

# OZONOLISI IN DIGESTIONE ANAEROBICA: UN CASO DI STUDIO A SCALA REALE E DI LABORATORIO

Michela Peroni<sup>1</sup>, Matteo Cascio<sup>1</sup>, Davide Soderino<sup>1</sup>, Davide Preda<sup>1</sup>,  
Eleonora Pasinetti<sup>1\*</sup>, Arianna Catenacci<sup>2</sup>, Francesca Malpei<sup>2</sup>, Marco Bernardi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>SIAD S.p.A. – Laboratorio di Biologia e Chimica Ambientale

<sup>2</sup>Politecnico di Milano, Dipartimento DICA

<sup>3</sup>Gruppo 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 e di laboratorio per l'applicazione del processo di ozonolisi quale pretrattamento del fango inviato alla digestione anaerobica al fine di ottimizzare la produzione del biogas. Il processo di ozonolisi, mediante solubilizzazione delle componenti particolate del fango, consente infatti di incrementare la frazione biodisponibile del fango, con conseguente aumento delle efficienze di degradazione e quindi della produzione di biogas, e contestuale riduzione del quantitativo di fango da smaltire. Lo studio, condotto presso un depuratore del Nord Italia avente potenzialità pari a 30.000 AE, ha consentito di evidenziare, a scala reale, un incremento della produzione del biogas del 20% per dosaggi dell'ordine di 10 gO<sub>3</sub>/kgSV e, a scala laboratorio, un aumento dal 38% al 74% per dosaggi da 20 a 140 gO<sub>3</sub>/kgSV. Il trattamento di ozonolisi a scala reale ha determinato inoltre un miglioramento della qualità del biogas prodotto, risultando ridotto di circa il 50% il contenuto di H<sub>2</sub>S originariamente presente (2.800

ppm). A scala laboratorio è stata osservata una riduzione della concentrazione dei solidi sospesi totali dell'ordine del 7-13% in funzione del dosaggio testato. Sono stati eseguiti test a scala laboratorio anche sul fango digerito in uscita dal digestore anaerobico. Tali prove hanno evidenziato un incremento della produzione residua di biogas pari a 30 NmLCH<sub>4</sub>/gSV nell'intervallo 100% – 500% all'aumentare del dosaggio di ozono da 130 a 300 gO<sub>3</sub>/kgSV. Tutti i risultati ottenuti durante la sperimentazione danno indicazione di come il processo di ozonolisi non determini effetti inibenti rispetto al processo di digestione anaerobica per i dosaggi testati. Una prima valutazione economica del processo offre un riscontro della sostenibilità dello stesso se concepito quale pretrattamento del fango alimentato alla digestione e combinato con sistemi efficienti di recupero termico/elettrico del biogas prodotto o di *up-grading* a biometano e in un contesto di costi di smaltimento dei fanghi superiori a 150 €/t.

**Parole chiave:** *trattamento fanghi, biogas, ozono, recupero di materia ed energia, sostenibilità.*

## OZONOLYSIS IN ANAEROBIC DIGESTION: A CASE STUDY AT FULL AND LAB-SCALE

### Abstract

As part of the PerFORM WATER 2030 project, funded by the Lombardy Region, a full-scale and laboratory-scale study was carried out for the application of ozonolysis process as pre-treatment of the sludge fed to anaerobic digestion to improve the biogas production. The ozonolysis process makes the treated sludge more bioavailable for anaerobic processes, increasing degradation efficiencies and the

consequent biogas production. The study, conducted at a 30.000 PE WWTP in northern Italy, allowed to highlight an increase in biogas production at full scale of 20% for dosages of about 10 gO<sub>3</sub>/kgVS and at a laboratory scale from 38% to 74% for dosages of 20 – 140 gO<sub>3</sub>/kgVS. The full-scale ozonolysis treatment resulted in an improvement of the biogas quality with the abatement of about 50% of the H<sub>2</sub>S content, originally equal to 2.800 ppm. The action of ozonolysis is expressed in the solubilisation of the sludge with a reduction of the total suspended solids concentration of the order of 7-13%, depending on the dosage tested.

\* Per contatti: Via Pasubio, 5 – 24044 Dalmine (BG)  
Tel.035 6224342; fax 035 6224340  
eleonora\_pasinetti@siad.eu

Ricevuto il 28-3-2022; Correzioni richieste il 23-5-2022;  
Accettazione finale il 21-6-2022.

During the laboratory-scale tests, the digestate treatment was also tested to evaluate the effectiveness of ozonolysis in increasing the residual methane capacity of the digested sludge. The tests gave positive results, highlighting the possibility of increasing the residual biogas production, equal to  $30 \text{ NmLCH}_4/\text{gSV}$ , from 100% to 500% for dosages from 130 to  $300 \text{ gO}_3/\text{kgSV}$ .

All results obtained during the experimentation give the indication that the ozonolysis process does not express inhibitory effects with respect to the anaerobic digestion

process for the dosages tested. A preliminary economic-environmental assessment of the process confirms its sustainability if combined with efficient thermal/electrical recovery systems of the biogas produced or biomethane upgrading and in a context with sludge disposal costs greater than  $150 \text{ €/t}$ .

**Keywords:** *sludge treatment, biogas, ozone, recover of energy and material, sustainability.*

## 1. Introduzione

Nell'ambito degli impianti di trattamento delle acque reflue, la digestione anaerobica è una tecnologia già ampiamente utilizzata, rappresentando l'unica unità di trattamento a bilancio energetico positivo, e svolgendo quindi un ruolo chiave in un'ottica di sostenibilità economico-ambientale dei processi depurativi. È opportuno, tuttavia, considerare che la degradabilità anaerobica del fango di depurazione è limitata dalla biodisponibilità del materiale organico in esso contenuto: il primo stadio della sequenza dei processi microbiologici di digestione anaerobica è infatti quello dell'idrolisi enzimatica, che consente di solubilizzare il materiale particolato rendendolo quindi biodisponibile per le successive fasi di trasformazione fino alla produzione del biogas. Una quota parte della sostanza particolata, ad esempio, è costituita da biomassa batterica la cui parete cellulare rappresenta una barriera fisica che rende indisponibile il materiale organico degradabile in essa contenuto. In tale ambito, il trattamento dei fanghi mediante un forte ossidante come l'ozono consente un incremento della biodisponibilità del substrato tramite la lisi cellulare, che a sua volta determina un aumento della produzione di biogas e una contestuale riduzione del quantitativo di fango da smaltire.

L'ozono può essere applicato, in linea di principio, sia come pretrattamento a monte della fase di digestione (pre-ozonolisi), sia a valle del processo di stabilizzazione anaerobica (post-ozonolisi), su una linea di ricircolo del fango o in presenza di un secondo stadio di digestione che riceve il fango ozonizzato valorizzando quindi il potenziale metanigeno residuo.

Se da un lato il trattamento con ozono consente la solubilizzazione del materiale organico particolato difficilmente idrolizzabile biologicamente, dall'altro può determinare una parziale mineralizzazione (ossidazione aerobica/chimica completa a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) della sostanza organica: quest'ultimo aspetto deve essere quindi limitato in quanto ridurrebbe la disponibilità del materiale organico degradabile e quindi la sua successiva conversione a metano. L'aspetto critico

è dunque quello di individuare la dose ottimale di ozono che permetta di massimizzare la biodegradabilità del fango, minimizzare gli effetti di mineralizzazione ed eventualmente incrementare le cinetiche di idrolisi, che rappresentano in genere la fase limitante del processo di digestione anaerobica per substrati particolari quali i fanghi di depurazione.

I principali effetti positivi dati dall'ozonolisi del fango osservati in letteratura (Tabella 1), sono sintetizzati nel seguito:

- aumento della componente solubile della sostanza organica con contestuale riduzione della componente particolata;
- conseguente incremento della produzione specifica di biogas e dell'abbattimento di SSV;
- abbattimento dei PPCBs (Pharmaceutical and Personal Care Products) (Carballa et al. 2007) e l'abbattimento degli EDCs (Endocrine Disrupting Compounds) (Ak et al. 2013);
- possibile modifica o riduzione della concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  nel biogas: l'introduzione, all'interno di un digestore, dell'ossigeno residuo dal processo di ozonazione del fango potrebbe infatti innescare il metabolismo dei batteri solfato ossidanti garantendo una parziale ossidazione dell' $\text{H}_2\text{S}$  a zolfo elementare come avviene nei processi di micro-aerazione per la desolfurazione del biogas (Mahdy et al., 2020, Jeníček et al., 2017, Krayzelova L., 2015).

Nel recente studio di Tuncay et al. (2022), si è osservato come ad un incremento della produzione di biogas dell'8% per dosaggi di  $0,06 \text{ gO}_3/\text{gSST}$  è corrisposto un incremento di produzione di metano del 48%, ad indicazione di un incremento della concentrazione del metano nel biogas correlata ad un aumento dell'abbondanza della specie acetotrofica *Methanoseta*.

Bakhshi et al. (2018) ha osservato un effetto positivo anche operando a temperature psicrofile ( $20^\circ\text{C}$ ); con un dosaggio pari a  $0,02 \text{ gO}_3/\text{gSSV}$  ha ottenuto una produzione del 15% maggiore rispetto al fango tal quale sottoposto a digestione anaerobica mesofila a  $35^\circ\text{C}$ . In questi termini il processo di ozonolisi po-

trebbe introdurre un importante elemento di sostenibilità economico-energetica nel trattamento dei fanghi, consentendo alla fase di digestione anaerobica di ottenere le medesime prestazioni in condizioni di temperature ridotte.

Esistono inoltre esperienze di trattamento con ozono di altre matrici organiche, quali la vinassa (Aquino et al., 2015) e la frazione organica dei rifiuti (Cesaro et al., 2019, 2020).

In relazione agli effetti potenzialmente negativi dovuti al trattamento con ozono, si elenca:

- aumento della concentrazione di azoto ammoniacale in digestione e quindi nel fango digerito, dovuta all'incrementata idrolisi delle proteine (Silvestre et al. 2015). Tale effetto è comune ad altri processi di pretrattamento dei fanghi e va sempre tenuto in considerazione, allo scopo di valutarne i potenziali impatti sia in fase di digestione (inibizione da ammoniacale), sia sulla linea acque dell'impianto di depurazione a seguito di ricircolo della frazione liquida del digestato;
- mineralizzazione per via chimica o biologica aerobica di una parte del substrato organico biodegradabile, a causa di dosaggi di ozono troppo elevati. Silvestre et al. (2015) ha osservato che dosi di ozono superiori a  $0,08 \text{ gO}_3/\text{gSST}$  applicate a un fango misto hanno portato ad una riduzione del 16% dei VS. Anche Chacana et al. (2017) ha individuato un dosaggio limite superiore, pari a  $0,22 \text{ gO}_3/\text{gCOD}$ , oltre il quale si è osservata una diminuzione della concentrazione di COD totale del fango pari al 14%, rispetto alla matrice non trattata;
- riduzione del pH, a causa dell'ossidazione della sostanza organica con corrispondente riduzione dell'alcalinità del fango, e la formazione di intermedi refrattari (Bougrier et al., 2007) o inibenti, quali aldeidi (Silvestre et al., 2015), per dosi particolarmente elevate.

Gli effetti del trattamento con ozono sulle caratteristiche di disidratabilità del fango sono ancora oggetto di dibattito, con risultati contrastanti riportati in letteratura. Carballa et al. (2007) ha osservato un peggioramento della disidratabilità del fango, misurata tramite parametri quali SRF (Specific Resistance to Filtration) e il coefficiente di comprimibilità su fango digestato a valle dell'ozonazione, identificandone la causa nella capacità dell'ozono di modificare la struttura microscopica dei fiocchi i quali, risultando più dispersi causano più facilmente l'intasamento dei filtri. Anche Weemaes et al. (2000) hanno riscontrato un peggioramento della filtrabilità del fango a seguito del trattamento con ozono misurata mediante CST (Capillary Suction Time); tuttavia, l'autore ha rilevato che tale peggioramento scompare a valle della fase di

digestione anaerobica, non costituendo quindi un problema per le successive unità di trattamento del fango. In contrapposizione a tali risultati, Chacana et al. (2017) attraverso la determinazione di CST, TTF (Time To Filter) e SVI (Sludge Volume Index) ha evidenziato come l'applicazione dell'ozono non abbia determinato modifiche significative alle caratteristiche di filtrabilità e disidratabilità di un fango primario. Gli stessi autori evidenziano poi come, l'applicazione dell'ozono su fango digerito (in configurazione di post-trattamento), abbia determinato un miglioramento della filtrabilità e della sedimentabilità del fango trattato. In conclusione, non è ancora possibile sostenere con ragionevole certezza che l'ozono sia in grado di migliorare o peggiorare le caratteristiche di disidratabilità di un fango, trattato con ozono e successivamente sottoposto a digestione anaerobica. È inoltre da osservare come la letteratura sia carente in tale ambito, e necessiti di studi finalizzati a chiarire il ruolo dell'ozono sull'intera filiera di trattamento del fango e non solo limitatamente alla digestione anaerobica.

Il presente lavoro, condotto nell'ambito del progetto PerFORM WATER 2030 finanziato da Regione Lombardia (<http://www.performwater2030.it/>), ha avuto come finalità quello di verificare l'applicabilità e l'efficacia dell'ozonolisi alla scala pilota/reale quale pretrattamento del fango in ingresso alla digestione anaerobica. Allo stato attuale la letteratura riporta numerose esperienze di studi a scala laboratorio e scala pilota che confermano la possibilità di incrementare la produzione di biogas a seguito di un trattamento di ozonolisi (TRL4-5). Risultano invece isolate le esperienze a scala reale che dimostrino l'efficacia e la sostenibilità dal punto di vista operativo e gestionale del processo di ozonolisi combinato alla digestione anaerobica (Yasui et al., 2005).

Il progetto di ricerca ha previsto anche una fase di studio a scala laboratorio per valutare gli effetti dovuti all'applicazione di diversi dosaggi di ozono sul fango influente ed effluente la digestione anaerobica. La sperimentazione è stata svolta utilizzando come caso di studio 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, essendo il rimanente 30% di origine civile. La linea di trattamento delle acque e dei fanghi è di tipo convenzionale e il fango misto che viene generato risulta essere scarsamente degradabile.

## 2. Materiali e metodi

Lo studio è stato condotto nel periodo compreso tra marzo 2019 e aprile 2021.

La linea fanghi dell'impianto di depurazione riceve i fanghi primario e secondario (60%-40% rispetto alle

**Tabella 1.** Confronto dei risultati ottenuti in letteratura sul trattamento con ozono dei fanghi di depurazione destinati a digestione anaerobica.

Riferimento bibliografico	Tipologia di trattamento	Tipologia di sperimentazione	Tipologia di fanghi	Caratteristiche fango non trattato	Dose	Incremento solubilizzazione	Incremento BMP
Bougrier et al., 2007	Pre-ozonolisi	Scala laboratorio e prove di BMP	Fango attivo	COD <sub>sol</sub> : 0,7 g/L SST/ST: 0,96 g/g SSV/SST: 0,86 g/g COD <sub>sol</sub> /COD: 0,04 g/g BMP: 150 mL <sub>biogas</sub> /gCOD	0,015 – 0,18 gO <sub>3</sub> /gSST	COD <sub>sol</sub> : +1.114% SST/ST: -41%	+145%
Carballa et al., 2007	Pre-ozonolisi	Scala pilota mesofilia (37 °C)	Fango misto (70%v/v primario)	COD <sub>sol</sub> : 6 g/L COD <sub>sol</sub> /COD: 0,09 g/g SSV/SST: 0,64 g/g	0,02 gO <sub>3</sub> /gSST	COD <sub>sol</sub> : +167%	+26%
		Scala pilota termofilia (55 °C)					+4,6%
Ak et Al., 2013	Pre-ozonolisi	Scala laboratorio mesofilia (semi-continua)	Fango attivo	COD <sub>sol</sub> : 0,4 g/L SSV/SST: 0,62 g/g	0,66 mgO <sub>3</sub> /gSSV	COD <sub>sol</sub> : +75%	+33%
					1,33 mgO <sub>3</sub> /gSSV	COD <sub>sol</sub> : +260%	+100%
					2,65 mgO <sub>3</sub> /gSSV	COD <sub>sol</sub> : +425%	+166%
Weemaes et al., 2000	Pre-ozonolisi	Scala laboratorio e prove in batch	Fango attivo	COD <sub>sol</sub> : 0,06 g/L COD <sub>sol</sub> /COD: 0,01 g/g SSV: 5,7 g/L SSV/SST: 0,63 g/g TOC: 2,9 g/L	0,1 gO <sub>3</sub> /gCOD	COD <sub>sol</sub> : +29% TOC: +16% SST: -40% SSV: -50%	+135%
Silvestre et al., 2015	Pre-ozonolisi	Scala laboratorio e prove di BMP	Fango attivo	-	0,063 gO <sub>3</sub> /gSST	-	+21%
			Fango misto (40% primario)	-	0,063 gO <sub>3</sub> /gSST	-	+23%
Cachana et al., 2017	Post-ozonolisi	Scala laboratorio (semi-continua)	Fango digestato	COD <sub>sol</sub> : 1,07 g/L COD <sub>sol</sub> /COD: 0,02 g/g BMP: 189 mLCH <sub>4</sub> /gCOD	0,14 gO <sub>3</sub> /gCOD	COD <sub>sol</sub> : +176%	+55%
	Pre-ozonolisi		Fango primario	COD <sub>sol</sub> : 1,03 g/L COD <sub>sol</sub> /COD: 0,072 g/g	0,03 gO <sub>3</sub> /gCOD	COD <sub>sol</sub> : +24%	-
Tuncay et al., 2022	Pre-ozonolisi	Scala laboratorio (semi-continua)	Fango primario	SSV/SST: 0,7 g/g	0,06 gO <sub>3</sub> /gSST	-	+48%

portate idrauliche e 40%-60% rispetto ai solidi sospesi) con un'età del fango di supero dell'ordine di 30 giorni ed è costituita dalle seguenti unità: pre-ispessimento statico, digestione anaerobica (Carico organico volumetrico – OLR: 0,5-2 kgSV/m<sup>3</sup>/d; Tempo di ritenzione idraulica – HRT: 20 giorni), post-ispessimento statico, disidratazione con nastro pressa ed essiccazione del fango. La produzione di biogas del digestore anaerobico (in assenza di ozonolisi) si attesta su valori compresi tra 200 e 500 m<sup>3</sup>/d, con valori mediani dell'ordine di 270 m<sup>3</sup>/d e una frazione di metano dell'ordine del 67%.

### 2.1. Studio a scala reale

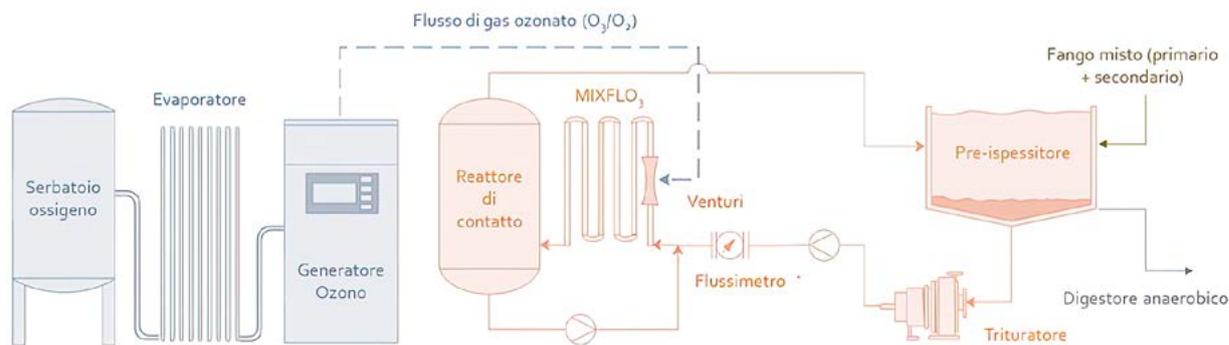
La sperimentazione a scala reale ha previsto l'installazione di un impianto pilota di ozonolisi in corrispondenza del pre-ispessitore dell'impianto di depurazione, la sua conduzione e il monitoraggio dei principali parametri operativi e di alcune variabili di interesse.

#### 2.1.1. Descrizione e conduzione dell'impianto di ozonolisi

In Figura 1 si riporta uno schema dell'impianto pilota integrato al pre-ispessitore dell'impianto, e in Figura 2 alcune immagini dell'installazione. Complessivamente l'impianto di ozonolisi installato era costituito dalle seguenti componenti:

- Generatore Ozono Wedeco SMOevo410 con capacità massima di 1,8 kgO<sub>3</sub>/h al 13% alimentato con O<sub>2</sub> puro.
- Reattore di dissoluzione e contatto della miscela ozono/ossigeno nel fango trattato: reattore da 1 m<sup>3</sup> con sistema di iniezione MIXFLO<sub>3</sub> (sistema di *pump injection* con ossigenatore tubolare di dissoluzione ed eiettore liquido-liquido).
- Pompa di alimentazione a lobi Vogelsang (0-10 m<sup>3</sup>/h).
- Trituratore Vogelsang Rota Cut 5000 pro.

L'impianto pilota è stato alimentato in continuo con



**Figura 1.** Schema dell'impianto pilota di ozonolisi del fango pre-ispessito, installato presso l'impianto di depurazione.

fango prelevato in uscita dal pre-ispessitore. Il fango trattato è stato poi ricircolato in testa al pre-ispessitore, inducendo nella tramoggia una condizione di quasi completa miscelazione ( $V_{\text{tramoggia}} : 250 \text{ m}^3$ ).

Mediamente, la portata alimentata all'impianto pilota è stata di  $3 \text{ m}^3/\text{h}$ , corrispondente a circa il 30% della portata totale in ingresso al pre-ispessitore. In funzione di tale configurazione, si sottolinea come i risultati analitici riscontrati per il fango in uscita al pre-ispessitore risultino essere influenzati dalla diluizione nella frazione di fango non trattato e dai probabili processi di degradazione del materiale disciolto prodotto, instauratisi nel pre-ispessitore stesso (tempo di ritenzione nel pre-ispessitore pari a 1 giorno).

Poiché il fango addotto al pre-ispessitore era caratterizzato da un significativo contenuto di materiale grossolano (fibre/filacci/corpi solidi), tale condizione ha determinato frequenti fermi impianto causati dall'intasamento delle linee di alimentazione del fango, malgrado la presenza di una unità, di triturazione in testa al reattore di ozonolisi.

### 2.1.2. Piano sperimentale e modalità di analisi dei dati raccolti

Il piano sperimentale ha previsto l'applicazione di un dosaggio di ozono incrementale compreso tra 5 e  $60 \text{ gO}_3/\text{kgSV}$  (valore medio di  $25 \text{ gO}_3/\text{kgSV}$ ) in riferimento al fango trattato nell'impianto pilota, e conseguentemente pari a  $1,5 \div 15 \text{ gO}_3/\text{kgSV}$  (valore medio  $6 \text{ gO}_3/\text{kgSV}$ ) se riferito alla portata totale in ingresso al pre-ispessitore. I dosaggi indicati non considerano l'efficienza di trasferimento dell'ozono e fanno quindi riferimento all'ozono dosato e non effettivamente trasferito.

Le caratteristiche qualitative del biogas prodotto sono state monitorate mediante analizzatore in continuo di  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{O}_2$  (Mavetec BioBasic) installato sulla linea del biogas del digestore anaerobico.

Il monitoraggio analitico ha incluso la caratterizzazione del fango in tre sezioni dell'impianto pilota: ingresso al pre-ispessitore (nel seguito "IN-Pre-ispessitore"), in uscita dal pre-ispessitore (nel seguito "OUT-Pre-ispessitore") e in uscita dall'impianto pi-



**Figura 2.** Immagini dell'impianto pilota di ozonolisi per il trattamento di fango pre-ispessito. Da sinistra: generatore ozono, vista frontale del reattore di contatto integrato al pre-ispessitore, vista dal retro del reattore stesso.

lota (nel seguito “OUT-Impianto pilota”). Su ciascuno di questi tre flussi sono stati determinati, con frequenza settimanale, i seguenti parametri: solidi totali (ST) e volatili (SV), solidi sospesi totali (SST) e volatili (SSV), pH, ossigeno disciolto (OD), potenziale redox, alcalinità, azoto ammoniacale, fosforo solubile, COD totale, COD solubile, TKN totale, TKN solubile, contenuto di acidi grassi volatili (VFA) e di sostanze organiche quali proteine e carboidrati (totali e in forma disciolta).

L'incremento di produzione di biogas è stato verificato a scala reale mediante l'analisi delle portate di biogas prodotto dal digestore e a scala laboratorio, mediante l'esecuzione di test di BMP su campioni di fango prelevati nelle tre sezioni di monitoraggio (secondo metodo UNI/TS11703:2018).

Data la variabilità delle condizioni operative (temperatura, HRT, OLR) con cui è stato gestito il digestore durante periodo di svolgimento della sperimentazione (e non dovute alla sperimentazione in corso), i dati raccolti alla scala reale sono stati interpretati mediante un'analisi statistica multivariata (Analisi delle Componenti Principali – PCA), mediante software SPSS v.27, al fine di correlare la produzione di biogas alle condizioni di carico ed esercizio del digestore anaerobico, alle caratteristiche qualitative del fango alimentato e all'operatività del sistema di ozonolisi.

## 2.2. Studio a scala laboratorio

Lo studio a scala di laboratorio ha avuto come obiettivo quello di verificare l'influenza della dose di ozono sulle caratteristiche chimico-fisiche e di degradabilità anaerobica del fango trattato. I test di ozonolisi sono stati condotti sia su campioni di fango in uscita dal pre-ispessitore (fango fresco) sia su campioni di digestato prelevato dalla linea di ricircolo del fango del digestore (fango digestato). Sul fango in ingresso alla digestione (nel seguito “F”) sono stati testati dosaggi netti pari a: D1-F = 20 gO<sub>3</sub>/kgSV, D2-F = 50 gO<sub>3</sub>/kgSV, D3-F = 90 gO<sub>3</sub>/kgSV, D4-F = 140 gO<sub>3</sub>/gSV. Sul digestato (nel seguito “D”), sono stati testati invece dosaggi più elevati come anche indicato in letteratura (Chacana et al., 2017): D1-D = 130 gO<sub>3</sub>/kgSV, D2-D = 185 gO<sub>3</sub>/kgSV, D3-D = 240 gO<sub>3</sub>/kgSV, D4-D = 300 gO<sub>3</sub>/kgSV.

Tali prove sono state effettuate in batch, utilizzando una colonna in vetro e un volume di fango pari a 2-3 litri. Il fango veniva alimentato in continuo con una miscela di ossigeno/ozono secondo flussi dell'ordine di 70-75 mgO<sub>3</sub>/L<sub>FANGO</sub>/minuto, attraverso un diffusore poroso posto sul fondo della colonna, e per una durata utile al raggiungimento del dosaggio di ozono desiderato. La miscela di O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> è stata prodotta mediante generatore ozono Wedeco 8HC (capacità di produzione di 8 gO<sub>3</sub>/h al 7%). Al fine di determinare il dosaggio

netto di ozono, nel corso delle prove è stata monitorata in continuo la concentrazione di ozono nell'off-gas della colonna di reazione mediante analizzatore PCI-HC400. In particolare, è stata calcolata la resa di trasferimento dell'ozono nel fango trattato, secondo la relazione a seguire:

$$\eta_{\text{trasferimento}} = \frac{O_{3, \text{in colonna}} [\text{g}/\text{Nm}^3] - O_{3, \text{out colonna}} [\text{g}/\text{Nm}^3]}{O_{3, \text{in colonna}} [\text{g}/\text{Nm}^3]} \quad (1)$$

Dove:

- $\eta_{\text{trasferimento}}$  rappresenta la resa di trasferimento dell'ozono nel fango trattato.
- $O_{3, \text{in colonna}}$  rappresenta la concentrazione di ozono nel gas in ingresso alla colonna.
- $O_{3, \text{out colonna}}$  rappresenta la concentrazione di ozono nel gas in uscita dalla colonna.

Sui campioni di fango tal quale (fresco e digestato, nel seguito “D0-F e D0-D”) e trattati sono stati determinati i seguenti parametri: BMP, pH, alcalinità, OD, OUR (*Oxygen Uptake Rate*), ST, SV, SST, SSV, COD totale e solubile, TKN totale e solubile, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, carboidrati totali e solubili, proteine totali e solubili e VFA.

## 2.3. Metodi Analitici

Le analisi di pH sono state condotte mediante metodo APAT IRSA CNR M 29/2003. L'ossigeno disciolto e il potenziale redox sono stati determinati mediante sonde portatili Hach-Lange o WTW. L'alcalinità è stata determinata mediante Standard Methods 2320 (APHA, 2017).

Le analisi di ST, SV, SST, SSV, sono state eseguite secondo Standard Methods 2540 (APHA, 2017).

Le analisi di COD totale e solubile sono state svolte mediante kit analitici Hach Lange o Merck.

Le analisi dell'azoto ammoniacale sono state eseguite mediante metodo APAT IRSA CNR 4030B 29/2003 o mediante kit analitici Hach Lange. L'analisi di TKN è stata eseguita con metodica APAT IRSA CNR 5030 29/2003, modificata nel volume. Le analisi di NO<sub>3</sub>-N sono state eseguite mediante kit analitici Hach Lange.

Le analisi di PO<sub>4</sub>-P e P<sub>tot</sub> sono state eseguite mediante metodo APAT IRSA CNR 4110 A1 e A2, 29/2003.

La determinazione dei VFA (acido acetico, propionico, butirrico, isovalerico e valerico) è stata eseguita mediante gas cromatografo (DANI Master GC) accoppiato con FID secondo Standard Methods 5560 (APHA, 2017).

La filtrabilità è stata eseguita mediante determinazione del tempo di suzione capillare (CST) secondo Standard Methods 2710G (APHA, 2017), utilizzando l'apparato Type 304 CST (Triton Electronics).

Le analisi biologiche sono state eseguite secondo metodo IRSA CNR, Appendice A caratterizzazione Microscopica del fango attivato, Quaderni 110, 1999.

I test di OUR sono stati eseguiti secondo metodo interno SIAD (LBP6A, 2021) in barattolo aperto da 1 litro aperto mantenuto in completa miscelazione, su campioni di 1 litro di fango sottoposti a trattamento di ozonolisi, mediante la determinazione della variazione di ossigeno disciolto nel tempo. La concentrazione di ossigeno è stata rilevata mediante analizzatore WTW Multi 340i e sensore WTW CelloX325.

Il contenuto di carboidrati e proteine è stato determinato mediante metodo Dubois e metodo BCA (Bicinchoninic Acid Method) rispettivamente, utilizzando glucosio (Glu) e sieralbumina bovina (BSA) come standard. I seguenti coefficienti sono stati adottati per convertire le misure di carboidrati e proteine in concentrazione di COD equivalente: 1,06 gCOD/gGlu, 1,74 gCOD/gBSA.

I test di BMP sono stati svolti mediante misura volumetrica del metano, secondo metodica UNI/TS11703:2018, e prevedendo prima dell'allestimento del test lo strippaggio dell'ossigeno residuo del fango sottoposto a ozonolisi. Ciascun test, comprensivo di una prova in bianco per la determinazione del metano residuo generato dall'inoculo, è stato svolto in triplo, impostando un rapporto inoculo/substrato (I/S) pari a 2 gSV/gSV, e adottando un volume utile di prova pari all'80% del volume disponibile. L'inoculo anaerobico è stato campionato dal digestore stesso dell'impianto di depurazione oggetto del presente studio; il campione prelevato è stato quindi preliminarmente sottoposto ad una fase di degasaggio a 35°C per circa 5-7 giorni, al fine di ridurre la produzione specifica di metano.

**Tabella 2.** Elaborazione statistica dei parametri analitici monitorati nel corso dello studio di ozonolisi a scala reale (marzo 2019-febbraio 2020).

	UdM	IN Pre-ispessitore				OUT Pre-ispessitore				OUT Impianto pilota			
		N.dat	Media	Mediana	Dev.st.p	N.dat	Media	Mediana	Dev.st.p	N.dat	Media	Mediana	Dev.st.p
Dose O <sub>2</sub>	[gO <sub>2</sub> /kgSV]					21	<b>6,32</b>	4,38	4,45	21	<b>24,9</b>	18,8	16,4
pH	[unità]	19	<b>6,98</b>	7,03	0,20	15	<b>6,87</b>	6,92	0,19	11	<b>7,04</b>	7,13	0,24
Redox	[mV]	4	<b>-272</b>	-260	70	4	<b>-251</b>	-233	78	3	<b>-10</b>	-35	39
Alk	[mgCaCO <sub>3</sub> /l]	9	<b>1.185</b>	1.195	355	6	<b>1.258</b>	1.279	285	6	<b>1.391</b>	1.370	126
ST	[gST/L]	22	<b>22,1</b>	23,6	4,39	17	<b>23,4</b>	23,9	4,71	13	<b>27,6</b>	28,6	3,86
SV	[gSV/L]	22	<b>13,9</b>	14,7	2,76	17	<b>15,2</b>	14,9	3,45	13	<b>18,7</b>	19,6	3,14
SV/ST	[g/g]	22	<b>0,63</b>	0,64	0,51	17	<b>0,65</b>	0,63	0,58	13	<b>0,68</b>	0,67	0,53
SST	[gSST/L]	24	<b>20,1</b>	20,4	5,06	20	<b>21,4</b>	22,1	4,47	15	<b>25,6</b>	24,8	3,06
SSV	[gSSV/L]	24	<b>12,6</b>	11,9	3,23	19	<b>13,7</b>	13,9	3,01	15	<b>17,0</b>	17,2	2,65
SSV/SST	[g/g]	22	<b>0,63</b>	0,64	0,06	18	<b>0,64</b>	0,65	0,04	15	<b>0,66</b>	0,66	0,04
COD	[mgO <sub>2</sub> /L]	22	<b>22.014</b>	22.275	6.564	20	<b>25.075</b>	26.000	5.720	18	<b>28.644</b>	26.650	5.756
COD sol	[mgO <sub>2</sub> /L]	24	<b>277</b>	182	209	20	<b>424</b>	289	308	16	<b>1.026</b>	1.039	624
CODs/COD	g/g	20	<b>0,0150</b>	0,0129	0,0113	19	<b>0,0178</b>	0,0145	0,0121	16	<b>0,0352</b>	0,0343	0,0219
TKN <sub>tot</sub>	[mg/L]	21	<b>997</b>	1.073	246	20	<b>1.071</b>	1.044	246	18	<b>1.216</b>	1.127	227
TKN sol	[mg/L]	24	<b>55,6</b>	43,3	34,7	20	<b>94,5</b>	59,9	72,7	18	<b>153,8</b>	149,5	90,2
NH <sub>4</sub> -N	[mg/L]	22	<b>24,1</b>	23,1	7,2	18	<b>32,8</b>	32,3	7,8	15	<b>37,6</b>	36,4	6,1
Norg	[mg/L]	19	<b>977</b>	1.055	250	17	<b>1.058</b>	1.012	252	17	<b>1.194</b>	1.098	229
Norg sol	[mg/L]	19	<b>35,1</b>	24,4	31,2	18	<b>63,8</b>	33,0	77,1	18	<b>122,5</b>	129,7	89,8
Norg sol/ Norg	[g/g]	17	<b>0,033</b>	0,025	0,025	17	<b>0,053</b>	0,025	0,056	17	<b>0,093</b>	0,115	0,062
NO <sub>3</sub> -N	[mg/L]	22	<b>0,47</b>	0,45	0,19	18	<b>0,61</b>	0,62	0,14	14	<b>4,15</b>	3,78	3,24
P sol	[mg/L]	21	<b>4,71</b>	3,60	3,50	19	<b>6,57</b>	5,48	3,60	15	<b>5,76</b>	4,64	3,66
Acetico	[mg/L]	20	<b>300</b>	313	108	18	<b>319</b>	276	130	14	<b>378</b>	304	193
Propionico	[mg/L]	20	<b>16,9</b>	<10,0	18,3	18	<b>18,9</b>	10,7	17,3	14	<b>25,2</b>	10,0	22,2
Isobutirrico	[mg/L]	20	<b>34,8</b>	36,7	14,6	18	<b>36,7</b>	34,8	11,3	14	<b>41,3</b>	37,4	13,2
Butirrico	[mg/L]	15	<b>11,7</b>	<10,0	4,55	15	<b>12,6</b>	<10,0	4,74	14	<b>12,0</b>	<10,0	4,09
Isovalerico	[mg/L]	15	<b>9,86</b>	<10,0	1,96	15	<b>10,31</b>	<10,0	2,48	14	<b>10,89</b>	<10,0	2,89
Valerico	[mg/L]	14	<b>&lt;10,0</b>	<10,0	-	14	<b>&lt;10,0</b>	<10,0	-	14	<b>10,1</b>	<10,0	0,25
VFA tot	[mg/L]	20	<b>352</b>	369	127	17	<b>388</b>	320	143	14	<b>447</b>	374	219
BMP	[NmLCH <sub>4</sub> / gSV]	5	<b>140</b>	113	71,4	5	<b>160</b>	167	65,4	4	<b>171</b>	179	73,4
CH totali	[mgGlu/L]	17	<b>2.999</b>	3.029	538	17	<b>3.409</b>	2.947	1.457	15	<b>3.987</b>	3.734	2.061
CH solubili	[mgGlu/L]	17	<b>4,92</b>	3,94	3,78	17	<b>10,38</b>	9,88	5,57	15	<b>55,87</b>	49,59	30,43
CHs/CHtot	[g/g]	17	<b>0,0016</b>	0,0013	0,0010	17	<b>0,0036</b>	0,0026	0,0024	15	<b>0,0149</b>	0,0140	0,0062
PT totali	[mgBSA/L]	17	<b>7.377</b>	6.649	3.168	17	<b>7.417</b>	7.262	1.788	15	<b>5.740</b>	5.975	1.798
PT solubili	[mgBSA/L]	17	<b>75,2</b>	67,0	48,55	17	<b>63,3</b>	56,5	28,23	15	<b>222,0</b>	130,1	180,0
PTs/PTtot	[g/g]	17	<b>1,02</b>	0,97	0,01	17	<b>0,88</b>	0,86	0,00	15	<b>4,00</b>	3,75	2,75
Filtrabilità	CST-s/SST	3	<b>4,13</b>	3,96	0,47	3	<b>4,61</b>	4,45	0,53				

### 3. Risultati e discussioni

#### 3.1. Effetti di solubilizzazione a scala reale

In Tabella 2 si riporta l'elaborazione statistica di tutti i parametri analitici monitorati nel corso della sperimentazione a scala reale nelle diverse sezioni del processo a monte della digestione anaerobica.

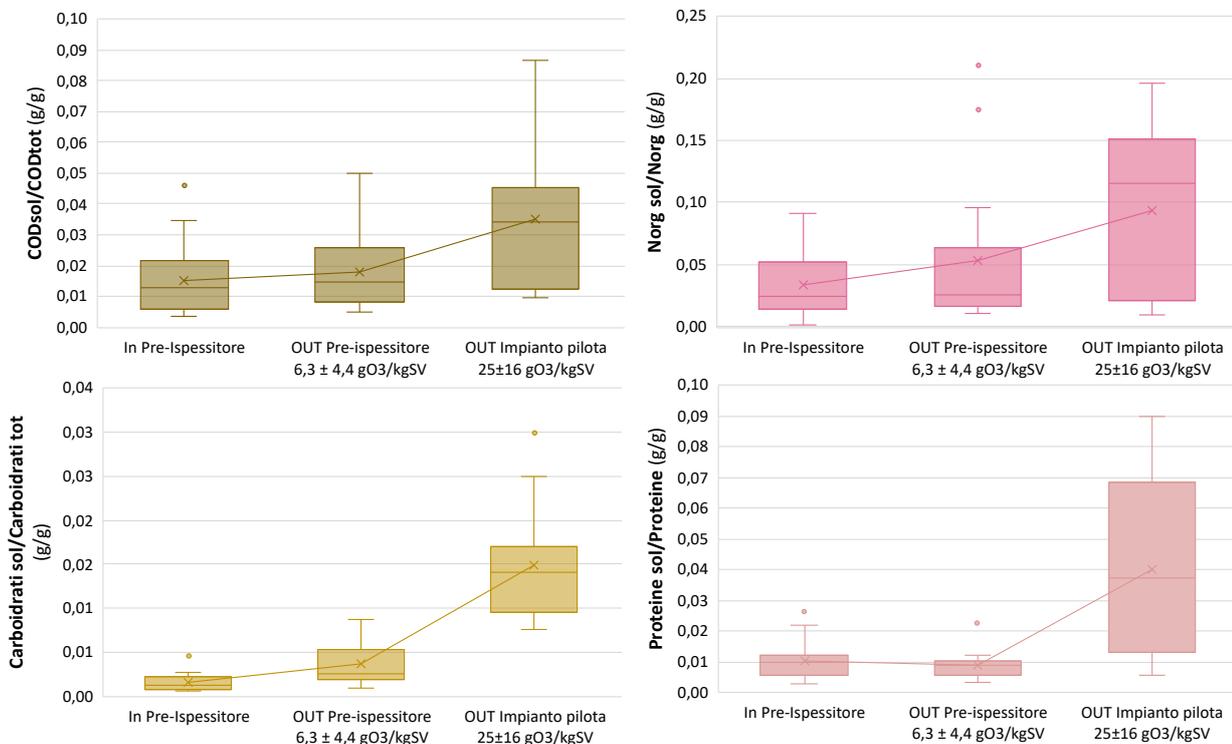
Il fango in ingresso al pre-ispessitore risulta mediamente caratterizzato da un contenuto di solidi totali e sospesi di 22 gST/L e 20,1 gSST/L con una frazione volatile pari a 0,63 gSV/gST. Il COD del fango si attesta su valori medi di 22 gO<sub>2</sub>/L con un rapporto COD/SV pari a 1,58 gCOD/gSV ed un contenuto solubile del 1,5%. Si riscontra in media un contenuto di 997 mgTKN/L, quasi esclusivamente costituito dalla frazione organica (98%). La frazione di azoto organico disciolto risulta essere pari al 3,3% del contenuto totale. Il fango presenta un'alcalinità pari a 1.185 mgCaCO<sub>3</sub>/L, pH neutro e un potenziale redox di -272 mV.

Nei grafici di Figura 3 si rappresenta la sintesi delle grandezze statistiche dei rapporti tra componenti solubili e totali dei principali parametri, nel fango in ingresso al pre-ispessitore, in uscita dal pre-ispessitore con dosaggio di ozono attivo e in uscita dall'impianto pilota. I dosaggi di ozono (gO<sub>3</sub>/kgSV) sono stati determinati considerando l'ozono alimentato (gO<sub>3</sub>/h) al processo rispetto ai SV (kgSV/h) alimentati al pre-ispessitore o all'impianto pilota. I dosaggi di ozono testati risultano nei due casi rispettivamente pari a 6,3±4,4 gO<sub>3</sub>/kgSV e 25±16 gO<sub>3</sub>/kgSV (dosaggi totali al lordo dell'efficienza di trasferimento).

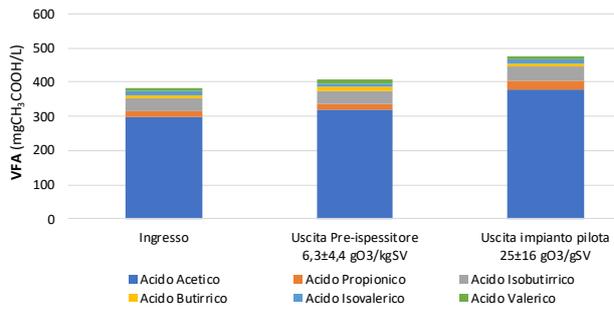
Dall'analisi dei dati si evince come il trattamento con ozono determini un incremento della frazione solubile organica e azotata del fango. Si evidenzia come in assenza del processo di ozonolisi tale effetto di solubilizzazione nel pre-ispessitore sia risultato più contenuto per il COD o addirittura non si sia verificato per l'azoto organico.

Dall'analisi dei dati, si riscontra come in media rispetto al valore in ingresso al pre-ispessitore, la frazione disciolta in uscita dal pre-ispessitore e dall'impianto pilota, risulti essere rispettivamente 1,3-2,0 volte superiore per il COD e 1,2-3,0 volte superiore per l'azoto. Si sottolinea come la frazione solubile di COD e Azoto organico del fango in uscita dall'impianto pilota incrementi nonostante l'aumento della concentrazione dei solidi totali, dovuta a un addensamento del fango nel punto di campionamento posto in prossimità dell'aspirazione della pompa di ricircolo del pilota. A tali incrementi corrispondono aumenti anche nel contenuto disciolto di carboidrati (2-9 volte superiore in uscita alle due sezioni rispetto all'ingresso) e proteine (6 volte superiore in uscita dall'impianto pilota rispetto all'ingresso) ad indicazione di come l'azione dell'ozono si esprima nella lisi del materiale polimerico intra-extracellulare, caratterizzato da una natura proteico-zuccherina.

La concentrazione dei composti solubili nel fango in uscita dall'impianto pilota di ozonizzazione raggiunge in media valori dell'ordine di 1.000 mgCOD/L, 123 mgNorg/L e 36 mgNH<sub>4</sub>-N/L. Conseguentemente, a



**Figura 3.** Box plot (90%ile) dei rapporti tra frazioni solubili e tal quali di COD, Azoto organico, Carboidrati e Proteine nel fango in ingresso al pre-ispessitore, in uscita dal pre-ispessitore e in uscita dall'impianto pilota (n. dati=15-21).

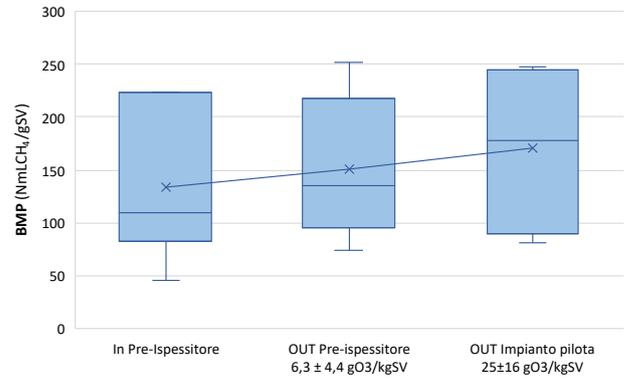


**Figura 4.** Valore medio VFA nel fango in ingresso al pre-ispessitore rispetto al fango trattato con ozono in uscita dal pre-ispessitore e in uscita dall'impianto pilota (n=14-21).

seguito del trattamento con ozono, la concentrazione della sostanza solubile nel fango in uscita dal pre-ispessitore risulta (tra parentesi gli incrementi rispetto all'ingresso): COD: 420 mgO<sub>2</sub>/L (+147 mgO<sub>2</sub>/L), N organico: 64 mgNorg/L (+ 29 mgNorg/L), N-NH<sub>4</sub>: 33 mgNH<sub>4</sub>-N/L (+9 mgNH<sub>4</sub>-N/L). Non si riscontrano al contrario, variazioni significative sul fosforo rimasto entro valori di 4-6 mgPsol/L lungo la filiera di trattamento.

L'effetto della lisi espressa dall'ozono si nota anche dal contenuto di acidi volatili, che aumenta del 30% in uscita dall'impianto pilota, con oltre l'80% riferibile all'acido acetico. Tale incremento è probabilmente riconducibile all'effetto dell'ozono nella degradazione di substrati organici più complessi (Li et al., 2017).

Le prove di BMP svolte sul fango prelevato nelle diverse sezioni dell'impianto (Figura 5) mostrano come rispetto al fango alimentato al pre-ispessitore, il fango

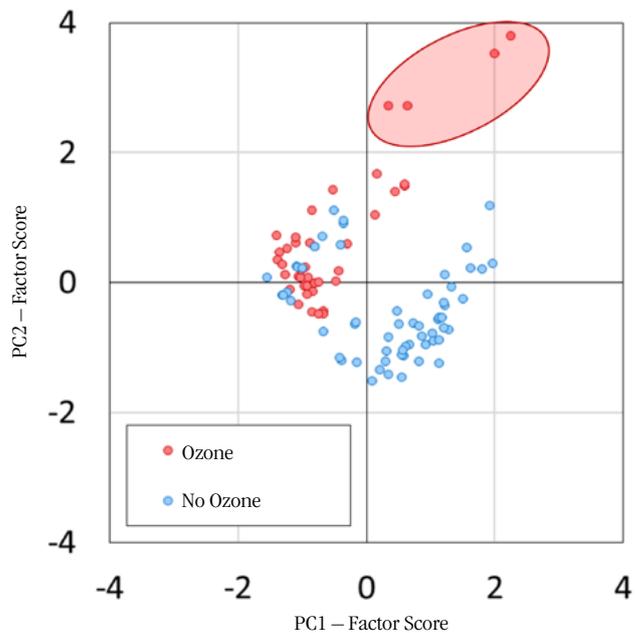
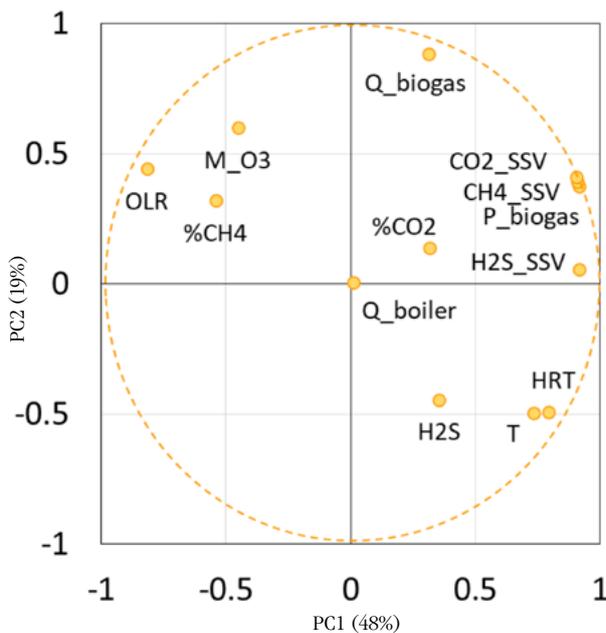


**Figura 5.** Box plot (90°ile) dei BMP (NmLCH<sub>4</sub>/gVS) nel fango in ingresso al pre-ispessitore, in uscita dal pre-ispessitore e in uscita dall'impianto pilota (n. dati=4-6).

trattato evidenzia in media un incremento nella capacità di produzione di metano pari al 14% in uscita dal pre-ispessitore e al 22% in uscita dall'impianto pilota. Si sottolinea come il fango in ingresso abbia registrato un'elevata variabilità nel suo potenziale metanigeno, andando ad influenzare i risultati ottenuti.

### 3.2. Produzione e composizione del biogas a piena scala

Al fine di valutare a scala reale gli effetti dell'ozonolisi in termini di incremento di produzione di biogas, è stata eseguita un'analisi statistica multivariata delle componenti principali. L'analisi statistica ha consentito di analizzare l'effetto del trattamento con ozono congiuntamente ad altri fattori che determinano la produzione di biogas in un digestore anaerobico, quali le condizioni gestionali-operative e/o le caratteristiche qualitative dei fanghi trattati.



**Figura 6.** Risultati della analisi PCA: (a) fattori di peso delle variabili rispetto alle prime due componenti principali ("loading plot"); (b) fattori di punteggio standardizzati di ciascun caso sulle due componenti principali ("score plot").



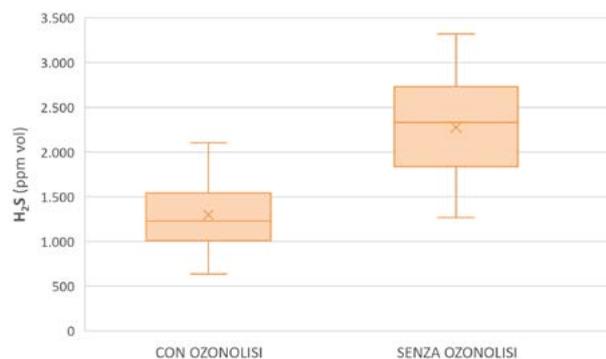
Nel dettaglio, sono stati confrontati due periodi all'interno della sperimentazione: uno senza ozonolisi attiva (19/02/2020-30/04/2020) e uno con ozonolisi attiva (13/01/2020-12/02/2020). I risultati dell'analisi statistica sono mostrati in Figura 6.

L'analisi ha permesso di individuare due componenti principali (PC) ottenute dalla combinazione lineare di indicatori e parametri caratteristici del processo di digestione anaerobica. La prima componente (PC1) lega la produzione specifica di biogas ( $P_{\text{biogas}}$ ,  $\text{m}^3/\text{kgSSV}$ ) ai parametri operativi dell'impianto (T, HRT, OLR). La seconda componente (PC2) mette in relazione l'ozono dosato ( $M_{\text{O}_3}$   $\text{gO}_3/\text{kgSSV}$ ) sia con il contenuto di  $\text{H}_2\text{S}$  nel biogas (relazione inversamente proporzionale), sia con la portata di biogas prodotta,  $Q_{\text{biogas}}$  ( $\text{m}^3/\text{d}$ ) (relazione direttamente proporzionale). Le due componenti individuate spiegano in totale il 67% della variabilità dei dati.

Il grafico dei fattori di peso ("loading plot") (Figura 6a), fornisce una mappa dei pesi delle variabili sulle prime due componenti principali, mentre il grafico dei fattori di punteggio ("score plot") (Figura 6b) fornisce una mappa dei casi delle componenti principali 1 e 2.

Dai risultati di Figura 6b si osserva che i due periodi, con e senza ozono, si differenziano statisticamente tra loro (rispettivamente dati rossi e dati azzurri). Inoltre, all'interno del gruppo di dati con ozonolisi attiva, si evidenzia un'ulteriore divisione in due gruppi in relazione al periodo di funzionamento dell'impianto di ozonolisi (dati dentro/fuori il cerchio rosso). In particolare, si nota che i dati registrati in corrispondenza di una durata di funzionamento complessivo dell'impianto di ozonolisi superiore ad 1 HRT del digestore (circa 20 giorni) si distanziano maggiormente rispetto a quelli registrati per durate inferiori all'HRT del digestore. Analizzando la produzione specifica di biogas nei periodi identificati, seppur in condizioni operative non del tutto confrontabili, è possibile stimare un aumento della produzione di biogas di circa il 20% nel periodo con ozonolisi attiva ( $0,38 \div 0,85 \text{ m}^3/\text{kgSSV}$ ) secondo dosaggi medi di  $10 \text{ gO}_3/\text{gSV}$ , rispetto al periodo senza pretrattamento con ozono ( $0,27 \div 0,69 \text{ m}^3/\text{kgSSV}$ ).

Il risultato dell'analisi statistica conferma quindi i risultati ottenuti in laboratorio con i test BMP e indica come sia necessario almeno 1 HRT di funzionamento continuo del pretrattamento, al fine di evidenziare le effettive prestazioni ottenibili dal processo. Data la variabilità delle condizioni operative del digestore, e la conseguente necessità di interpretare i dati mediante opportuni strumenti statistici, è tuttavia da considerare plausibile che non tutto l'incremento registrato (20%) sia da attribuirsi all'ozono, ma anche in parte dalle condizioni operative variate. In questi termini, i dati ottenuti sono influenzati dalla risposta transitoria



**Figura 7.** Concentrazione  $\text{H}_2\text{S}$  nel biogas con e senza processo di ozonolisi in funzione ( $n=60-42$ ).

del reattore e potrebbero quindi sottostimare l'effetto del trattamento applicato.

Il processo di ozonolisi, oltre a determinare un incremento del BMP del fango trattato, ha determinato un miglioramento delle caratteristiche qualitative del biogas prodotto a piena scala, con particolare riferimento alla concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$ , ridottasi di circa il 50% durante la fase con ozonolisi attiva, passata in media da 2.390 ppm a 1.280 ppm (Figura 7). Tale evidenza risulta dipendere dall'azione di ossidazione chimica e biologica dello zolfo ridotto contenuto nel fango grazie alla disponibilità di ossigeno disciolto derivante dalla fase di ozonolisi (Mahdy et al., 2020; Jeníček et al., 2017; Krayzelova L., 2015).

### 3.3. Condizioni redox a scala reale

Un parametro mantenuto sotto controllo nel corso dell'esercizio del processo di ozonolisi è stata la concentrazione di ossigeno nel biogas, al fine di monitorarne eventuali incrementi in grado di esprimere un'azione inibente rispetto al processo di digestione anaerobica oltre che rappresentare un elemento di attenzione ai fini della sicurezza. Il valore si è sempre mantenuto ampiamente sotto lo 0,5%, indipendentemente dal funzionamento del processo di ozonolisi.

Anche il controllo del potenziale redox del digestore (centralina HACH sc200, sensore redox/temperatura serie pHdsc, posizionato sulla linea di ricircolo del fango del digestore a monte dello scambiatore termico) nel corso della sperimentazione ha dato evidenza del mantenimento delle condizioni strettamente riducenti del digestato ( $-430/-500 \text{ mV}$ ) durante tutto il periodo sperimentale, confermando l'esistenza di condizioni ottimali per la metanogenesi. Infatti, durante tutto il periodo di sperimentazione del processo di ozonolisi a piena scala, non è stato riscontrato alcun effetto di inibizione rispetto all'attività metanigena.

Si sottolinea come il potenziale redox del fango alimentato alla digestione anaerobica risulti essere mediamente pari a  $-270/-250 \text{ mV}$  (ingresso/uscita pre-i-

spessitore). In uscita dall'impianto di ozonolisi tale valore si porta in media su valori  $-10$  mV (variati da  $-40$  mV a  $+46$  mV data l'elevata putrescibilità del fango) con un aumento della concentrazione dell'ossigeno fino a  $15-20$  mgO<sub>2</sub>/L. Le condizioni riducenti del fango vengono recuperate in circa 20-30 minuti con un tasso di consumo di ossigeno (OUR) nel fango in uscita dal comparto di ozonolisi dell'ordine di  $30-40$  mgO<sub>2</sub>/L/h.

Tale consumo corrisponde alla biodegradazione aerobica di sostanza organica che viene sottratta al processo di digestione anaerobica. In termini quantitativi, si può stimare come tale consumo corrisponda ad una rimozione di  $40$  mgCOD/L ovvero  $4,4$  gCOD/kgSV, corrispondente ad una perdita trascurabile nella produzione di metano, quantificabile in circa  $1,5$  NLCH<sub>4</sub>/kgSV.

Al fine di ridurre comunque al minimo il consumo aerobico del substrato organico disponibile, e soprattutto, garantire la sicurezza del processo, risulta importante ottimizzare la fase di degassaggio nel reattore di contatto.

### 3.4. Aspetti tecnico-operativi a scala reale

La conduzione dell'impianto pilota di ozonolisi per il trattamento del fango al pre-ispessimento è stata caratterizzata da numerose problematiche operative, principalmente correlabili alla natura del fango trattato. In particolare, il fango misto primario/secondario era caratterizzato da una significativa presenza di materiale grossolano (fibre, filacci, corpi solidi) che ha creato problemi di intasamenti nel circuito idraulico dell'impianto pilota (sistema venturi, linee di carico/scarico fango, trituratore, girante della pompa di ricircolo).

In Figura 8 si riportano alcune immagini relative alle problematiche indotte dalla natura del fango trattato.

Le difficoltà incontrate, se da un lato hanno rallentato il procedere del piano sperimentale, dall'altro hanno permesso di valutare aspetti tecnico-operativi utili all'ottimizzazione progettuale del reattore di contatto.

### 3.5. Test di ozonolisi e prove di BMP a scala laboratorio

Contestualmente alla sperimentazione su scala reale sono state svolte prove di ozonolisi e BMP in scala laboratorio su fango in ingresso alla digestione (fango fresco) e su digestato, testando dosaggi da  $20$  a  $140$  gO<sub>3</sub>/kgSV per il fango fresco e da  $130$  a  $300$  gO<sub>3</sub>/kgSV per il fango digestato.

Nei grafici di Figura 9, si riportano le rese di trasferimento dell'ozono in funzione del suo dosaggio netto, ottenute nelle prove di ozonolisi svolte sul fango fresco e digestato. Si evidenzia come le curve di trasferimento dell'ozono risultino diverse nelle prove svolte sulle due tipologie di fango considerato, ad indicazione della diversa modalità di interazione dell'ossidante con le matrici trattate. In particolare, si evidenzia l'andamento a "gradini" per dosaggi specifici diversi, a conferma dell'instaurarsi di fasi successive di ossidazione in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche delle matrici trattate.

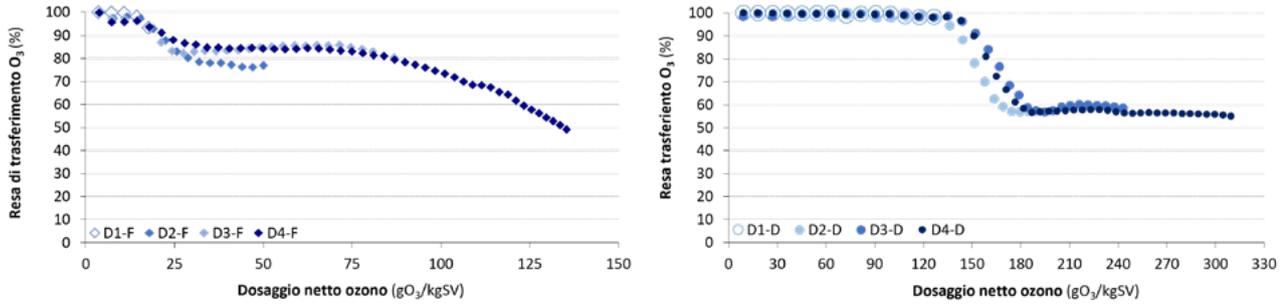
Si mette in evidenza come nel corso delle prove, soprattutto per il digestato, si sia determinata la produzione significativa di schiume, aspetto quest'ultimo da tenere in considerazione nel dimensionamento e nell'esercizio di reattori di contatto a scala reale.

Nelle immagini di Figura 10, si riporta l'aspetto dei campioni di fango fresco e digestato sottoposto a trattamento di ozonolisi ai diversi dosaggi impostati. Si evidenzia come il fango trattato con processo di ozonolisi dimostri un significativo incremento della separazione solido-liquida. Unitamente all'incremento della sedimentabilità si rileva anche un aumento della resistenza alla filtrazione, dovuta alla dispersione di materiale organico/colloidale nel bulk liquido.

L'osservazione al microscopio ottico (IRSA CNR, Quaderni 110, 1999) dei fanghi pre e post ozonolisi, consente di confermare l'effetto dell'ossidante sulle strutture floccose e sulle cellule batteriche. Come evidente nelle immagini in Figura 11 si osserva una significativa differenza tra il fango tal quale (Figura 11a) e quello trattato (Figura 11b e 11c) in termini di: dimensioni dei fiocchi, inferiori nei



**Figura 8.** Immagini connesse alle problematiche indotte dalla natura del fango trattato. Da sinistra: intasamento trituratore, dettaglio dispositivo Venturi soggetto a fenomeni di intasamento, esempi di fango recuperato da dispositivo venturi a seguito di fenomeni di intasamento.



**Figura 9.** Resa di trasferimento dell'ozono in funzione del suo dosaggio netto, ottenuta per le prove svolte sul fango fresco (a sinistra) e sul fango digestato (a destra).



**Figura 10.** Aspetto fango dopo trattamento con ozonolisi ai diversi dosaggi testati su fango fresco (a sinistra) e sul fango digestato (a destra). Prove eseguite rispettivamente a febbraio 2021 e aprile 2021.

fanghi trattati a causa della deflocculazione e di presenza di materiale finemente disperso a seguito della lisi cellulare con rilascio di sostanza organica, in forma colloidale e disciolta. Il conseguente aumento della viscosità del mezzo viene confermato dalla mancata penetrazione dell'inchiostro di china all'interno della matrice (Figura 11c).

Dal punto di vista analitico il fango fresco testato è risultato caratterizzato da un rapporto SV/ST di 0,66 g/g con un contenuto di solidi totali di 29,1 gST/L e un rapporto  $COD_{sol}/COD$  di 0,02 g/g con un contenuto di COD totale di 34,8 gCOD/L. Per quanto concerne il fango digestato è stato riscontrato un contenuto di ST di 14,0 gST/L con un rapporto SV/ST di 0,58 g/g, corrispondenti ad un valore di 14,1 gCOD/L e un rapporto di  $COD_{sol}/COD$  di 0,01 g/g. In entrambi i casi la componente di solidi sospesi costituiva circa il 100% della componente solida totale.

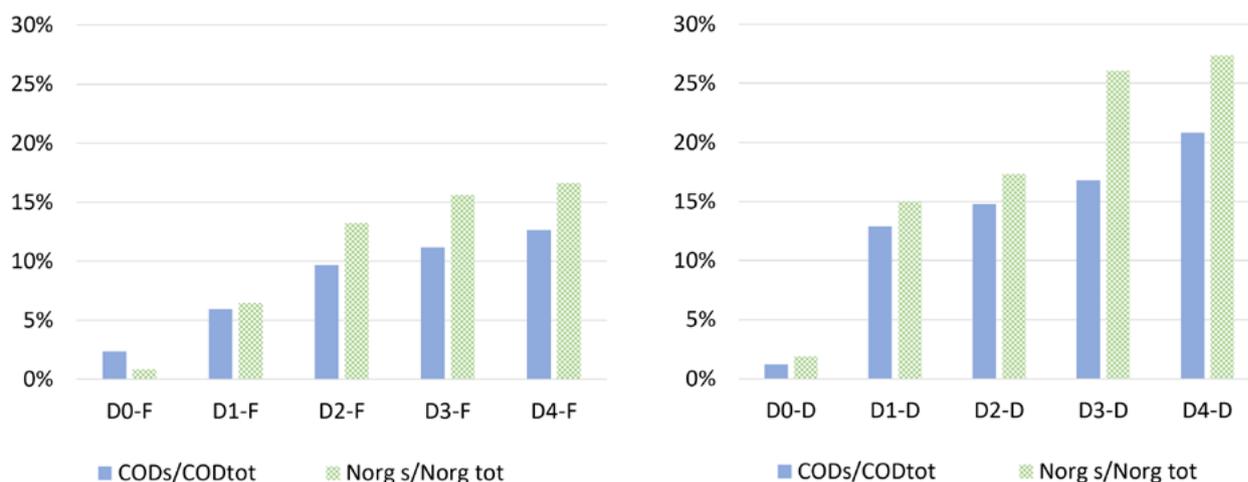
Nei grafici di Figura 12 si riportano gli effetti di solubilizzazione espressi dal trattamento di ozonolisi nei due fanghi in esame. Tali effetti sono risultati in entrambi i ca-

si particolarmente significativi ad indicazione dell'azione di lisi espressa dall'ozono rispetto al materiale inter-extra cellulare di natura organica-azotata.

Per il fango fresco con la dose di ozono di 140  $gO_3/kgSV$ , il rapporto tra COD solubile e COD totale è aumentata dal 2,4% al 12,6% (nello specifico il  $COD_{sol}$  passa da 818 mgCOD/L a 4.030 mgCOD/L con una variazione di +393%), mentre il rapporto tra azoto organico solubile e totale è variato dallo 0,8% al 16,6%. Contestualmente all'aumento della solubilizzazione si riscontra una riduzione del contenuto di SSV dell'ordine del 5-11% al variare del dosaggio di ozono. Dall'analisi di ST e SV non si evidenzia un trend crescente nella mineralizzazione del fango. Si riscontra come all'aumentare del dosaggio di ozono si sia registrata una riduzione del pH del fango da 6,3 a 5,5 unità e una corrispondente riduzione dell'alcalinità da 1.120 a 290  $mgCaCO_3/L$ . L'alcalinità si riduce in prevalenza per effetto dei processi di ossidazione



**Figura 11.** Aspetto del fango al microscopio ottico a 100X. Prova di ozonolisi fango digestato. Da sinistra, aspetto del fango tal quale non trattato (a), aspetto del fango trattato con 185  $mgO_3/gSV$  (b) e test con inchiostro di china su campione trattato (c).



**Figura 12.** Effetto ozonolisi sul rapporto delle componenti solubili rispetto alla frazione totale registrato nei test svolti su fango fresco (a sinistra) e sul fango digerito (a destra).

della sostanza organica, per lo stripping della CO<sub>2</sub> e per eventuali fenomeni di nitrificazione. Non si riscontrano, infine, effetti significativi dell'ozono sui VFA e sulla loro speciazione.

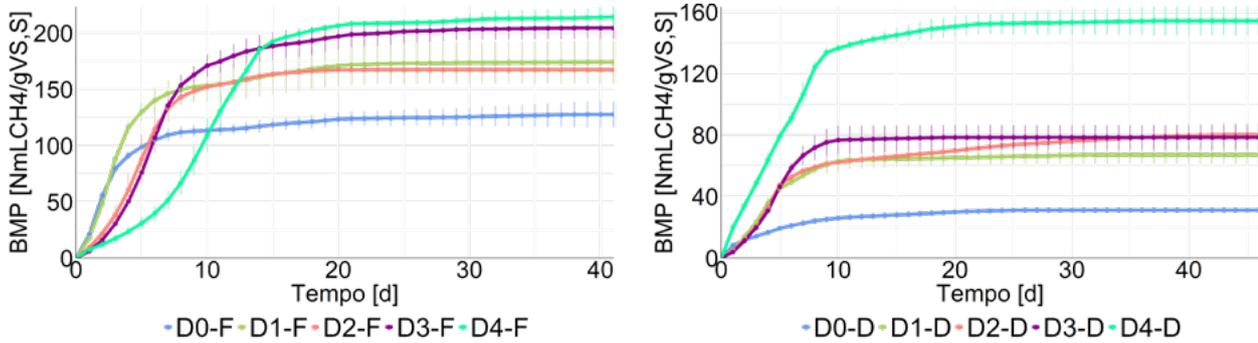
Per il fango digerito, gli effetti di solubilizzazione risultano più accentuati, registrando al dosaggio massimo di 300 gO<sub>3</sub>/kgSV un incremento del COD solubile da 170 mgCOD/L a 2.840 mgCOD/L, corrispondente ad una variazione di circa il 1.600%. In termini azotati si riscontra un incremento della frazione solubile dell'azoto organico da 12 a 170 mgN/l corrispondente ad un aumento di circa il 1.300%. Alla solubilizzazione della sostanza organica corrisponde una riduzione dei VSS dell'ordine del 7-24%. Non si rilevano invece effetti di mineralizzazione, se non una riduzione del 10-11% dei SV per i dosaggi più elevati (D3-D e D4-D). L'ozonolisi del digerito ha determinato un significativo incremento dei VFA totali, passati da 67 mg/L a 251 mg/L per il massimo dosaggio testato. Tale incremento è imputabile principalmente all'aumento di acido acetico che è passato da 28,8 mg/L a 166 mg/L, a seguito del probabile instaurarsi di processi di idrolisi di acidi grassi a lunga catena e/o dell'ossidazio-

ne di carboidrati. L'applicazione dell'ozono sul digerito non ha indotto variazioni significative nel pH, che è rimasto nel campo della neutralità (7,2 unità), benché si sia registrata una riduzione dell'alcalinità da 1.985 a 1.080 mgCaCO<sub>3</sub>/L.

In Tabella 3 si riportano i risultati delle prove di BMP condotte su fango fresco e digerito, trattati a diversi dosaggi di ozono. I dati mostrano come, in entrambi i casi, all'aumentare del dosaggio di ozono aumenta la produzione specifica di metano. Le curve di BMP riportate in Figura 13, indicano come la produttività del metano sia aumentata di 1,4-1,7 volte per il fango fresco (incremento relativo del 38-74%) e di 2-5 volte per il fango digerito (incremento relativo del 115-394%). L'aumento del BMP risulta in linea con gli effetti di solubilizzazione dei composti organici e azotati delle matrici trattate con ozono, con corrispondente incremento della frazione di solidi volatili degradabili anaerobicamente. La cinetica del BMP non è cambiata in modo significativo se si considera il tempo per raggiungere il 90% del valore di BMP finale, rimasta entro i 16 giorni per il fango fresco ed entro i 12 giorni per il fango digerito (fa eccezio-

**Tabella 3.** Risultati prove di BMP per fango fresco e fango digerito.

	Dosaggio netto O <sub>3</sub> [gO <sub>3</sub> /kgSV]	BMP [NmLCH <sub>4</sub> /gSV]	Incremento BMP	Tempo per raggiungere il 50% del BMP [d]	Tempo per raggiungere il 90% del BMP [d]
D0-F	0	123	-	2,5	13
D1-F	20	170	38%	3	13
D2-F	50	167	36%	5	10
D3-F	90	201	63%	6	14
D4-F	140	214	74%	10	16
D0-D	0	31	-	4,5	10
D1-D	130	67	115%	4	9
D2-D	185	80	156%	4,5	23
D3-D	240	78	152%	5	8
D4-D	300	154	394%	5	12



**Figura 13.** Curve di BMP sul fango sottoposto ad ozonolisi a diversi dosaggi. A sinistra risultati ottenuti per fango fresco, a destra risultati ottenuti per fango digerato.

ne il dosaggio D2-D). D'altro canto, è possibile osservare una diminuzione della pendenza iniziale delle curve di BMP con l'aumentare del dosaggio di ozono e un analogo incremento del tempo di raggiungimento del 50% del BMP, soprattutto se riferito al fango fresco. Questo rallentamento iniziale dà evidenza di un effetto svolto dal processo di ozonolisi sull'attività metanigena, probabilmente connesso ad un potenziale residuo di ossigeno disciolto o alla produzione di sostanze meno compatibili con il processo anaerobico. Tale effetto si riscontra comunque solo nella fase iniziale del test di BMP, dando evidenza del successivo completo recupero dell'attività metanigena.

### 3.6. Sostenibilità economica

Il processo di ozonolisi determina un incremento della produzione di biogas e la riduzione dei fanghi da smaltire, richiedendo un consumo di energia elettrica e di ossigeno per il funzionamento del generatore di ozono e del reattore di contatto. Sulla base dei risultati ottenuti durante la sperimentazione descritta, una prima analisi tecnico-economica ha evidenziato come il processo di ozonolisi risulti essere maggiormente sostenibile qualora applicato come pretrattamento del fango in ingresso alla digestione anaerobica, raggiungendo una copertura dei costi di esercizio (OPEX) e di investimento (CAPEX) dell'ordine del 150%. Tale stima considera un processo di digestione anaerobica con OLR di 1,2 kgSV/m<sup>3</sup>/d e resa di degradazione dei SV del 40%, un dosaggio di ozono nel fango in ingresso di 0,02 gO<sub>3</sub>/gSV, con un corrispondente incremento ipotizzato della produzione specifica di biogas del 40% e una rimozione dei SST del 7%. I costi unitari utilizzati per la stima sono pari a 150-180 €/t per smaltimento dei fanghi, 0,14-0,25 €/kWh per l'energia elettrica, 0,10-0,15 €/kg per l'ossigeno puro. Le valutazioni considerano il recupero del biogas maggiormente prodotto per l'autoproduzione di corrente elettrica o l'immissione in rete a seguito di *up-grading* a biometano, il recupero dell'ossigeno nel comparto di ossidazione biologica e un ammortamento degli impianti in dieci anni.

La voce che incide maggiormente sulla sostenibilità economica del processo risulta essere quella relativa al

minor costo da sostenere per lo smaltimento dei fanghi, seguita dal risparmio nella fornitura di energia elettrica grazie all'incremento della produzione di biogas e dal risparmio in linea acque derivante dal recupero dell'ossigeno in eccesso, in ossidazione biologica.

Nel caso dell'applicazione della post-ozonolisi sul fango digerato le valutazioni economiche appaiono in prima analisi meno favorevoli, evidenziando solo una parziale copertura dei costi aggiuntivi indotti; tuttavia, tale stima andrà confermata con l'esercizio di un impianto a scala reale.

## 4. Conclusioni

Il presente lavoro, rientrante nel progetto di ricerca PERFORM WATER 2030 finanziato da Regione Lombardia con fondi europei, espone i risultati ottenuti nello studio, a scala reale e di laboratorio, del processo di ozonolisi applicato alla digestione anaerobica.

Lo studio mostra come il trattamento di ozonolisi induca una significativa solubilizzazione della sostanza organica e azotata costituente il fango trattato. Tale effetto consente di aumentare la biodisponibilità dei substrati, inducendo un incremento della produzione di biogas del processo anaerobico e riducendo la quantità dei fanghi residui da smaltire. Nel dettaglio, l'applicazione a scala reale del processo di ozonolisi sul fango pre-ispessito secondo dosaggi di circa 10 gO<sub>3</sub>/kgSV, ha dato evidenza di un incremento del biogas prodotto in digestione anaerobica dell'ordine del 20%. Test di ozonolisi a scala laboratorio su fango pre-ispessito (dosaggi di 20-140 gO<sub>3</sub>/kgSV) e su digerato (dosaggi di 130-300 gO<sub>3</sub>/kgSV) hanno mostrato incrementi di capacità di produzione di metano dell'ordine del 38%-74% e del 115%-500% per le due tipologie di fango. La riduzione dei solidi sospesi a valle del trattamento con ozonolisi si è attestata su valori del 10-20%. Il trattamento di ozonolisi a scala reale ha dato riprova di migliorare la qualità del biogas prodotto, andando ad abbattere il contenuto di H<sub>2</sub>S per effetto dell'ossigeno disciolto residuo. Tutti i risultati ottenuti danno in-



**Figura 14.** Impianto di stoccaggio, evaporazione e trasferimento dell'ossigeno nel processo di depurazione.

dicazione di come l'ozonolisi, per i dosaggi testati, non esprima effetti inibenti rispetto al processo di digestione anaerobica. L'esercizio del processo di ozonolisi a scala reale oltre a metterne in evidenza le prestazioni, ha consentito di ottenere informazioni utili per la definizione progettuale del reattore di contatto e della configurazione delle unità di processo e di controllo all'interno della linea fanghi. Si rileva l'importanza del pretrattamento del fango con un'efficace fase di triturazione al fine di omogeneizzare la matrice trattata e ridurre al minimo i fenomeni di intasamento lungo la linea impiantistica. Altrettanto importante risulta la fase di degassaggio a valle del processo di ozonolisi al fine di minimizzare il consumo aerobico dei substrati, evitare il trascinamento di ossigeno in forma gassosa nel comparto anaerobico, nonché recuperare l'ossigeno in eccesso da riutilizzare eventualmente in linea acque. Visto il significativo effetto di riduzione dell'alcalinità del fango trattato mediante ozonolisi, il controllo di tale parametro è importante al fine di garantirne la disponibilità in fase di digestione anaerobica. In base alle evidenze riscontrate, i parametri guida da monitorare e collegare a un sistema automatico di controllo dell'intero processo sono rappresentati dalla

composizione del biogas e dal pH/Redox del digestato. Il proseguimento dell'attività è volto all'applicazione del processo di ozonolisi a piena scala con l'ottimizzazione del reattore di contatto sulla base dell'esperienza acquisita, ponendo particolare attenzione all'effetto del trattamento con ozono rispetto alle fasi di disidratazione e smaltimento del fango. I dati raccolti consentiranno inoltre di confermare la sostenibilità economico-ambientale del processo. ■

### Riferimenti bibliografici

- Ak M.S., Muz M., Komesli O.T., Gökçai C.F. (2013). Enhancement of bio-gas production and xenobiotics degradation during anaerobic sludge digestion by ozone treated feed sludge. *Chemical Engineering Journal*, 230, 499–505.
- 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.

- Aquino S., Pires E.C. (2015). Assessment of ozone as a pretreatment to improve anaerobic digestion of vinasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33(2), 279-285, April – June, 2016.
- Bakhshi Z., Jauffur S., Frigon D. (2018). Assessing energy benefits of operating anaerobic digesters at low temperature with solids pre-ozonation. *Renewable Energy* 115 (2018) 1303-1311.
- Bougrier C., Battimelli A., Delgenes J.P., Carrère H. (2007). Combined Ozone Pretreatment and Anaerobic Digestion for the Reduction of Biological Sludge Production in Wastewater Treatment. *Ozone: Science and Engineering*, 29: 201-206.
- Carballa M., Monterola G., Larrea L., Ternes T., Omil F., Lema J.M. (2007). Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. *Chemosphere* 67 1444-1452.
- Cesaro A., Belgiorno V., Siciliano A., Guida M. (2019). The sustainable recovery of the organic fraction of municipal solid waste by integrated ozonation and anaerobic digestion. *Resources, Conservation & Recycling* 141 (2019) 390–397.
- Cesaro A., Belgiorno V. (2020). Ozone pretreatment for the anaerobic digestion of organic solid waste. *Detritus, Multidisciplinary Journal for Waste Resources & Residues*, Volume 12 – 2020 / pages 51-56.
- Chacana J., Labelle M.A., Laporte A., Gadbois A., Barbeau B., Comeau Y. (2017). Ozonation of Primary Sludge and Digested Sludge to Increase Methane Production in a Chemically Enhanced Primary Treatment Facility. *Ozone: Science and Engineering*, 2017,39, NO 3, 148-158.
- Jeníček P., Horejš J., Pokorná-Krayzelová L., Bindzar J., Bartáček J. (2017). Simple biogas desulfurization by microaeration e Full scale experience. *Anaerobe*, 46, 41-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.anaerobe.2017.01.002>.
- Krayzelova L., Bartacek J., Diaz I., Jeison D. Volcke E.I.P., Jenicek P. (2015). Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. *Environ Sci Biotechnol* (2015) 14:703–725. DOI 10.1007/s11157-015-9386-2.
- IRSA CNR (1999). Il problema del bulking filamentoso e delle schiume biologiche negli impianti a fanghi attivati. *Quaderno 110*, Appendice A. ISSN 0390-6329.
- Li X., Xu X., Huang S., Zhou Y. and Jia H. (2017). An efficient method to improve the production of methane from anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Science and Technology* 25 October 2017; 76 (8): 2075–2084. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2017.313>.
- Mahdy A., Song Y., Salama A., Qiao W., Dong R. (2020). Simultaneous H<sub>2</sub>S mitigation and methanization enhancement of chicken manure through the introduction of the micro-aeration approach. *Chemosphere*, 253 (2020), 126687.
- Otieno B., Apollo S., Kabuba J., Naidoo B., Simate G., & Ochieng A. (2019). Ozonolysis pre-treatment of waste activated sludge for solubilization and biodegradability enhancement. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 102945.
- PerFORM WATER 2030. (2018). Piattaforma di ricerca e sperimentazione PerFORM WATER 2030. Disponibile su: <http://www.performwater2030.it>.
- Silvestre G., Ruiz B., Fiter M., Ferrer C., Berlanga J.G., Alonso S., Canut A. (2015). Ozonation as a Pre-Treatment for Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge: Effect of the Ozone Doses. *Ozone: Science & Engineering*, 37: 316-322.
- Tuncay S., Akcakaya M., Içgen B. (2022). Ozonation of sewage sludge prior to anaerobic digestion led to Methanosaeta dominated biomethanation. *Fuel*, 313 (2022) 122690.
- Weemaes M., Grootaerd H., Simoens F., Verstraete W. (2000). Ozonation of sewage sludge prior to anaerobic digestion. *Water Science and Technology* Vol 42 No 9 pp 175–178 © IWA Publishing 2000.
- Yasui H., Komatsu K., Goel R., Li Y.Y., Noike T. (2005). Full-scale application of anaerobic digestion process with partial ozonation of digested sludge. *Water Science & Technology* Vol 52 No 1-2 pp 245–252 © IWA Publishing 2005.

## Ringraziamenti

Si ringraziano tutte le persone che a vario titolo hanno permesso l'ottenimento dei risultati del presente lavoro con particolare riferimento alla funzione R&D e al personale tecnico del GRUPPO CAP, al Dipartimento DICA del Politecnico di Milano nella persona della Prof.ssa Arianna Azzellino per il significativo contributo nella elaborazione statistica e dei testisti per le attività correlate alla stesura delle tesi di laurea, e al personale e ai fornitori di SIAD S.p.A.

## 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:

