

IL PROGETTO LIFE DeNTreat: RIMOZIONE AUTOTROFA DELL'AZOTO NEI REFLUI DA STAMPA TESSILE DIGITALE CON PROCESSO PN/A

Simone Visigalli^{1*}, Andrea Turolla¹, Lucia Rigamonti¹, Micol Bellucci¹, Glauco Menin¹, Augusta Silva², Martina Bargna³, Giovanni Bergna³, Roberto Canziani¹

¹ Politecnico di Milano, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale (DICA) – Sezione Ambientale, Milano, Italia

² Citeve, Vila Nova de Famalicão, Portogallo.

³ Lariana Depur, Fino Mornasco, Italia.

Sommario – La stampa tessile digitale (STD) è una tecnologia in rapida diffusione nel settore della nobilitazione tessile, grazie alla sua capacità di rendere il processo di stampa molto più flessibile e veloce. Tuttavia, le acque reflue provenienti dai bagni di risciacquo sono ricche di azoto (fino a 600 mg/L), a causa dell'uso massiccio di urea utilizzata per preparare il tessuto alla stampa e facilitare la penetrazione del colore nella fibra. Una tale elevata concentrazione impedisce lo scarico diretto dei reflui da STD nei corpi idrici o nelle fognature pubbliche ed è necessario uno specifico pretrattamento in loco. I reflui da STD sono caratterizzati da un rapporto COD/N < 4 che è ancora più basso se si considera il COD biodegradabile (bCOD, pari al 30%-50% del COD totale). Il processo di Nitritazione Parziale/Anammox (PN/A) può offrire un'alternativa economicamente vantaggiosa rispetto ai processi convenzionali di rimozione dell'azoto, che richiederebbero considerevoli dosaggi di substrato carbonioso biodegradabile. Una prima fase della ricerca, preliminare al progetto LIFE DeNTreat, ha verificato la fattibilità del processo PN/A sui reflui da STD attraverso l'utilizzo di prove manometriche in *batch* e prove preliminari su impianto pilota da laboratorio SBR di 2 L. Successivamente, nel progetto LIFE DeNTreat sono state studiate le efficienze di rimozione dell'azoto sia sul reattore a scala di laboratorio sia in un reattore SBR di 12 m³ su scala dimostrativa. I dati riportati in questo lavoro hanno dimostrato risultati promettenti, nonostante la variabilità delle caratteristiche dei reflui e il difficile controllo delle condizioni operative durante il processo.

Parole Chiave: Anammox, nitritazione parziale, reflui concentrati, rimozione azoto, stampa tessile digitale.

THE LIFE DeNTreat PROJECT: AUTOTROPHIC REMOVAL OF NITROGEN FROM WASTEWATERS FROM DIGITAL TEXTILE PRINTING WITH THE PN/A PROCESS

Abstract – Digital textile printing (STD) is a rapidly spreading technology in the textile finishing sector, thanks to its ability to make the printing process much more flexible and faster. However, the wastewater from the rinsing baths is rich in nitrogen (up to

600 mg/L), due to the massive use of urea used to prepare the fabric for printing and facilitate the penetration of color into the fiber. Such a high concentration prevents the direct discharge of STD waste into water bodies or public sewers and a specific pre-treatment on site is required. STD wastewater is characterized by a COD/N ratio < 4, which is even lower if we consider the biodegradable COD (bCOD, 30%-50% of the total COD). The Partial Nitritation/Anammox (PN/A) process can offer a cost-effective alternative to conventional nitrogen removal processes, which would require considerable dosages of biodegradable carbonaceous substrate. The first results of the LIFE DeNTreat project verified the feasibility of the PN/A process on STD wastewater through the use of batch manometric tests and preliminary tests on a 2 L SBR laboratory pilot plant. Subsequently, in the project LIFE DeNTreat, nitrogen removal efficiencies were investigated both on the laboratory scale reactor and in a 12 m³ SBR reactor on a demonstration scale. The data reported in this work have shown promising results, despite the variability of the characteristics of the wastewater and the difficult control of operating conditions during the process.

Keywords: anammox, concentrated wastewater, digital textile printing, nitrogen removal, partial nitritation.

Ricevuto il 16-11-2020. Modifiche sostanziali richieste il 23-2-2021. Accettazione il 31-3-2021.

1. INTRODUZIONE

1.1. La stampa tessile digitale

Dagli inizi del XXI secolo, la stampa tessile digitale (STD) ha avuto un impatto importante sull'industria tessile, grazie alla sua capacità di adattamento ai veloci cambiamenti richiesti dalle nuove mode che si impongono ogni giorno (Ujii and Textile Institute, 2006). Infatti, mentre i sistemi di stampa tradizionali richiedono circa 9-11 settimane per terminare un ciclo produttivo, con la STD i tempi sono ridotti fino ad anche una sola settimana. La STD possiede inoltre il vantaggio di poter stampare su nuovi materiali, cosa non sempre pos-

* Politecnico di Milano – DICA, Sezione Ambientale, Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano, Italia. Telefono: (+39) 02 2399 4227, E-mail: simone.visigalli@polimi.it

sibile per i metodi tradizionali, e risulta più ecosostenibile e dai costi più contenuti (Gupta, 2001). Infatti, la STD permette di limitare i volumi di acque reflue prodotte, con consumi idrici ridotti fino al 90% e consumi elettrici ridotti fino al 30% (Choi et al., 2019; Dawson and Hawkyard, 2008).

La STD si divide principalmente in due tipologie: a getto continuo e a getto a richiesta (Ujiie and Textile Institute, 2006). Nella stampa a getto continuo l'inchiostro viene spruzzato attraverso gli ugelli in maniera costante. Dagli ugelli fuoriescono delle piccole gocce di inchiostro che vengono caricate elettrostaticamente e possono depositarsi o meno sul tessuto grazie a piastre caricate che ne possono deviare il flusso. Le gocce considerate in "eccesso" vengono riciclate nel sistema e riutilizzate in un secondo momento. Nel sistema a getto a richiesta, l'inchiostro viene emesso solo su richiesta del sistema senza generare un flusso continuo. In questo sistema la velocità di eiezione risulta minore rispetto al sistema a flusso continuo, portando a tempi di lavoro superiori, ma permette una semplificazione del processo grazie all'adozione di teste di stampa più economiche e caratterizzate da minor frequenza di guasti.

Valutando la tendenza in atto dallo scorso decennio, si prevede un progressivo incremento della quota di mercato della tecnologia di stampa digitale nel settore della nobilitazione tessile, in virtù dell'imporsi di cicli di produzione a tirature di piccole dimensioni e di logiche di mercato del tipo *just in time*, che renderà la STD la tecnologia che genera la maggioranza dei prodotti tessili stampati a livello mondiale. Questa tecnologia vede nel distretto di Como uno dei maggiori centri di sviluppo, in cui la città lariana è ormai da tempo uno dei cardini dell'industria tessile nel mondo.

1.2. Effetti della STD sulle acque di scarico

La tecnologia di STD utilizza tipicamente inchiostri reattivi con limitate proprietà di fissaggio e pertanto necessita dell'aggiunta di additivi per migliorarne la resa, soprattutto per fibre cellulosiche (viscosa), ma anche per poliestere e seta. In particolare, al fine di facilitare la penetrazione del colore di stampa nella fibra, è necessario effettuare su tutto il tessuto un pretrattamento con urea, che viene successivamente rimossa grazie a diversi risciacqui. Questo pretrattamento fa sì che le acque scaricate dalle operazioni di risciacquo contengano un carico di azoto superiore fino al 200% ri-

Tabella 1 – Concentrazioni medie dei reflui da stamperie tessili (fonte: indagine sulle aziende che praticano la STD nel distretto serico comasco) a confronto con limiti allo scarico vigenti (D.Lgs 152/06 e s.m.i.)

Parametro	Valori reflui da STD	Limiti normativi per lo scarico in fognatura pubblica (D.Lgs 152/06)
pH	7-9,5	5,5-9,5
COD	400-800 mg/L	≤ 500 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	35-300 mg/L	≤ 23,3 mg/L
N _{tot}	50-600 mg/L	≤ 23,3 mg/L (NH ₄ ⁺ -N) ≤ 0,6 mg/L (NO ₂ -N) ≤ 30 mg/L (NO ₃ -N)

spetto a quelle scaricate dai processi tradizionali di stampa. Inoltre, per la colorazione dei tessuti nel processo di STD vengono utilizzati dei coloranti azoici, che non vengono biodegradati nei trattamenti biologici convenzionali aerobici e possono subire una biodegradazione parziale solo in condizioni anaerobiche, ma i cui sottoprodotti risultano spesso tossici e/o mutageni. La loro struttura è pensata per essere resistente alla radiazione UV, agli attacchi chimici o microbiologici (Zissi et al., 1996; Rather et al., 2018; Ozyurt and Ataçag, 2003; Sudha et al., 2014).

La normativa nazionale italiana in materia di acque è il Decreto Legislativo 152/06 e s.m.i. che definisce anche i limiti di scarico all'ambiente e nella rete fognaria. Ciascuna regione definisce i valori limite di scarico nell'ambiente secondo gli obiettivi di qualità: il regolamento emanato dalla Regione Lombardia (DGR n. 6/2019, pubblicato sul Bollettino Regionale ufficiale n. 14, supplemento n. 2, del 2 aprile 2019) specifica tali limiti considerando l'intero territorio regionale come area sensibile. In *Tabella 1* viene mostrato un confronto tra i limiti allo scarico e le concentrazioni ritrovate nei reflui dell'industria tessile per rendere evidente la problematica.

1.3. La situazione nel distretto comasco

Il distretto tessile comasco è servito da impianti di depurazione centralizzati che trattano congiuntamente reflui civili e industriali. In questa area, i limiti di scarico delle acque industriali, in particolare gli effluenti da STD, in rete fognaria sono stati determinati con valori molto superiori a quelli richiesti dalle normative nazionali, prima dalla Legge 319/76 e poi dal D.Lgs 152/06 e s.m.i. In particolare, il limite per l'azoto totale concesso dal-

l'autorità di controllo è stato fissato a 100 mg/L, molto superiore al limite nazionale. Questa scelta ha consentito di scaricare le acque reflue industriali nella rete fognaria pubblica e di trattarle nell'impianto centralizzato evitando la realizzazione di depuratori nel singolo stabilimento e ottenendo economie di scala e maggiore efficienza. Considerando le necessità del settore della stampa sono state recentemente concesse deroghe temporanee all'azoto totale oltre i 100 mg/L, subordinate alla verifica della capacità di trattamento da parte dell'impianto centralizzato dove confluisce la rete fognaria. Per le aziende, in particolare le PMI, e per il territorio, la possibilità di scaricare i liquami in fognatura con limiti che permettano di evitare i trattamenti a piè di fabbrica è stata una scelta strategica di sviluppo.

Tuttavia, in caso di mantenimento della deroga, il carico di azoto scaricato nella rete fognaria pubblica implica un aumento dei costi per il trattamento delle acque reflue da parte degli impianti centralizzati. Infatti, attualmente il limite di scarico degli impianti di trattamento centralizzato situati in aree sensibili varia da 10 mg/L per gli impianti che servono più di 100.000 A.E., a 15 mg/L, ma l'autorità locale definisce il limite di scarico per il singolo impianto. Pertanto, le deroghe saranno concesse solo per un ulteriore breve periodo, con la prospettiva che venga di fatto reso impossibile lo scarico nella rete fognaria delle acque di processo delle numerose STD presenti sul territorio comasco (circa una trentina, con un volume di acque scaricate dell'ordine di circa 2.000.000 m³/anno).

Con la "Deliberazione 665/2017/R/IDR", l'Autorità di Vigilanza ARERA ha determinato una variazione della tariffazione dei reflui industriali a partire dal 2018. La tariffa precedentemente applicata nel distretto tessile comasco era basata principalmente sui parametri COD e BOD e addebitata per i costi fissi di azoto per metro cubo senza alcun rapporto con le concentrazioni scaricate. Il coefficiente di costo dell'azoto era pari a 0,03369 €/m³ e per gli utenti con eccezioni al limite di scarico per il parametro dell'azoto (oltre 100 mg/L) veniva addebitato un costo aggiuntivo di 0,75 €/kgN. La nuova tariffa considera, invece, una quota variabile legata al volume e alla qualità del refluo (concentrazioni di azoto, fosforo, solidi sospesi totali (SST) e COD). Per fare un esempio, il trattamento di 1 m³ di refluo, con concentrazioni di N, COD, BOD e SST rispettivamente di 200 mg/L, 1000 mg/L, 350 mg/L e 100 mg/L, comporta un costo totale di 1,656 €/m³ con la vecchia tariffa, di cui il costo per

il solo azoto è di 0,03369 €/m³ come costo fisso e 0,075 €/m³ aggiuntivi per l'eccedenza del limite sulla concentrazione di azoto di 100 mg/L (0,10869 €/m³ totali). Al contrario, il trattamento dello stesso refluo con la nuova tariffa comporta un costo totale di 2,362 €/m³, di cui il costo per il solo azoto è di 1,3762 €/m³, che corrisponde ad un incremento del 40% rispetto alla precedente tariffa. Per questo motivo, nel contesto socioeconomico, oltre che di tutela ambientale, il trattamento dei reflui da STD per la rimozione dell'azoto diventa di primaria importanza.

1.4. Il processo PN/A come possibile soluzione al problema

La soluzione più promettente e immediatamente applicabile al problema legato alle STD è il trattamento delle acque reflue provenienti dal risciacquo dei tessuti stampati in fabbrica, prima dello scarico nella fognatura pubblica, per renderle compatibili con il successivo trattamento negli impianti di depurazione municipali centralizzati.

Una possibile alternativa per il trattamento dei reflui da STD ai processi convenzionali, che sono basati sulla nitrificazione biologica dell'azoto ammoniacale a nitrato (processo autotrofo) e sulla successiva denitrificazione eterotrofa, è l'utilizzo di processi biologici autotrofi per la rimozione dell'azoto. Infatti, il processo completamente autotrofo Nitritazione Parziale/Anammox (PN/A) è considerato come il più promettente per il trattamento dei reflui da STD. Nel processo PN/A il metabolismo dei batteri anammox deve essere supportato oltre che dall'ammonio, principale composto azotato presente nel refluo, anche dal nitrito che deve dunque essere prodotto da un altro processo biologico. Il sistema si compone pertanto di due processi biologici distinti (Lotti et al., 2014):

1. Il processo di nitritazione parziale (PN), dove batteri ammonio ossidanti (AOB) ossidano circa metà dell'ammonio a nitrito (nitritazione) usando ossigeno come agente ossidante.
2. Il processo "AnAmmOx" (acronimo dall'inglese "Anaerobic Ammonium Oxidation"), dove i batteri omonimi ossidano l'ammonio restante ad azoto molecolare usando il nitrito prodotto dalla nitritazione parziale come accettore di elettroni.

La letteratura ha riportato diverse esperienze su vasta scala in cui il processo PN/A è stato applicato con successo alle acque reflue industriali (Lackner et al., 2014), sia in forma granulare, sia come bio-

film, anche combinate in un unico reattore, sebbene le difficoltà nel raggiungere un processo stabile siano state altrettanto fortemente evidenziate (Li et al., 2018), per lo più rappresentate (i) dalla necessità di un rapporto bCOD/N appropriato (non superiore a circa 2:1) e (ii) dall'inibizione dell'attività della biomassa dovuta alla tossicità delle acque reflue (Scaglione et al., 2016).

Confrontando il processo PN/A con il processo di rimozione dell'azoto convenzionale, si possono riscontrare differenze sostanziali. La nitrificazione comporta un elevato consumo di ossigeno, e di conseguenza un elevato consumo energetico dovuto all'aerazione, mentre la denitrificazione richiede grandi quantità di sostanza organica che funge da donatore di elettroni per la riduzione. Nel processo PN/A il consumo di ossigeno è notevolmente ridotto poiché la nitrificazione si ferma alla nitrificazione e non è necessaria alcuna sostanza organica perché sia AOB sia anammox sono batteri autotrofi. Inoltre, la natura autotrofa di questi batteri garantisce una bassa resa cellulare con una ridotta produzione di fanghi (Cho et al., 2020; Gonzalez-Silva et al., 2017; Mulder, 2003; Siegrist et al., 2008; van Dongen et al., 2001). Tali caratteristiche rendono il processo PN/A un candidato promettente per il problema crescente sopra introdotto rappresentato dalle acque reflue provenienti da STD.

2. IL PROGETTO LIFE DeNTreat

Il progetto LIFE DeNTreat (LIFE16 ENV/IT/000345) mira a dimostrare la fattibilità del processo PN/A su scala industriale come metodo di trattamento a piè di fabbrica delle acque reflue provenienti da STD, in modo da abbattere in modo sostenibile gli inquinanti azotati dai punti di scarico selezionati e ridurre il contenuto di azoto dell'intera area urbana. I criteri che portano a preferire un trattamento dei reflui da STD in modo decentralizzato, quindi a piè di fabbrica, piuttosto che attraverso una soluzione centralizzata comprendono:

- evitare che durante gli eventi di pioggia, utilizzando un sistema centralizzato, gli straripamenti dalla rete fognaria scarichino una considerevole quantità di azoto nelle acque superficiali. Considerando l'evoluzione della normativa, nel medio-lungo termine l'autorità di regolamentazione non consentirà più lo scarico di tali acque reflue in fognatura senza alcun pretrattamento per la rimozione dell'azoto;

- sfruttare l'alta temperatura delle acque reflue provenienti da STD (da 30 a 40 °C) nel punto di scarico, che consente alti tassi di rimozione con processo PN/A durante tutto l'anno, mentre la temperatura delle acque nell'impianto centralizzato può scendere fino a 8-10 °C in inverno. Inoltre, i reflui di origine domestica diluirebbero la concentrazione di azoto di un fattore da 2 a 5, peggiorando così la velocità di processo;
- se applicato all'impianto centralizzato, il processo PN/A richiederebbe una revisione completa del processo biologico esistente, al fine di raggiungere a rapporto COD/N idoneo al processo Anammox ($bCOD/N \leq 2$).

Pertanto, gli obiettivi del progetto LIFE DeNTreat includono:

- l'abbassamento del contenuto di azoto residuo nelle acque reflue scaricate nel sistema fognario a valori inferiori al limite consentito nel distretto (100 mgN/L);
- il rispetto dei requisiti posti dalla direttiva 91/271/CEE art. 5 che richiede di assicurare una percentuale minima di riduzione del carico totale di azoto del 75% dagli impianti di trattamento delle acque di rifiuto di ciascun ambito territoriale;
- il mantenimento della concentrazione di azoto residuo allo scarico dell'impianto al di sotto di 10 mg/L.

La soluzione adottata permetterebbe di ottenere i seguenti vantaggi (Lotti et al., 2014; Mulder, 2003; Siegrist et al., 2008):

- risparmio effettivo fino al 40% su costi di investimento e operativi nel trattamento dell'azoto nelle acque reflue;
- diminuzione del 75% dei fanghi prodotti del processo di abbattimento dell'azoto rispetto alle tecnologie attualmente adottate.

Le attività di ricerca all'interno del progetto LIFE DeNTreat hanno coinvolto sperimentazioni su scala di laboratorio (con prove *batch* e in continuo) e su scala dimostrativa con un pilota installato presso la Stamperia di Cassina Rizzardi (Cassina Rizzardi, Como, Italia).

3. FASE 1: LE PROVE PRELIMINARI

In primo luogo, l'applicabilità della rimozione autotrofa del carico di azoto derivante da reflui di STD è stata valutata a scala di laboratorio tramite l'individuazione dell'attività batterica anammox in prove *batch* di breve durata. La valutazione dell'attività anammox permette di individuare even-

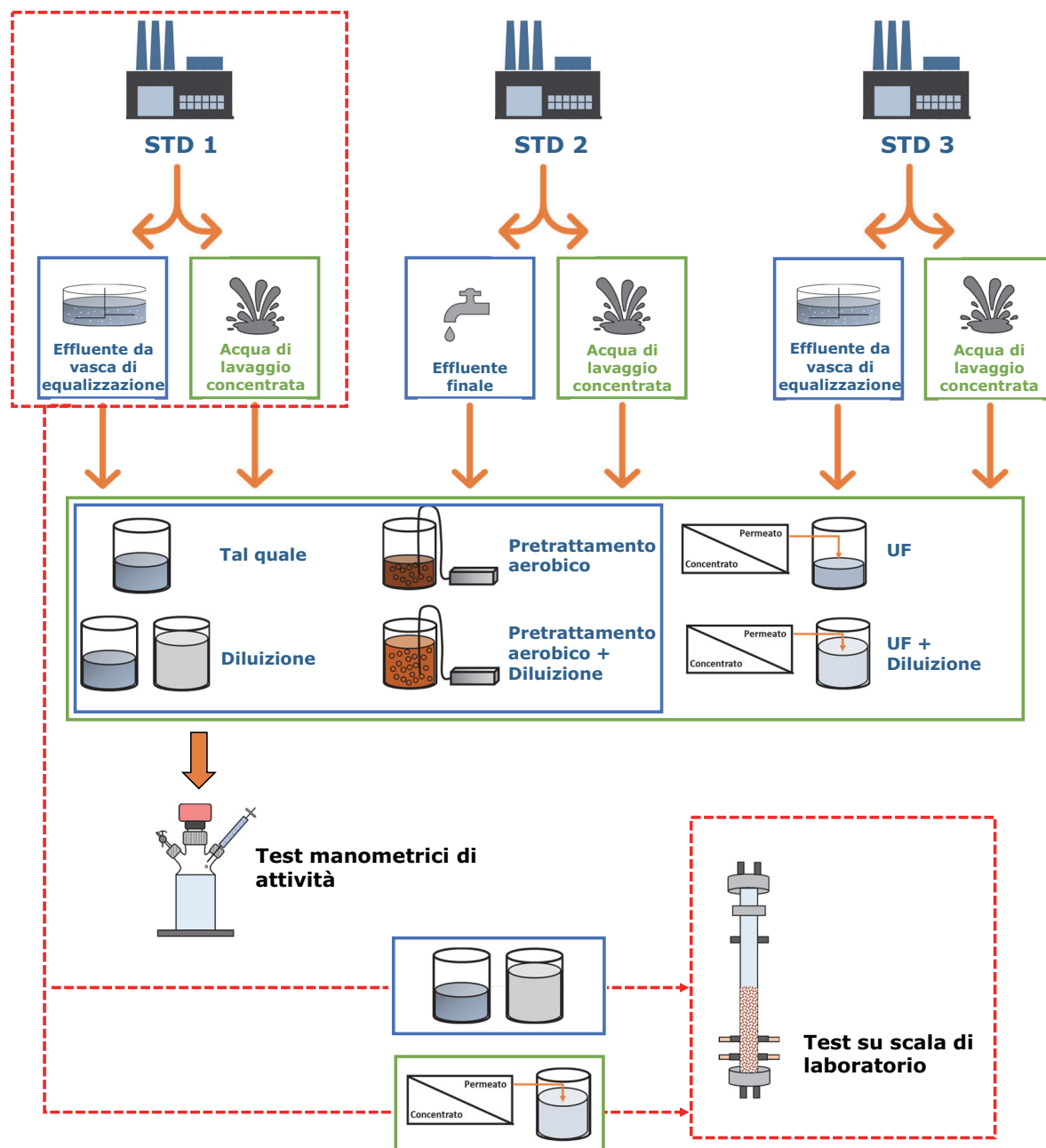


Figura 1 – Piano sperimentale della Fase 1: attività per lo studio della trattabilità dei reflui da STD con processo PN/anammox

tuali problematiche (fenomeni di inibizione e/o tossicità, carenza di nutrienti) e di ottenere una stima a favore di sicurezza delle potenzialità di processo. Per comprendere gli effetti inibitori dei reflui da STD sulla biomassa anammox, sono stati presi in esame reflui sia tal quali, derivanti da flussi di stamperia o dalle vasche di equalizzazione, sia pretrattati. I pretrattamenti considerati hanno compreso la filtrazione su membrana (ultrafiltrazione), utile a concentrare il refluo, e il pretrattamento aerobico ad alto carico. Successivamente, alcuni reflui provenienti da STD sono stati testati su un impianto pilota PN/A di laboratorio. La Figura 1 mo-

stra uno schema del piano sperimentale delle prove preliminari utili allo studio della trattabilità dei reflui da STD.

3.1. Prove preliminari di attività in batch

3.1.1. Biomassa anammox e reflui studiati

I campioni di biomassa studiati nelle prove preliminari sono stati prelevati dall'impianto a scala reale di Dokhaven (Rotterdam, Paesi Bassi). Una soluzione di controllo è stata utilizzata come riferimento per valutare l'attività anammox mediante test manometrici (Lotti et al., 2012; Niccolini, 2014).

Sono stati quindi studiati tre reflui provenienti da tre diverse STD (STD 1, STD 2 e STD 3) per valutare la possibile tossicità o effetti inibitori sulla biomassa anammox: STD 1 e STD 3 sono dotate di vasca di equalizzazione, aventi tempo di ritenzione del refluo tessile rispettivamente di 3 giorni e 6 ore, mentre STD 2 non ne è dotata e il refluo è stato prelevato prima dello scarico in fognatura. I reflui R1, R2 e R3, provenienti dalle tre STD, sono stati denominati “*equalizzati*” (pur non essendo STD 2 dotata di vasca di equalizzazione, ma con il refluo ottenuto dalla miscela di tutti i risciacqui). Successivamente, sono stati prelevati dalle STD tre reflui provenienti soltanto dalle acque di primo risciacquo, denominati “*concentrati*”.

3.1.2. *Pretrattamenti del refluo da STD*

Data l'assenza in letteratura di studi di diretta applicazione del processo anammox a reflui da STD, le prove di attività anammox sono state eseguite su reflui che hanno subito trattamenti preliminari quali:

- diluizione con acqua di rete al 50% in modo da ridurre le concentrazioni degli eventuali composti inibenti;
- pretrattamento aerobico, per una preventiva rimozione di eventuali composti biodegradabili e potenzialmente inibenti nei confronti del metabolismo anammox;
- pretrattamento con ultrafiltrazione su membrana (MWCO ‘*Molecular Weight Cut-Off*’ di 12 kDa), per separare il COD ed i composti potenzialmente inibenti nel concentrato proveniente dalle prime acque di lavaggio, inviando il permeato depurato ai successivi test con biomassa anammox.

Talvolta, è stato utilizzato più di un pretrattamento sullo stesso refluo. Per il pretrattamento aerobico si è utilizzata biomassa nitrificante da fanghi attivi, campionata da due impianti situati nel distretto comasco, opportunamente diluita a 4 gSST/L per applicare un carico del fango pari a 0,73 gCOD/gSST/d, ripartito su sei cicli da 4 ore ciascuno e mantenendo un rapporto di F/M=0,12 gCOD/gSST. Il valore di ossigeno disciolto (OD) durante il pretrattamento aerobico è stato mantenuto nell'intervallo 2-3 mg/L. La procedura dettagliata è riportata da Niccolini (2014), Santarsia (2015) e Scaglione et al. (2016).

3.1.3. *Metodologia delle prove manometriche*

La determinazione dell'attività anammox segue la metodologia illustrata da Dapena-Mora et al. (2007) e successivamente ripresa in altre sperimentazioni (Lotti et al., 2012; Scaglione et al., 2009).

L'attività microbica dei batteri anammox è stata misurata utilizzando prove in *batch* che permettono di valutare il tasso di produzione di N₂ gassoso, misurato rilevando l'aumento della pressione con un sistema di controllo OxiTop®. Durante le prove, le bottiglie contenenti la biomassa (5 g) e il refluo (200 mL), vengono mantenute in agitazione alla temperatura di 30 °C tramite un agitatore termostatico.

Per adattare la biomassa al refluo in esame ed evitare lo stress causato dalla pressione osmotica dovuta alle differenze nella composizione del surnatante di stoccaggio e del refluo, la biomassa granulare è stata prima separata dal surnatante per mezzo di un setaccio. Un volume di refluo pari a quello del surnatante rimosso è stato aggiunto alla biomassa e miscelato delicatamente per circa due minuti per evitare l'ossigenazione della miscela. Successivamente, metà del volume è stato sostituito con il nuovo refluo. Ripetendo la procedura tre volte, la biomassa è stata adattata gradualmente al refluo in esame.

Per ciascun tipo di refluo analizzato sono state condotte prove in doppio.

Bisogna tenere in considerazione che nella biomassa granulare utilizzata sono compresenti batteri eterotrofi (in grado di denitrificare in assenza di ossigeno e presenti nello strato più esterno del granulo, grazie al loro maggiore tasso di crescita), batteri ammonio ossidanti (AOB) e batteri anammox. Pertanto, in un test manometrico, sia l'attività anammox sia la denitrificazione eterotrofa si verificano contemporaneamente, e si possono rilevare due diverse pendenze delle curve di pressione, che dividono il profilo della produzione di gas N₂ gassoso in due distinti intervalli (Niccolini, 2014):

- Un primo intervallo successivo all'iniezione dei substrati (S2) in cui i batteri anammox competono con i batteri denitrificanti per il nitrito.
- Un secondo intervallo in cui le minori concentrazioni di nitrito diventano limitanti per l'attività anammox (soprattutto per la limitazione diffusiva all'interno del granulo), che diventa trascurabile rispetto all'attività dei batteri eterotrofi denitrificanti.

La misura del gas prodotto si rileva misurando la sovrappressione e trasformandola in moli di gas prodotto in base alla legge dei gas ideali.

3.1.4. *Risultati della caratterizzazione dei reflui e delle prove manometriche*

Le prove manometriche sui campioni provenienti dalle 3 STD sono state effettuate in due periodi

successivi. Nel primo periodo sono stati prelevati sia reflui *equalizzati* che reflui *concentrati*, mentre nel secondo periodo sono stati prelevati solamente reflui *concentrati*. Considerando i reflui *equalizzati*, il refluo R1, proveniente da una vasca di equalizzazione con tempo di residenza medio di 3 giorni, presenta una frazione di ammonio pari all'87%, indice di una elevata ureolisi. Al contrario nel refluo R3, prelevato dopo un tempo di residenza di sole 6 ore, l'idrolisi dell'urea è risultata solo del 15%. Nel refluo R2, pur non essendo la stamperia dotata di vasca di equalizzazione, si è rilevata una frazione di ammonio del 43%. L'effetto del pretrattamento biologico ad alto carico si è tradotto in un aumento della concentrazione di ione ammonio, in virtù dei fenomeni di ureolisi sviluppati, per i reflui R2 e R3. Nel caso del refluo R1, invece, si è constatata una diminuzione dei livelli di ammonio, probabilmente a causa di indesiderati effetti di strippaggio di ammoniaca dovuti all'aerazione continua del pretrattamento biologico. Infatti, è da evidenziare l'elevato pH dei reflui che favorisce la presenza della forma NH_3 . L'analisi di ioni e metalli (non riportata in questo lavoro), quali SO_4^{2-} , Cl, Ca, Al, Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mo, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Va e Zn, ha mostrato sia la presenza di nutrienti necessari al metabolismo anammox, sia l'assenza di concentrazioni potenzialmente inibenti degli stessi (Xie et al., 2017), permettendo quindi di semplificare la gestione e di ridurre i costi in un'eventuale fase di "scale-up" fino alla realizzazione di un impianto in piena scala (Niccolini, 2014; Scaglione et al., 2016).

Le analisi sui reflui tessili *concentrati* provenienti dalle acque di primo lavaggio hanno messo in evi-

denza elevate concentrazioni di TKN, con elevata frazione di azoto organico (urea) e basse concentrazioni di ione ammonio.

La *Tabella 2* mostra le caratteristiche dei reflui *concentrati* provenienti dalle 3 STD, campionati nel secondo periodo di sperimentazione, e sottoposti a ultrafiltrazione su membrana. Mentre il trattamento con ultrafiltrazione ha permesso una ritenzione di circa il 35-70% del COD, la concentrazione di azoto organico nel permeato è stata ridotta del 7% per R1 e R3 e del 45% per R2.

La *Figura 2a* (a pagina seguente) riporta i risultati dei test manometrici ottenuti con soluzione di controllo e reflui R1, R2 e R3 equalizzati e concentrati, tal quali, pretrattati aerobicamente e diluiti.

Concentrandosi sui risultati ottenuti con reflui equalizzati, i valori di attività specifica anammox ottenuti con la soluzione di controllo hanno mostrato una progressiva riduzione dei valori di attività anammox specifica (AAS) in corrispondenza delle prove svolte in date successive. Questo comportamento è da attribuirsi al progressivo decadimento nel tempo della biomassa anammox stoccata in laboratorio, con riduzione del rapporto tra biomassa anammox e solidi volatili. Ne consegue l'impossibilità di un confronto diretto tra i diversi reflui in termini di AAS. Viceversa, rimane valido un confronto in termini relativi quali il fattore di inibizione (*Tabella 3*) rispetto a quello misurato nelle bottiglie di controllo, che prescinde dalle caratteristiche della biomassa e permette quindi il confronto tra i diversi reflui. Dal confronto tra i valori percentuali di inibizione dell'attività anammox, si nota che i risultati delle diverse prove sperimentali condotte su reflui da STD sono coerenti tra loro. Nei tre casi analizzati è emerso un va-

Tabella 2 – Caratteristiche dei reflui concentrati provenienti dalle tre STD e sottoposti a ultrafiltrazione prima delle prove manometriche in batch

Parametro	STD 1		STD 2		STD 3	
	Concentrato		Concentrato		Concentrato	
	Tal quale	Permeato filtrato	Tal quale	Permeato filtrato	Tal quale	Permeato filtrato
pH	9,8		8,9		9,3	
COD totale (mg/L)	4580	2500	720	168	4200	1450
BOD5(mg/L)	ND	600	ND	110	ND	450
BOD20(mg/L)	ND	1290	ND	135	ND	ND
TKN(mg/L)	5650	5300	786	437	2550	2380
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	38,0	39,6	8,0	6,5	22,9	23,3
ND: non disponibile						

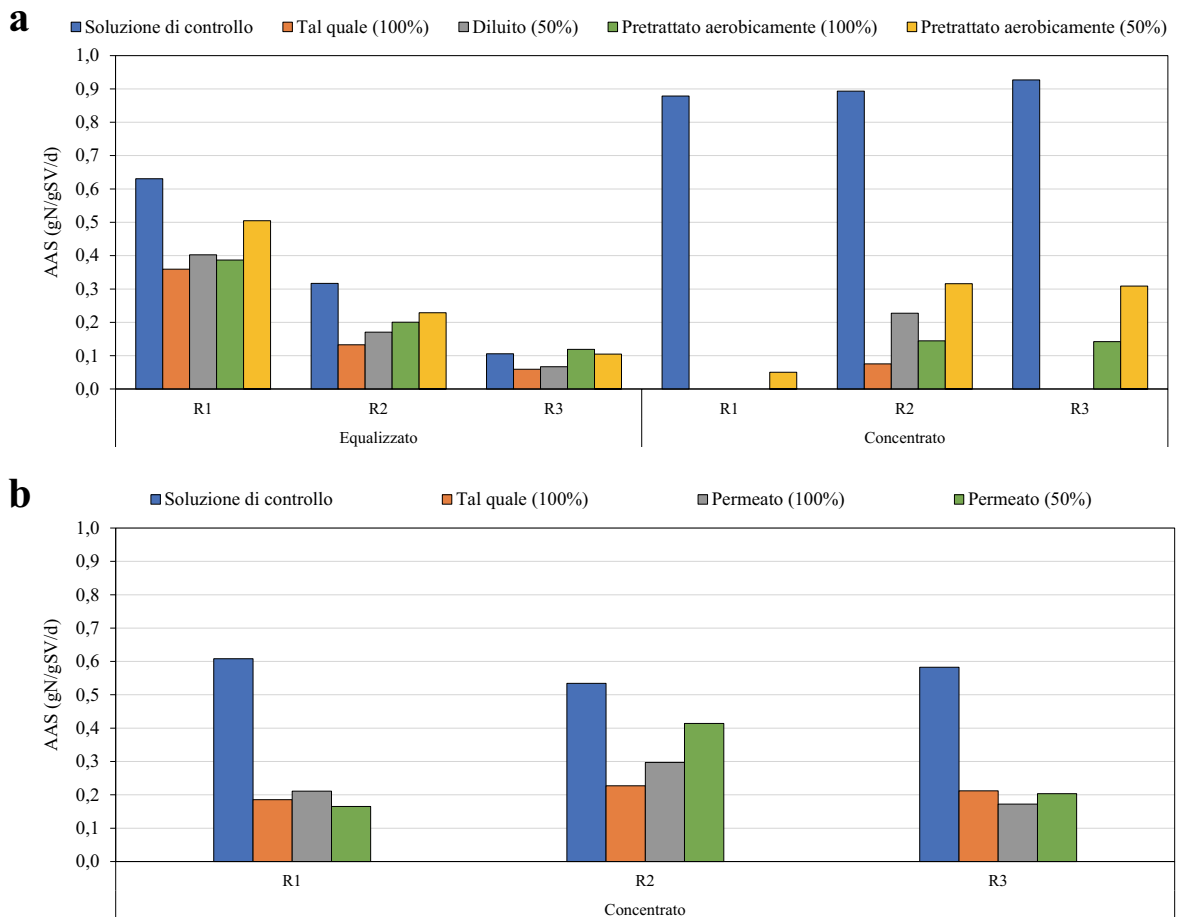


Figura 2 – Risultati dei test manometrici con (a) i reflui equalizzati e concentrati e (b) reflui concentrati sottoposti a ultrafiltrazione provenienti da STD 1, 2 e 3 (Niccolini, 2014; Santarsia, 2015)

lore di inibizione maggiore per le prove effettuate con il refluo tal quale, con valori compresi tra il 40% ed il 60%, mentre con il refluo diluito l'inibizione è scesa a valori attorno al 40%. Per R1 e R2 pretrattati aerobicamente i valori di inibizione si sono ridotti rispettivamente al 39% e 37% in assenza di diluizione, e al 20% e 28% in presenza di diluizione. Per R3 pretrattato aerobicamente, invece, l'inibizione è stata pressoché nulla e si è osservato un effetto di stimolo dell'attività anammox. I motivi del maggiore effetto del pretrattamento sulla AAS del R3 possono dipendere da: i) caratteristiche proprie del refluo che, in virtù dell'eterogeneità tipica degli effluenti di stampa, potrebbe aver contenuto composti inibenti rimovibili per respirazione metabolica o per adsorbimento sui fiocchi di fango attivo usato nel pretrattamento aerobico; ii) caratteristiche proprie del fango, diverso per i tre reflui, che potrebbe aver rilasciato sostanze utili ai batteri anammox durante la fase di pretrattamento. Nel caso del R3, la misura della concentrazione di $\text{NH}_4\text{-N}$ nei liquami a fine prova ha evidenziato che per il refluo tal quale e per il refluo tal quale diluito la totalità del TKN è stata idrolizzata a $\text{NH}_4\text{-N}$. Questo fenomeno può essere ri-

condotto alla capacità del consorzio AOB, presente nella biomassa presa in esame, di produrre enzimi ureolitici (Koper et al., 2004).

Nei test successivi (Figura 2a), i valori di AAS misurati con la soluzione di controllo sono rimasti pressoché costanti e, pertanto, indice di una biomassa attiva. I test condotti sui reflui concentrati hanno mostrato totale inibizione nelle prove sul refluo tal quale e diluito per la STD 1 e STD 3. L'idrolisi dell'urea durante i test rilascia idrossioni e, all'aumento del pH, corrisponde un aumento della frazione di ammoniaca libera in soluzione, tossica per i microorganismi (Aktan et al., 2012; Puyol et al., 2014). Viceversa, nel caso della STD 2, si sono riscontrate minori concentrazioni di $\text{NH}_4\text{-N}$ a fine prova con minori effetti di inibizione, suggerendo diverse caratteristiche ureolitiche rispetto agli altri due reflui.

Anche per le prove con pretrattamento di ultrafiltrazione (Figura 2b e Tabella 3) l'inibizione osservata nei test manometrici è stata attribuita in massima parte alle conseguenze dell'ureolisi, che ha avuto luogo durante i test, la quale ha causato aumento del pH e della conducibilità, con forma-

Tabella 3 – Valori di inibizione rispetto alla soluzione di controllo ottenuti nei test manometrici con i reflui equalizzati e concentrati provenienti da STD 1, 2 e 3 (Niccolini, 2014; Santarsia, 2015)

Tipo di refluo		INIBIZIONE (%)			
		Tal quale (100%)	Diluito (50%)	Pretrattato aerobicamente (100%)	Pretrattato aerobicamente (50%)
Equalizzato	R1	43,0	36,2	38,6	20,0
	R2	58,1	46,2	36,8	27,9
	R3	44,0	36,6	-12,6	0,8
Concentrato	R1	100,0	100,0	100,0	94,3
	R2	91,5	74,6	83,8	64,6
	R3	100,0	100,0	84,7	66,7
Tipo di refluo		Tal quale (100%)	Permeato dopo ultrafiltrazione (100%)	Permeato dopo ultrafiltrazione (50%)	
Concentrato	R1	69,5	65,3	72,8	
	R2	57,5	44,4	22,5	
	R3	63,6	70,5	65,1	

zione di ammoniaca libera che risulta fortemente inibente per l'attività anammox.

In conclusione, il pretrattamento tramite ultrafiltrazione dimezza la concentrazione di COD e riduce il rapporto bCOD/N, ma non consente di incrementare l'attività specifica anammox applicata a reflui tessili concentrati.

Le prove in *batch*, tuttavia, consentono solo la valutazione di fenomeni di inibizione a breve termine e mettono a contatto la biomassa con concentrazioni molto più elevate di quelle con cui sarebbero esposte in un reattore biologico con funzionamento continuativo.

Una successiva fase di sperimentazione è stata quindi condotta su un reattore pilota a scala di laboratorio per verificare la fattibilità del processo PN/A su reflui della stampa tessile digitale.

3.2. Prove su reattore biologico a scala di laboratorio

3.2.1. Il reattore PN/A

Per i test PN/A con funzionamento continuativo, è stato utilizzato un reattore a flusso gassoso a sequenza di fasi (gas-lift SBR) da 2 L (Figura 3) che ha operato a circa 32 °C in sequenze cicliche da

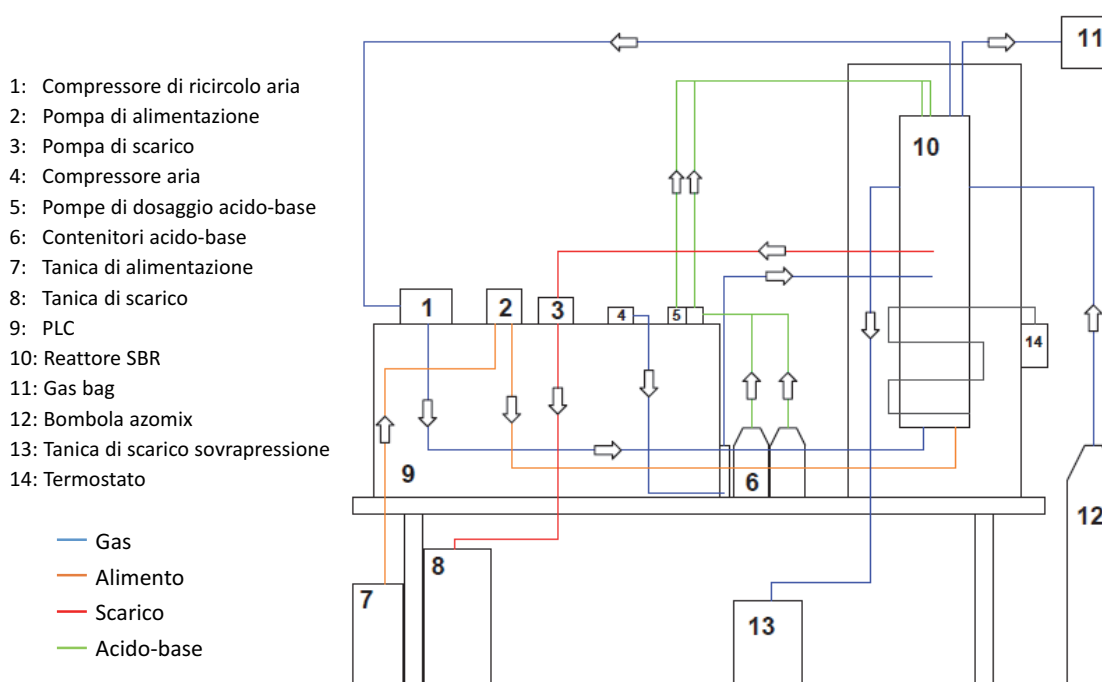


Figura 3 – Schema del pilota di laboratorio PN/A usato per la sperimentazione in continuo

6 ore comprendenti: (i) fase di alimentazione, (ii) fase di reazione, (iii) fase di sedimentazione e (iv) fase di scarico. Durante le fasi di alimentazione e reazione, il reattore è stato miscelato facendo ricircolare il gas nello spazio di testa in un circuito chiuso. Allo stato stazionario, il volume scambiato per ogni ciclo è stato di circa 0,5 L. Il processo è stato controllato da un PLC dotato di sensori in linea per temperatura, conducibilità, pH, potenziale RedOx e OD. Il pH è stato controllato dal dosaggio di HCl (0.25 M) e NaOH (0.25 M), con *set point* compresi tra 7,0 e 7,5, mentre l'OD è stato mantenuto al di sotto di 0,25 mg/L usando un aeratore sommerso. Una miscela di N₂ (~ 93%) e CO₂ (~ 7%) (Azomix E1, Gruppo Sapiro, Italia) è stata utilizzata durante l'avviamento del reattore per rimuovere l'OD in eccesso, che potrebbe potenzialmente inibire i batteri anammox. Il reattore è stato inoculato con un campione di biomassa granulare, ricevuto dall'impianto di Lichtenvoorde (Sluisedijk, Paesi Bassi), con concentrazione di circa 3-6 gVS/L.

Dopo una prima fase di avviamento del pilota di laboratorio con refluo sintetico (Santarsia, 2015), il reattore PN/A è stato alimentato per circa 3 mesi con refluo equalizzato proveniente dalla STD 1, preventivamente addizionato di una soluzione di micro e macronutrienti e diluito in concentrazioni crescenti tra il 28% e il 44% rispetto al refluo to-

tale in ingresso. Inoltre, prima della sperimentazione, è stato aggiunto un quantitativo di bicarbonato di ammonio (NH₄HCO₃), variabile in ragione della concentrazione di azoto ammoniacale dei singoli *batch* di volta in volta trattati, in modo da raggiungere una concentrazione nell'influente pari a circa 500 mgN/L.

Dopo la prima sperimentazione, per ulteriori 3 mesi è stato alimentato il refluo proveniente da acque di primo lavaggio della STD 1, precedentemente sottoposto a ultrafiltrazione (esclusi gli ultimi 10 giorni di prove) e diluizioni crescenti da 1:10 a 1:3.

3.2.2. Risultati delle prove in continuo

Come si può notare dalla *Figura 4*, il contenuto di azoto totale, prevalentemente composto da azoto ammoniacale, del refluo equalizzato diluito in ingresso al reattore ha mostrato valori variabili tra 510 e 542 mg/L, con differenze legate alle eterogeneità dei singoli *batch*. Durante la prima fase di sperimentazione (giorni 1-5), sono stati osservati accumuli di nitrato dovuti all'attività di biomassa nitrito-ossidante (NOB), a causa di un innalzamento della concentrazione di OD nel reattore. Il problema è stato risolto bloccando l'ingresso di aria fresca esterna dalle tubazioni e riducendo il carico alimentato. Successivamente (giorni 5-17) sono stati osservati accumuli di ni-

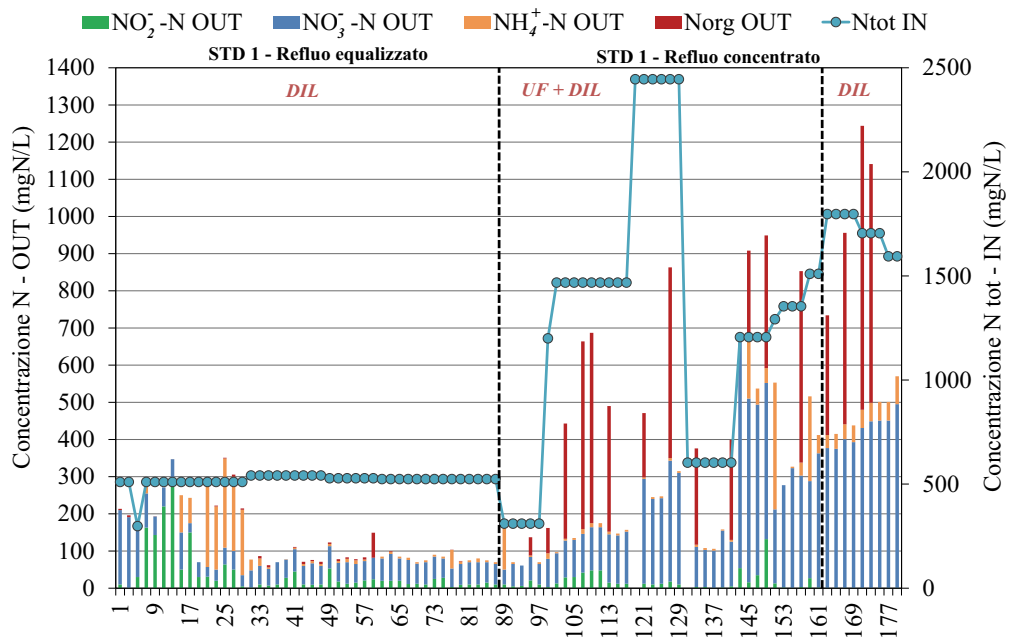


Figura 4 – Concentrazione di azoto totale nell'influente e composizione delle specie azotate nell'effluente del reattore PN/A, in termini di azoto totale in ingresso, azoto ammoniacale (NH₄-N), nitrito (NO₂-N), nitrato (NO₃-N) e azoto organico in uscita. La prima parte della sperimentazione è stata condotta con RI proveniente da vasca di equalizzazione, la seconda parte con RI proveniente da acque di primo lavaggio. DIL = diluito, UF = sottoposto a ultrafiltrazione

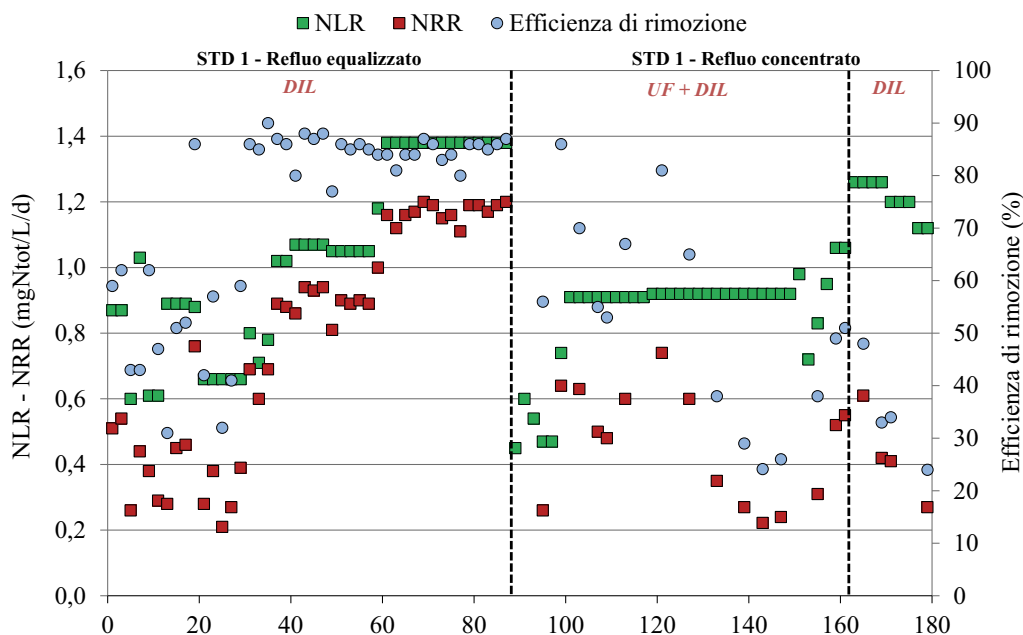


Figura 5 – NLR, NRR ed efficienza di rimozione dell'azoto totale: la prima parte della sperimentazione è stata condotta con RI proveniente da vasca di equalizzazione, la seconda parte con RI proveniente da acque di primo lavaggio. DIL = diluito, UF = sottoposto a ultrafiltrazione

trito dovuti allo sbilanciamento di attività specifica AOB-anammox. Infatti, la proliferazione di biomassa NOB verificatasi nei giorni precedenti ha generato un rallentamento dell'attività della biomassa anammox che non ha quindi completamente consumato l'ammonio convertito a nitrito. La riduzione del valore di OD nel reattore ha permesso l'attivazione progressiva dell'attività metabolica della biomassa anammox, riportando le concentrazioni di nitrito nell'effluente su valori più contenuti (<65 mg/L) nei giorni successivi. Nei giorni 15-27, si sono osservati accumuli di ammonio dovuti al rallentamento dell'attività AOB, conseguente ai minori valori dei *set point* dell'OD impostati per incrementare l'attività metabolica della biomassa anammox. Nella seconda fase di sperimentazione con reflu equalizzato (giorni 31-87) le concentrazioni nell'effluente hanno dimostrato la buona trattabilità del reflu con il processo PN/A in condizioni idonee di pH e OD, rispettivamente compresi tra 7-7,5 e 0,05-0,12 mg/L. A fronte di una concentrazione media di azoto totale in ingresso pari a 529 mg/L, le concentrazioni medie di $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ e $\text{NO}_3\text{-N}$ in uscita sono state rispettivamente di 8 mg/L, 16 mg/L e 55 mg/L, pari ad una concentrazione di azoto totale nell'effluente pari a 79 mg/L.

Considerando la sperimentazione effettuata con reflu concentrato, la forte variabilità delle con-

centrazioni di azoto totale in ingresso (310-2445 mg/L) ha rappresentato un limite alle capacità di adattamento della biomassa. La concentrazione di $\text{NH}_4\text{-N}$ nell'effluente è rimasta su valori stabilmente bassi (5-15 mg/L) per i primi 45 giorni della sperimentazione, salvo poi incrementare raggiungendo valori medi di circa 50 mg/L, sintomo di un rallentamento dell'attività metabolica AOB sul lungo periodo. In contemporanea si è osservato un incremento graduale della concentrazione di $\text{NO}_3\text{-N}$, primo sintomo di un acclimatamento dell'attività metabolica della biomassa NOB, cui si è cercato di far fronte portando la concentrazione di OD a 0 mg/L in modo da favorire l'attività anammox deprimendo al contempo l'attività NOB. In corrispondenza di questi giorni si sono verificati quindi accumuli di azoto ammoniacale e una riduzione della concentrazione di $\text{NO}_2\text{-N}$, dovuti rispettivamente ai rallentamenti del metabolismo AOB ed NOB. Questo accorgimento estemporaneo non ha purtroppo permesso di riportare alla stabilità l'attività Anammox, che sul lungo periodo è stata sostituita dall'attività metabolica NOB nel consumo di nitriti prodotti dal metabolismo AOB, portando all'interruzione della sperimentazione in corrispondenza del giorno 179.

L'analisi del carico volumetrico di azoto alimentato al reattore (NLR, *Nitrogen Loading Rate*) (Figura 5) con reflu equalizzato mostra un pri-

mo periodo caratterizzato da un andamento eterogeneo, nel quale incrementi e decrementi in valore assoluto corrispondono agli accumuli delle diverse specie azotate misurate nell'effluente, seguito da un secondo periodo nel quale agli incrementi di carico non corrispondono accumuli delle varie specie azotate nell'effluente. Il carico volumetrico di azoto rimosso (NRR, *Nitrogen Removal Rate*) nei giorni 31-87 ha raggiunto i valori massimi, a seguito dell'acclimatamento dell'attività metabolica della biomassa e dell'individuazione di valori ottimali dei parametri operativi. Per l'intera durata di questo periodo, a fronte di un NLR che nei giorni finali della sperimentazione con refluo equalizzato è stato possibile incrementare fino ad un valore pari a 1,38 gN/L/d, è stato raggiunto un rateo di rimozione medio pari a 1,17 gN/L/d, crescendo fino ad un valore massimo finale pari a 1,2 gN/L/d. A tale rateo di rimozione finale osservato è corrisposta una rimozione dell'87% dell'azoto totale presente nell'influenza, valore molto prossimo alla rimozione teorica massima ottenibile da stechiometria, pari all'89%.

L'avvio della sperimentazione su refluo concentrato è stato condotto applicando valori di NLR contenuti (0,4-0,7 gN/L/d), valore incrementato successivamente e mantenuto costante (0,9-1,0 gN/L/d), fino a che l'instabilità del sistema ha portato ad applicare variazioni molto marcate (0,7-1,3 gN/L/d) nel tentativo di trovare una condizione di stabilità nei ratei di rimozione. Gli NRR osservati sono marcatamente variabili (0,2-0,7 gN/L/d), corrispondenti a valori di rimozione dell'azoto totale variabili nell'intervallo 24-86%.

Le prestazioni in termini di rimozione del processo PN/A in un reattore SBR applicato al trattamento di reflui concentrati sono quindi risultate decisamente inferiori se confrontate con le efficienze di rimozione ottenute con i reflui equalizzati.

3.2.3. Confronto dei risultati da prove batch e prove in continuo

I risultati ottenuti durante la sperimentazione in impianto pilota in continuo hanno confermato quanto già osservato durante le sperimentazioni in *batch* sulla rimozione di azoto dai reflui equalizzati dei processi della STD. A fronte di concentrazioni di azoto totale nei reflui pari a circa 500-550 mg/L, sono state ottenute rese di rimozione dell'azoto pari all'80-87% stabili sul lungo

periodo, con efficienze di rimozione per l'azoto ammoniacale fino al 100%. Nel corso della sperimentazione su refluo equalizzato non sono stati osservati effetti inibitori né sul metabolismo AOB né sul metabolismo Anammox. Ad eccezione dei primi giorni di sperimentazione, dove gli ingressi di aria esterna non hanno permesso di mantenere concentrazioni ottimali di OD, non si è osservata alcuna attivazione del metabolismo NOB. La trattabilità dei reflui equalizzati viene quindi confermata.

La sperimentazione su refluo concentrato pretrattato con ultrafiltrazione ha invece mostrato efficienze e NRR variabili, ma sostanzialmente minori di quanto sperimentato con il refluo equalizzato. La limitazione sostanziale che ha portato a concludere che il refluo concentrato non sia trattabile con il processo PN/A in un reattore SBR riguarda le lente cinetiche di ureolisi che hanno pregiudicato la disponibilità di substrato per la biomassa AOB. I lunghi tempi di esposizione della biomassa stessa a basse concentrazioni di $\text{NH}_4\text{-N}$, unitamente ad un effetto inibitorio sulla stessa attività AOB generato da esposizioni della biomassa a qualche composto particolare presente nell'influenza, ha portato ad un'attivazione di attività NOB sul lungo periodo. Tale attività NOB, in competizione con la biomassa AOB nel consumo di ossigeno e con la biomassa anammox nel consumo di $\text{NO}_3\text{-N}$, si è ben radicata e adattata alle condizioni operative mantenute in reattore arrivando a convertire una porzione sempre maggiore dell'azoto in ingresso in $\text{NO}_2\text{-N}$.

4. FASE 2: LA SPERIMENTAZIONE NEL PROGETTO LIFE DeNTreat

In aggiunta alle prove preliminari, nel progetto LIFE DeNTreat si è voluto innanzitutto confermare la fattibilità del processo su quattro acque di rifiuto di stamperie digitali (STD) e su un surnatante della disidratazione di fanghi digeriti anaerobicamente (DIG), con brevi test di 5-10 giorni nel pilota PN/anammox di laboratorio descritto nel *Capitolo 3.2.1*. Successivamente, la trattabilità a lungo termine del refluo equalizzato della STD 7 con processo PN/A è stata studiata sia su scala di laboratorio, sia con un pilota dimostrativo installato a piè di fabbrica. La *Figura 6* (a pagina seguente) riassume le attività sperimentali condotte sui 6 reflui studiati durante il progetto LIFE DeNTreat.

4.1. Ulteriori prove a scala di laboratorio

4.1.1. Il piano sperimentale

Come detto, i test di laboratorio su STD 2, STD 4, STD 5, STD 6 e DIG sono stati condotti per circa 5-10 giorni ciascuno. Lo scopo di questa attività è stata la valutazione della trattabilità con il processo PN/A, utilizzando le condizioni operative ottimali emerse dalla sperimentazione precedente, ma senza effettuare alcuna diluizione o pre-trattamento (né aerobico né di ultrafiltrazione). Il *set point* del pH è stato mantenuto nell'intervallo 7,2-7,8 mentre il *set point* dell'OD è stato mantenuto tra 0,2-0,7 mg/L. La durata dei cicli è stata impostata in base alle caratteristiche dei reflui studiati. Per STD 2, STD 4 e DIG sono state studiate durate dei cicli di 3 e 4 ore, mentre per STD 5 e STD 6 sono state allungate rispettivamente a 6 e 6-8 ore, con l'obiettivo di indagare l'ammonificazione dell'azoto organico durante il processo. La campagna sperimentale su STD 7 è stata suddivisa in due periodi: un set di lunga durata (112 giorni) e uno più breve (33 giorni), che sono sta-

ti eseguiti per valutare la stabilizzazione del processo. Durante il primo periodo di avviamento, i valori del *set point* dell'OD (tra 0,2 e 0,8 mg/L) e la durata dei cicli sono stati progressivamente modificati, mentre il pH è stato sempre mantenuto nell'intervallo 7,2-7,6. Il reattore è stato inizialmente alimentato con refluo sintetico e, successivamente, il rapporto tra R7 e alimento totale è stato progressivamente aumentato (10-30-50%) fino a raggiungere condizioni non diluite. La durata del ciclo è stata fissata a 3-4 ore all'inizio della sperimentazione, a basse concentrazioni di STD 7, e poi aumentata a 6 ore in condizioni non diluite. Dopo un periodo di 112 giorni, quando sono state raggiunte condizioni stabili, il pilota di laboratorio è stato fermato per la calibrazione della sonda pH ed è stato avviato nuovamente con soluzione sintetica per 3 giorni, seguito da un aumento delle concentrazioni di STD 7 (25-60-100%) in circa 30 giorni. La durata dei cicli è stata mantenuta a 4 ore.

I test in continuo con pilota PN/A di laboratorio sono stati svolti mantenendo una concentrazione

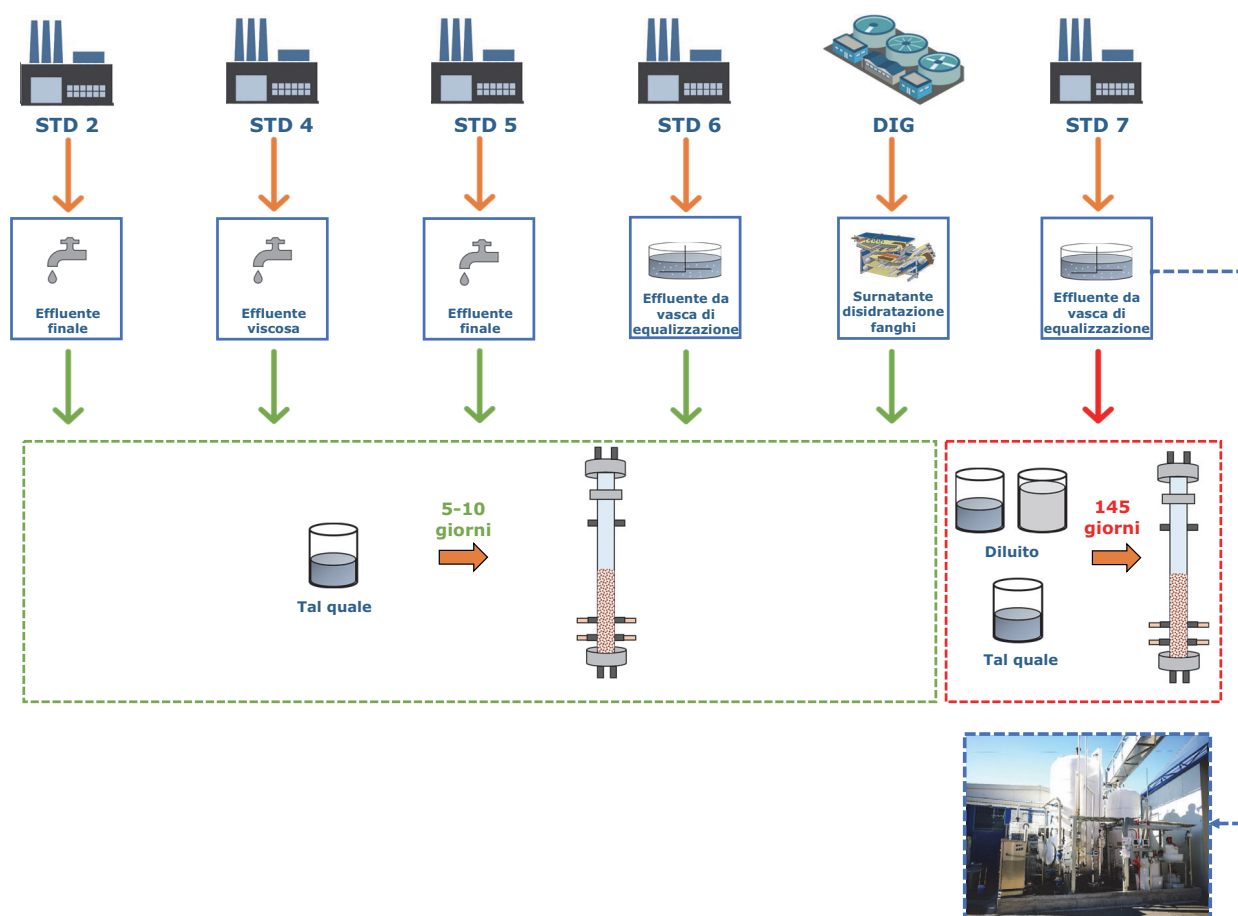


Figura 6 – Piano sperimentale della Fase 2: schema riassuntivo delle attività con pilota di laboratorio in continuo e pilota dimostrativo

Tabella 4 – Caratteristiche dei reflui studiati nella sperimentazione su scala di laboratorio: 6 campioni per la STD 7 (media \pm dev. st.) e 1 campione per le altre. I valori di N organico, TKN, $\text{NH}_4\text{-N/TKN}$ e COD/TKN sono stati calcolati

Parametro	STD 2	STD 4	STD 5	STD 6	DIG	STD 7
pH	9,2	9,2	8,9	8,8	7,7	7,9 \pm 0,3
Conducibilità ($\mu\text{S/cm}$)	2410	2430	300	1537	3590	1001 \pm 112
TSS (mg/L)	ND	200	70	33	214	187
COD (mg/L)	329	1001	891	395	426	690 \pm 62
Ntot (mg/L)	220	311	728	508	337	218 \pm 29
$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)	196	273	17	33	304	168 \pm 23
$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)	0,8	2,7	1,3	4,9	1,6	0,4 \pm 0,6
$\text{NO}_2\text{-N}$ (mg/L)	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0 \pm 0,0
Norg (mg/L)	23	35	709	469	31,4	49 \pm 16
TKN (mg/L)	219	308	727	502	335,4	217 \pm 29
$\text{NH}_4\text{-N/TKN}$ (%)	89	89	2	7	90	78 \pm 6
COD/TKN	1,5	3,2	1,2	0,8	1,3	3,2 \pm 0,5

ND: non disponibile

della biomassa granulare (Paques, Balk, Paesi Bassi) a circa 8 gVS/L (rapporto VS/TS=0,75-0,80 gVS/gTS).

Le caratteristiche dei reflui sono riportate nella *Tabella 4* (il refluo R2 consiste in un nuovo campione prelevato successivamente rispetto alle prove preliminari descritte nel *Capitolo 3.1.4*).

4.1.2. Risultati della sperimentazione

La composizione dell'influente ed effluente del reattore PN/A è mostrata nella *Tabella 5*.

Si può notare che la frazione organica dei reflui STD 2 e STD 4 era già convertita in $\text{NH}_4\text{-N}$ prima del processo PN/A. Gli esperimenti hanno permesso di rimuovere l'82-85% di azoto totale, indipendentemente dalla durata dei cicli, con concentrazioni medie negli effluenti di 34 e 54 mg/L rispettivamente per STD 2 e STD 4, indicando che si potrebbe aumentare il carico di azoto (NLR) adottando cicli più brevi, senza alcuna importante incidenza sulle efficienze di rimozione dell'azoto totale.

Tabella 5 – Composizione dell'influente e dell'effluente del reattore PN/A dei reflui industriali provenienti da STD 2, 4, 5 6 e DIG

	Durata cicli (ore)	Concentrazione (mg/L)					
		$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_4\text{-N}$	Norg	COD	
STD 2	IN	0,0	0,8	196,0	23,2	329,0	
	OUT	3	2,7	27,8	0,5	5,2	198,0
		4	2,2	12,5	0,5	18,2	196,0
STD 4	IN	0,0	2,7	273,0	35,3	1001,0	
	OUT	3	15,6	16,3	2,7	20,5	539,0
		4	3,1	10,7	17,1	21,7	537,0
STD 5	IN	0,0	1,3	17,5	709,2	891,0	
	OUT	6	30,1	7,4	437,5	83,1	690,5
STD 6	IN	0,9	4,9	33,4	468,8	395,0	
	OUT	6	4,7	52,6	106,0	38,7	304,0
		8	1,3	98,5	2,7	48,0	290,5
DIG	IN	0,0	1,6	304,0	31,4	426,0	
	OUT	3	3,0	14,3	133,0	25,7	247,5
		4	2,5	19,8	65,5	25,1	236,6

Nel caso dell'STD 5, caratterizzata da azoto organico non ancora ammonificato, si è osservata un'ammonificazione consistente da parte delle popolazioni batteriche presenti nel reattore. I risultati sperimentali hanno suggerito che, per questo reflu, l'ammonificazione dell'urea fosse il passaggio cineticamente limitante e che la rimozione dell'azoto avrebbe potuto essere maggiore estendendo la durata del ciclo.

Per il reflu STD 6, il 60% dell'azoto totale è stato ammonificato e poi rimosso. Anche in questo caso l'ammonificazione sembra essere stata cineticamente limitante, avendo osservato un'elevata concentrazione di ammoniaca nell'effluente (circa 100 mg/L) alla fine del ciclo di 6 ore. Aumentando la durata di ciclo fino a 8 ore si è effettivamente osservato un miglioramento: circa il 90% dell'azoto organico è stato ammonificato e quasi il 100% del $\text{NH}_4\text{-N}$ è stato rimosso. Per l'azoto totale è stata raggiunta un'efficienza di rimozione massima del 70%.

L'efficienza di rimozione dell'azoto è stata quindi superiore all'80% per STD 2 e STD 4, di circa il 70% per STD 6, mentre è stata limitata al 23% per STD 5, probabilmente a causa della breve durata di ciclo. I valori di NLR erano compresi nell'intervallo 41-55 mgN/gVS/d e 58-78 mgN/gVS/d per STD 2 e STD 4, rispettivamente, e potrebbero essere stati ulteriormente aumentati. In conclusione, è stato dimostrato che STD 2 e STD 4 possono essere trattate dal processo PN/A con elevate efficienze. Al contrario, STD 5 e STD 6 necessitano di cicli di durata maggiore e minori carichi di azoto da trattare, favorendo possibilmente la conversione dell'azoto organico in azoto ammoniacale.

Per quanto riguarda invece il campione DIG, la concentrazione di azoto totale nell'effluente è stata di circa 176 mg/L con durata dei cicli di 3 h e 113 mg/L con durata di 4 h, con un'efficienza di rimozione rispettivamente del 48% e del 66%.

La Figura 7 (a pagina seguente) mostra la composizione di influente ed effluente del reattore PN/A, in termini di $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, N_{tot} e COD, per l'attività sperimentale condotta su STD 7. Il primo avviamento del reattore ha confermato l'importanza di un periodo di acclimatazione con concentrazioni crescenti di STD 7 per il raggiungimento delle condizioni di stato stazionario. I batteri anammox si sono adattati nel tempo, con l'efficienza di rimozione dell'azoto che è aumentata dal giorno 20 al giorno 40. Il reattore è stato alimentato con STD 7 senza dilui-

zione dal giorno 50, come evidenziato dall'aumento della concentrazione di COD. Questa variazione sembra aver influenzato negativamente l'attività batterica come dimostrato dalla riduzione dell'efficienza di rimozione dell'azoto da circa l'80% a meno del 50%. La variabilità delle caratteristiche dell'influente e l'uso di diversi coloranti e additivi potrebbe essere la spiegazione di tale fenomeno. Infatti, l'attività della biomassa potrebbe essere stata inibita dalla presenza di composti inibenti o tossici, ad esempio derivanti dalla parziale degradazione dei coloranti azoici. Successivamente, l'adattamento dei batteri all'influente non diluito ha consentito di aumentare l'efficienza di rimozione dell'azoto fino al 60-70%. Le condizioni quasi stabili sono state raggiunte dopo circa 110 giorni. Al secondo avviamento del reattore, dopo la calibrazione della sonda pH, è stata dimostrata una procedura di stabilizzazione più rapida (circa 30 giorni), con la massima efficienza di rimozione dell'azoto tra il 70 e l'80%. In entrambi i periodi è stata dimostrata con successo la conformità allo scarico in rete fognaria (100 mgN/L).

Pertanto, questa sperimentazione ha dimostrato la fattibilità del processo PN/A nella rimozione di azoto totale nell'effluente fino a valori di 50 mg/L, anche su reflui non diluiti e non pretrattati.

4.2. La sperimentazione su scala dimostrativa

4.2.1. Il pilota dimostrativo

Una seconda fase della ricerca prevista dal progetto LIFE DeNTreat è stata condotta su un prototipo dimostrativo PN/A costruito a piè di fabbrica presso STD 7, costituito da un reattore SBR da 12 m³, con volume utile di 9 m³.

Uno schema dell'impianto pilota è riportato in Figura 8 (a pagina seguente). Tale impianto pilota è costituito dalle seguenti sezioni: 1) vasca di alimentazione ($V = 6 \text{ m}^3$) del reflu, dotata di una pompa di ricircolo che mantiene miscelato il reflu, mentre la temperatura è mantenuta a 35-38 °C grazie a un sistema di raffreddamento/riscaldamento; 2) reattore PN/A, dotato di pompe di carico e scarico del reflu; 3) sonde di temperatura, pH, OD, RedOx, ammoniaca e nitrati per il monitoraggio in linea dei parametri chimici; 4) gascometro per la compensazione volumetrica dell'azoto della fase gassosa presente nell'SBR, dotato di una protezione idraulica per mantenere la pressione all'interno dell'SBR intorno ai 30-50 mbar relativi; 5) due serbatoi in serie che accumulano lo

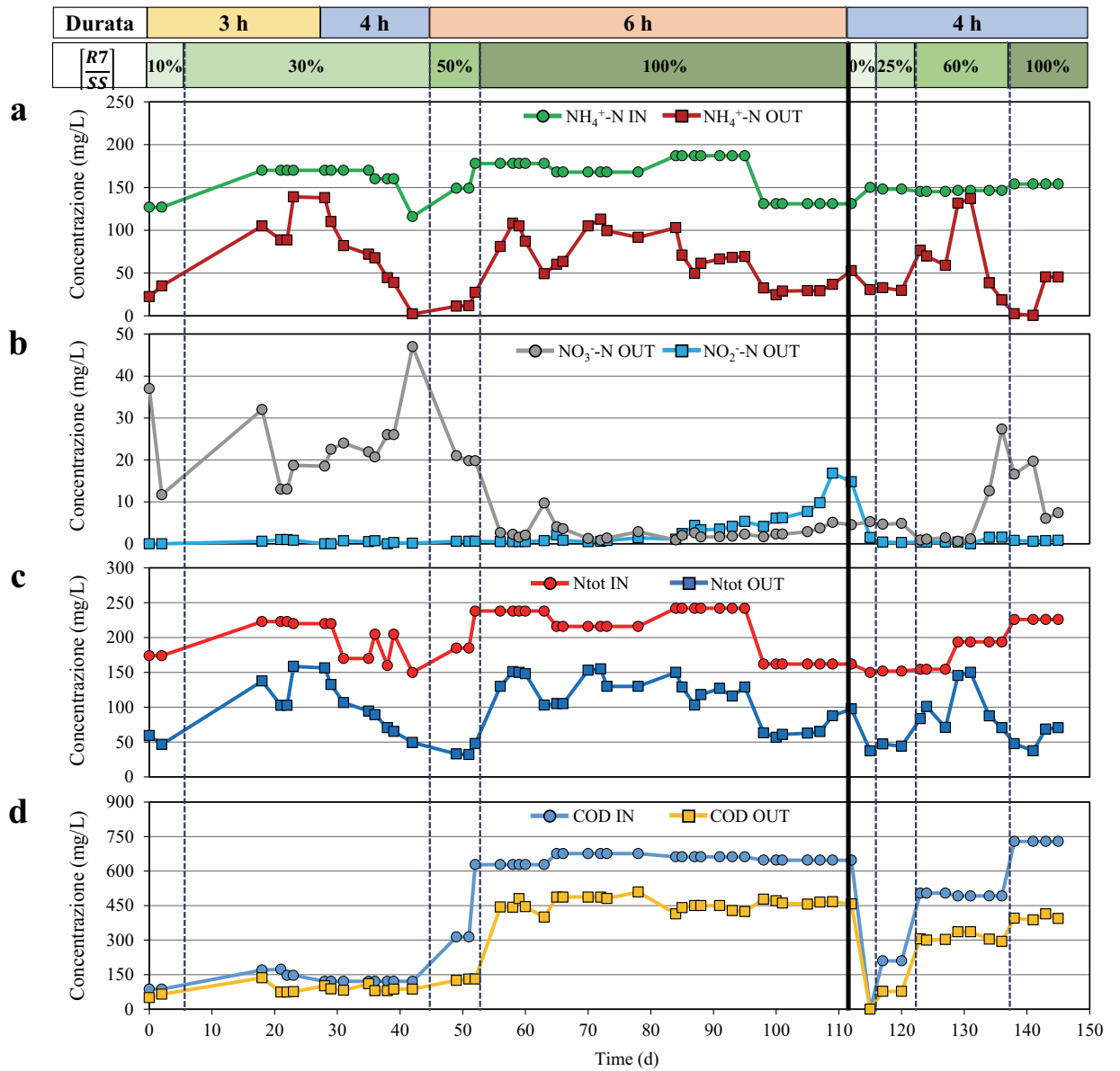


Figura 7 – Composizione di influente ed effluente del reattore PN/A durante l'attività sperimentale con il R7: (a) azoto ammoniacale (NH_4-N), (b) nitrito (NO_2-N) e nitrato (NO_3-N), (c) azoto totale e (d) COD. Sono riportati la durata del ciclo e il rapporto di diluizione del refluo con soluzione sintetica (SS)



Figura 8 – Pilota PN/A su scala dimostrativa installato presso la STD 7

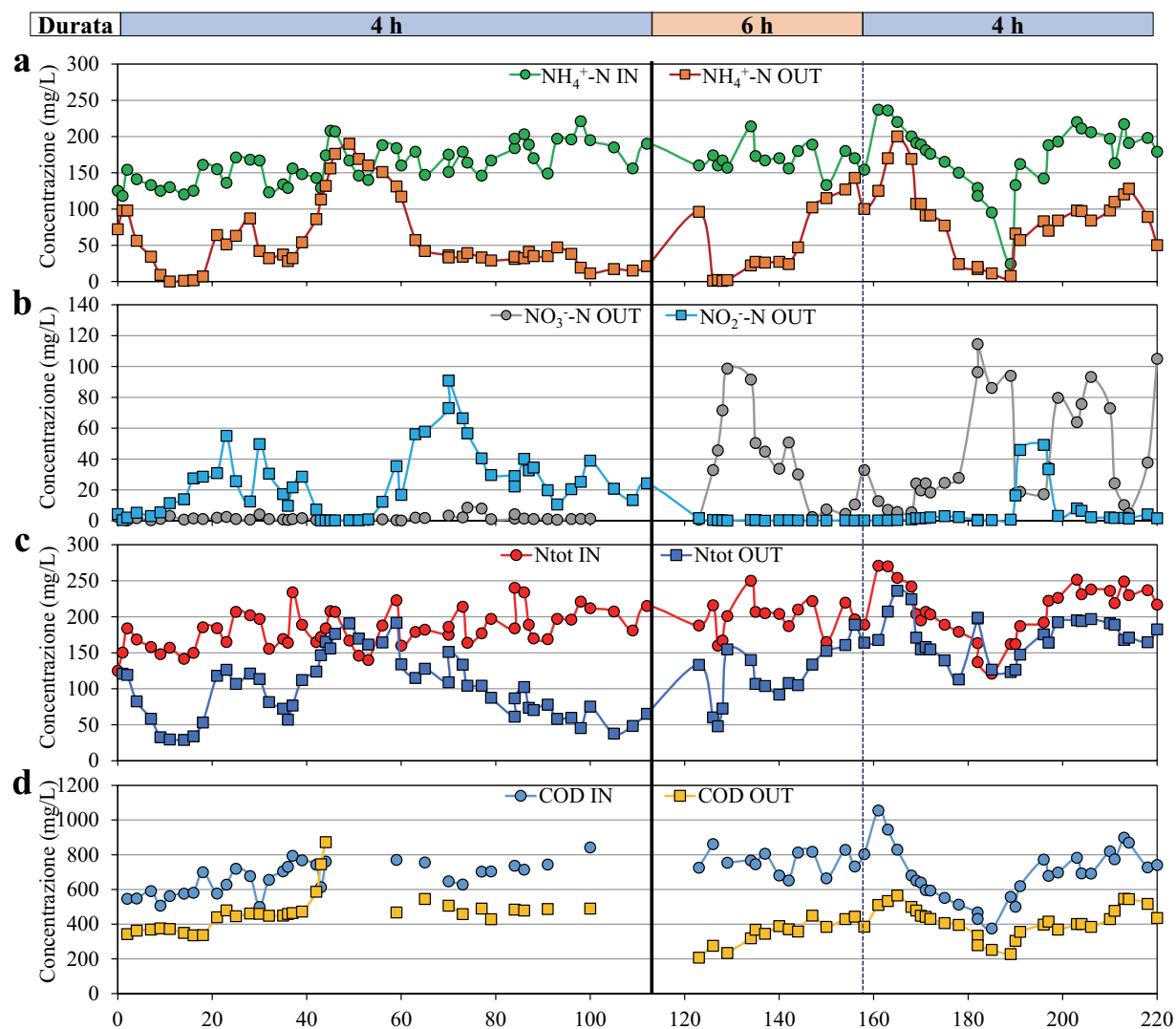


Figura 9 – Composizione di influente ed effluente del pilota dimostrativo PN/A durante l'attività sperimentale con il R7: (a) azoto ammoniacale ($\text{NH}_4\text{-N}$), (b) nitrito ($\text{NO}_2\text{-N}$) e nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$), (c) azoto totale e (d) COD. Sono riportate le durate dei cicli

scarico dell'SBR; 6) un sistema di stoccaggio e dosaggio per reagenti chimici necessari per il controllo del processo; 7) un sistema di automazione e controllo da remoto (PLC).

La sperimentazione sul refluo proveniente dalla vasca di equalizzazione è stata condotta a 34 °C in sequenze cicliche di 6 ore comprendenti (i) una fase di alimentazione di 160 minuti, (ii) una fase di reazione di 180 minuti, (iii) una fase di sedimentazione di 10 minuti, (iv) una fase di scarico di 10 minuti. Durante le fasi di alimentazione e reazione, il reattore è stato miscelato facendo ricircolare il gas nello spazio di testa in un circuito chiuso. L'OD è stato mantenuto al *set point* da aeratori sommersi, mentre il pH è stato mantenuto tra 7.9 e 8.4 dosando HCl e NaOH. Il reattore è stato inoculato con due *batch* di biomassa anammox (TS = 4%, VS = 3.1%), ricevuti da Paques (Balk, Paesi Bassi), per circa 110 giorni ciascuno,

rispettivamente con concentrazioni di 1.35 g/L e 9.95 g/L.

4.2.2. Risultati della sperimentazione

La Figura 9 mostra i risultati ottenuti con il pilota dimostrativo e il primo *batch* di biomassa anammox. Dopo l'avviamento del reattore, nella prima fase della sperimentazione (giorni 4-37), è stata confermata la fattibilità del processo PN/A, con concentrazioni medie di azoto totale in uscita di $74,6 \pm 34,59$ mg/L e una percentuale di rimozione del 58%. In seguito (giorni 39-73), è stata osservata un decremento nella performance di rimozione, a causa del difficile controllo del processo durante il fermo dell'azienda nella pausa pasquale e le conseguenti ridotte concentrazioni e volumi di refluo da trattare. Una volta riattivato il processo, controllando pH e OD in modo da favorire la produzione di $\text{NO}_2\text{-N}$ da parte degli

AOB, l'efficienza di rimozione è tornata a crescere fino all'81%, con una concentrazione di azoto totale in uscita di $61,2 \pm 13,79$ mg/L (giorni 86-112).

Successivamente, è stato inoculato un nuovo *batch* di biomassa anammox con concentrazioni maggiori nel reattore, con l'obiettivo di incrementare le performance di rimozione dell'azoto. Tuttavia, in questa seconda fase, si sono riscontrate concentrazioni di azoto totale in uscita superiori ai 100 mg/L, spesso a causa di un difficile controllo dell'OD a causa di problemi operativi e alla necessità di regolazione manuale dell'ossigeno, con uno sbilanciamento del processo verso la produzione di $\text{NO}_3\text{-N}$ da parte degli NOB.

Va tenuta in considerazione anche l'elevata variabilità delle caratteristiche del refluo in ingresso, che rende più difficoltoso l'adattamento della biomassa, cui si aggiunge anche la forte variabilità nel tempo delle concentrazioni che sottopongono la biomassa a condizioni operative continuamente variabili.

Per facilitare le operazioni di pulizia e calibrazione delle sonde di pH, conducibilità, OD e RedOx, queste sono state collocate in un circuito di ricircolo del refluo, attuato con una pompa monovite. Il passaggio dalla pompa ha causato lo "sgranulamento" della biomassa anammox per i forti effetti di taglio che questa ha esercitato sui granuli, danneggiandone la struttura. Il problema è stato risolto eliminando il ricircolo e inserendo le sonde direttamente nel reattore dal lato superiore.

4.2.3. Considerazioni sull'applicazione del processo PN/Anammox ai reflui da STD

Le prime fasi di sperimentazione sul refluo STD 7 con il pilota dimostrativo hanno dimostrato una discreta rimozione dell'azoto con processo PN/A, con efficienze fino all'85%. Tuttavia, sono stati riscontrati alcuni fattori limitanti:

- importanza di un periodo di acclimatazione per il raggiungimento di condizioni stazionarie, impostando cicli iniziali di lunga durata dei cicli e basso carico volumetrico di azoto;
- la configurazione SBR (non continua) non permette un facile adattamento alle caratteristiche variabili del refluo da trattare;
- la cooperazione e la competizione tra i consorzi batterici sono fondamentali per la stabilità e le prestazioni del processo anammox;
- vi sono possibili effetti inibitori a lungo termine dei reflui da STD sui consorzi batterici.

Una possibile soluzione consiste nell'utilizzo di un reattore in continuo, piuttosto che SBR, in modo da sfruttare i seguenti vantaggi:

- pressione di esercizio più bassa e costante nel tempo;
- controllo di processo e funzionamento più semplice (viene mantenuta una concentrazione costante nel reattore);
- non necessita tenuta dei gas (reattore all'aperto);
- non necessita della sezione di ricircolo (le sonde vengono poste direttamente nel reattore);
- non necessita di un serbatoio di mantenimento/bilanciamento del gas;
- non necessita di regolazione del livello idraulico (scarico continuo).

5. CONCLUSIONI

Il Progetto LIFE DeNTreat ha lo scopo di valutare la fattibilità del processo PN/A in un reattore SBR granulare monostadio per il trattamento decentralizzato in loco delle acque reflue provenienti da STD. Le prove manometriche per la valutazione dell'attività anammox non hanno mostrato significativi effetti di inibizione o tossicità per i reflui equalizzati prelevati a valle delle STD. Al contrario, i reflui concentrati ottenuti dalle acque di primo lavaggio hanno messo in evidenza come i fenomeni ureolitici potrebbero causare inibizione da ammoniaca libera per la biomassa. Tuttavia, le prove effettuate in *batch* non hanno permesso il graduale adattamento della biomassa anammox al refluo trattato.

I risultati ottenuti con la sperimentazione in continuo nel pilota di laboratorio hanno mostrato risultati promettenti, dove il processo è stato in grado di abbassare la concentrazione di azoto totale nell'effluente fino a 50 mg/L, al di sotto dei limiti di scarico in fognatura. È stata riportata una strategia di stabilizzazione del processo, evidenziando l'importanza di un controllo accurato delle condizioni operative, soprattutto durante il periodo di acclimatazione iniziale. Significative riduzioni reversibili dell'attività batterica sono state osservate quando il rapporto tra acque reflue tessili industriali è stato aumentato, probabilmente a causa della tossicità delle acque reflue, ed è stata notata la presenza di specifici consorzi nella biomassa in grado di convertire l'urea in azoto ammoniacale.

I test effettuati sul pilota dimostrativo hanno ulteriormente confermato la fattibilità del processo su

scala reale, ma con alcuni punti critici riconducibili alla configurazione del reattore e alla natura del reflu stesso. Pertanto, per uno sviluppo futuro, è stato suggerito l'utilizzo di un reattore in continuo invece dell'SBR.

6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Aktan C.K., Yapsakli K., Mertoglu B., 2012. Inhibitory effects of free ammonia on Anammox bacteria. *Biodegradation* 23, 751-762.
<https://doi.org/10.1007/s10532-012-9550-0>
- Cho S., Kambey C., Nguyen V.K., 2020. Performance of anammox processes for wastewater treatment: A critical review on effects of operational conditions and environmental stresses. *Water (Switzerland)* 12.
<https://doi.org/10.3390/w12010020>
- Choi, S., Cho, K.H., Namgoong, J.W., Kim, J.Y., Yoo, E.S., Lee, W., Jung, J.W., Choi, J., 2019. The synthesis and characterisation of the perylene acid dye inks for digital textile printing. *Dye. Pigment.* 163, 381-392.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.12.002>
- Dapena-Mora A., Fernández I., Campos J.L., Mosquera-Corral A., Méndez R., Jetten M.S.M., 2007. Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. *Enzyme Microb. Technol.* 40, 859-865.
<https://doi.org/10.1016/J.ENZMICTEC.2006.06.018>
- Dawson T.L., Hawkyard C.J., 2008. A new millennium of textile printing. *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* 30, 7-20.
<https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2000.tb03776.x>
- Gonzalez-Silva B.M., Rønning A.J., Andreassen I.K., Bakke I., Cervantes F.J., Østgaard K., Vadstein O., 2017. Changes in the microbial community of an anammox consortium during adaptation to marine conditions revealed by 454 pyrosequencing. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 101, 5149-5162. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8160-5>
- Gupta S., 2001. Inkjet printing-A revolutionary ecofriendly technique for textile printing, *Indian Journal of Fibre & Textile Research.*
- Koper T.E., El-Sheikh A.F., Norton J.M., Klotz M.G., 2004. Urease-Encoding Genes in Ammonia-Oxidizing Bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 2342-2348.
<https://doi.org/10.1128/AEM.70.4.2342-2348.2004>
- Lackner S., Gilbert E.M., Vlaeminck S.E., Joss A., Horn H., van Loosdrecht M.C.M., 2014. Full-scale partial nitrification/anammox experiences – An application survey. *Water Res.* 55, 292-303.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.032>
- Li Jianwei, Li Jialin, Gao R., Wang M., Yang L., Wang X., Zhang L., Peng Y., 2018. A critical review of one-stage anammox processes for treating industrial wastewater: Optimization strategies based on key functional microorganisms. *Bioresour. Technol.* 265, 498-50.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.013>
- Lotti T., Scaglione D., Teli A., Canziani R., Ficara E., Malpei F., Passato B.A., Futuro P.E., Acque I., 2014. Rimozione completamente autotrofa dell' azoto con batteri anammox: passato, presente e futuro. *Ing. dell'Ambiente* 1, 3-26.
- Lotti T., van der Star W.R.L., Kleerebezem R., Lubello C., van Loosdrecht M.C.M., 2012. The effect of nitrite inhibition on the anammox process. *Water Res.* 46, 2559-2569.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.011>
- Mulder A., 2003. The quest for sustainable nitrogen removal technologies. *Water Sci. Technol.* 48, 67-75.
<https://doi.org/10.2166/wst.2003.0018>
- Niccolini F., 2014. Valutazione della trattabilità dei reflui della stampa tessile digitale mediante biomassa anammox. Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Milano, Italia.
- Ozyurt M., Ataçağ H., 2003. Biodegradation of azo dyes: A review. *Fresenius Environ. Bull.* 12, 1294-1302.
- Puyol D., Carvajal-Arroyo J.M., Li G.B., Dougless A., Fuentes-Velasco M., Sierra-Alvarez R., Field J.A., 2014. High pH (and not free ammonia) is responsible for Anammox inhibition in mildly alkaline solutions with excess of ammonium. *Biotechnol. Lett.* 36, 1981-1986.
<https://doi.org/10.1007/s10529-014-1564-8>
- Rather L.J., Akhter S., Hassan Q.P., 2018. Sustainable Innovations in Textile Chemistry and Dyes.
- Santarsia R., 2015. Rimozione dell'azoto dai reflui della stampa tessile digitale mediante processo anammox: studi preliminari. Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Milano, Italia.
- Scaglione D., Buttiglieri G., Ficara E., Caffaz S., Lubello C., 2009. Microcalorimetric and manometric tests to assess anammox activity. *Water Sci. Technol.* 60, 2705-2711.
<https://doi.org/10.2166/wst.2009.615>
- Scaglione D., Lotti T., Menin G., Niccolini F., Malpei F., Canziani R., 2016. Complete Autotrophic Process for Nitrogen Removal from Ink- jet Printing Wastewater. *Chem. Eng. Trans.* 49, 499-504.
<https://doi.org/10.3303/CET1649084>
- Siegrist H., Salzgeber D., Eugster J., Joss A., 2008. Anammox brings WWTP closer to energy autarky due to increased biogas production and reduced aeration energy for N-removal. *Water Sci. Technol.* 57, 383-388.
<https://doi.org/10.2166/wst.2008.048>
- Sudha M., Saranya A., Selvakumar G., Sivakumar N., 2014. Microbial degradation of Azo Dyes: A review, *Int.J.Curr. Microbiol.App.Sci.*
- Ujji H., 2006. Digital Printing of Textiles, Digital Printing of Textiles. CRC Press.
<https://doi.org/10.1533/9781845691585>
- van Dongen U., Jetten M.S.M., van Loosdrecht M.C.M., 2001. The SHARON®-Anammox® process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Sci. Technol.* 44, 153-160.
<https://doi.org/10.2166/wst.2001.0037>
- Xie H., Ji D., Zang L., 2017. Effects of Inhibition Conditions on Anammox process. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 100. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/100/1/012149>
- Zissi U., Lyberatos G., 1996. Axo-dye biodegradation under anoxic conditions. *Water Sci. Technol.* 34, 495-500.
[https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00684-1](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00684-1)

RINGRAZIAMENTI

Questa ricerca ha ricevuto finanziamenti dal *Programma LIFE* dell'Unione Europea nell'ambito del progetto n. LIFE16ENV/IT/000345 "LIFE DeN-Treat" e da *Fondazione Cariplo* nell'ambito del progetto "TRETILE" n. 2017 – 1009.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2021 è sostenuta da:

