata con alimentazione di ossigeno puro in automatico. L'alimentazione dell'ossigeno veniva regolata in funzione dei parametri di ossigeno disciolto (mantenuto su valori di 0,5-1,0 mgO₂/l al fine di promuovere processi combinati/simultanei di nitrificazione e denitrificazione), potenziale redox e azoto ammoniacale

rilevati in vasca di ossidazione tramite apposite sonde in linea (per i dettagli si consulti la tabella MS1 nei materiali supplementari). L'impianto era attrezzato con misuratori della portata in ingresso al trattamento, dei fanghi di ricircolo e dei fanghi di supero, oltre che a sonde di rilevamento dei SST nella vasca di ossidazione e nella linea di ricircolo.

L'ossigeno alimentato alla vasca di ossidazione era stoccato in serbatoio criogenico da 6.000 litri fornito di comparto di evaporazione. L'alimentazione di ossigeno puro in vasca è stata effettuata mediante N.4 ossigenatori a basso consumo energetico. Gli ossigenatori, unitamente, ad un mixer sommerso, avevano anche la funzione di mantenere la completa miscelazione in vasca (potenza specifica totale installata in vasca di ossidazione pari a 14 W/m³). L'esercizio dell'impianto ha previsto l'installazione in vasca di una pompa sommersa per il mantenimento del livello del mixed liquor per garantire il volume utile di 450 m³; il processo ha lavorato con tempi di ritenzione idraulica dell'ordine di 6-8 ore, corrispondenti ad una portata media alimentata di 64 m³/h, e con un carico organico del fango dell'ordine di 0,05-0,1 gBOD₅/gSSV/d. L'impianto è stato predisposto con un sistema di rilevamento e monitoraggio in remoto dei parametri di esercizio del processo biologico (portata in ingresso, porta di ricircolo, funzionamento pompa di livello, pH, Temperatura, Ossigeno disciolto, Potenziale redox, Azoto ammoniacale, Azoto nitrico, SST in ossidazione, SST nel ricircolo) e del processo di ozonolisi (O₃ dosato, portata fanghi in ozonolisi).

Il refluo in uscita dal sedimentatore secondario veniva rimandato in testa al comparto di ossidazione dell'impianto principale del depuratore, mentre i fanghi di supero prodotti venivano inviati al pre-ispessitore della linea fanghi.

Nelle immagini di Figura 1 si riportano le fotografie dell'impianto biologico in esercizio.

2.2. Impianto di ozonolisi

L'impianto di ozonolisi installato, il cui schema è riportato in Figura 2, comprendeva:

- Generatore ozono (SMO410evo con produzione massima di circa 1,8 kg/h al 13% in peso)
- Reattore di contatto fango/ozono: reattore in pressione con volume di contatto da 1 m³ con sistema MIXFLO₃ di iniezione/dissoluzione del gas. Il sistema MIXFLO₃ è costituito da un sistema pump-injection con dispositivo venturi sulla linea di ricircolo del fango per l'aspirazione del gas, ossigenatore tubolare per la dissoluzione del gas nel fango ed eiettore liquido/liquido per la miscelazione del volume di fango nel reattore di contatto.



Figura 1. Immagini dell'impianto biologico. Da sinistra: esterno vasca con dettaglio del pozzetto di rilancio del refluo in ingresso e dei fanghi di ricircolo, interno vasca e sedimentatore secondario.

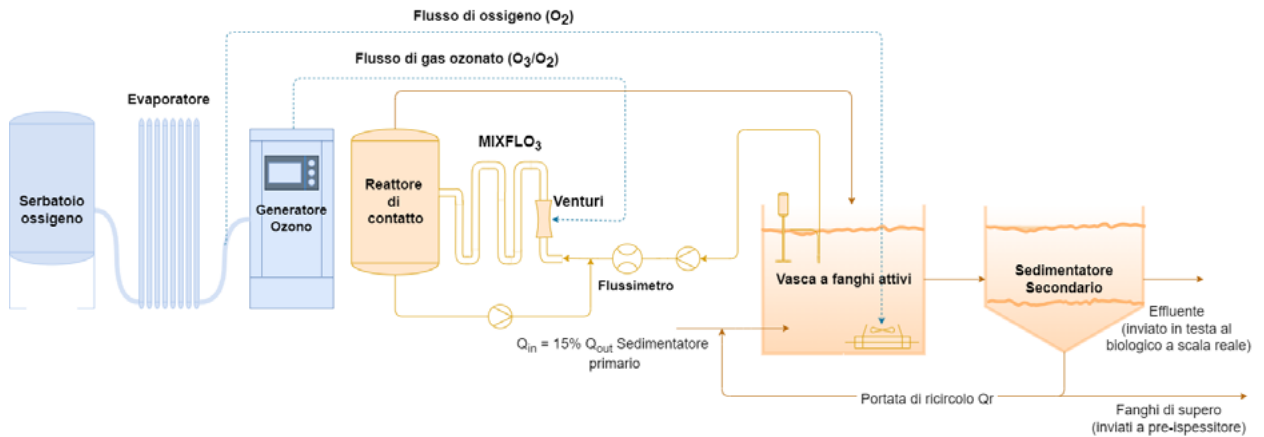


Figura 2. Schema dell'impianto di ozonolisi in ossidazione biologica.

Il processo di ozonolisi è stato avviato a fine giugno 2020, prevedendo il trattamento del mixed liquor prelevato dalla vasca di ossidazione. Il fango è stato prelevato in continuo secondo portate di 8-10 m³/h, corrispondenti a valori in massa di SST esposti al trattamento di ozonolisi compresi tra 7,5 e 32 kgSST_{ESPOSTI}/h. Il fango prelevato è stato trattato nel reattore di contatto secondo dosaggi di 5-8 gO₃/kgSST_{ESPOSTI} e poi reimpresso nella vasca di ossidazione. Tale configurazione, rispetto al trattamento della portata di ricircolo dei fanghi, è stata preferita per la semplicità impiantistica di integrazione dell'impianto di ozonolisi con la vasca di

ossidazione biologica già esistente. In Figura 3 si riportano alcune immagini dell'impianto di ozonolisi installato.

2.3. Conduzione e monitoraggio del processo di ozonolisi

Lo studio del processo di ozonolisi ai fini della minimizzazione della produzione dei fanghi ha previsto la conduzione dell'impianto biologico, confrontando le prestazioni del processo con e senza dosaggio di ozono, in condizioni di temperatura invernale ed estiva. In particolare, l'impianto biologico è stato esercito per



Figura 3. Immagini dell'impianto di ozonolisi integrato al processo di ossidazione biologica. Da sinistra: container contenente il generatore ozono, generatore ozono, reattore di contatto con sistema MIXFLO₃.

circa un anno, da giugno 2019 a giugno 2020, come un convenzionale impianto a fanghi attivi, senza l'aggiunta del processo di ozonolisi. L'impianto di ozonolisi è stato avviato a giugno 2020, dopo il periodo di lockdown dovuto alla pandemia da Covid-19.

Al fine di eseguire una valutazione esaustiva ed un confronto sul funzionamento del processo biologico con e senza dosaggio di ozono è stato eseguito il monitoraggio dei diversi parametri operativi caratterizzanti il processo stesso.

Unitamente ai parametri operativi monitorati in continuo descritti in precedenza, il controllo del processo ha previsto l'analisi del refluo in ingresso e in uscita all'impianto biologico (campioni medi giornalieri, sfasati rispetto al tempo di ritenzione idraulica) e del fango attivo (campioni istantanei). Sui campioni in ingresso e in uscita al processo sono stati determinati: pH, COD totale, COD solubile, BOD₅, TKN, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, P_{tot}, PO₄-P, SST, SSV. Sul fango attivo sono stati determinati i parametri di pH, SST, SSV, SS sedimentabili, Sludge Volume Index (SVI), Conta Batterica Totale aerobica (CBT) e Conta Batteri Nitrificanti (AOB+NOB, batteri ammonio e nitrito ossidanti). Sui campioni di fango attivo sono state effettuate analisi al microscopio ottico (IRSA CNR Q 110 app.2, 1999; IRSA CNR Q 64 Vol. I, 1983; Jenkins et al., 2004; Madoni et al., 1994) per la definizione delle caratteristiche morfologico-strutturali della biomassa e delle componenti biologiche (microfauna e batteri filamentosi) e analisi mediante tecnica FISH (*Fluorescent In Situ Hybridization*) per la valutazione della consistenza della popolazione nitrificante (Amann et al., 1990; Bellucci e Curtis, 2011). Il fango attivo è stato sottoposto inoltre a periodiche indagini respirometriche condotte su respirometro IDEA (*Idea Bioprocess Control Technology srls, Bergamo*) al fine di identificare i parametri caratteristici della biomassa (coefficiente di resa cellulare, velocità specifica di crescita e decadimento della popolazione eterotrofa, attività nitrificante). Per la metodologia di analisi e prove si rimanda alla Tabella MS1 dei materiali supplementari.

Le analisi sul refluo in ingresso e in uscita dall'impianto biologico sono state eseguite 2-6 volte al mese (2-3 giorni alla settimana per 1-2 volte al mese), prevedendo anche periodici controlli nei fine-settimana. Le analisi del fango attivo (respirometrie, controlli biologici e microbiologici) sono state effettuate in corrispondenza di ciascuna fase sperimentale descritta in seguito. La produzione specifica di fango osservata (Y_{obs}) è stata calcolata, per ciascuna fase della sperimentazione, attraverso la seguente relazione:

$$Y_{obs} [gSST/g\ gCOD_{rim}] = \frac{P_s [gSST/d]}{C_{CoDrim} [gCOD_{rim}/d]} \quad (1)$$

Dove:

- P_s rappresenta la produzione di fanghi di supero, ossia, il carico totale di solidi sospesi spurgati;
- $C_{COD_{rim}}$ rappresenta il carico di COD rimosso dal processo biologico.

3. Risultati e discussione

3.1. Condizioni operative impianto biologico

Nei grafici di Figura 4 si riporta la caratterizzazione analitica media, in ingresso e in uscita dal processo biologico, in termini di contenuto organico e azotato durante tutto il periodo di esercizio dell'impianto (giugno 2019-aprile 2021). Il refluo in ingresso era caratterizzato da un valore di COD medio di 140 mgO₂/L, con una frazione disciolta dell'ordine di 52 mgO₂/L e una quota biodegradabile dell'ordine del 37%. I solidi sospesi addotti all'impianto sono risultati in media pari a 70 mgSST/L (con un massimo di 2,4 gSST/L) con una frazione volatile del 78%.

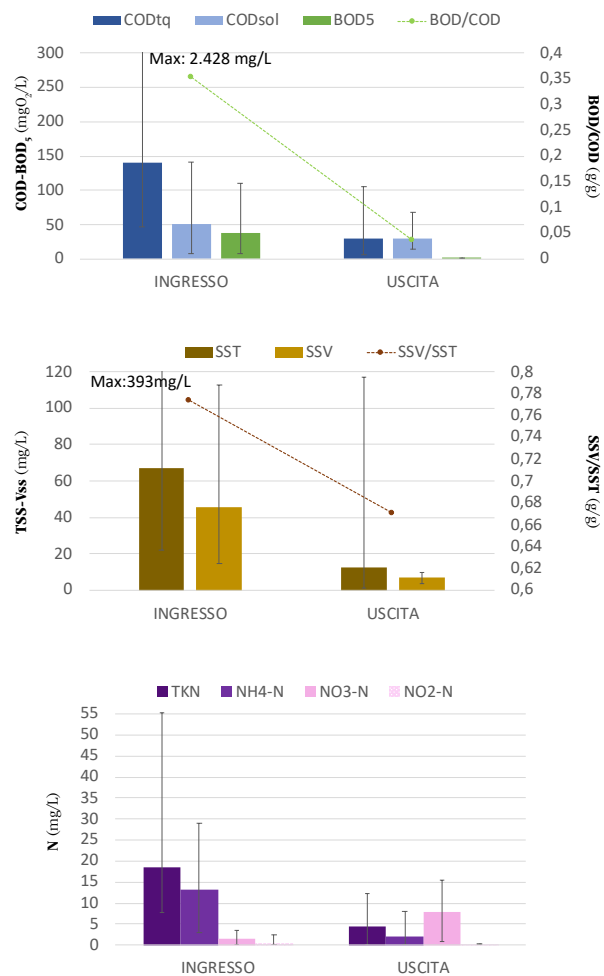


Figura 4. Caratterizzazione analitica del refluo in ingresso e in uscita dal processo biologico (giu 19-apr 21). n. dati: 103-109 per COD in/out, 24-9 per BOD in/out, 100-86 per SST in/out, 22-9 per SSV in/out, 82-107 per le forme azotate.

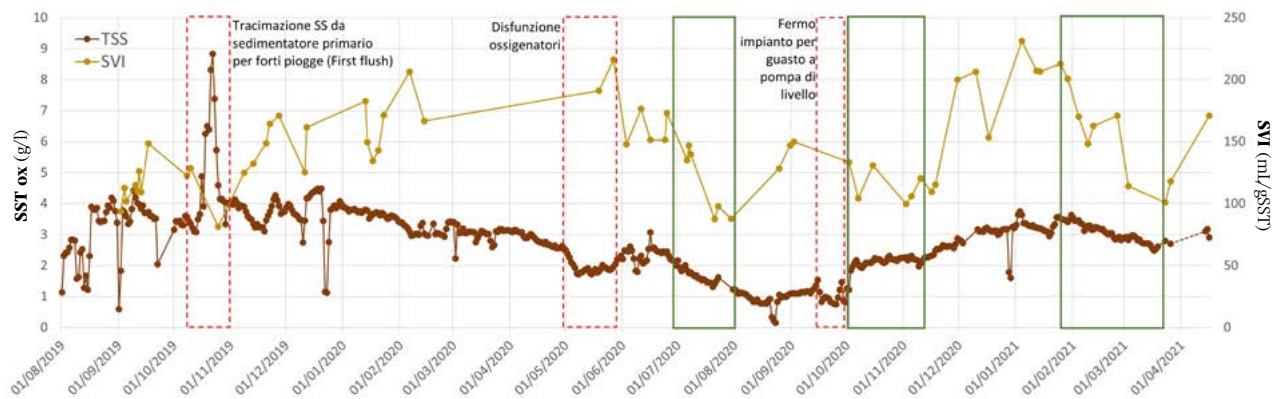


Figura 5. Andamento dei SST e dello SVI in vasca di ossidazione nel corso della sperimentazione. Nei riquadri rossi: eventi di disfunzione. Nei riquadri verdi: dati raccolti durante sistema di ozonolisi in funzione.

In termini di composti azotati, in ingresso al processo si riscontrava una concentrazione media di TKN pari a 18,4 mgN/L, di cui 13,1 mg/L costituiti dalla frazione ammoniacale. Il contenuto di azoto nitrico e nitroso si attestava su valori medi di 1,46 mgNO₃-N/L e 0,34 mgNO₂-N/L.

In uscita dal processo biologico si registrano concentrazioni di COD tal quale e solubile dell'ordine di 32 e 19 mgO₂/L e di composti azotati dell'ordine di 4,34 mgTKN/L (di cui 2,0 mgNH₄-N/L), 7,82 mgNO₃-N/L e 0,09 mgNO₂-N/L. Mediamente il processo ha dato evidenza di indurre una rimozione del 77% del COD, del 76% del TKN e del 39% dell'azoto totale. Si evidenzia come la limitazione nella rimozione dell'azoto totale è stata principalmente rappresentata dalla carenza di BOD disponibile ai fini della denitrificazione.

La concentrazione in vasca dei solidi sospesi è variata nel corso dello studio da 2 a 4,5 gSST/L (escludendo alcune punte dovute a disfunzioni di processo) con un rapporto SSV/SST dell'ordine di 0,65-0,75 gSSV/gSST.

Nel grafico di Figura 5 si riporta l'andamento dei SST e dello SVI nel corso della sperimentazione. Nei riquadri tratteggiati in rosso sono riportati i periodi in cui si sono verificati delle disfunzioni del processo. Nei riquadri tratteggiati in verde sono riportati i periodi in cui il sistema di ozonolisi è stato in funzione.

In funzione dei parametri di esercizio riportati, il processo biologico ha lavorato in media con un carico del fango dell'ordine di 0,25 gCOD/gSSV/d, variato da valori di 0,08 a valori di 0,5 gCOD/gSSV/d in funzione del COD addotto e della concentrazione del fango in vasca. In termini azotati il carico alimentato alla vasca biologica è stato in media pari a 1,35 gN/kgSSV/h (variato da 0,4 a 2,6 gN/kgSSV/h).

L'impianto biologico ha lavorato secondo un'età del fango media dell'ordine di 14 giorni, variata da 8 a 18 giorni in funzione della concentrazione dei fanghi di

supero (la portata di spurgo è stata mantenuta all'incirca costante per tutta la durata della sperimentazione e corrispondente a 10 m³/d).

3.2. Processo di ozonolisi

In Tabella 2 si riportano le condizioni operative medie registrate in corrispondenza delle diverse fasi sperimentali, con particolare riferimento ai dati utili alla valutazione dell'effetto del processo di ozonolisi. Nel dettaglio, per ciascun periodo sperimentale, la tabella riporta la temperatura media del fango di ossidazione trattati nel reattore di ozonolisi (gO₃/gSST_{ESPOSTI}), il carico del fango di esercizio dell'impianto biologico (gCOD/gSSV/d), l'età del fango dell'impianto (d), i fanghi spurgati (kgSST/d), il COD rimosso (kgCOD/d), il valore di Yobs (kgSST/kgCODrimosso) e il dosaggio di ozono rispetto ai fanghi evitati (gO₃/kgSST_{EVITATI}).

I fanghi evitati, rappresentano i fanghi di supero non prodotti grazie all'azione dell'ozonolisi e, nei diversi periodi sperimentali, sono stati calcolati come segue:

$$SST_{\text{evitati}} = SST_{\text{pre-ozono}} - SST_{\text{post-ozono}} = Y_{\text{obs}} \cdot \frac{COD_{\text{rimosso}}_{\text{pre-ozono}} - COD_{\text{rimosso}}_{\text{post-ozono}}}{COD_{\text{rimosso}}_{\text{pre-ozono}}} \quad (2)$$

dove i pedici PRE-OZONO e POST-OZONO indicano i parametri di processo prima e dopo l'avvio dell'ozonolisi nei diversi periodi sperimentali. Tale modalità di calcolo consente di riferire i SST prodotti ad un medesimo valore di carico rimosso.

In Figura 6 si rappresenta la variazione statistica (boxplot) del valore di Y_{obs} riportato in tabella, ovvero della produzione di fango rispetto al COD rimosso, registrato nei periodi di funzionamento con ozono (in verde) rispetto ai periodi di funzionamento senza ozono (in blu).

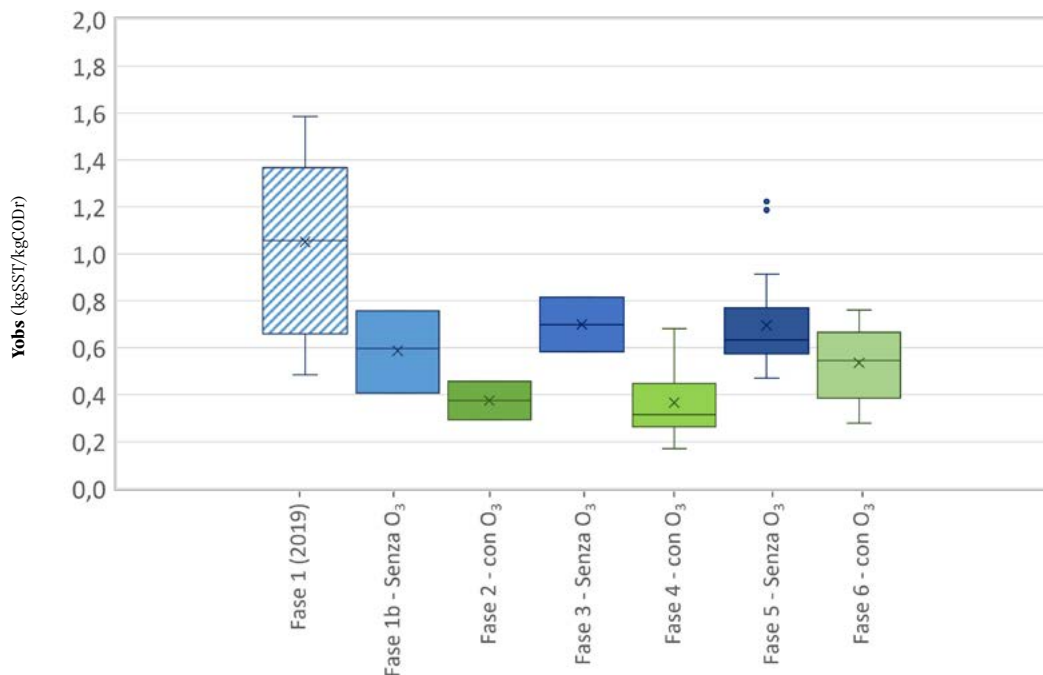
Tabella 2. Condizioni operative registrate nel corso delle diverse fasi sperimentali (E: estate – I: inverno).

Fase sperimentale Stagione	Periodo (Temperatura fango ossidazione)	Dosaggio ozono	SST ossidazione	Carico del fango	Età fango	Spurgo fanghi	COD rimosso	Yobs Fanghi spurgati/ COD rimosso	Dosaggio ozono
		gO ₃ /gSST esposti	gSST/L	gCOD/gSSV/d	d	kgSST/d	kgCOD/d	kgSST/ kgCOD rimosso	gO ₃ / kgSST evitati
Fase 1 – E/I*	Set 19 – feb 20 (20°C)	-	3,2	0,21	10,8	165	161	1,05	-
Fase 1b – E	Mar-Giu 2020 (23°C)	-	2,5	0,30	13,3	78	140	0,59	-
Fase 2 con O ₃ – E	Lug 2020 (25°C)	0,010	1,7	0,40	13,1	52	158	0,37	86
Fase 3 senza O ₃ – E	Ago-Set 2020 (24°C)	-	0,95	0,28	13,9	43	65	0,72	-
Fase 4 con O ₃ – I	Ott-Nov 2020 (20°C)	0,006	2,15	0,31	16,8	58	182	0,37	55
Fase 5 senza O ₃ – I	Dic 20 – Gen.21 (14°C)	-	3,24	0,13	16,6	88	128	0,69	-
Fase 6 con O ₃ – I	Feb-Mar 2021 (16°C)	0,006	3,10	0,21	18,8	73	143	0,52	131

* Fase 1 (luglio 2019 – febbraio 2020): funzionamento processo ante-lockdown con apporti continuativi di fanghi esterni (bottini) in sedimentazione primaria. Da febbraio 2020 interruzione apporti di fanghi esterni.

Si evidenzia come i parametri di esercizio relativi al periodo 2019 precedente il *lockdown* si discostino significativamente da quelli ottenuti nei periodi successivi, ad indicazione di come la qualità del refluo alimentato prima del *lockdown* risultasse sensibilmente diversa da quella del periodo seguente. Tale differenza può derivare dall'interruzione del conferimento di fanghi esterni al sedimentatore primario e/o alla

chiusura di alcune produzioni afferenti all'impianto di depurazione nel periodo pandemico. Vista la sensibile differenza delle condizioni di processo, la presente analisi esclude i dati raccolti nel periodo 2019-2020 precedente al *lockdown*. Escludendo tali dati, il grafico di Figura 6 mostra come in media, nei periodi senza ozonolisi in funzione, la produzione specifica di fango risultava pari a 0,67 gSST/kgCOD rimosso, mentre nei

**Figura 6.** Boxplot dei valori di Yobs nelle diverse fasi sperimentali.

periodi con ozonolisi in funzione, la produzione specifica di fango diminuiva a $0,42 \text{ gSST/gCODrimosso}$ dando riscontro di una riduzione media complessiva della produzione di fango del 39% (media delle rese di riduzione riscontrate nei diversi periodi sperimentali). Il dosaggio utile per l'ottenimento di tali prestazioni è risultato pari a $7 \text{ gO}_3/\text{kgSST}_{\text{esposto}}$, ovvero $90 \text{ gO}_3/\text{kgSST}_{\text{evitati}}$.

Unitamente alla diminuzione della produzione di fango si evidenzia come durante le fasi di funzionamento dell'ozonolisi si sia registrato un sensibile miglioramento della sedimentabilità del fango con una riduzione dello SVI dell'ordine del 15-30%, con valori massimi prima dell'attivazione dell'ozonolisi fino a 230 ml/g e valori minimi dopo applicazione dell'ozonolisi intorno a 100 ml/g (Figura 5). Al miglioramento della sedimentabilità è corrisposto un lieve intorbidimento del surnatante, come visibile nelle immagini di Figura 7 in cui si osservano i coni dei fanghi attivi senza e con l'ozonolisi attiva (giu.20-lug.20 e gen.21-feb.21).

Dall'analisi della caratterizzazione dell'effluente del processo biologico nelle ultime fasi sperimentali (gennaio-marzo 2021) con e senza processo di ozonolisi in funzione, a parità di carico organico e azotato applicati e di temperatura e ossigeno disciolto in vasca di ossidazione, emerge come l'effetto del processo di ozonolisi abbia determinato un incremento dell'azoto organico (passato in media da $1,8 \pm 1,0 \text{ mg/l}$ senza ozonolisi in funzione a $4,5 \pm 1,4 \text{ mg/l}$ con ozonolisi in funzione) e una riduzione della denitrificazione (resa di rimozione dell'azoto totale passata dal 41% senza ozonolisi in funzione al 12% con ozonolisi in funzione). Tali effetti sono il risultato da un lato dell'effetto della lisi della biomassa con dissoluzione di materiale polimerico cellulare e conseguente liberazione di azoto organico e dall'altro lato dell'incremento della disponibilità di ossigeno disciolto durante l'esercizio

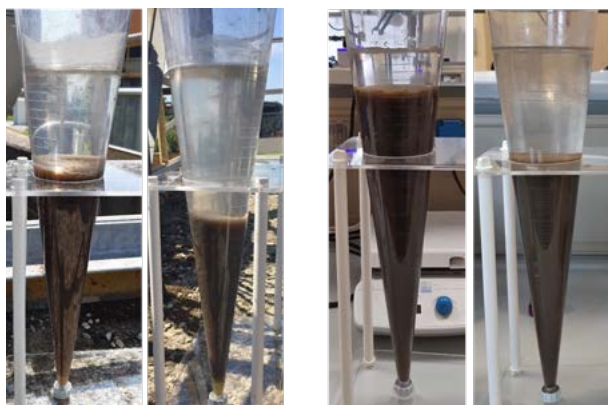


Figura 7. Confronto con i fanghi di ossidazione senza e con ozonolisi in funzione. Da sinistra: cono fango giugno 2020 senza ozonolisi (SVI: 160 ml/g), cono fango luglio 2020 con ozonolisi (SVI: 116 ml/g), cono fango gennaio 2021 senza ozonolisi (SVI: 210 ml/g), cono fango febbraio 2021 con ozonolisi (SVI: 160 ml/g).

del processo di ozonolisi con conseguente limitazione dell'attività denitrificante. Il dettaglio dei dati sperimentali è riportato nella Tabella MS2 nei materiali supplementari.

3.3. Test respirometrici

In Tabella 3 si riportano i parametri cinetici medi ricavati mediante test respirometrici durante i periodi con e senza il processo di ozonolisi attivo. I dati riportati rappresentano la media dei test svolti in ciascun periodo sperimentale. Di norma si sono eseguite 5 ripetizioni nel periodo compreso tra dicembre 2020 e marzo 2021, mentre sono state solo due nei periodi precedenti a causa di disfunzioni o di un influente troppo diluito che non ha consentito di ottenere dati significativi. I parametri cinetici ottenuti evidenziano come il processo di ozonolisi esprima un effetto limitante rispetto ai meccanismi di crescita cellulare, coerentemente con quanto osservato in termini di riduzione dei fanghi prodotti. Si riscontra, una buona congruenza dei risultati nei periodi a parità di modalità di esercizio (con o senza ozonolisi).

Nello specifico, i test respirometrici (Mainardis et al., 2021) hanno consentito di evidenziare:

- la riduzione della resa cellulare della biomassa eterotrofa (Y_H) che in assenza di ozonolisi assume in media valori tipici di letteratura dell'ordine di $0,68 \text{ gCOD}_{\text{SSV}}/\text{gCOD}$ per poi ridursi a valori di $0,53 \text{ gCOD}_{\text{SSV}}/\text{gCOD}$ con l'impianto ozono in funzione; il minor valore è spiegabile con il maggior consumo energetico della biomassa per la produzione di enzimi (come la catalasi) a difesa dall'azione dei radicali liberi rilasciati dalla decomposizione dell'ozono;
- la riduzione del tasso di crescita della biomassa eterotrofa ($\mu_{\text{max,H}}$), portatosi da valori medi di circa $6,0 \text{ d}^{-1}$ nei periodi senza il processo di ozonolisi in funzione a valori di $4,6-5,0 \text{ d}^{-1}$ nei periodi con ozonolisi in funzione;
- l'incremento della costante di decadimento (b_H), passata da $0,6-0,9 \text{ d}^{-1}$ nei periodi senza ozonolisi a $1,3-1,4 \text{ d}^{-1}$ nei periodi con ozonolisi;
- riduzione della biomassa eterotrofa attiva ($X_{H,0}$) passata dal 6,5% al 3,5% dei SSV-COD iniziali.

In base ai risultati di campo è stata effettuata la simulazione del processo analizzato mediante ASM1 con l'impiego del software WEST® di DHI, calibrato rispetto ai parametri cinetici rilevati nei test respirometrici. Il modello, provato modificando uno per volta questi parametri, ha evidenziato che la riduzione della produzione di fango osservata è ascrivibile per il 10% al minore valore del tasso di resa cellulare Y_H e per il 40% al minor valore della crescita netta ($m_{\text{MAX}} - b_H$). Il modello ha poi consentito di valutare il rimanen-

Tabella 3. Coefficienti stechiometrici e costanti cinetiche medie del fango attivo ricavati mediante test respirometrici del processo biologico nei diversi periodi sperimentali senza e con ozonolisi in funzione (n. dati: da 2 a 5 per ciascun periodo; n.d.: dato non determinato). La tabella riporta il dato di temperatura medio del fango di ossidazione utilizzato per l'esecuzione dei test respirometrici nei diversi periodi.

Periodo sperimentale	T ossidazione (°C)	Y_H gCOD _{ssv} /gCOD	$\mu_{max,H}$ d ⁻¹	b_H d ⁻¹	$X_{H,0}$	V_{NIT} mgN/gSSV/h
Senza ozonolisi (lug.19-mar.20)	17,9±1,3	0,68±0,03	6,1±0,4	0,62±0,04	n.d.	1,72±0,5 (AOB+NOB)
Con ozonolisi (lug.20-nov.20)	23,4±1,6	0,54±0,03	5,0±0,4	1,33±0,09	n.d.	5,86±0,08 (AOB+NOB)
Senza ozonolisi (dic.20-gen.21)	14,4±1,6	0,69±0,02	6,0±0,2	0,88±0,07	6,5±0,7%	2,87±0,64 (AOB); 1,93±0,15 (NOB)
Con ozonolisi (feb.21-mar.21)	16,4±1,5	0,53±0,03	4,5±0,2	1,38±0,24	3,5±0,5%	4,71±1,35 (AOB); 2,24±0,11 (NOB)

te 50% di riduzione imputabile alla solubilizzazione e ossidazione del COD particolato.

In termini di attività nitrificante si osserva un sensibile aumento delle cinetiche della biomassa autotrofa con il processo di ozonolisi attivo, sia in relazione ai batteri ammonio ossidanti (AOB) per cui si è registrato un incremento della velocità nitrificante di 1,6-3,4 volte, sia per quelli nitrito ossidanti (NOB) per cui si è registrato un incremento della velocità nitrificante di 1,15 volte. Tale incremento risulta essere in contrasto con quanto osservato dagli autori riportati nel paragrafo 1, in cui l'ozonolisi dimostrava un effetto o limitante o nullo rispetto alla biomassa nitrificante. Si evidenzia come nonostante il maggior incremento della cinetica degli AOB rispetto a quella dei NOB non si sia riscontrato accumulo di azoto nitroso in vasca di ossidazione, rimasto sempre inferiore a 0,2 mgNO₂-N/L.

L'incremento della velocità nitrificante risulta essere connessa anche all'effetto di riduzione della biomassa eterotrofa attiva ($X_{H,0}$) ad opera del processo di ozonolisi, e quindi alla minore competizione nell'utilizzo dei substrati (ossigeno, azoto ammoniacale) con la biomassa autotrofa. L'incremento delle cinetiche di nitrificazione, oltre che dal processo di ozonolisi potrebbe anche essere connesso ad una maggiore disponibilità dei substrati azotati rispetto a quelli carboniosi a seguito del periodo di lockdown (da marzo 2020) con l'interruzione dell'affermamento di fanghi esterni in sedimentazione primaria e la generale riduzione del carico organico alimentato all'impianto di depurazione, come sembrerebbero indicare i dati dei valori della velocità di nitrificazione registrati nel 2019-2020 rispetto a quelli nel 2020-2021 senza ozonolisi attiva (1,72 mgN/gSSV/h contro 2,87 mgN/gSSV/h). Nonostante l'incremento dovuto alla variazione della natura del refluo, si evidenzia come nel periodo 2020-2021, l'ozonolisi abbia determinato un ulteriore incremento delle cinetiche del processo di nitrificazione determinando un aumento dell'attività nitrificante fino valori di 4,5-5,0 mgN/gSSV/h.

3.4. Analisi del fango attivo

Durante il percorso sperimentale il fango attivo del comparto alimentato con ossigeno puro è stato osservato al microscopio ottico per la valutazione della qualità in termini di struttura, composizione della microfauna e presenza di batteri filamentosi. A titolo di confronto e per meglio evidenziare i possibili effetti dell'ozono sulle componenti biologiche, i medesimi parametri sono stati rilevati sul fango attivo prelevato dalla vasca di ossidazione biologica principale del depuratore alimentata ad aria. Si sottolinea che i due processi biologici hanno lavorato a condizioni operative simili in termini di carico organico del fango (Aria = 0,07 gBOD₅/gSSV/d - O₂ = 0,09 gBOD₅/gSSV/d) e azotato (Aria = 1,07 gN/kgSSV/h - O₂ = 1,36 gN/kgSSV/h) e diverso per i valori di età del fango (Aria = 30 d - O₂ = 14 d) e ossigeno disciolto (Aria = 3,3 mgO₂/l - O₂ = 0,6 mgO₂/l). Inoltre, la configurazione della linea ad aria comprendeva una pre-denitrificazione e successivo trattamento di ossidazione/nitrificazione a differenza del processo combinato denitrificazione/nitrificazione del comparto ad ossigeno puro.

La struttura dei fanghi attivi per tutto il periodo sperimentale è risultata mediamente confrontabile nei due processi biologici, con fiocchi di dimensioni medio piccole, comprese tra 50 e 200 µm. I fiocchi sono risultati in media più compatti nel processo ad ossigeno, i cluster nitrificanti nel comparto ad ossigeno puro sono risultati in media di dimensioni inferiori rispetto a quelli osservati nel fango attivo ad aria e per questi parametri non sono state rilevate significative variazioni nei periodi di funzionamento dell'ozono. La presenza di batteri filamentosi ha caratterizzato entrambi i processi biologici, presenti a media densità.

Nelle immagini a seguire si riportano alcune fotografie al microscopio ottico (100-1000X) di alcuni aspetti caratteristici del fango attivo del comparto alimentato ad aria, ad ossigeno puro con e senza ozono. Tutte le caratteristiche osservate sui fanghi attivi delle due linee di trattamento, hanno evidenziato un

buon funzionamento del processo biologico di rimozione degli inquinanti in assenza di fenomeni di inibizione a carico del refluo alimentato, con un giudizio qualitativo corrispondente alla prima Classe di qualità derivata dal calcolo dell'Indice Biotico del Fango (SBI – Sludge Biotic Index) compreso tra 9 e 10 per tutti i campionamenti (Madoni P., 1994): *fango ben colonizzato e stabile, ottima attività biologica, alta efficienza depurativa*.

Complessivamente l'effetto più significativo dell'ozono sulla composizione del fango attivo è risulta-

to quello sui batteri filamentosi, sono stati infatti osservati: filamenti completamente vuoti, spezzati, con cellule vuote all'interno dei filamenti. Altro effetto, osservato solo in un campionamento (luglio 2020) con ozono in esercizio e relativo alla microfauna, è stato la presenza di gambi senza corpi cellulari di *Epistylis sp.* (Figura 10).

La densità della microfauna è sempre stata adeguata su valori di 10^6 organismi/L con una buona diversificazione dei gruppi funzionali.

In Figura 12 (a sinistra) si riporta l'andamento del-

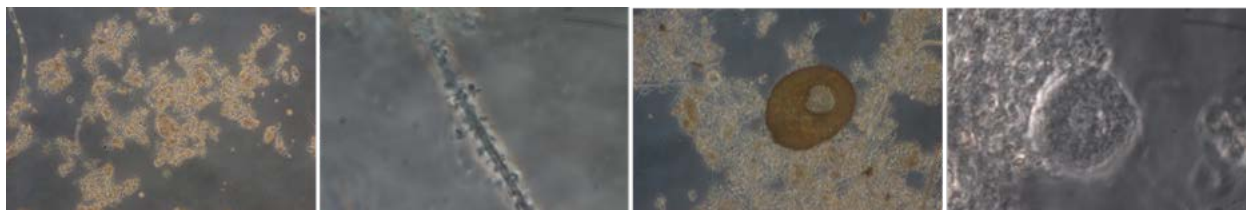


Figura 8. Fotografie al microscopio ottico del fango attivo della vasca di ossidazione ad aria (100-1000X) – campione giugno 2019. Da sinistra: aspetto della struttura, tipo 0041, *Arcella sp.*, cluster nitrificante.



Figura 9. Fotografie al microscopio ottico del fango attivo dell'impianto ad ossigeno (100-1000X) – campione di novembre 2019. Da sinistra: aspetto della struttura, tipo 0092, colonia di *Epistylis sp.*, cluster nitrificanti.



Figura 10. Fotografie al microscopio ottico del fango attivo dell'impianto ad ossigeno (1000X) – campione di luglio 2020 (ozono in esercizio). Da sinistra: filamento tipo 0041 spezzato, colonia di *Epistylis sp.* senza corpi cellulari.

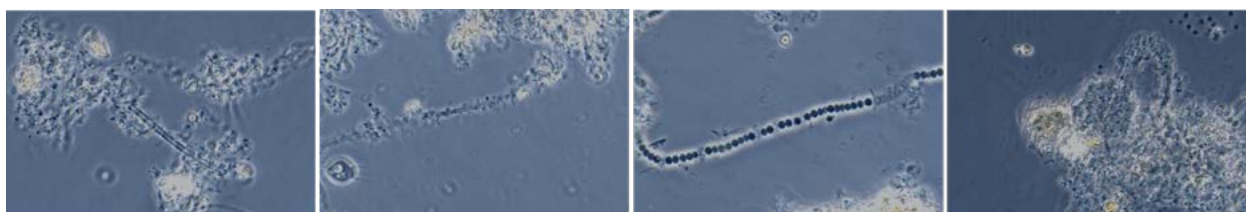


Figura 11. Fotografie al microscopio ottico del fango attivo dell'impianto ad ossigeno (1000X) – campioni di marzo e aprile 2021 (ozono in esercizio). Da sinistra: filamento tipo 0041 vuoto, filamento tipo 0041 con cellule vuote a tratti, filamento di *N. limicola III* con cellule vuote a tratti, cluster nitrificanti.

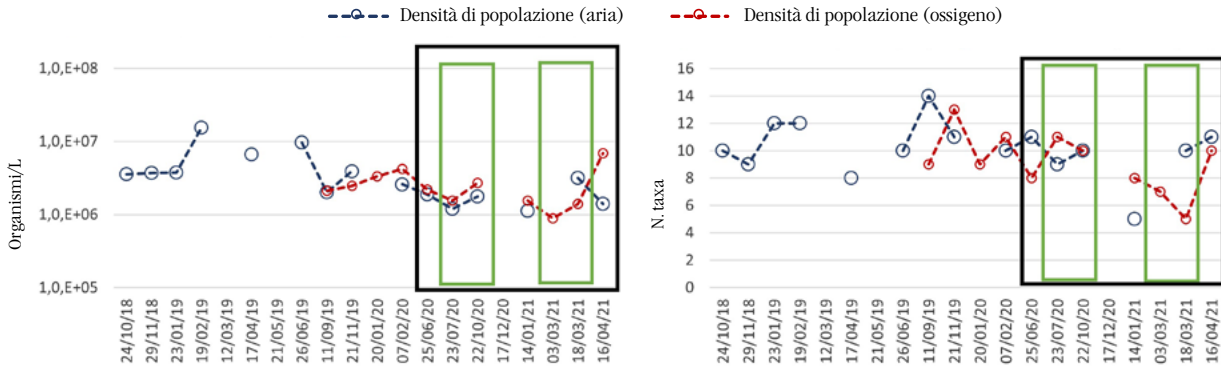


Figura 12. Andamento della densità della microfauna e dei taxa nei fanghi attivi del comparto ad aria e quello ad ossigeno puro. Il riquadro nero specifica il periodo di pandemia da Covid-19 e i riquadri verdi i periodi di esercizio dell'ozono.

la densità di popolazione nei due comparti biologici in tutto il periodo sperimentale, con il focus del periodo di esercizio dell'ozono solo nel comparto ad ossigeno puro (rettangoli verdi all'interno del riquadro nero che identifica il periodo di pandemia da Covid-19). Si osservano andamenti e valori confrontabili a meno dell'ultimo prelievo ad aprile 2021 in cui la densità nel comparto ad ossigeno aumenta e quella nel comparto ad aria diminuisce.

Si sottolinea che nel comparto ad aria, nel periodo pre-Covid19 (fino a febbraio 2020) la densità è risultata maggiore (media = $5,7 \cdot 10^6$ organismi/L) rispetto a quella rilevata nel periodo successivo (media = $1,8 \cdot 10^6$ organismi/L) riconducibile ad una diminuzione di carico in ingresso al biologico. Per il comparto ad ossigeno non si evidenzia tale differenza con valori medi rispettivamente pari a $3 \cdot 10^6$ e $2,5 \cdot 10^6$ organismi/L (si sottolinea che i dati raccolti nel periodo pre-Covid per la vasca ad ossigeno sono 3 rispetto ai 9 raccolti per la vasca ad aria). La differenza di densità di popolazione del comparto ad ossigeno con e senza ozono, risulta rispettivamente di $1,6 \cdot 10^6$ e $3,2 \cdot 10^6$ organismi/L, indicandone un lieve calo.

In merito alla diversificazione specifica, riportata in Figura 12 (a destra), si osservano valori confrontabili nelle due linee fino alla fine del 2020. Nel periodo

di esercizio dell'ozono ed in particolare nei prelievi di marzo 2021, si rileva una diversificazione in calo nel comparto ad ossigeno a differenza di quello ad aria. Pur lavorando i due processi biologici in condizioni operative diverse, non si esclude l'effetto limitante dell'ozono sulla microfauna. Si noti che anche nel comparto ad aria la densità a gennaio 2021 era significativamente diminuita.

In termini di gruppi funzionali (Figura 13) si osserva sui due comparti, una variazione delle abbondanze relative pre e post-Covid19: in entrambe le linee aumentano i Protozoi ciliati sessili e diminuiscono le amebe tectate. Solo nel fango attivo ad ossigeno diminuiscono i Protozoi mobili di fondo. Nei periodi esercizio dell'ozono non è stata rilevata alcuna variazione nelle percentuali di abbondanze relative.

Per quanto riguarda la presenza di batteri filamentosi, i fanghi attivi sono stati mediamente rappresentati dalle medesime specie, in particolare: Tipo 0676/0041 come dominante e come secondarie: *Thiothrix sp.*, Tipo 0092, *N.limicola III*, MACO (Mycolic Acid Containing Organisms), *M. parvicella*.

In termini di densità dei batteri filamentosi (Figura 14) i due comparti sono risultati confrontabili per valori compresi nelle classi "comuni" (valore numerico = 3) e "molto comuni" (valore numerico = 4).

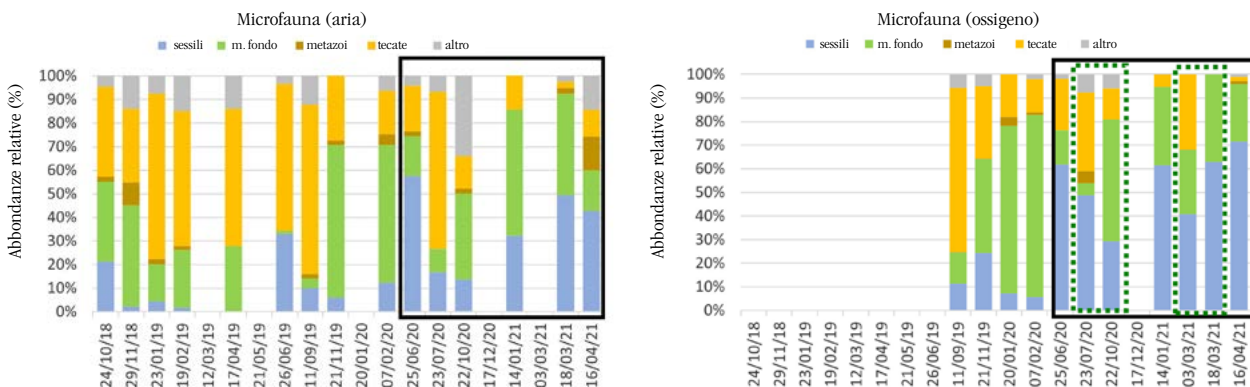


Figura 13. Andamento delle abbondanze relative dei gruppi funzionali della microfauna nei fanghi attivi del comparto ad aria e quello ad ossigeno puro. Il riquadro nero specifica il periodo di pandemia da Covid-19 e i riquadri verdi i periodi di esercizio dell'ozono.

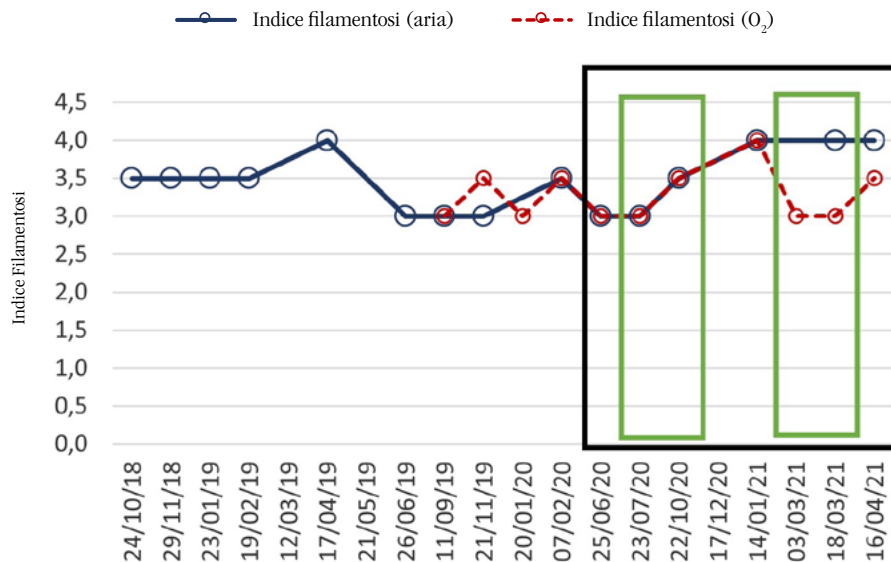


Figura 14. Andamento dell'indice dei filamentosi nei fanghi attivi del comparto ad aria e quello ad ossigeno puro. Il riquadro nero specifica il periodo di pandemia da Covid-19 e i riquadri verdi i periodi di esercizio dell'ozono.

Dal grafico emerge come l'indice di filamentosi sia stato confrontabile in tutto il periodo esaminato con unica differenza per il comparto ad ossigeno puro durante l'ultimo periodo di esercizio dell'ozono. Tale evidenza trova conferma nelle osservazioni al microscopio ottico e all'effetto riportato in Figura 11.

L'analisi biologica, complessivamente, fornisce evidenza di fanghi attivi ben colonizzati, con ottima attività biologica ed elevata efficienza depurativa, come confermato anche dalle attività analitiche in ingresso e uscita dai processi. In termini di struttura l'utilizzo di ossigeno puro sembra favorire la formazione di fiocchi più compatti.

In merito all'effetto del processo di ozonolisi sul fango attivo si può confermare che l'influenza più significativa rilevata è quella osservata sui batteri filamentosi in cui l'effetto di lisi cellulare esercitata dall'ozono, ha determinato lo svuotamento e la frammentazione dei filamenti che, in altri termini, ha favorito il miglioramento della sedimentabilità del fango attivo (andamento dello SVI in Figura 5).

Una sola evidenza ha rilevato un possibile effetto negativo di lisi sulla microflora (Protozoi ciliati sessili): tale effetto potrebbe al più, determinare un lieve intorbidimento del surmatante come osservato nei Coni Imhoff (Figura 7).

In Figura 15 si riportano i riscontri delle indagini microbiologiche del fango attivo dell'impianto biologico ad ossigeno puro e ad aria, in termini di conte batteriche eterotrofe (CBT a 22, 28 e 36 °C) e di conte batteriche nitrificanti (AOB+NOB).

L'andamento dei parametri risulta correlabile alle condizioni di esercizio (qualità del refluo e parametri operativi). Si riscontra una modifica della caratterizzazione microbiologica nel 2020 rispetto al 2019

(incremento CBT e forte riduzione dei batteri nitrificanti), probabilmente correlabili ad una riduzione del carico azotato e/o ad una variazione della qualità del refluo. Non si rileva alcun effetto dell'ozono sulle conte microbiche. Tali riscontri indicano come l'ozono non abbia influito negativamente sull'andamento della crescita microbica.

Da un approfondimento mediante tecnica FISH sulla biomassa autotrofa nitrificante si è evidenziato come la percentuale di AOB nel fango, con e senza ozonolisi, risulti essere confrontabile (3-7% contro 6-7%), con differenze puntuali imputabili all'acclimatamento della biomassa al processo. I risultati confermano come il processo di ozonolisi non influisca sulla biomassa nitrificante (analisi su 4 campioni con ozonolisi e 2 campioni senza ozonolisi).

3.5. Sostenibilità economica

L'attuazione di un sistema di riduzione dei fanghi di supero della linea acque di un impianto di depurazione mediante l'applicazione del processo di ozonolisi comporta dei costi aggiuntivi per l'impianto richiedendo un consumo di energia elettrica e di fornitura di ossigeno puro per la produzione di ozono (Generatore Ozono) e il trasferimento dello stesso nel fango (Reattore di Contatto), oltre ai costi di investimento per il generatore e l'impianto stesso. Per poter raggiungere la sostenibilità economica del processo, questi costi devono essere compensati dalla diminuzione dei costi finali di smaltimento fanghi. Sulla base dei risultati ottenuti dalla sperimentazione svolta è stato possibile sviluppare un'analisi di sostenibilità economica in funzione delle capacità di un impianto di depurazione e del costo specifico finale di smaltimento dei fanghi umidi. In tabella MS3 riportata nel materiale supplementa-

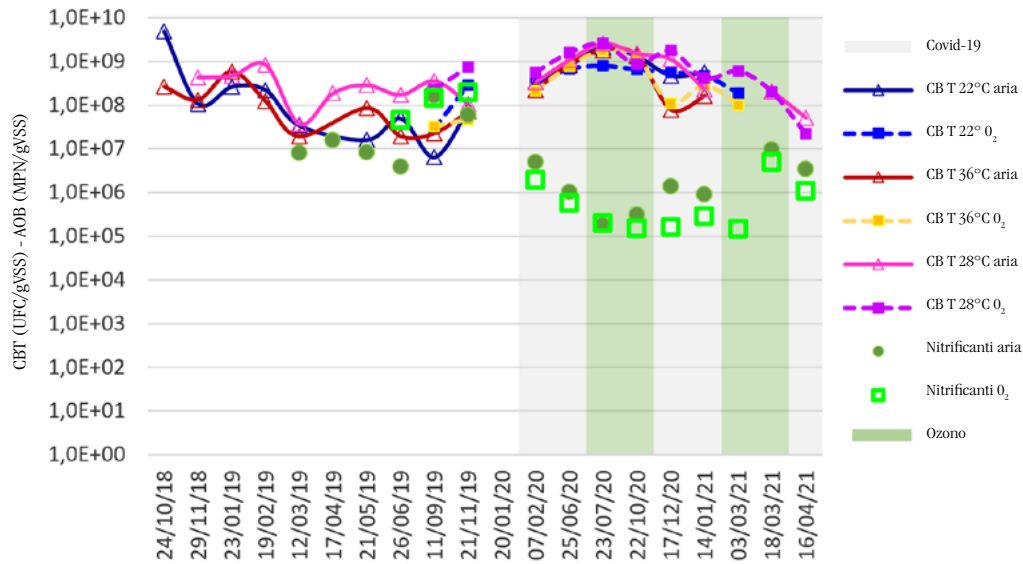


Figura 15. Andamento CBT e AOB nel fango attivo dell'impianto ad ossigeno e nell'impianto ad aria (area grigia relativa al periodo pandemico da Covid-19. Aree verdi relative ai periodi di funzionamento del processo di ozonolisi).

re, sono riportati i costi unitari utilizzati per svolgere l'analisi economica, considerando che i fanghi in uscita dal sedimentatore secondario vengano disidratati tramite centrifuga con dosaggio di polielettroliti, raggiungendo un tenore di secco per lo smaltimento finale del 25%. Viste l'attuale contesto macroeconomico, sono stati considerati due scenari distinti: uno in cui si considerano i costi dell'energia e dell'ossigeno conformi con quelli del periodo della sperimentazione (scenario base – 0,15 €/kWh e 0,10 €/kgO₂) e uno in cui si considerano i costi maggiorati secondo le attuali condizioni di mercato (scenario critico – 0,50 €/kWh e 0,3 €/kgO₂). Il dosaggio utile per ottenere una riduzione dei fanghi prodotti come SST del 39% è pari a 7 gO₃/kgSST_{esposto}, ovvero 90 gO₃/kgSST_{evitati}. Il dosaggio di ozono rispetto ai fanghi evitati consente di determinare l'onere economico relativo ai fanghi non prodotti, da confrontare con il costo di smaltimento degli stessi che si avrebbe senza il trattamento con ozono.

L'analisi considera che l'ossigeno in eccesso del reattore di ozonolisi venga recuperato all'interno della vasca di ossidazione. In particolare, nel caso del recupero in un impianto biologico ad aria, si considera un recupero dell'ossigeno in uscita dall'impianto di ozonolisi dell'ordine del 20% (resa sistema di trasferimento), mentre nel caso di un impianto biologico ad ossigeno si considera un recupero del 70%. Il calcolo dei fanghi evitati viene determinato dalla differenza dei fanghi spurgati senza trattamento con ozono rispetto a quelli spurgati con trattamento con ozono. I fanghi spurgati nei due periodi vengono ricavati dai relativi valori di Y_{obs} moltiplicati per il COD rimosso nei periodi con ozono in funzione.

In Figura 16 si riporta il risultato dell'analisi di sostenibilità economica (tenendo conto di OPEX e CAPEX,

con i costi di acquisto ed installazione dell'impianto di ozonolisi ammortizzati in 10 anni) indicando il risparmio sul costo finale annuo di smaltimento fanghi ottenibile tramite processo di ozonolisi rispetto al processo ad ossigeno puro in funzione della dimensione dell'impianto di depurazione e del costo specifico di smaltimento dei fanghi umidi. È apprezzabile come il risparmio economico sia tanto più significativo tanto più è elevata la capacità dell'impianto e tanto maggiore è il costo specifico di smaltimento dei fanghi. Si deve tener conto come un risparmio minore per gli impianti più piccoli sia comunque proporzionale ai costi generici inferiori dell'impianto e potrebbe quindi costituire comunque un considerevole vantaggio economico. Infine, si nota come la convenienza in termini di risparmio dell'applicazione dell'ozono sia considerevolmente più significativa con i costi unitari di ossigeno ed energia dello scenario base (Figura 16, grafico di sinistra) rispetto allo scenario "critico" (Figura 16, grafico di destra). Tali risultati mostrano come considerando un costo unitario di smaltimento dei fanghi di 150 €/t_{fu} si potrebbe avere un tempo di ritorno dell'investimento di installazione dell'impianto di ozonolisi di circa 0,5 anni per un impianto di depurazione di 300.000 AE considerando lo scenario base dei costi e di 1,3 anni considerando lo scenario di costi critici. Invece, nel caso di un impianto di depurazione da 50.000 AE il tempo di ritorno dell'investimento varia da 1,5 anni (scenario dei costi base) a 5,5 anni (scenario dei costi "critico").

Nel caso in cui l'impianto di ozonolisi fosse integrato in un impianto di depurazione con aria si avrebbe un tempo di ritorno dell'investimento che varia da circa 0,5 anni per un impianto con capacità di depurazione di 300.000 AE a 1,8 anni per un impianto con

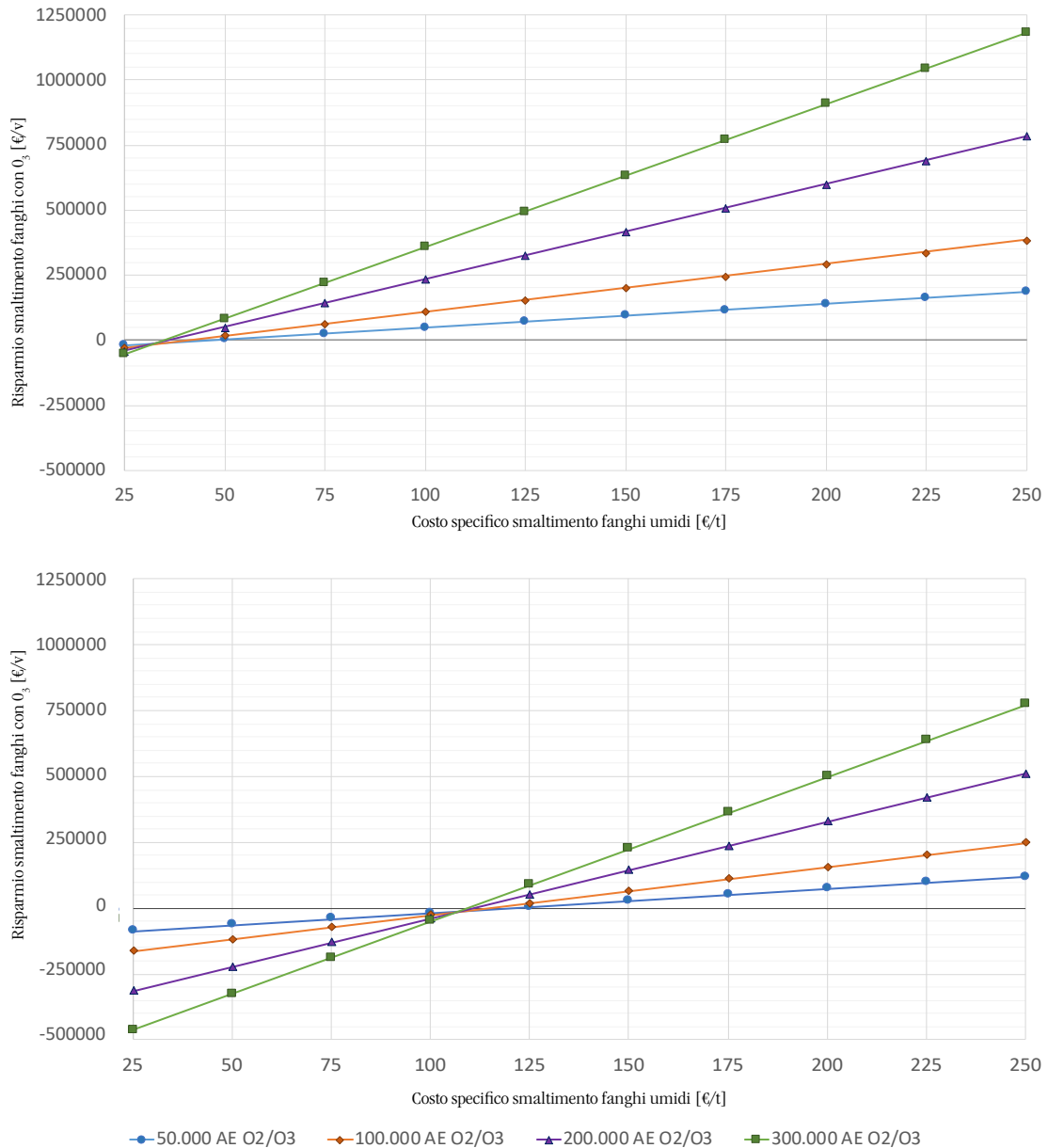


Figura 16. Risparmio sul costo finale annuo di smaltimento fanghi ottenibile tramite processo di ozonolisi applicato in ossidazione biologica rispetto al processo ad ossigeno puro in funzione della dimensione dell’impianto di depurazione e del costo specifico di smaltimento dei fanghi umidi. A sinistra si riporta l’analisi dei costi considerando lo scenario di costi base per energia e ossigeno, a destra lo scenario dei costi “critico”.

capacità di 50.000 AE considerando lo scenario dei costi base. In caso dei costi dello scenario critico, l’applicazione dell’ozonolisi risulta vantaggiosa solo per costi specifici di smaltimento del fango umido superiori a 200 €/t.

Considerando la forte dipendenza della sostenibilità economica del processo dai costi energetici contingenti, è possibile quantificare il consumo energetico del processo di ozonolisi, considerando un sistema di autoproduzione di ossigeno, variabile tra i 300 MWh/y per un impianto da 50.000 AE a 1.800 MWh/y per un impianto da 300.000 AE. In funzione del costo di gestione/smaltimento dei fanghi è possibile determinare la convenienza dell’applicazione del processo di ozonolisi in ossidazione biologica attualizzata alle speci-

fiche condizioni economiche. In conclusione, l’adozione dell’ozonolisi nella vasca a fanghi attivi risulta essere generalmente più conveniente nel caso di applicazione su un impianto alimentato ad ossigeno puro rispetto che ad aria, ciononostante il sistema potrebbe risultare vantaggioso in entrambi i casi in funzione dei costi energetici e di smaltimento dei fanghi.

4. Conclusioni

Il presente studio fornisce le evidenze sperimentali dell’azione di minimizzazione della produzione dei fanghi svolta dal processo di ozonolisi applicato su un impianto di ossidazione biologica alimentato ad ossigeno puro. Lo studio mostra come l’applicazione del processo di ozonolisi sul fango attivo di ossidazio-

ne, secondo dosaggi medi di $7 \text{ gO}_3/\text{kgSST}_{\text{ESPOSTO}}$ abbia consentito di ottenere una rimozione media della produzione di fanghi di supero del 39%, con una riduzione della produzione specifica dei fanghi Yobs da 0,67 a 0,42 $\text{gSST}/\text{gCODrimosso}$, con un dosaggio utile medio di $90 \text{ gO}_3/\text{kgSST}_{\text{EVITATI}}$. I risultati ottenuti sono correlabili all'effetto limitante dell'ozono sulle cinetiche di crescita cellulare dovuto al processo di crescita lisi-criptica, confermati dai test respirometrici che hanno evidenziato la riduzione della resa cellulare da 0,68 a 0,53 $\text{gCOD}_{\text{SSV}}/\text{gCOD}$, la riduzione del tasso di crescita eterotrofa $\mu_{\text{max,H}}$ da 6 d^{-1} a $4,6-5,0 \text{ d}^{-1}$ e l'incremento della costante di decadimento b_{H} da $0,6-0,9 \text{ d}^{-1}$ a $1,3-1,4 \text{ d}^{-1}$.

L'effetto di lisi dell'ozono è stato confermato anche dalle osservazioni al microscopio ottico sui batteri filamentosi con lo svuotamento e la frammentazione dei filamenti. Tale effetto ha permesso di ottenere una migliore sedimentabilità dei fanghi che, a sua volta, potrebbe determinare un miglioramento della gestione delle fasi successive della linea fanghi (ispessimento/stabilizzazione). Nel corso della sperimentazione l'ozono non ha interferito sulle prestazioni generali del processo biologico e tutti i riscontri analitici (analisi chimiche, analisi microbiologiche, test di nitrificazione, microfauna, FISH) hanno escluso qualsiasi effetto tossico diretto sulla biomassa eterotrofa ed autotrofa.

Al contrario, è stato osservato un notevole aumento delle cinetiche di crescita della biomassa autotrofa con il processo di ozonolisi attivo (tasso di nitrificazione 1,6-3,3 volte superiore rispetto al funzionamento senza ozonolisi). L'azione dell'ozonolisi sul processo di denitrificazione, grazie all'effetto di dissoluzione di materiale particolato biodegradabile, potrebbe rappresentare un ulteriore valore aggiunto per quanto si debba prestare attenzione al possibile incremento di ossigeno disciolto derivante dal dosaggio di ozono/ossigeno.

Dal punto di vista della sostenibilità economica i dati ottenuti nel corso della sperimentazione hanno



Figura 17. Serbatoio di stoccaggio di ossigeno liquido.

permesso di evidenziare come la sostenibilità del processo di ozonolisi risulti essere crescente con la capacità dell'impianto di depurazione e il costo di smaltimento dei fanghi. In uno scenario di costi rappresentativi del periodo sperimentale, l'analisi economica ha evidenziato per costi di smaltimento dei fanghi di 150 €/t, tempi di ritorno dell'investimento variabili da 0,5 a 1,3 anni per impianti di ossidazione alimentati ad ossigeno puro con capacità di trattamento dai 300.000 AE ai 50.000 AE.

Considerando la forte dipendenza della sostenibilità economica del processo dai costi energetici contingenti, è possibile quantificare il consumo energetico del processo di ozonolisi, considerando un sistema di auto-produzione di ossigeno, variabile tra i 300 MWh/y per un impianto da 50.000 AE a 1.800 MWh/y per un impianto da 300.000 AE. In funzione del costo di gestione/smaltimento dei fanghi è possibile determinare la convenienza dell'applicazione del processo di ozonolisi in ossidazione biologica attualizzata alle specifiche condizioni economiche. Nel presente studio non è stata svolta l'analisi della sostenibilità ambientale del processo, che costituirà un prossimo elemento di approfondimento a supporto dell'analisi tecnico-economica per valutare la sostenibilità complessiva del processo ed identificarne il campo di applicazione ottimale. ■

Riferimenti bibliografici

- Amann, R.I., L. Krumholz, and D.A. Stahl. (1990). "Fluorescent-oligonucleotide probing of whole cells for determinative, phylogenetic, and environmental studies in microbiology". *J. Bacteriol.* 172:762-770.
- APHA, AWWA, WEF (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 31 Luglio 2017. Ed. Water Environmental Federation. ISBN 978-0875532875.
- APAT IRSA CNR (2003). *Metodi Analitici per le Acque. Volume Primo. APAT, Manuale e Linee Guida*, 29/2003. ISBN 88-448-0083-7.
- Arakawa K., Suyama T. & Tanaka T. (2011) Verification of sludge reduction by ozonation with phosphorus recovery process at a demonstration plant. *Ozone: Science & Engineering*, 33:2, 171-178.
- Bellucci M. e Curtis T. P. (2011). "Ammonia Oxidizing Bacteria in Wastewater". In Martin G. Klotz and Lisa Y. Stein, editors: *Methods in Enzymology*, Vol. 496, Burlington: Academic Press, 2011, pp. 269-286.
- Chiavola A., Salvati C., Bongirolami S., Di Marcantonio C., Boni M. R. (2021) Techno-economic evaluation of ozone-oxidation for sludge reduction at the full-scale. Comparison between the application to the

- return activated sludge (RAS) and the sludge digestion unit. *Journal of Water Process Engineering* 42 (2021) 102114.
- Chiavola A., Naso M., Rolle E., Trombetta D. (2007) Effect of ozonation on sludge reduction in a SBR plant. *Water Sci Technol* 1 November 2007; 56 (9): 157–165.
 - Crutchik D., Franchi O., Jeison D., Vidal G., Pinto A., Pedrouso A. Campos J. L. (2022) Techno-economic evaluation of ozone application to reduce sludge production in small urban WWTPs. *Sustainability* 2022, 14, 2480.
 - Foladori P., Androttola G., Zigliò G. (2010) *Sludge reduction technologies in wastewater treatment plants*. IWA Publishing: London, UK, 2010; pp. 249-286.
 - Gardoni D., Ficara E., Fornarelli R., Parolini M. & Canziani R. (2011) Long-term effects of the ozonation of the sludge recycling stream on excess sludge reduction and biomass activity at full-scale. *Water Sci Technol* (2011) 63 (9): 2032–2038.
 - Hashimoto K., Kubota N., Okuda T., Nakai S, Nishijima W., Motoshige H. (2021) Reduction of ozone dosage by using ozone in ultrafine bubbles to reduce sludge volume. *Chemosphere* 274 (2021) 129922.
 - IRSA CNR (1999). Il problema del bulking filamentoso e delle schiume biologiche negli impianti a fanghi attivati. *Quaderno 110, Appendice A*. ISSN 0390-6329.
 - Jenkins D., Richard M., Daigger G. (2004) *Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming and other solids separation problems*. 3rd edition Lewis Publisher, 2004.
 - Madoni P. (1994) L'indice biotico (SBI) per la determinazione dell'efficienza depurativa degli impianti di depurazione a fanghi attivi. *Dispensa del prof. Paolo Madoni, 1994*.
 - Mainardis M., Buttazzoni M., Cottes M., Moretti A., Goi D. (2021) Respirometry tests in wastewater treatment: why and how? A critical review. *Science of the Total Environment* 793 (2021) 148607.
 - Paul E. & Debellefontaine H. (2007) Reduction of excess sludge produced by biological treatment processes: effect of ozonation on biomass and on sludge. *Ozone: Science and Engineering*, 29:6, 415-427.
 - PerFORM WATER 2030. (2018). Piattaforma di ricerca e sperimentazione PerFORM WATER 2030. Disponibile su: <http://www.performwater2030.it>.
 - Semblante G. U., Hai F. I., Dionysiou D. D., Fukushi K., Price W. E., Nghiem L. D. (2016) Holistic sludge management through ozonation: A critical review. *Journal of Environmental Management* 185 (2017) 79-95.
 - Suryawan W. K., Prajati G., Affah A. S. & Apritama M. R. (2021) NH₃-N and COD reduction in Endek (Balinese textile) wastewater by activated sludge under different DO condition with ozone pretreatment. *Walailak Journal of Science and Technology (WJST)*, 18(6), p. Article 9127 (11 pages).
 - Torregrossa M., Di Bella G. & Di Trapani D. (2012) Comparison between ozonation and the OSA process: analysis of excess sludge reduction and biomass activity in two different pilot plants. *Water Sci Technol* (2012) 66 (1): 185–192.
 - Wang Q., Wei W., Gong Y., Yu Q., Li. Q., Sun J., Yuan Z. (2017) Technologies for reducing sludge production in wastewater treatment plants: State of the art. *Science of the Total Environment* 587–588 (2017) 510–521.
 - Wang L., Ben W., Li Y., Liu C., Qiang Z., (2018) Behaviour of tetracycline and macrolide antibiotics in activated sludge process and their subsequent removal during sludge reduction by ozone. *Chemosphere* 206 (2018) 184-191.
 - Wang L., Li Y., Ben W., Ho J., Cui Z., Qu K., Qiang Z. (2019) In-situ sludge ozone-reduction process for effective removal of fluoroquinolone antibiotics in wastewater treatment plants. *Separation and Purification technology* 213 (2019) 419-425.

Ringraziamenti

Si ringraziano tutte le persone che a vario titolo hanno partecipato alla realizzazione del presente lavoro con particolare riferimento alla funzione R&D e al personale tecnico del GRUPPO CAP, ai tesisti del Dipartimento DICA del Politecnico di Milano, Mattia Bena e Massimiliano Palmitessa, per il loro importante contributo operativo, di raccolta ed elaborazione dati, alla dott.ssa Micol Bellucci di ISPRA per la conduzione delle analisi FISH sull'attività nitrificante e al personale di SIAD S.p.A.

Materiale Supplementare

Materiale supplementare è disponibile gratuitamente all'indirizzo www.ingegneriadellambiente.net

Finanziamenti

Il lavoro descritto è stato finanziato dal Progetto PerFORMWATER 2030, ID 240750 (POR FESR 2014-2020 Asse I-Contratti di Ricerca e Innovazione).



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2022 è sostenuta da:

