POLITECNICO DI TORINO

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

TECNOLOGIA DI RIMOZIONE E RECUPERO DEL FOSFORO DALLE ACQUE REFLUE SOTTOFORMA DI STRUVITE: ASPETTI TECNOLOGICI, AMBIENTALI ED ECONOMICI



Relatori:

Prof.ssa Maria Chiara Zanetti Prof.ssa Deborah Panepinto Ing. Sina Borzooei

Candidato
Gabriele Morano
Matricola 236579

Anno Accademico 2017/18

Sommario

INTRODUZIONE	4
RIFERIMENTO NORMATIVO	8
3.RECUPERO DEL FOSFORO	12
3.1.PRODOTTI FINALI	13
3.1.1.FOSFATO DI CALCIO	13
3.1.2.STRUVITE	13
3.1.3.CENERI	13
4.TECNOLOGIE PER IL RECUPERO DEL FOSFORO	14
4.1.1.CRISTALLIZZAZIONE	14
4.1.2.WET CHIMICAL TECNOLOGIES	15
4.1.3.TRATTAMENTO TERMO-CHIMICO	16
4.2.TECNOLOGIE DI IMPIANTI ATTIVI	17
4.2.1.CRYSTALACTOR	17
APPLICAZIONI	19
4.2.2.AIR PREX PROCEDURE	20
SVILUPPO DEL PROCESSO	21
DESCRIZIONE DEL PROCESSO	22
4.2.3.THE OSTARA PEARL PROCESS	24
4.2.4.THE PHOSNIX PROCESS	27
4.2.5.NURESYS	28
APPLICAZIONE SU FANGO CONCENTRATO	29
APPLICAZIONE SU FANGO DIGERITO	29
NuReSys-HYBRID	30
4.2.6.THE SEABORNE PROCESS	31
SVILUPPO DEL PROCESSO	31
DESCRIZIONE DEL PROCESSO	31

4.3.OSSERVAZIONI	33
5.IMPIANTO SMAT	33
5.1.IMPIANTO CENTRALIZZATO DI DEPURAZIONE	35
5.1.1.LINEA ACQUE	36
5.1.2.LINEA FANGHI	37
6.TECONOLOGIA SCELTA	41
6.1.CRISTALLIZZAZIONE	41
6.2.DIMENSIONAMENTO	42
OSSERVAZIONE ECONOMICA DEI PROCESSI	44
7.VALUTAZIONI MODELLISTICHE	46
7.1.MINTEQA2	46
7.1.1.CONFIGURAZIONE DEL MODELLO	46
7.1.2.APPLICAZIONI e RISULTATI	49
7.1.3.OSSERVAZIONI FINALI	51
7.2.PHREEQC	52
7.2.1.CONFIGURAZIONE DEL MODELLO	52
7.2.2.APPLICAZIONI e RISULTATI	52
7.2.3.OSSERVAZIONI FINALI	57
7.3. COMPUTER MODEL	57
7.3.1.CONFIGURAZIONE DEL MODELLO	57
7.3.2.APPLICAZIONI e RISULTATI	58
7.3.3.OSSERVAZIONI FINALI	60
7.3.NEMRODW	60
7.3.1. APPLICAZIONI e RISULTATI	60
7.3.2.CONFIGURAZIONE DEL MODELLO	61
7.4.CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE	62
CONCLUSIONI	64

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA66

INTRODUZIONE

Il fosforo è un elemento essenziale per ogni organismo, vegetale e animale. I composti del fosforo partecipano alle funzioni vitali di tutte le forme di vita; ad esempio fanno parte delle molecole del DNA, ed il fosfato di calcio è fondamentale per le ossa.

Il fosforo non si trova in natura allo stato elementare, ma sotto forma di fosfato presente in alcune rocce, che sono moderatamente abbondanti nel globo, mentre in UE le risorse esistenti sono limitate. Il principale uso a livello industriale è la produzione di fertilizzanti. Partendo da queste considerazioni, e sapendo che negli ultimi anni si è registrato un aumento dei prezzi ed è in crescita la domanda di fertilizzanti, in Europa si è spostata l'attenzione alle modalità di recupero del fosforo. Secondo previsioni della FAO il consumo mondiale dei fertilizzanti sorpasserà le 200 milioni di tonnellate nel 2018, ovvero si utilizzerà il 25% in più di quanto registrato nel 2008. Per i tre maggiormente usati: azoto, fosforo e potassio, la FAO ha previsto che tra gli anni 2014 e 2018 l'uso di fertilizzanti a base di azoto sono aumentati dell'1,4%, per il fosforo del 2,2% e per il potassio del 2,6%. L'uso di fertilizzanti varia di molto da regione a regione, in particolare, secondo il rapporto FAO, al 2018 l'Africa richiede circa 4,1 milioni di tonnellate di azoto, l'Europa 15,7, le Americhe 23,5 e l'Asia 74 milioni di tonnellate. Vi sono infatti Paesi che utilizzano un enormità di fertilizzanti rispetto alla reale necessità. Oltre alla promozione di nuove tecnologie per il recupero del fosforo, si dovrebbero anche diffondere buone pratiche di coltivazione, utilizzo di metodi di precisione per fertilizzare, l'utilizzo di concimi a lento rilascio e unire gli sforzi di innovazione e ricerca per comprendere meglio il contributo della flora dei microorganismi nella struttura del suolo e nell'ecosistema del suolo.

Come detto in precedenza il recupero del fosforo sta ricevendo sempre più attenzione; in particolare in Europa sta crescendo questo interesse, e molti Paesi si sono prefissati l'obiettivo di promuovere questa materia. Ad esempio nel dicembre del 2002 la SEPA (Swedish Environmental Protection) ha annunciato che sarebbe stata in grado di riciclare il 60% del fosforo dalle acque reflue entro il 2015. Nel marzo del 2003, la Germania ha annunciato l'obiettivo di sviluppare una nuova tecnologia nel ramo del recupero del fosforo, e nel 2004 il ministero federale tedesco di Istruzione e ricerca (BMBF) e Ministero federale tedesco per l'ambiente, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU) ha lanciato un programma che mira ad attivare nuove processi per l'industria producendo fertilizzanti, componenti fertilizzanti o ingredienti per l'industria dei fertilizzanti utilizzando prodotti riciclati.

Il metodo più comune per il recupero del fosforo è la cristallizzazione di struvite sfruttando il pH, infatti come visibile in *Figura 1* la solubilità degli ioni che compongono la sostanza cristallina, tende a diminuire aumentando il pH e quindi a sedimentare.

Il metodo della cristallizzazione comporta numerosi vantaggi, in particolare:

- una produzione di fertilizzanti di qualità ottenuta grazie al basso contenuto di metalli pesanti;
- > una riduzione del volume dei fanghi prodotti e conseguentemente una riduzione della spesa per lo smaltimento;
- consente un maggior volume di fanghi da diffondere per ettaro di terreno.

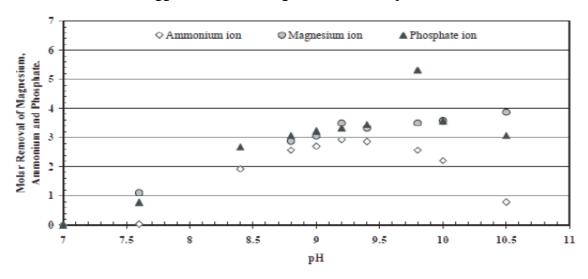


Figura 1. Solubilità degli ioni [deriva dalla tesi di Ilaria Crispino 2015]

In questa tesi si andranno ad analizzare gli aspetti principali del recuperare il fosforo, si descriveranno quali processi sono oggigiorno operativi a piena scala, quali sono i migliori, e si cercherà di dare un giudizio qualitativo sulla fattibilità nel caso si pensasse di introdurre tale processo all'impianto di depurazione delle acque reflue SMAT di Castiglione Torinese

In particolare lo studio in esame è strutturato seconda la <u>Figura 2</u>. Nella prima parte della tesi è stata effettuata un analisi della normativa in vigore (capitolo <u>riferimento normativo</u>), andando a definire che cosa si intende per fertilizzante, quali sono le sostante ammesse, in quali concentrazioni e come possono essere commercializzati (valutando sia i regolamenti a livello europeo che a livello nazionale). Si è proseguito con il capitolo <u>3.recupero del fosforo</u>, in cui si sono valutati i diversi metodi per il recupero del fosforo (nelle diverse fasi) e i relativi prodotti facendo riferimenti a casi reali. Nel capitolo <u>4.tecnologie per il recupero del fosforo</u> sono state descritte le caratteristiche, i metodi di processo e le eventuali sostanze chimiche che devono essere aggiunte per le tre principali tecnologie

considerate: processo di cristallizzazione, processo chimico umido e processo di trattamento termico. I parametri fondamentali per il recupero del fosforo sono la portata, il quantitativo di fosforo e azoto totale in ingresso e il pH; quest'ultimo parametro, come verrà descritto in seguito, è molto importante perché influenza l'intero processo. Nel capitolo 4 si sono inoltre analizzate alcune tecnologie che operano su impianti attivi in piena scala:

- ➤ Crystalactor: sviluppato nel 1970 dalla compagnia olandese DHV Water B.V, è un processo di cristallizzazione che recupera il fosforo come fosfato di calcio;
- ➤ AirPrex:7 impianti operativi (WWTP Waste Water Treatment Plant) in Germania, Olanda, Cina.
- ➤ Ostara Pearl: 14 impianti operativi "Pearl Struvite" presso WWTP in USA, Canada, UK, Spagna e Olanda. La struvite recuperata è venduta come fertilizzante a lento rilascio in forma granulare con il nome commerciale di crystal green;
- Phosnix: sviluppato in Giappone dalla società Unitika Ltd Enviromental, tratta il ricircolo delle particelle fini di struvite in testa come iniziatori di cristallizzazione (seeding);
- ➤ NuReSys: 8 impianti operativi in Belgio e Olanda nei settori WWTP, caseario e farmaceutico;
- Seaborne: sviluppato e brevettato dalla società tedesca la Seaborne Environmental Research Laboratory, consiste nel recupero dei nutrienti da varie biomasse come i fanghi prodotti dagli impianti di trattamento delle acque reflue, dal letame e dai rifiuti agricoli.

Queste tecnologie sono state descritte a livello di processo, cioè come sono costituite, in che cosa consistono, quali sono i principali problemi che si possono avere durante il processo e qual è la loro efficienza di rimozione del fosforo. Note queste tecnologie si è passati a descrivere l'impianto SMAT (capitolo 5). Avendo a disposizioni i valori dei parametri dei vari comparti dell'impianto SMAT si è proseguito lo studio dedicando un capitolo (6.tecnologia scelta) alla determinazione dei possibili volumi in gioco per un ipotetico caso di inserimento di un processo di cristallizzazione nell'impianto SMAT. Si è cercato inoltre di ottenere una stima del costo di investimento. Come ultimo, nel capitolo 7.valutazioni modellistiche, sono stati esaminati diversi modelli di letteratura per capire quali sono i valori dei parametri che SMAT dovrebbe avere per implementare una tecnologia di questo tipo e quale modello potrebbe essere utilizzato in fase di gestione dell'impianto.

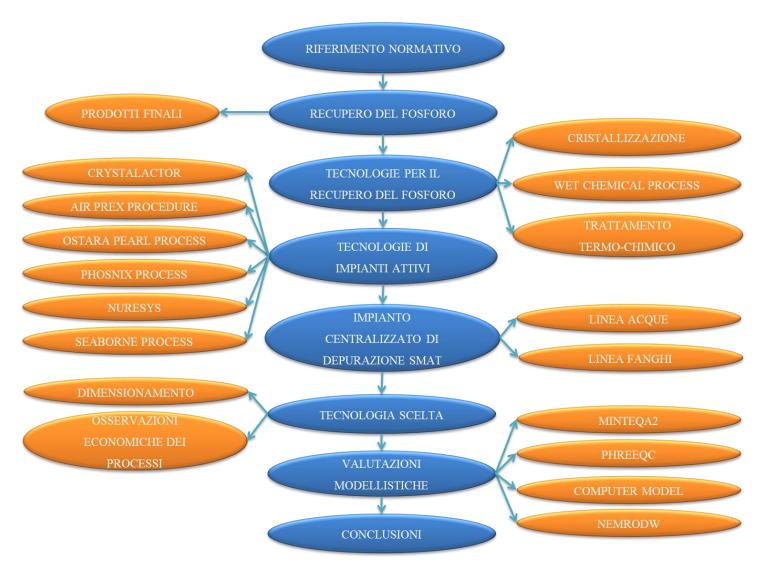


Figura 2. Schema di flusso della tesi

RIFERIMENTO NORMATIVO

Per la produzione dei fertilizzanti è necessario fare riferimenti di opportune normative In particolare per fertilizzante si intende una qualsiasi sostanza, di origine naturale o di sintesi industriale, che per le sue caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche contribuisce al miglioramento della fertilità del terreno agrario, o al nutrimento delle specie vegetali coltivate o, favorisce l'accrescimento delle piante.

A livello europeo si fa riferimento alle seguenti norme:

- ➤ Regolamento (CE) n.2003/2003 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 13 ottobre 2003 relativo ai concimi (38 articoli e 5 allegati) e s.m.i.
 - Per concime si intende quella sostanza la cui funzione principale è fornire elementi nutritivi alle piante. Questa normativa è divisa in 5 allegati che trattano di:
 - ❖ Allegato I: Elenco dei tipi di concime ammessi nella CE:
 - A. Concimi minerali semplici per l'apporto di elementi nutritivi principali (azotati, fosfatici, potassici)
 - B. Concimi minerali composti per l'apporto di elementi nutritivi principali (NPK, NP, NK, PK)
 - C. Concimi fluidi minerali (semplici e composti)
 - D. Concimi minerali per l'apporto di elementi nutritivi secondari (Ca, S, Mg)
 - E. Concimi minerali per l'apporto di micronutrienti (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn)
 - F. Inibitori della nitrificazione e dell'ureasi
 - G. Sostanze di calcinazione
 - ❖ Allegato II: Tolleranze
 - Allegato III: Disposizioni tecniche applicabili ai concimi a base di nitrato di ammonio ad elevato titolo di azoto
 - ❖ Allegato IV: Metodi di campionamento e analisi
 - ❖ Allegato V: Inserimento di nuovi tipi di concime e norme per l'accreditamento dei laboratori.
- ➤ Regolamento (CE) n.889/2008 della Commissione, del 5 settembre 2008, recante modalità di applicazione del regolamento (CE) n.834/2007 del Consiglio relativo alla produzione biologica e all'etichettatura dei prodotti biologici, per quanto riguarda la produzione biologica, l'etichettatura e i controlli (97 articoli e 1 allegato);

- ➤ Regolamento (CE) n.1069/2009 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 21 ottobre 2009 recante norme sanitarie ai sottoprodotti di origine animale non destinati al consumo umano (56 articoli e 1 allegato) e s.m.i.;
- ➤ Emendamenti del Parlamento europeo, approvati il 24 ottobre 2017, alla proposta di regolamento del Parlamento europeo e del Consiglio che stabilisce norme relative alla messa a disposizione sul mercato di prodotti fertilizzanti recanti la marcatura CE e che modifica i regolamenti (CE) n.1069/2009 e (CE) n.1107/2009. In questo emendamento oltre a definire i criteri di marcatura CE dei vari prodotti, viene definito:
 - ❖ cos'è un prodotto fertilizzante (Emendamento 38) e criteri di conformità;
 - ❖ viene limitata la concentrazione di cadmio (Emendamento 8);
 - ❖ si affida il compito di valutazione del prodotto interessato alle autorità di vigilanza del mercato per i prodotti fertilizzanti recanti la marcatura CE con un rischio inaccettabile (Emendamento 72, Art.37);
 - ❖ cos'è il "Biostimolante delle piante" (Emendamento 94, Art.46, p.2);
 - ❖ il contenuto del concime organico (Emendamento 109, All.I);
 - ❖ il contenuto di miscele diverse di un fertilizzante (Emendamento 221, All.II);
 - ❖ una descrizione di tutti i costituenti che rappresentano oltre il 5% del peso del prodotto in ordine decrescente di peso secco, compresa un'indicazione delle corrispondenti categorie di materiali costituenti ("CMC"), come indicato nell'allegato II, (Emendamento 282, All.III).

A livello italiano si fa riferimento alle seguenti norme:

- ➤ Decreto Legislativo 29 aprile 2010, n.75 (D.Lgs.75/2010), riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge del 7 luglio 2009, n.88 (17 articoli e 14 allegati) e s.m.i.;
- ➤ Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n.152, norme in materia ambientale (318 articoli e 50 allegati) e s.m.i.;
- ➤ DPR 28 febbraio 2012, n.55, regolamento recante modifiche al decreto del Presidente della Repubblica 23 aprile 2001, n.290, per la semplificazione dei procedimenti di autorizzazione alla produzione, alla immissione in commercio e alla vendita di prodotti fitosanitari e relativi coadiuvanti ("Corroboranti, potenziatori delle difese delle piante") (22 articoli);

➤ D.M. 25 febbraio 2016, criteri e norme tecniche generali per l'utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento, delle acque reflue nonché del digestato (46 articoli e 10 allegati).

In particolare nell'Art.3 si definisce il trattamento, cioè qualsiasi operazione effettuata su materiali e sostanze purché senza addizione di sostanze estranee. Al titolo IV si tratta dell'utilizzazione agronomica del digestato di cui si deve far presente:

- ❖ l'Art.21 c.2: "L'utilizzazione agronomica del digestato è finalizzata al recupero delle sostanze nutritive ed ammendanti contenute nello stesso";
- ❖ l'Art. 33: Modalità di trattamento del digestato. c.1 Ai fini di cui all'Art.24, c.1, lett. c) rientrano in ogni caso nella normale pratica industriale le seguenti operazioni:
 - a) Disidratazione;
 - b) Sedimentazione;
 - c) Chiarificazione;
 - d) Centrifugazione;
 - e) Ogni altro trattamento, autorizzato dalle autorità competenti, che consenta la valorizzazione agronomica del digestato e/o ne migliori la compatibilità ambientale.

Tutti i prodotti fertilizzanti immessi in commercio, a titolo oneroso o gratuito, devono essere identificati ed etichettati secondo quanto riportato nell'allegato 8 del

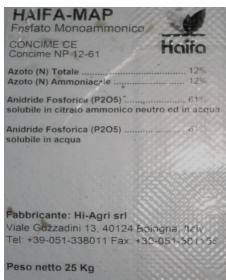


Figura 3. Etichettatura [http://www.unirc.it/documentazione/mat eriale_didattico/1462_2017_432_28023. pdf]

D.Lgs. 75/2010. Sugli imballaggi, sulle etichette e sui documenti di accompagnamento sono ammesse unicamente le seguenti indicazioni (*Figura 3*), redatte almeno in lingua italiana ed in modo chiaro ed intellegibile.

Inoltre la ESPP (European Sustainable Phoshporous Platform) ha già notificato alla Direzione Generale Crescita della EC i criteri da adottare per il recupero della struvite nel nuovo regolamento sui Fertilizzanti EU. In particolare, le Direttive sono indirizzate alla struvite come fertilizzante "tal quale", e la struvite come materia prima per la produzione di fertilizzanti.

I criteri riguardano:

- definizione substrati di provenienza, definizione processi recupero e punti di applicazione nella filiera produttiva
- Requisiti di purezza e range d'accettabilità:
 - o Contenuto d'acqua
 - o Contenuto di struvite (range accettabilità)

Contaminanti:

- Tutte le impurezze pericolose < 0,1%
- Sostanza già registrata: non c'è necessità di registrazione da parte dei produttori
- Contaminanti inorganici: metalli pesanti, requisiti di etichettatura per Cu e
 Zn
- o Contaminanti organici: IPA, Patogeni (Salmonella spp., E.coli), semi infestanti
- Criteri di qualità fisica e di sicurezza generale (es: polveri respirabili, granulometria, manipolazione, stabilità, odore, pH, etc...)
- Etichettatura:
 - o Contenuto d'acqua
 - o Contenuto di nutrienti: % P solubile, C organico
 - o Polveri respirabili
- Test e verifica

Per quanto riguarda il livello di qualità delle acque si fa a capo alla Direttiva Europea sull'acqua 2000/60 e, in Italia, al D.Lgs 4/2008.

3.RECUPERO DEL FOSFORO

Un processo di trattamento delle acque reflue offre diverse posizioni per il recupero del fosforo (*Figura 4*). Il fosforo può essere recuperato dalla fase liquida (1), dal fango (2) e dalle ceneri (3).

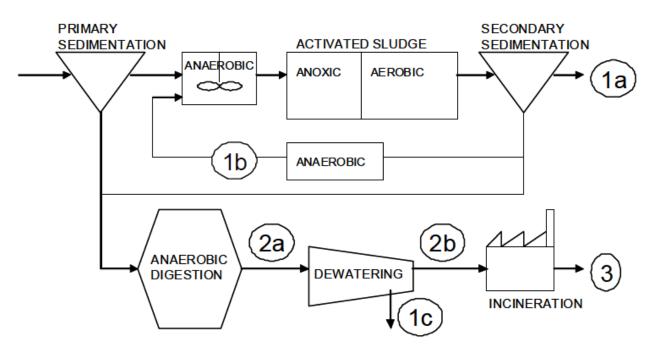


Figura 4. Opzioni di trattamento per il recupero del fosforo [Adam 2009; Cornel and Schaum 2009]

- 1) Il fosforo si presenta in forma solubile, espresso come ortofosfato (PO₄P), in diverse posizioni, compresi gli effluenti dalla sedimentazione secondaria (1a), il flusso dal trattamento anaerobico (1b), e il flusso dall'unità di disidratazione (1c). Il recupero economicamente sostenibile richiede una fase liquida contenente 50-60 mg/l di PO₄P (Cornel and Schaum 2009; Ostara 2010).
- 2) Il fango proveniente dal digestore, prima (2a) e dopo il processo di disidratazione (2b) contiene fosforo in forma chimicamente o biologicamente legata; il PO₄P viene rilasciato nel liquame dei fanghi (1c). Il fango secco contiene fosforo all'incirca dall'1 al 3% in peso (Montag 2008, Suomenoja 2009).
- 3) In questa caso si ha la maggior concentrazione di fosforo. La diminuzione del volume si traduce in una diminuzione dei costi di trasporto e messa in discarica, e in un ridotto consumo di sostanze chimiche nei processi di recupero del fosforo. Il recupero dalla cenere non richiede modifiche importanti al WWTP.

3.1.PRODOTTI FINALI

3.1.1.FOSFATO DI CALCIO

Il fosfato di calcio non precipita spontaneamente a basse concentrazioni. In acque reflue, c'è una selezione di ioni, quindi la precipitazione del fosfato di calcio richiede elevata sovrasaturazione degli ioni componenti. Per questo motivo, la precipitazione del fosfato di calcio richiede materiale fine nel reattore. Il materiale fine può essere sabbia o silicato di calcio cristallino (Cornel and Schaum 2009). A seconda della composizione della soluzione e del pH, il fosfato di calcio cristallizza in diverse forme, la più stabile è l'idrossiapatite (HAP).

3.1.2.STRUVITE

La struvite è anche conosciuta come o fosfato di ammonio di magnesio esaidrato (MgNH₄PO₄×6H₂O). Tipicamente, le opzioni per la fonte di magnesio sono MgCl₂ e Mg(OH)₂. Il MgCl₂ è più comune, perché è più facile da gestire e si dissocia più velocemente, portando a una riduzione del tempo di ritenzione. Mg(OH)₂ può essere utilizzato contemporaneamente per la regolazione del pH e come fonte di magnesio. Tuttavia, l'uso simultaneo complica l'ottimizzazione ed è necessaria un'ulteriore regolazione del pH (Jaffer et al., 2001). La solubilità minima della struvite, che indica le circostanze ottimali per la precipitazione, si verifica al di sopra di pH 8. La struvite contiene due nutrienti primari, fosforo e azoto e uno secondario, magnesio nutriente; è utile recuperare il fosforo come struvite per l'industria dei fertilizzanti. Studi presenti in letteratura (Battistoni 2000, Nawa 2009, Kern et al., 2008) hanno dimostrato che la struvite è a basso contenuto di metalli pesanti e di altri inquinanti e che i nutrienti sono presenti nelle piante in forma disponibile, rendendo la struvite adatta all'uso agricolo come fertilizzante a lenta cessione.

La digestione anaerobica crea condizioni favorevoli al rilascio, nella precipitazione di struvite, di PO₄P e Mg²⁺ dalla biomassa, formando NH⁴⁺ da altri composti di ammonio (Metcalf & Eddy 2003). Il cambiamento simultaneo del pH porta a problemi negli impianti di depurazione di acque reflue in forma di precipitazione spontanea di struvite in condotte, valvole e altra attrezzatura per il trattamento dei fanghi (Jeanmaire ed Evans 2001).

3.1.3.CENERI

L'incenerimento concentra il contenuto di fosforo dei fanghi di depurazione. L'incenerimento dei fanghi di depurazione decompone i composti organici, compresi i composti organici tossici. La decomposizione del materiale organico è un vantaggio per quanto riguarda l'igiene e la lavorazione con metodi chimici umidi, ed aumenta le proprietà di arricchimento del suolo delle ceneri. Le ceneri dei fanghi sono tipicamente messe in discarica, utilizzate nell'industria del cemento o per le costruzioni stradali.

Le ceneri dei fanghi di depurazione contengono circa il 17% di P₂O₅. I principali costituenti chimici delle ceneri sono SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ e P₂O₅. La composizione chimica della cenere varia a seconda del tipo di fango incenerito. I valori possono variare notevolmente; ad esempio, il contenuto di Fe₂O₃ nelle ceneri proveniente da diversi impianti di incenerimento può variare tra il 3 e il 27%, il contenuto di Al₂O₃ tra il 6,5 e il 34%, mentre le concentrazioni di P₂O₅ hanno mostrato una variazione minore con valori compresi tra il 9 e il 27%.

4.TECNOLOGIE PER IL RECUPERO DEL FOSFORO

4.1.1.CRISTALLIZZAZIONE

Le tecnologie di cristallizzazione e precipitazione trasformano il PO₄P solubile da liquido a a solida, i prodotti principali sono struvite e fosfato di calcio. La principale differenza tra i metodi di cristallizzazione e precipitazione è la velocità di reazione: la precipitazione è più veloce, spesso produce prodotti amorfi, mentre la cristallizzazione impiega più tempo ma produce un prodotto cristallino. Entrambi i metodi richiedono sovrasaturazione degli ioni reagenti. La formazione di particelle solide richiede due passaggi: nucleazione e crescita dei cristalli. La nucleazione può avvenire spontaneamente quando le dimensioni di un singolo nucleo superano una dimensione critica. La crescita dei cristalli trasporta gli ioni sulla superficie del cristallo e nel reticolo. La fase di nucleazione può essere evitata aumentando la concentrazione di cristalli nella soluzione con materiale fine. Il materiale fine è utile soprattutto nell'ambiente delle acque di scarico, dove sono presenti impurità, offrendo una vasta gamma di superfici per la crescita delle particelle (CEEP 2001). Il materiale fine può essere ad esempio sabbia o piccole particelle di struvite.

Il processo richiede un flusso ricco di fosfati, quindi dovrebbe essere posizionato dopo il comparto anaerobico. La precipitazione/cristallizzazione si verifica quando gli ioni fosforo nel flusso e gli ioni di reagenti chimici aggiunti reagiscono (*Figura 5*). Inoltre, può essere necessario un aggiustamento del pH con NaOH o uno stripping di CO₂ (Cornel and Schaum 2009).

Le sostanze chimiche utilizzate nella rimozione del fosforo, come ferro, alluminio e calcio, si legano agli ioni fosfato, influenzando così negativamente la produzione (Güney et al.,

2008). Un contenuto di solidi sospesi inferiore a 150-200 mg/l nel liquido previene problemi quali impurità nel fosforo recuperato e intasamento degli ugelli nei reattori. Il flusso trattato dal reattore di precipitazione ritorna tipicamente al processo. La diminuzione del carico di fosforo nel flusso ricucolato diminuisce il carico nel processo di rimozione del fosforo e migliora la disidratazione dei fanghi, riducendo così i costi operativi.

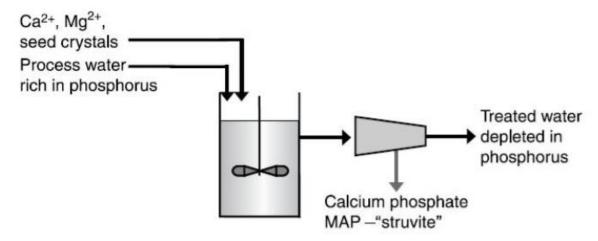


Figura 5. Principio di cristallizzazione e processo di precipitazione [Cornel and Schaum 2009]

4.1.2. WET CHIMICAL TECNOLOGIES

Il processo chimico a umido rilascia il fosforo legato chimicamente o biologicamente da fango o melma di fango con acido o base. Come rappresentato nella *Figura 6*, il residuo non solubile viene separato e la fase liquida rimanente viene trattata per separare il fosforo disciolto. I metodi includono la precipitazione, lo scambio ionico, la nanofiltrazione (Cornel and Schaum 2009).

In genere, la lisciviazione con acido rilascia più fosforo rispetto alla lisciviazione con base. Inoltre, il tipo di materiale di alimentazione non influenza il risultato della lisciviazione acida. Con la base invece, la velocità di rilascio è più elevata se partiamo dalla matrice cenere rispetto alla matrice fango essiccato (Stark et al., 2006). Schaum et al. (2005) hanno studiato l'eluizione di fosforo e metalli pesanti con diversi eluenti. È stato riscontrato che l'acqua non ha causato un rilascio significativo di fosforo e idrossido di sodio, con un conseguente massimo del 30% di eluizione del fosforo a seconda dell'origine e della formazione della cenere. L'acido solforico ha comportato il rilascio di oltre il 90% del fosforo totale e una parte di metalli pesanti al di sotto del pH 1,5. Montag (2008) ha condotto esperimenti per il rilascio di fosforo dalle ceneri con NaOH, H₃PO₃, H₂SO₄ e HCl rilevando la lisciviazione rispettivamente del 25%, 50%, 80% e 90% del fosforo totale.

Tipicamente, i processi chimici wet utilizzano acido solforico per la lisciviazione del fosforo (Bayerle 2009, Schaum et al., 2005).

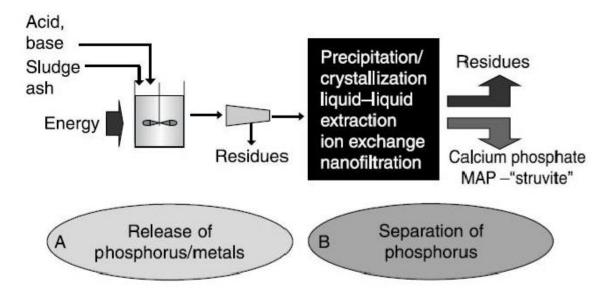


Figura 6. Principio del processo chimico a umido [Cornel and Schaum 2009]

4.1.3.TRATTAMENTO TERMO-CHIMICO

Le tecnologie termochimiche sono utilizzate per rimuovere metalli pesanti dalle ceneri dei fanghi di depurazione. Le ceneri sono igienizzate, poiché le alte temperature nel processo di incenerimento decompongono il materiale organico. Tuttavia, i metalli pesanti si concentrano nelle ceneri insieme al fosforo e possono limitare l'utilizzo come fertilizzante (Petzet e Cornel 2009).

La <u>Figura 7</u> illustra il progetto UE SUSAN (riuso sostenibile e sicuro dei fanghi di depurazione comunali per recupero dei nutrienti) dove si sono studiate la possibilità e le tecnologie per la rimozione dei metalli pesanti dalle ceneri dei fanghi di depurazione.

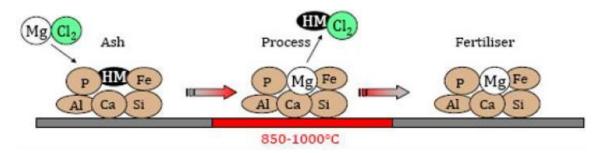


Figura 7. Principio del processo termochimico [Hermann 2009b]

Il processo utilizza additivi clorurati come sali alcalini terrosi, cloruro di magnesio e cloruro di calcio che reagiscono con metalli pesanti presenti nelle ceneri. I cloruri di metalli pesanti evaporano quando le temperature di processo salgono sopra il punto di

ebollizione. Le temperature tipiche sono comprese tra 850 e 1000°C. I risultati del progetto SUSAN mostrano percentuali di rimozione superiori al 90% di Cd, Cu, Hg, Pb e Zn. Inoltre, il trattamento termico aumenta la biodisponibilità del fosforo nella cenere passando dal 30 al 50% prima dell'incenerimento, fino al 100%. Pertanto, il prodotto è adatto alla produzione di fertilizzanti (SUSAN 2008).

Altri metodi di trattamento termico si basano sulla metallurgia, trattando il fango essiccato o la cenere a temperature di 1500-2000°C. Questi metodi producono tre flussi di materiale: una fase gassosa di metalli pesanti volatili e polvere, una fase di metallo liquido e una scoria ricca di fosforo. La scoria è un tipico sottoprodotto dell'industria siderurgica ed è paragonabile al fosfato di Thomas (che è una lavorazione siderurgica per ottenere acciaio fondendo i minerali di ghisa ad alto contenuto di fosforo), usato come fertilizzante in Germania (Hermann 2009).

4.2.TECNOLOGIE DI IMPIANTI ATTIVI

4.2.1.CRYSTALACTOR

La tecnologia Crystalactor è stata sviluppata nel 1970 dalla compagnia olandese DHV Water B.V. A partire dagli anni '80 il processo è stato applicato al trattamento delle acque per l'addolcimento delle acque potabili mediante produzione di calcare (CaCO₃) e recupero del fosforo nel trattamento delle acque reflue. Prima di tali applicazioni, il processo fu utilizzato in altri settori industriali come l'industria chimica per recupero di zinco, nichel e alluminio; e nell'industria alimentare per il recupero di fosfati e ammonio.

Il Crystalactor è un processo di cristallizzazione che recupera il fosforo come fosfato di calcio (Ca₃(PO₄)₂) da un flusso concentrato. La cristallizzazione di altri composti, come fosfato di zinco o struvite, è possibile cambiando il tipo di composti chimici aggiunti. La tecnologia consta di un reattore a letto fluidizzato cilindrico (*Figura 8*) con materiale fine, che può essere sabbia o altri minerali.

Il materiale di alimentazione è un flusso ricco di fosfato derivante dal serbatoio di separazione dopo il processo di trattamento biologico e con una concentrazione di 60-80 mg/l di PO₄P. Il tasso di recupero può raggiungere il 70-80% di PO₄P. Il materiale di alimentazione entra nel reattore dal basso e scorre verso l'alto con una velocità di 40-100 m/h, mantenendo il letto del reattore in fase fluida.

La superficie di reazione è di circa 5000-10000 m²/m³, rendendo efficiente la cristallizzazione. La reazione inizia dopo l'aggiustamento del pH con un dosaggio di NaOH e il fosfato di calcio cristallizza sulla superficie del materiale fine. Man mano che i

pellet crescono in dimensioni e massa, affondano sul fondo del reattore da dove vengono periodicamente rimossi, in genere una volta al giorno. I grani rimossi vengono sostituiti con grani più piccoli per mantenere costante il loro numero.

Si ha la possibilità di far circolare il flusso, rendendo così il reattore più flessibile in quanto le acque reflue ad alta concentrazione possono essere diluite adattando il rapporto di circolazione. L'intervallo di concentrazione di afflusso è ampio: l'acqua trattata può contenere da 10 a 100.000 mg/l di sostanza da rimuovere. L'effluente, avendo una concentrazione di 15-20 mg/l, lascia il reattore dall'alto attraverso il canale di troppopieno, come mostrato in *Figura 8*.

Il calcio reagisce con gli ioni di carbonato presenti nelle acque reflue, producendo pellet instabili che sono problematici per il riciclo. Per evitare l'aumento del contenuto di carbonato di calcio nel prodotto finale, il materiale di alimentazione viene prima degassato dalla CO₂ diminuendo il pH con di acido solforico al 96%.

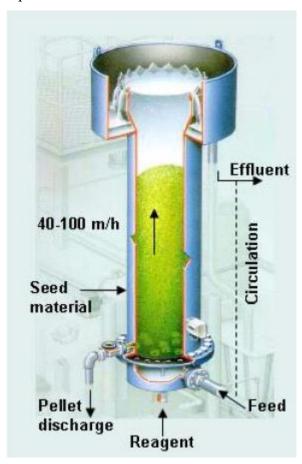


Figura 8. Crystalactor, reattore a letto fluidizzato [Giesen 2009a]

Le informazioni sul contenuto del prodotto finale variano: secondo Stratful (1999), i pellet contengono fosfati di calcio al 40-50%, sabbia 30-40%, CaCO₃ 10% e materiale organico 10%, mentre secondo Gaanstra et al. (1998) concentrazioni dell'11% di fosforo (pari al

25% di P₂O₅) e per Schipper et al. (2001) 10,5% (pari al 26% di P₂O₅). La produzione di pellet stimata è di circa 7-14 kg/p.e./a.

APPLICAZIONI

La prima applicazione Crystalactor per il recupero del fosforo risale al 1988 nel WWTP municipale di Westerbork (12 000 p.e.), nei Paesi Bassi. A causa di un maggiore uso di detergenti privi di fosfati, le concentrazioni di fosforo nelle acque reflue diminuirono, rendendo l'unità di cristallizzazione di Westerbork non più fattibile. Ci sono stati altri due impianti di Crystalactor nei Paesi Bassi: Geestmerambacht (230 000 p.e.) e Heemstede (35 000 p.e.). Nel 2009, l'unica applicazione operativa Crystalactor era quella situata a Geestmerambacht, nei Paesi Bassi, in uno dei WWTPs del Waterboard Uitwaterende Sluizen.

A Geestmerambacht, il processo è stato utilizzato nel 1994 e nel 1997 e l'impianto ha trattato il 10% del flusso totale di fosforo (795 t/a) presente nelle acque reflue di Waterboard Uitwaterende Sluizen. L'impianto di trattamento di acque reflue di Geestmerambacht ha un processo di rimozione del fosforo biologico con una capacità di progettazione di 231 600 p.e., un carico di fosforo totale di 340 kg/d un afflusso di 5000 m³/d.

Il flusso (fango secondario) ricco di fosfati in ingresso alla tecnologia Crystalactor deriva da un addensatore a gravità. Il processo di separazione è controllato da un dispositivo di misurazione del fango. Il flusso contenente 50-80 mg/l di PO₄P viene raccolto nei serbatoi e i carbonati vengono rimossi in un estrattore a cascata prima che lo stesso entri nel reattore del Crystalactor. Lo stripping del carbonato si verifica quando il pH viene regolato a 5 utilizzando H₂SO₄ (96%) (in realtà per problemi tecnici lo stripping richiede un pH 3,5).

Nel reattore, la soluzione di Ca(OH)₂ viene aggiunta tramite ugelli e sabbia filtrante usata come materiale fine. Il dosaggio di idrossido di calcio è controllato mediante misurazione del pH. L'altezza del letto varia da 4 a 4,5 m ed è controllata estraendo i pellet in prossimità del fondo e aggiungendo successivamente sabbia.

Gaanstra et al. (1998) descrivono i problemi che si sono verificati durante l'avvio del Geestmerambacht Crystalactor:

➤ forte abrasione negli ugelli dell'acqua (sono stati sostituiti da nuovi ugelli di un altro materiale con 12 fori invece di 3);

- ➤ le pompe di alimentazione hanno subito problemi di intasamento (in particolare le pompe di non ritorno del fango. Il problema è stato risolto con la modifica del sistema di controllo);
- ➤ si sono formate nel reattore delle colonne di pellet "incollati". Per questo motivo, i reattori dovevano essere svuotati. Il problema è stato risolto con l'installazione di nuovi ugelli e il sistema di controllo è stato risolto.

4.2.2.AIR PREX PROCEDURE

La procedura AirPrex è stata sviluppata da Berliner Wasserbetriebe (BWB), la società che si occupa del trattamento delle acque a Berlino (Germania) ed è utilizzata presso il WWTP di Waßmannsdorf vicino all'aeroporto di Schönefeld. La società tedesca P.C.S. GmbH ha una licenza per commercializzare la procedura sotto il nome AirPrex e sono in corso le prove per la costruzione di una nuova applicazione AirPrex ad Amsterdam.

Il WWTP di Waßmannsdorf è uno dei sei impianti di trattamento di BWB, il più grande per carico di BOD₅ e il secondo in termini di flusso influente. L'impianto ha una capacità di 230 000 m³/d, con un flusso medio influente di 180 000 m³/d in condizioni di tempo secco.

Il WWTP di Waßmannsdorf ha un processo di trattamento secondario con rimozione del fosforo biologico. Per garantire la qualità dell'effluente, l'impianto può fornire precipitazione di solfato di ferro (III) quando necessario. Il WAS (fanghi attivi) disidratato è immagazzinato in un serbatoio di raccolta dei fanghi con il fango proveniente dalla sedimentazione primaria. Nel serbatoio, il fango viene riscaldato con scambiatori di calore a 33 °C prima di pomparlo nel processo di digestione mesofila.

Per il processo di digestione, il WWPT Waßmannsdorf ha sei digestori da 8000 m³ ciascuno. Il processo fornisce biogas per la produzione di energia che copre oltre il 60% (90.000 KWh/d) del fabbisogno energetico totale dell'impianto (pari a 140.000 KWh/d). Il calore generato durante la produzione di energia elettrica viene utilizzato per il riscaldamento dei fanghi e degli edifici.

Il flusso inviato a trattamento fanghi è di 2000 m³/d (fango digerito). In primo luogo, il fango è disidratato con una centrifuga al 27% DS. Due terzi del fango disidratato sono trasportati in una centrale elettrica a lignite per la produzione di energia. Il restante viene trattato in un essiccatore per raggiungere un contenuto di solido secco pari al 97% e quindi utilizzato in una centrale elettrica.

SVILUPPO DEL PROCESSO

La precipitazione spontanea della struvite è stata un problema al WWTP di Waßmannsdorf causando incrostazioni all'attrezzatura per il trattamento dei fanghi (*Figura 9*). Il fango digerito a Waßmannsdorf contiene una concentrazione di magnesio pari a 10 mg/l. Le analisi delle incrostazioni hanno mostrato che il materiale precipitato era principalmente struvite con piccole porzioni di fosfato di calcio.



Figura 9. Pompa e apertura di aspirazione con incrostazione di struvite [Heinzmann 2009]

Il problema è stato risolto sviluppando un metodo per la precipitazione controllata della struvite. Il metodo che si sta descrivendo è "il vecchio metodo" che era operativo otto anni prima della procedura AirPrex, descritta nel successivo sottocapitolo. La *Figura 10* mostra il principio del metodo e le vecchie vasche di precipitazione. Il fango digerito veniva trasferito nel serbatoio di precipitazione aerato e rimosso dalla CO₂ con un flusso d'aria. Lo stripping di CO₂ causa un aumento del valore del pH e il dosaggio simultaneo di MgCl₂ bilancia il rapporto molare tra Mg²⁺, NH⁴⁺ e PO₄³⁻, inducendo la precipitazione.

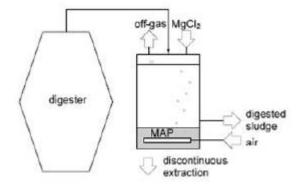


Figura 10. Vecchio metodo di precipitazione della struvite [Heinzmann 2009]

Il processo ha portato alla precipitazione di circa 20 tonnellate di struvite in 3 mesi. Essendo discontinuo, l'aerazione e le precipitazioni dovevano essere fermate mentre il serbatoio veniva svuotato. Non avendo il permesso per l'uso di fertilizzanti, la struvite fu messa in discarica con costi di smaltimento di 140 €/t. Inoltre, non esisteva un metodo efficace per separare il prodotto dalla fase dei fanghi, sebbene fossero stati testati diversi metodi di separazione come gli idrocicloni. Tuttavia, il contenuto di PO₄P nel fango diminuì durante la precipitazione da 300 mg/l a 50 mg/l (*Figura 11*), riducendo così il flusso di riciclo del fosforo e migliorando la disidratazione dei fanghi.

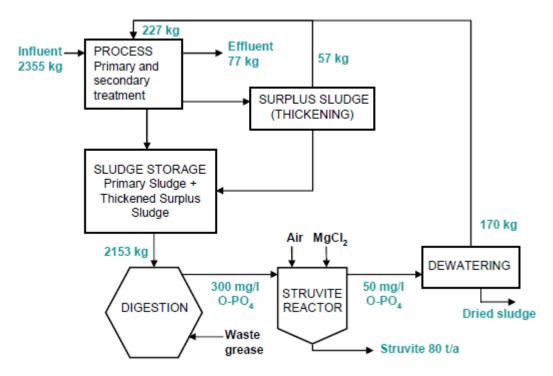


Figura 11. Il bilancio giornaliero del fosforo (kg/d) a WWTP Waßmannsdorf con il "vecchio metodo" [Lengemann 2010]

Come si può vedere dalla *Figura 11* il trattamento primario e quello secondario trasferiscono il 97% del fosforo nel fango. Il confronto tra l'agente e l'effluente del reattore di struvite mostra che la precipitazione di struvite ha rimosso oltre l'83% di PO₄P. Il carico totale di fosforo interno che ritorna al processo era di 227 kg/d, composto da 57 kg/d provenienti dal chiarificatore secondario dei fanghi e da 170 kg/d provenienti dal processo di disidratazione dei fanghi.

DESCRIZIONE DEL PROCESSO

La procedura AirPrex (*Figura 12*) ha sostituito i vecchi serbatoi di precipitazione nel 2010. Il principio di AirPrex è lo stesso del vecchio metodo: lo stripping di CO₂ per regolare il pH e un dosaggio di MgCl₂ per indurre la precipitazione della struvite.

La principale differenza è data dalla possibilità di rimuovere la struvite in modo continuo dal fondo del reattore. Inoltre, il processo fornisce un recupero del fosforo più efficiente:

mentre l'effluente delle vecchie vasche di precipitazione conteneva circa 50 mg/l di PO₄P, il nuovo reattore può raggiungere concentrazioni di 5 mg/l PO₄P mostrando una diminuzione del 98% nel contenuto di PO₄P (*Figura 13*).

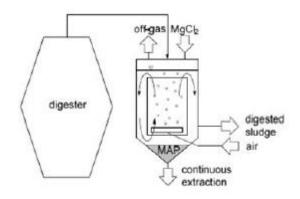


Figura 12. Reattore AirPrex [Heinzmann 2009]

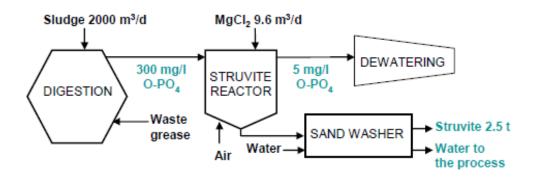


Figura 13. Schema processo AirPrex [Lengemann 2010a]

Come si può vedere nella <u>Figura 14</u>, un'altra differenza tra il nuovo e il vecchio metodo è dettata dal movimento circolante del fango. Le bolle d'aria sollevano il fango verso l'alto nella zona aerata nel mezzo del reattore. Dopo aver raggiunto la superficie, il fango si deposita nella parte esterna del reattore. La struvite precipitata si deposita sul fondo della parte ad imbuto mentre il fango entra nuovamente nella zona aerata.

Il reattore AirPrex del WWTP di Waßmannsdorf misura circa 17 m di altezza, 10 m di diametro e 500 m³ di volume. La HRT nel reattore è di 8 ore, durante le quali il fango viene aerato con un flusso d'aria di 2840 Nm³/h. Il pH ottimale nel reattore è di circa 8, con valori tipici che variano tra 7,2 e 7,4. La soluzione di cloruro di magnesio (al 10% di magnesio) viene aggiunta nella tubazione di alimentazione del fango appena prima che lo stesso entri nel reattore. La velocità di alimentazione della soluzione di MgCl₂ è di circa 400 l/h. La conduttura tra digestore e reattore è ancora soggetta a incrostazioni, creando la necessità di un agente anti-incrostante.

Il fondo deve essere svuotato dalla struvite sei volte al giorno. Una valvola sul fondo della parte ad imbuto impedisce al fango di entrare nel contenitore di scarico. Quando la valvola viene aperta, la struvite cade nel contenitore di scarico da dove viene trasferita con un trasportatore a coclea nella zona di lavaggio. L'idropulitrice utilizza l'acqua che viene successivamente trasferita al processo di trattamento delle acque reflue. Gli obiettivi per il futuro sono un processo di rimozione di struvite continuo e un contenitore di stoccaggio per struvite di 10 m³.

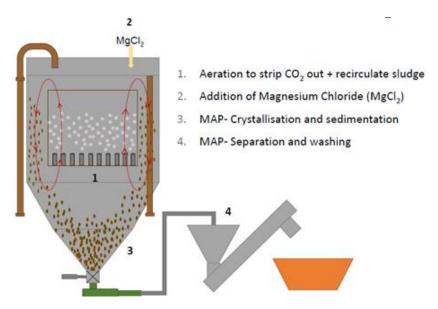


Figura 14. Processo AirPrex [https://www.mi-wea.org/docs/Forstner%20%20Biosolids%20Treatment%20Optimization%20Process.pdf]

La produzione di struvite è di 2,5 t/d e la qualità soddisfa i valori limite indicati dalla normativa tedesca dei fertilizzanti. La struvite viene venduta per essere utilizzata come materia prima nella produzione di fertilizzanti.

4.2.3.THE OSTARA PEARL PROCESS

Il processo Ostara Pearl (*Figura 15*) è stato sviluppato presso l'Università della British Columbia (Canada) e detiene un brevetto. Ha un reattore a letto fluido per il recupero di nutrienti come struvite dal liquame di fango. Il Gruppo Ostara commercializza la struvite con il nome di Crystal Green utilizzato come fertilizzante a lenta cessione nei campi da golf e nei prati comunali. Il primo reattore su scala industriale è stato implementato a Edmonton, in Canada, nel maggio 2007, e altri reattori situati negli Stati Uniti a Portland (Oregon) a Suffolk (Virginia) e a York (Pennsylvania) sono operativi dal 2009 (il primo) e dal 2010 (gli altri due).

Come si può vedere dalla *Figura 15*, il diametro del reattore si allarga verso l'alto, la parte più bassa ha un diametro standard di 0,8 m e la zona di sedimentazione (parte superiore) ha un diametro standard di 4,2 m. Il materiale alimentato è il liquame di fanghi proveniente dal processo di disidratazione che contiene tipicamente 100-900 mg/l di PO₄P se il WWTP ha una rimozione biologica del fosforo. Con il processo convenzionale a fanghi attivi, la concentrazione di PO₄P è di circa 60-150 mg/l. In *Tabella 1* sono riportati i dati relativi alla portata minima al reattore e i contenuti nutrizionali necessari per rendere il processo economicamente fattibile. In genere, il processo rimuove l'85% di fosforo e il 10-15% di ammonio.

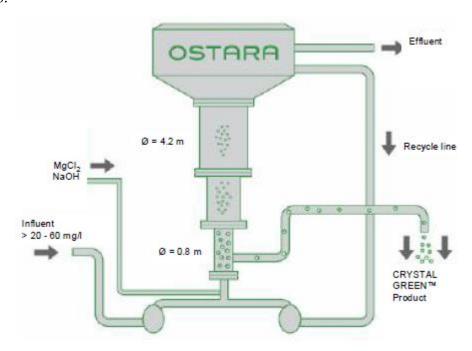


Figura 15. Precipitazione struvite nel reattore Pearl [Ostara 2010]

Nello specifico, questo processo consta di un cristallizzatore e un serbatoio per lo stripping (WASSTRIP) come mostrato in *Figura 16*. Il processo consente di introdurre una quantità minore di sostanze chimiche. Prendendo in esame un normale processo, senza considerare il reattore Pearl e il WASSTRIP, il P e il Mg entrano nel digestore anaerobico, qui vengono rilasciate e si combinano con N per creare struvite, che comporta gravi problemi di incrostazioni fino al nuovo ricircolo. In questa fase il Mg è il fattore limitante, e se non trattato, una volta esaurito tutto il residuo di P ritorna in testa al sedimentatore primario destabilizzando il processo. E' necessario quindi inserire il reattore Pearl (*Figura 17*) dopo il digestore in modo da intercettare il P, e aggiungendo il Mg unito al N, si ha un ambiente controllato per la produzione di cristalli: il prodotto finale è il Crystal Green.

Tabella 1. Informazioni Ostara Pearl [Ostara 2010]

Dimensione reattore	
Altezza	7.3 m
Diametro	0.8-4.2 m
Ingresso	
Flusso	500 m ³ /d
Minimo Flusso PO ₄ -P	70 kg/d
Minimo Flusso NH ₄ -N	32 kg/d
Contenuto solidi sospesi	< 1000 mg/l
Prodotto finale	
Produzione struvite	500 kg/d
Rimozione ammonio	10-50 %
Parametri operativi	
рН	7.2-8.0
Consumo di energia	7.2-13 kW

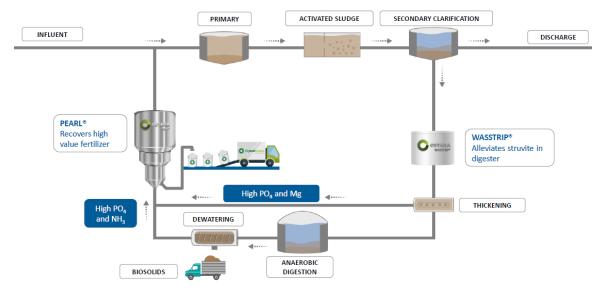


Figura 16. Ostara Pearl [http://ostara.com/]

Si è inoltre pensato di inserire, prima dell'ispessitore e del digestore, il WASSTRIP, che è un processo progettato per rilasciare sostanze nutritive come fosforo, magnesio e potassio (PO₄, Mg, K) dai fanghi attivati (WAS). Il WASSTRIP consiste in un serbatoio misto mantenuto in condizioni anaerobiche che facilitano il processo naturale di rilascio del fosforo. Il successivo ispessimento dei fanghi devia una parte del rilascio di PO₄ e Mg, bypassando il digestore anaerobico, che viene recuperato dal reattore Pearl. Questo bypass permette di ridurre la produzione incontrollata di struvite nel digestore anaerobico e migliora la disidratazione dei fanghi. Con il WASSTRIP si migliorano le prestazioni del processo. Il recupero è di circa il 90 %.

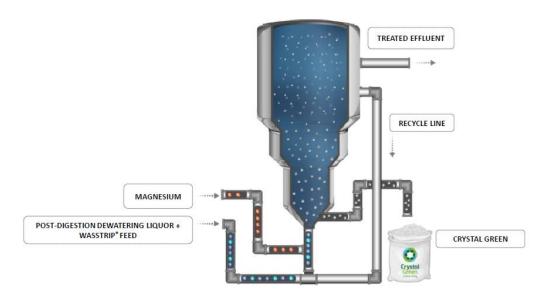


Figura 17. Reattore Pearl [http://ostara.com/]

Il consumo di elettricità necessario per essiccare il pellet varia in base alla disponibilità di calore residuo. Le sostanza chimica utilizzata per la precipitazione e l'aggiustamento del pH sono rispettivamente MgCl₂ e NaOH. Il tasso di produzione di struvite è di 500 kg/g; il prodotto finale è commercializzato, come detto precedentemente, con il nome Crystal Green.

4.2.4. THE PHOSNIX PROCESS

Il processo Phosnix è stato sviluppato in Giappone dalla società Unitika Ltd Environmental. Un'applicazione completa è stata effettuata nei pressi del lago Shinji Eastern ClarificationCenter of Shimane Prefecture (SECC), in Giappone, dal 1998.

In <u>Figura 18</u> sono presenti i due reattori di Phosnix, il più grande tratta un flusso di 500 m³/d e il più piccolo un flusso pari a 150 m³/d. Phosnix può trattare flussi con 100-150 mg/l PO₄P, recuperando circa 1'80-90% di PO₄P come struvite. Un altro reattore di 500 m³/d è entrato in funzione nel 2000 a Osaka South Ace Centro.

Come si può vedere nella *Figura 19*, l'input al reattore è costituito dalla fase liquida proveniente dal fango disidratato, contenente circa 120 mg/l di PO₄P. La figura mostra, che la riduzione di 100 mg/l PO₄P rappresenta l'83% del P in ingresso (presente nell'influente). Il processo riduce la necessità di precipitazione chimica del processo a fanghi attivi e della fase di disidratazione dei fanghi.



Figura 18. Il processo Phosnix nel lago Shinji Eastern ClarificationCenter of Shimane Prefecture, Japan [Nawa 2009]

Il reattore è costituito da una colonna aerata e agitata con apparecchiature di dosaggio chimico. Il liquame viene pompato sul fondo del reattore e le sostanze chimiche, idrossido di sodio e $Mg(OH)_2$, vengono aggiunte per la precipitazione e la regolazione del pH fino a raggiungere valori di 8,5-8,8. I cristalli crescono e precipitano sul fondo della colonna dove vengono rimossi periodicamente. Le particelle fini di struvite separate dal prodotto vengono reimmesse nel reattore come materiale fine. Considerando un tempo di ritenzione di 10 giorni si possono ottenere granuli di struvite di dimensione pari a 0,5 – 1 ,0 mm. Il prodotto è disidratato per 24 ore nel sistema a sacco filtrante o essiccato naturalmente a temperatura ambiente. (il contenuto di acqua del prodotto finale è generalmente <10%).

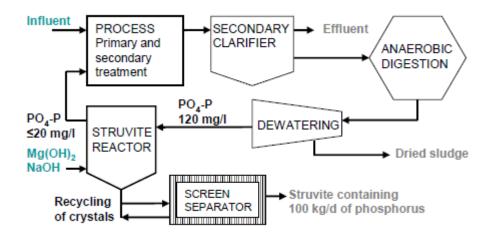


Figura 19. The Phosnix process, [Nawa 2009]

4.2.5.NURESYS

Nutrients Recovery Systems (NuReSys) è una società belga fondata nel 2011 che fornisce una tecnologia di cristallizzazione della struvite controllata. La flessibilità del processo NuReSys consente di adattarlo in una serie di combinazioni per risolvere i problemi critici

relativi al fosfato. Poiché la tecnologia NuReSys può essere applicata sia su fango digerito che dopo disidratazione, sono possibili numerosi approcci specifici. Anche la combinazione di applicazioni su entrambi i fanghi (digeriti e post-disidratazione) è già stata progettata ed è operativa a piena scala industriale.

APPLICAZIONE SU FANGO CONCENTRATO

L'applicazione classica della precipitazione di struvite (*Figura 20*) è WWTP all'uscita della disidratazione o sul WWTP industriale all'uscita di un reattore UASB. È stata installata una combinazione strippaggio/cristallizzazione diretta. La raccolta di struvite è abbastanza semplice perché la struvite, con densità specifica di 1,7 t/m³, può essere facilmente separata dall'effluente.

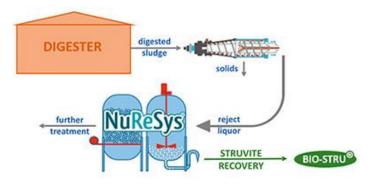


Figura 20. Schema del processo con fango concentrato [http://www.nuresys.be/]

APPLICAZIONE SU FANGO DIGERITO

La tecnologia NuReSys implementata su fango digerito può avere due diverse applicazioni:

➤ Il semplice stripping del digestato, mostrato in *Figura 21*, è un semplice controllo del ridimensionamento per prevenire danni da usura, intasamento dei tubi e quindi riduzione dei tempi di fermo del processo e costi di manutenzione eccessivi sulle attrezzature di disidratazione e sulla linea di movimentazione dei fanghi. Non vengono aggiunti prodotti chimici e non viene raccolta alcun quantitativo struvite.

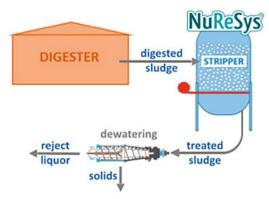


Figura 21. Schema implementazione al fango digerito (semplice stripping) [http://www.nuresys.be/]

La seconda applicazione, direttamente sul fango digerito, è illustrato in <u>Figura 22</u>. Questa è l'opzione completa della tecnologia NuReSys: estrattore per controllo pH e reattore con serbatoio agitato con aggiunta di MgCl₂ per promuovere la formazione di struvite attiva. I principali vantaggi sono la prevenzione del ridimensionamento (basato sulla limitazione del fosfato solubile libero) e il miglioramento della disidratazione dei bio-solidi. Un altro importante vantaggio è la riduzione del carico di fosforo che ritorna in testa al MWTP. L'opzione di raccogliere o meno lo struvite (struvite trattenuta nei bio-solidi disidratati) deve essere valutata caso per caso.

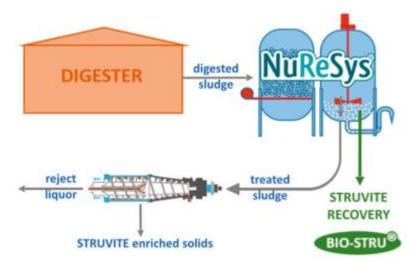


Figura 22. Schema implementazione al fango digerito [http://www.nuresys.be/]

NuReSys-HYBRID

Un approccio intelligente è un trattamento combinato del fango digerito e concentrato. A tal fine in *Figura 23* è rappresentato lo schema della tecnologia NuReSys-HYBRID.

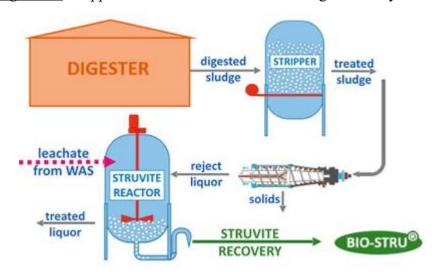


Figura 23. Schema NuReSys-Hybrid, [http://www.nuresys.be/]

Il fango digerito viene trattato in modo analogo a quanto avviene nella prevenzione dello scaling del digestato (primo approccio), il cui scopo è esclusivamente il controllo del ridimensionamento delle attrezzature di disidratazione.

4.2.6.THE SEABORNE PROCESS

Il Seaborne Process è una complessa rete di operazioni unitarie, adatte al recupero di nutrienti da varie biomasse, come i fanghi prodotti dagli impianti di trattamento delle acque reflue, dal letame e dai rifiuti agricoli. È stato sviluppato e brevettato da una società tedesca la Seaborne Environmental Research Laboratory (EPM AG). La prima implementazione completa si trova presso il WWTP di Gifhorn in Germania. In precedenza, il fango ispessito delle acque reflue del WWTP di Gifhorn era utilizzato in agricoltura come fertilizzante, ma l'interesse generale, i limiti imposti per i metalli pesanti, le pressioni create dalla discussione sulle tossine organiche hanno portato alla necessità di individuare un nuovo metodo di trattamento dei fanghi.

L'impianto di trattamento di acque reflue di Gifhorn ha un flusso influente di 6500 m³/d (50 000 p.e.). Il trattamento secondario consta di tre serbatoi a fanghi attivi (2900 m³ ciascuno) e tre chiarificatori (2700 m³ ciascuno). Si hanno due digestori mesofili (2000 m³ ciascuno) costruiti nel 1972. L'ingresso ai digestori è costituito da 60 m³/d di fango primario, 40 m³/d di fango secondario e 20 m³/d di grasso di scarto dell'industria alimentare.

SVILUPPO DEL PROCESSO

Lo start - up del processo è iniziato nel 2003.

Il processo originale brevettato Seaborne è rappresentato in Figura 24.

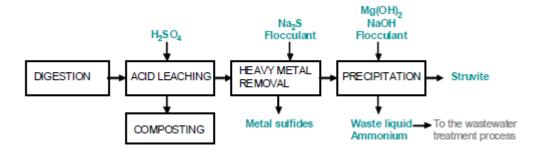


Figura 24. Diagramma di flusso del processo di Gifhorn, [Bayerle 2010]

DESCRIZIONE DEL PROCESSO

Il processo consiste in tre fasi principali visibili nella *Figura 24* lisciviazione acida, rimozione dei metalli pesanti e precipitazione della struvite. Oltre a questi passaggi, il processo consta di un'unità di stripping per il recupero dell'ammonio. A causa di problemi

con la precipitazione del calcio, l'unità di stripping non è al momento operativa e il flusso ricco di ammonio ritorna in testa al del processo. Le concentrazioni di azoto e fosforo nell'influente sono rispettivamente di 1800 mg/l e 1000 mg/l.

Nella fase di lisciviazione nel metodo brevettato, il fango digerito viene miscelato con un acido (H₂SO₄) e un agente ossidante (H₂O₂) per abbassare il pH a valori inferiore a 3,5. L'agente ossidante è facoltativo ma migliora la dissoluzione dei metalli pesanti e dei fosfati. Se incluso processo, l'agente ossidante nel può essere aggiunto contemporaneamente all'acido o dopo di esso. La miscela viene fatta circolare in un altro serbatoio di lisciviazione con pH 1,1 per una diluizione completa. Il processo Gifhorn ha un solo stadio di lisciviazione acida con un valore obiettivo di pH pari a 2. Raggiungere questo valore richiederebbe un quantitativo pari a 7,4 l/m³ di acido solforico. Per ragioni economiche, operativamente il pH è impostato a valori compresi tra 4,5-5 raggiunti con un quantitativo pari a circa 4,5 l/m³ di acido solforico. Dopo circa due ore, la parte insolubile viene separata con l'ausilio di una centrifuga. Per migliorare la separazione, si aggiunge del flocculante prima che la miscela entri nella centrifuga. Le opzioni per il trattamento del residuo sono l'incenerimento, l'essiccazione termica e il compostaggio.

La maggior parte dei metalli pesanti viene rimossa con la parte non disciolta dalla fase di lisciviazione acida.

Il terzo step è la precipitazione della struvite. Il pH viene aumentato a 8,7-9 usando NaOH e Mg(OH)₂ aggiunti per indurre la precipitazione. L'idrossido di magnesio è preparato in situ partendo da MgO e mescolandolo con acqua. Il dosaggio del magnesio è controllato osservando giornalmente l'effluente del reattore di precipitazione. Il flusso in uscita dal processo contiene circa 5-6 mg/l di fosforo e 250 mg/l di azoto. Il prodotto precipitato è disidratato nelle centrifughe.

L'ultima fase del processo è la rimozione dell'ammonio in eccesso. Il metodo brevettato prevede per la rimozione di aumentare il valore del pH a valori di 8,5-10,5 aggiungendo una base (NaOH), dopo di che la temperatura viene portata a 50 °C in uno scambiatore di calore. Il liquido caldo entra nell'unità di desorbimento dove, grazie all'ausilio di una superficie specifica elevata, il flusso di gas in controcorrente trasferisce l'NH₃ dalla fase liquida alla fase gassosa. Il gas proveniente dal desorbimento viene inviato all'unità di adsorbimento dove il gas contenente NH₃ viene lavato in controcorrente con una soluzione acida (acqua e H₂SO₄). La reazione tra ammoniaca e acido produce NH₄⁺ trasferito alla fase liquida. La fase liquida viene ricircolata nella colonna di adsorbimento. Le

concentrazioni di NH₄-N e PO₄-P nell'effluente di stripping sono state stimate rispettivamente minori di 40 mg/l e 6 mg/l.

Il prodotto formato contiene MgNH₄PO₄, Mg₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂, (NH₄)₃PO₄, MgHPO₄×3H₂O CaHPO₄×nH₂O e (NH₄)₂HPO₄. Il prodotto precipitato non è cristallino come lo struvite di Waßmannsdorf; circa il 90% è amorfo e il contenuto cristallino è di circa il 10%.

4.3.OSSERVAZIONI

Dei sei processi implementati su scala industriale descritti precedentemente quelli che mostrano le migliori prestazioni operative sono AirPrex, Ostara Pearl e Phosnix che recuperano il fosforo come struvite dal liquame dei fanghi. Il Crystalactor, utilizzando la cristallizzazione del fosfato di calcio, ha avuto difficoltà legate alla fattibilità del processo, e Seaborne a Gifhorn WWTP è descritto come "un grande pilota".

I processi operativi sono tutti localizzati in impianti di depurazione di acque reflue con digestione anaerobica. Il prodotto finale ha un valore e viene venduto all'industria dei fertilizzanti o usato come fertilizzante. Come si può vedere nella <u>Tabella 2</u>, il tasso di produzione di struvite è di circa 1 kg di struvite per 100 m³ di input (considerando concentrazioni dell'ordine di circa 100 mg/l di PO₄P).

Flusso di Concentrazione Concentrazione Afflusso del WWTP materiale di P di P **Produzione** nell'influente nell'effluente alimentante m^3/d m^3/d mg/l PO₄-P kg/d p.e. AirPrex 180 000 230 000 2 000 300 < 5 2 500 Crystalactor 120 000 230 000 6 000 50-80 15-20 4 600 Ostara Pearl 700 000 500 100-900 500 n.f. n.f. Phosnix 45 000 100-110 500 + 15010 500-550 n.f. 6 500 50 000 Seaborne 100 600 mg/l P_{tot} $5-6 \text{ mg/l P}_{tot}$ 680 Nuresys 140 450 1500 n.f. n.f. 40

Tabella 2. Flussi nei processi

5.IMPIANTO SMAT

Il Gruppo SMAT si occupa della gestione delle fonti d'approvvigionamento idrico, degli impianti di potabilizzazione e distribuzione di acqua potabile, delle reti di raccolta, depurazione e riutilizzo dei reflui urbani per un bacino d'utenza che supera i 2 milioni di abitanti serviti. Oltre 8.000 Km di reti fognarie comunali nere, bianche e miste, vengono coordinate da parte del gruppo SMAT, il quale ne gestisce inoltre la manutenzione. Una

tale estensione di rete fognaria consente la continua raccolta delle acque reflue urbane di origine civile, industriale e meteorica in tutta l'area di competenza.



Figura 25. Copertura del gruppo Smat, [https://www.smatorino.it/]

A servizio della Città di Torino e del suo hinterland è presente un impianto di depurazione centralizzato, ubicato a Castiglione Torinese è attivo dal 1984, ed è il più grande impianto di trattamento chimico, fisico e biologico presente in Italia.

In questo impianto oltre alle sezioni di trattamento primario, secondario e terziario sono stati aggiunti sistemi di recupero energetico che, sfruttando la cogenerazione di energia termica ed elettrica per circa 60 milioni di kWh/anno, consentono un considerevole risparmio dei costi di gestione. Risulta, inoltre, essere di notevole rilevanza la presenza di sofisticate attrezzature per ridurre l'impatto ambientale.

Rispetto alle altre grandi aree metropolitane che sorgono nella pianura padana, Torino e i comuni della cintura torinese sono i primi che immettono i propri scarichi nel Po.

Tale zona rappresenta solamente l'1,2 % del bacino del Po, tuttavia risulta gravare per circa il 10 % sul grado d'inquinamento complessivo prodotto dagli scarichi civili e industriali, che interessano l'intero ambito padano. In *Figura 25* è possibile osservare l'area di copertura del gruppo SMAT; il pallino rosso rappresenta l'ubicazione dell'impianto di depurazione.

5.1.IMPIANTO CENTRALIZZATO DI DEPURAZIONE

In <u>Figura 26</u> è raffigurato l'impianto centralizzato di depurazione. Quest'ultimo è costituito da due linee: una linea acque e una linea fanghi.

- La linea acque è costituita dai seguenti comparti:
 - a) grigliatura e controllo di qualità dell'affluente;
 - b) dissabbiatura e disoleatura;
 - c) lavaggio e recupero sabbie;
 - d) sedimentazione primaria;
 - e) trattamento biologico con denitrificazione;
 - f) sedimentazione secondaria defosfatazione;
 - g) filtrazione finale;
 - h) acquedotto industriale.



Figura 26.Impianto centralizzato di depurazione, [https://www.smatorino.it/]

- La linea fanghi è costituita da:
 - A. preispessimento;
 - B. digestione anaerobica;
 - C. centrale recupero energetico;

- D. postispessimento e condizionamento
- E. filtropressatura;
- F. disidratazione con centrifughe;
- G. essicamento fanghi;
- H. deodorizzazione;
- I. parco fotovoltaico.

5.1.1.LINEA ACQUE

Nelle prime due sezioni della linea acque avviene la grigliatura, in cui si ha l'allontanamento dei materiali grossolani che saranno successivamente inviati alla discarica dei rifiuti urbani. L'eliminazione delle sostanze grossolane viene effettuata in due edifici mediante quattro linee, ciascuna costituita da:

- due sgrigliatori oleodinamici con traliccio a doppio sfilante (larghezza: 2-4 m, passo: 20 mm, passaggio libero: 15 mm);
- un nastro trasportatore;
- un compattatore del materiale sgrigliato.

Il liquame viene inviato a vasche dove, nella sezione di dissabbiatura e disoleatura, avviene la separazione delle sabbie e delle sostanze oleose; successivamente viene separata la quasi totalità del materiale in sospensione nella sezione di decantazione primaria. Tutte le sabbie estratte, unitamente a quelle derivanti dalle operazioni di manutenzione delle reti fognarie e dei collettori consortili, gestiti dal gruppo SMAT, vengono avviate a recupero presso l'impianto di lavaggio delle sabbie. Le sabbie pulite, dopo essere state trattate e lavate, se conformi, vengono impiegate in ambito edile (letti di posa per condotte interrate, rinfianco tubazioni e riempimento controllato degli scavi finalizzato alla riduzione dei cedimenti). I fanghi generati nella sezione di decantazione primaria, costituita da 8 vasche circolari con capacita totale di circa 60 m³ equipaggiate con un ponte rotante dotato di lama di raccolta dei fanghi, vengono estratti e pompati alla linea di trattamento fanghi.

Dopo la sedimentazione primaria, i liquami vengono sottoposti alla denitrificazione in apposite vasche.

La presenza di un sistema di ricircolo della miscela aerata costituito da 36 pompe ad elica permette la presenza di fanghi attivi, di liquame grezzo e di fanghi secondari nelle 12 vasche non aerate (volume totale 110.000 m³), e mantenute in sospensione mediante mixer sommersi. Nelle vasche si ha la liberazione nell'atmosfera di azoto gassoso, derivante dalla riduzione dagli ossidi di azoto operata da microorganismi. Sfruttando una serie di sistemi

di analisi in continuo di ossigeno disciolto, ammoniaca, redox e nitrati si può avere il controllo automatico delle portate di aria insufflata e di ricircolo fanghi.

L'ossidazione biologica permette la disgregazione delle sostanze organiche riproducendo ed accelerando il naturale processo di autodepurazione delle acque. Questa fase viene effettuata in 24 vasche rettangolari aerate (volume totale 210.000 m³). Attraverso l'utilizzo di 12 turbocompressori viene insufflata aria (33.000 m³/h cad.) in 59.000 diffusori a microbolle sul fondo delle vasche. I fanghi attivi in condizioni aerobiche sono in grado di trasformare la sostanza organica in CO₂ che si libera nell'atmosfera e l'ammoniaca in ossidi di azoto (NO₂ e NO₃) che rimangono disciolti. Particolato ed altre sostanze rimangono inoltre intrappolate all'interno dei fiocchi di fango attivo.

In seguito, sono trasferiti all'ultima fase della sedimentazione secondaria costituita da 24 vasche circolari con capacita totale di 175.600 m³ dove, sul fondo conico delle vasche circolari, si ha la raccolta dei fanghi, e il successivo ricircolo in testa alle vasche di denitrificazione mediante pompe a coclea.

Parte del fango attivo è estratto continuamente dal ciclo ed inviato alla linea fanghi per il trattamento, permettendo il giusto equilibrio tra inquinanti da rimuovere e quantità di fango attivo. L'effluente finale è quindi sottoposto a filtrazione finale, che avviene su letti multistrato composti da sabbia e carbone al fine di ottenere la quasi totale eliminazione delle particelle in sospensione residue. L'acqua in uscita è priva di impurezze ed ha caratteristiche compatibili con l'ecosistema ricevente. In questo modo la quasi totalità può essere scaricata nel Po, mentre una parte è riutilizzata per scopi industriali. La pulizia dei filtri avviene periodicamente tramite un'azione di controlavaggio che sfrutta acqua pulita ed aria compressa. Le acque di controlavaggio in uscita dai filtri, contaminate dai residui, sono raccolte in un'apposita vasca e rimandate con l'ausilio di pompe in testa all'impianto, in maniera tale da essere riutilizzate per il ciclo di trattamenti.

5.1.2.LINEA FANGHI

I fanghi provenienti dalla linea acqua, sono sottoposti a una fase di preispessimento che prevede l'ottenimento di un aumento della concentrazione tramite addensamento.

La sezione di preispessimento è costituita da sei vasche di decantazione circolari coperte, all'interno delle quali l'acqua e il fango ispessito sono separati tramite una stratificazione. Il ponte rotante all'interno di ogni vasca favorisce la raccolta del sedimento, mentre l'estrazione del fango ispessito si effettua dal fondo. La raccolta dell'ispessito avviene in un pozzo di accumulo, da dove viene pompato nei digestori. Le acque di risulta, invece,

sono estratte attraverso lo stramazzo superiore dei preispessitori e vengono inviate in testa all'impianto per il trattamento.

La fase di digestione, attraverso l'azione di batteri anaerobi che si sviluppano alla temperatura di 37-40 °C, trasforma la sostanza organica in inorganica. Per favorire la crescita di tali microorganismi il fango nei digestori viene mantenuto costantemente entro questi valori di temperatura. I fanghi che provengono dal preispessimento, addizionati a fanghi di ricircolo, vengono preriscaldati in una sezione di scambiatori di calore a fascio tubiero. Il processo anaerobico ha luogo all'interno di sei digestori con diametro di 26 m ed altezza di 30 m che sono dotati di un dispositivo di agitazione mediante compressori a palette. Grazie alla digestione si ottiene la produzione di gas biologico composto da circa il 65 % di metano ed il 35 % di CO₂ il quale viene ricircolato in parte all'interno dei digestori, per permettere l'agitazione dei reattori e in parte viene stoccato in gasometri per la successiva combustione nei motogeneratori o nelle caldaie. Anche il calore recuperato viene sfruttato, in quanto permette di mantenere la temperatura costante nei digestori. Il fango deve rimanere circa 20 giorni all'interno dei digestori per permettere la stabilizzazione del processo. Il biogas viene filtrato e stoccato in tre gasometri di circa 17 m³ di volume complessivo per essere successivamente utilizzato nella combustione dai motogeneratori oppure in caldaia.

Per cogenerazione si ottengono energia termica ed energia elettrica, consentendo quindi un recupero energetico centrale. Si utilizza il calore recuperato dai gas di scarico e dal circuito di raffreddamento dei motori per il riscaldamento dell'acqua di processo in modo da portare in temperatura i fanghi nei digestori. Durante la stagione invernale viene impiegato per riscaldare la palazzina uffici e gli edifici tecnici presenti in impianto.

L'energia elettrica autoprodotta raggiunge mediamente i 30.000.000 kWh/anno e contribuisce a coprire il 50% del fabbisogno di energia elettrica nell'impianto.

Nella fase di postispessimento si ottiene un ulteriore addensamento, mediante eliminazione di acqua di diluizione all'interno di sei vasche di decantazione coperte aventi caratteristiche analoghe ai preispessitori. In quattro vasche di condizionamento vengono aggiunti reattivi chimici quali latte di calce e cloro solfato ferrico, per fare precipitare in fiocchi il fango e migliorarne le caratteristiche di filtrabilità. Il materiale di partenza per l'ottenimento del latte di calce è l'ossido in polvere, caricato in appositi silos.

L'aggiunta di acqua in dispositivi denominati "spegnitori" dà origine, per effetto di una reazione esotermica, all'idrossido costituente il latte di calce, che viene dosato con opportuna diluizione per favorire l'addensamento del fango.

Il fango viene poi avviato alla fase di disidratazione in centrifughe o filtropresse. Nella centrifugazione il fango viene trattato per mezzo di quattro centrifughe ad alte prestazioni, che lo sottopongono ad una forza centrifuga di 3.160 g. In alternativa, la fase finale di disidratazione avviene in filtropresse a camere previo condizionamento mediante l'aggiunta di sale ferrico e latte di calce, al fine di ottenere la precipitazione del fango in fiocchi e di consentirne la filtrazione.

Nelle filtropresse il fango viene sottoposto ad una pressione massima di 16 bar, consentendo di raggiungere un tenore di secco superiore al 40 %.

Il fango così tratto viene trasferito ai silos di stoccaggio di 230 m³ mediante pompe alternative ad alta pressione. Parte del fango centrifugato viene pompato alla sezione di essiccamento costituita da due essiccatori a riscaldamento indiretto a olio diatermico con singolo passaggio. Per ottenere l'essiccamento termico del fango è richiesto un tempo di processo di circa 6 ore. Per ogni essiccatore è prevista una doppia estrazione mediante una coclea reversibile in grado di convogliare i fanghi essiccati in alternativa sulle due coclee di raffreddamento: via di caricamento silos fango essiccato (180 m³) oppure via di scarico di emergenza su cassone scarrabile. Gli autocarri per il trasporto del fango essiccato sono caricati in sicurezza grazie ad una proboscide mobile con aspirazione.

Gli incondensabili vengono inviati al deodorizzatore centrale della linea fanghi. Le acque di condensa vengono pompate in testa all'impianto di depurazione delle acque. Grazie ad una caldaia a metano, dalla potenzialità di 3.5 kW, si ottiene l'energia necessaria all'evaporazione per ogni linea termica. Il prodotto finale si presenta sotto forma di piccoli granuli, idonei al recupero per termovalorizzazione o all'utilizzo come combustibile per cementerie.

Una fase di deodorizzazione consente la purificazione dell'aria estratta dalla sezione di grigliatura della linea acque, dalle vasche coperte delle sezioni di trattamento della linea fanghi (preispessimento, filtropressatura), nonché da quelle di essiccamento (incondensabili). Gli edifici in cui avviene il trattamento sono tre: uno a servizio della linea acque e due a servizio della linea fanghi. Il gruppo deodorizzatore della linea fanghi funziona come quello a servizio della linea acque ma con una potenzialità doppia. Tramite ventilatori l'aria e inviata in una vasca (scrubber) contenente materiale plastico di

riempimento. L'aria è sottoposta a lavaggio prima con una soluzione acida (acido solforico) e in seguito con una soluzione basica (idrossido di sodio), in aggiunta ad ipoclorito di sodio per ulteriore disinfezione finale. L'aria depurata esce in atmosfera tramite un camino, le acque di lavaggio sono riutilizzate più volte e poi rilanciate in testa all'impianto per essere depurate. La portata massima complessiva di aria depurata è di circa 120.000 Nm³/h.

L'energia elettrica autoprodotta per combustione dal gruppo di cogenerazione copre circa il 50% del fabbisogno energetico dell'intero impianto. Vengono ridotti ulteriormente i prelievi di energia da rete esterna (necessari per completare il fabbisogno energetico dell'impianto di depurazione) grazie al contributo dell'energia solare rinnovabile. La tecnologia applicata nel parco fotovoltaico consente la produzione di energia pulita, senza emissione di rumore o sostanze inquinanti. L'impianto fotovoltaico è operativo da maggio 2011, la produzione annua è di oltre 1.200.000 kWh.

Il controllo gestionale è affidato a centri di supervisione e controllo che permettono interventi in tempo reale con la registrazione e l'archiviazione dei dati significativi. Il telecontrollo e telecomando degli impianti di sollevamento delle reti fognarie e dei processi di depurazione consente la continuità del funzionamento mediante l'attivazione a distanza delle riserve e delle squadre di pronto intervento. La rappresentazione informatizzata della rete permette l'interconnessione di dati tecnici, amministrativi ed economici consentendo la gestione efficace e integrata del servizio idrico. Viene effettuata la misura in continuo di alcuni parametri come il pH, l'ossigeno disciolto, il potenziale redox, la portata, la temperatura, l'ammoniaca, i nitrati, i solidi sospesi. Tali misure sono previste dal sistema integrato adottato sull'impianto di depurazione centralizzato. La misurazione avviene mediante strumenti dedicati in campo e procedure di analisi di laboratorio chimiche e biologiche su campioni significativi provenienti da otto stazioni di campionamento automatico ubicate nelle diverse sezioni dell'impianto. I campionamenti sono effettuati nell'arco delle 24 ore in modo proporzionale alla portata trattata.

In ingresso all'impianto è installata una stazione di analisi automatica per disporre di dati sulla composizione dei liquami. All'esterno dell'impianto opera un servizio di verifica rilevamento e monitoraggio, che ha il compito di controllare la qualità degli scarichi industriali e di salvaguardare l'efficienza degli impianti di trattamento aziendali.

Tabella 3. Parametri principali caratteristici dell'impianto SMAT

	$\frac{Q}{(m^3/d)}$	P _{TOT} (mg/l)	N _{TOT} (mg/l)	рН	SST (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)
Ī	600 000	4.12	31.1	7.5	187.9	199.47	403.28

Tabella 4. Caratteristiche dell'impianto ultimate nelle elaborazioni successive

Fanghi									
Volume fango digerito	m^3/d	2555							
Sostanza secca in fango digerito (DS)	%	2							
Contenuto di Ortofosfato (PO ₄ P) nel fango digerito	mg/L	50 P _{tot}							
Contenuto di ammonio (NH ₄) nel fango digerito	mg/L	700 NH ₄							
Disidratazione									
Sostanza secca in fango digerito (DS)	%	26.2							
	kg/t								
Consumo specifico di polimeri	DS	12							

6.TECONOLOGIA SCELTA

Delle tecnologie discusse nei paragrafi precedenti, si è scelto di esaminare maggiormente nel dettaglio il processo di Ostara Pearl, scelta motivata in funzione alle modalità di esecuzione ed all'efficienza di recupero del materiale finale (maggiore rispetto alle altre tecnologie). Si è cercato quindi di implementare il processo all'impianto SMAT di Castiglione Torinese, che ha fornito i valori dei parametri necessari per gli anni compresi tra il 2013 e i primi mesi del 2018. Per poter utilizzare questi dati, per il dimensionamento del processo scelto, si è fatta una media annuale dei valori relativi alle seguenti sezioni: ingresso e uscita dell'impianto, valle sedimentazione primaria e secondaria e interno digestori.

Il processo Ostara Pearl, come descritto nel paragrafo <u>4.2.3.the Ostara Pearl process</u>, è costituito da un cristallizzatore che occorre posizionare dopo il preispessitore, in modo tale da seguire il processo rappresentato in <u>Figura 16</u>.

6.1.CRISTALLIZZAZIONE

La cristallizzazione è un processo attraverso il quale è possibile ottenere un prodotto cristallino solido a partire da uno liquido. Tale operazione può essere volta sia ad ottenere la separazione di un solido da un liquido, sia alla preparazione di prodotti finiti. L'obiettivo del processo può essere il recupero della fase liquida, di quella solida o della sospensione liquido-solido; nei primi due casi è necessario eseguire una separazione solido-liquido tramite centrifugazione filtrante.

A seconda dello scopo da ottenere si presentano differenti problematiche:

- per purificare il più possibile la fase liquida si possono trascurare le caratteristiche dei cristalli ottenuti, purché siano facilmente separabili;
- se il prodotto da purificare è costituito dalla fase solida, sono importanti alcune caratteristiche dei cristalli quali: aspetto, distribuzione, granulometrica e purezza;
- se il prodotto desiderato è invece costituito dalla sospensione liquido-solido l'aspetto principale da considerare è l'omogeneità della sospensione stessa, che dipende dalla granulometria dei cristalli e del rapporto solido-liquido.

Per ottenere la formazione dei cristalli è necessario lavorare in condizioni metastabili, in altre parole a pH inferiore rispetto alla condizione di super saturazione. Una ricerca ha dimostrato che in condizioni metastabili, l'efficienza di nucleazione è fortemente correlata al pH operativo e al tempo di contatto.

6.2.DIMENSIONAMENTO

Per determinare il volume del cristallizzatore al fine di soddisfare le portate in gioco, bisogna prendere in considerazione diversi parametri. In primo luogo si deve considerare la velocità di nucleazione, ossia la velocità di formazione di nuovi nuclei cristallini all'interno della soluzione. Nelle operazioni industriali, il meccanismo che ha maggior rilevanza è il collision breeding, in cui i nuclei si formano per la frammentazione dei cristalli negli urti tra loro, con le pareti del cristallizzatore; in questi casi la velocità di nucleazione aumenta all'aumentare della densità della sospensione, poiché sono più probabili le collisioni. Questo valore si ottiene dalla seguente formula:

$$B_0 = k_n M_T \Delta c^m$$

dove:

- k_n: è la costante di nucleazione che dipende principalmente dall'intensità di agitazione e dalla temperatura;
- M_T: è la concentrazione di cristalli nella sospensione;
- Δc: è la sovrasaturazione;
- m: ordine di nucleazione.

La sovrasaturazione si ottiene:

$$\Delta c = \frac{G}{k_L}$$

Il termine G rappresenta la velocità di accrescimento lineare dei cristalli, mentre Il termine k_L è una costante di accrescimento.

L'accrescimento dei cristalli si verifica non appena formati i nuclei, ossia gli aggregati raggiungono la dimensione critica. I due meccanismi che meglio interpretano il fenomeno sono quello diffusivo e quello dello strato preferenziale:

- ➢ il modello diffusivo assume che l'accrescimento avvenga in due stadi in serie tra loro. Precisamente, uno stadio di diffusione, in cui il soluto attraversa il film di soluzione aderente al cristallo e giunge all'interfaccia sulla superficie del cristallo, ed uno di reazione superficiale, in cui il soluto viene inglobato nella struttura cristallina;
- ➤ Il modello di accrescimento detto dello strato preferenziale ipotizza, invece, che abbia luogo un adsorbimento superficiale del soluto, secondo meccanismi diversi che dipendono principalmente dalla presenza di difetti (dislocazioni, gradini, ecc.) sulla superficie del cristallo.

In particolare, la velocità di accrescimento lineare del cristallo, G, che rappresenta l'incremento della dimensione media del cristallo nell'unità di tempo, viene quindi espressa in forme diverse a seconda del meccanismo di accrescimento prevalente, ed è descritta dalla formula precedentemente.

Il valore della concentrazione di cristalli M_T, si ottiene dalla seguente formula:

$$M_T = 6\rho_{cristalli}k_v n_o(G\tau)^4$$

dove:

- ρ_{cristalli}: è la densità dei cristalli;
- k_v: è un fattore di forma;
- n_0 : è la densità di popolazione dei nuclei infinitesimi, e lega la velocità di nucleazione e la velocità di accrescimento lineare: $n_0 = B_0/G$

Il dimensionamento del cristallizzatore viene effettuata sulla base della dimensione media del prodotto e del tempo di residenza media all'interno del cristallizzatore. Successivamente si ricava il volume del cristallizzatore avendo a disposizione la portata in ingresso.

Tabella 5. Dati forniti dalla società SMAT

$\mathbf{k}_{\mathbf{v}}$	K _n	ρ _{Cristallli} (kg/m ³)	Q _{in} (m ³ /h)
1.2	2E+13	1650	4600

Utilizzando le formule riportate e i dati forniti dalla società SMAT, riportati in <u>Tabella 5</u>, si è proceduto alla simulazione i cui risultati sono visibili in <u>Tabella 6</u>.

Tabella 6. Risultati simulazione

$\mathbf{L}_{\mathbf{M}}$	G	τ	V
	(m/h)	(h)	(m ³)
4.00E-04	2.20E-04	0.49	2293

Si ipotizzano quindi per il caso in oggetto 6 cristallizzatori di capacità pari a 400 m³.

Bisogna valutare i valori limiti di fosforo e azoto totale all'uscita dei cristallizzatori. Quest'ultimi hanno un efficienza di circa il 75%; sapendo il valore d'ingresso della concentrazione media di fosforo e azoto totale si è determinato il valore in uscita, come mostrato in *Tabella* 7.

Tabella 7. Valori in ingresso e uscita dal cristallizzatore di fosforo e azoto totale

Ingresso al cristallizzatore

N-TOT-GAN	P TOTAL GA
mg/l	mg/l
38.46	7.08

Uscita dal cristallizzatore

N-TOT-GAN	P TOTAL GA
mg/l	mg/l
28.85	5.31

Come visibili dalla tabella precedente, i valori in uscita dal cristallizzatore sono in linea con i limiti minimi ammissibili.

OSSERVAZIONE ECONOMICA DEI PROCESSI

Il prezzo del mercato mondiale del fosforo dipende dalla qualità, dalla domanda e dalla capacità delle industrie del fosforo, nonché dalla politica e dalle speculazioni sul mercato. La <u>Tabella 8</u> presenta le stime del prezzo per il fosforo recuperato inclusi i valori per i processi di cristallizzazione Crystalactor, AirPrex e il processo chimico wet Seaborne.

Tabella 8. Prezzo del recupero del fosforo

PROCESSO	FASE	PRODOTTO	€/t P
Crystalactor Liquida		Fosfato di calcio	7 300
Seaborne	Fango	Struvite	40 000
AirPrex	Fango liquido	Struvite	390
PASH	Ceneri	Fosfato di calcio	2 900

Analizzando i costi degli impianti che recuperano struvite dalle ceneri occorre considerare che il costo del monoincenerimento di 384 €/t di fanghi. Supponendo che la concentrazione media di fosforo nel fango essiccato sia del 2%, il costo del trasferimento del fosforo alla cenere è di 19 000 €/t. Tuttavia, questa stima include i costi di smaltimento dei residui, che può essere detratto se la cenere è utilizzata per il recupero del fosforo. Come si può vedere, rispetto al costo del recupero del fosfato di calcio, le spese per la produzione di struvite sono inferiori. Inoltre, il recupero del fosforo come struvite dal reattore AirPrex comporta costi fino a 50 €/t di struvite, essendo ancora inferiore al prezzo di mercato del fertilizzante NPK 400 €/t. Jaffer et al. (2001) ha calcolato che il 97% dei costi chimici in un processo di precipitazione di struvite sono dovuti alla regolazione del pH con idrossido di sodio, che non viene utilizzato nella procedura AirPrex. Shu et al. (2005) stimano un periodo di ammortamento per un processo di recupero situato in un impianto di trattamento di acque reflue con un afflusso di 55000 m³/y, utilizzando precipitazioni di struvite, in cinque anni. La stima include i risparmi a causa della riduzione della manipolazione e dello smaltimento dei fanghi.

Per quanto riguarda il processo di Ostara Pearl i costi di investimento sono stimati in 2-4 milioni di euro, il tempo di ritorno è di circa 3-5 anni.

In particolare in Italia l'utilizzo della struvite come fertilizzante non è ancora normato e questo comparta la struvite ad essere ora "fuori mercato" in Italia.

Dalle osservazioni riportate in precedenza si può intuire che il costo del recupero del fosforo è inversamente proporzionale alle dimensioni dell'impianto, in particolare maggiore è la portata di acque da trattare e minore sarà il costo per il recupero del fosforo.

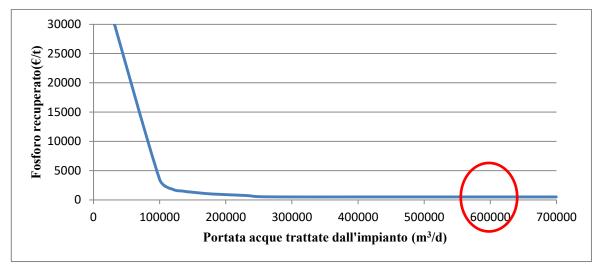


Figura 27. Costo recupero del fosforo in base alla portata di acqua trattata per impianto

Da questi valori si riesce a tracciare la *Figura 27* che raffigura l'andamento del costo del recupero del fosforo in base alla portata di acqua trattata dall'impianto. Come si può notare dalla figura c'è una drastica diminuzione del costo per gli impianti che trattano portate superiori i 100 000 m³/d. L'impianto in esame, evidenziato con il cerchio rosso, tratta una portata di circa 600 000 m³/d e quindi si attesterà sui valori di costo più bassi.

7.VALUTAZIONI MODELLISTICHE

In questo capitolo verranno esaminati, mediante analisi della letteratura esistente, alcuni software di modellizzazione del processo di recupero del fosforo tramite struvite. Il fine ultimo è quello di individuare i parametri di processi utili per l'implementazione della tecnologia e l'individuazione di una procedura da implementare, a impianto realizzato, nella fase di gestione. La maggior parte dei prodotti software relativi alla chimica dell'acqua sono destinati alle applicazioni geochimiche. Nel campo della modellizzazione del trattamento delle acque reflue, i modelli fisico-chimici utilizzati sono gli stessi utilizzati per la geochimica. Per il caso in esame, cioè riferito alla cristallizzazione di struvite, si possono utilizzare differenti software, piò o meno complessi, per la modellizzazione del processo. Si sono fatte alcune ricerche per trovare i software che meglio potevano affrontare questa tematica, e si sono trovati e presi in esame i seguenti:

- ➤ MINTEQA2;
- ➤ PRHEEQC;
- ➤ COMPUTER MODEL:
- ➤ NEMRODW;

tali modelli si differenziano tra loro per le metodologie applicate. Nei paragrafi seguenti tali software sono stati esaminati nel dettaglio evidenziandone vantaggi e svantaggi.

7.1.MINTEQA2

7.1.1.CONFIGURAZIONE DEL MODELLO

MINTEQA2 è un modello di speciazione di equilibrio geochimico sviluppato dalla U.S. Environmental Protection Agency. Il modello è in grado di calcolare equilibri tra le fasi disciolte, adsorbite, solide e gassose di soluzioni acquose diluite in laboratorio o nei sistemi naturali. MINTEQA2 è il successore di MINTEQ. MINTEQA2 è completato da PRODEFA2, un programma interattivo che crea i file di input necessari e utilizza il metodo di approssimazione di Newton-Raphson per risolvere equazioni non lineari simultanee (EPA, 1991). Il modello consente la speciazione completa del sistema di

struvite per calcolare la concentrazione di ciascuna specie. In MINTEQA2 la speciazione per struvite include: H₂PO₄⁻, H₃PO₄, OH⁻, NH₃ (aq), MgOH⁺, MgPO₄⁻, MgH₂PO₄⁺, MgHPO₄ (aq), HPO₄²⁻Mg²⁺, PO₄³⁻, NH⁴⁺.

La modellizzazione MINTEQA2 è stata utilizzata in concomitanza con studi di laboratorio (Ann Miles, Timothy G.Ellis) per predire il potenziale di precipitazione di struvite in funzione del pH e del rapporto molare tra magnesio, ammonio e fosfato. Ogni previsione del modello è stata eseguita a una temperatura di 25° C e una forza ionica trascurabile. È stato effettuato un gruppo separato di analisi che comprendeva tutti gli ioni principali trovati nell'effluente del digestore anaerobico (compresi calcio, sodio, nitrato, nitrito e cloruro). Le prove sono state eseguite su una serie di valori di pH per determinare come la concentrazione di ciascun costituente variasse con il pH.

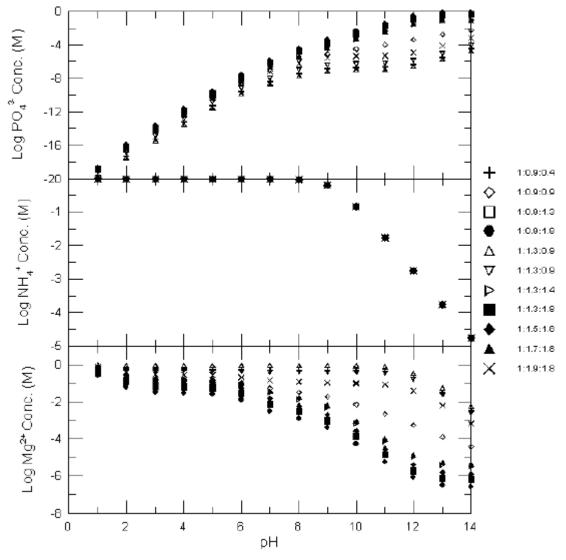


Figura 28. Concentrazioni di magnesio, ammonio e fosfato calcolate da MINTEQA2 a diversi valori di pH in funzione del rapporto molare ammonio: magnesio: fosfato. A fianco è indicato il rapporto molare [Ann Miles, Timothy G. Ellis]

MINTEQA2 è stato utilizzato per calcolare la concentrazione di equilibrio degli ioni selezionati in soluzione (Ann Miles, Timothy G Ellis). Il prodotto dell'attività ionica (IAP) è stato calcolato moltiplicando la concentrazione di equilibrio di ciascun ione di interesse. Se l'IAP è maggiore di 7.08*E-14 allora si dice che la soluzione è supersatura, e la precipitazione di struvite è possibile. Con l'aumento del pH, le concentrazioni di Mg²⁺ e NH⁴⁺ diminuiscono. Tuttavia, la concentrazione di PO₄³⁻ aumenta a causa della maggiore disponibilità di ortofosfato a valori di pH più alti. La *Figura 28* mostra come le concentrazioni log (Mg²⁺), log (NH⁴⁺) e log (PO₄³⁻) variano con il variare del pH e del rapporto molare. Con l'aumento del pH, la concentrazione di ioni magnesio e ammonio diminuisce, mentre la concentrazione di ioni fosfato aumenta. Ciò determina un pH ottimale per la precipitazione di struvite di circa 9,0.

La <u>Figura 29</u> mostra l'IAP calcolato in funzione del rapporto molare ammonio: magnesio: fosfato e pH. Il pK_{sp} della struvite è 13.15 e la <u>Figura 29</u> indica che la precipitazione di struvite è possibile nell'intervallo di pH compreso tra 4 - 14. Il modello MINTEQA2 non include struvite nel suo database termodinamico, e quindi l'unico modo per determinare le condizioni di equilibrio è calcolare manualmente l'IAP ad ogni valore di pH.

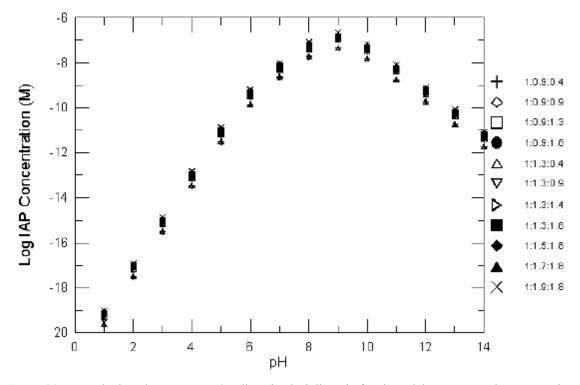


Figura 29. IAP calcolato da MINTEQA2 a diversi valori di pH in funzione del rapporto molare ammonio: magnesio: fosfato. A fianco è indicato il rapporto molare [Ann Miles, Timothy G. Ellis]

I risultati per i diversi rapporti molari sono molto simili, anche se il rapporto molare dei componenti è diverso. Dalla *Figura 29* risulta che la concentrazione massima di ioni di

struvite si verifica a circa pH 9 per i campioni con i rapporti molari in cui il magnesio e il fosfato sono in eccesso.

7.1.2.APPLICAZIONI e RISULTATI

Un reattore su scala pilota che ha operato in laboratorio per diversi anni, utilizzando come matrice in input letame suino proveniente da una fattoria locale (Troyer et al., 1997), è stato modificato al fine di implementare la precipitazione di struvite per il recupero di nutrienti. Nella conversione sono stati riscontrati diversi problemi operativi, tra cui l'ostruzione dei tubi e l'accumulo di solidi nella parte inferiore del chiarificatore a causa di problemi di pompaggio. La <u>Tabella 9</u> mostra condizioni e risultati per i primi 30 giorni di funzionamento. Come mostrato in tabella, la concentrazione finale di fosfato dal Giorno 4 fino al Giorno 15 è risultata essere pari a zero, mentre la rimozione di ammoniaca è risultata medio-bassa (29-72%). Il fosfato stava limitando la reazione, sebbene i rapporti molari indicassero che la formazione di struvite si sarebbe dovuta verificare.

Tabella 9. Valori di concentrazione, rapporti molari di NH₃ Mg PO₄ [Ann Miles, Timothy G. Ellis]

	Initi	itial Conc. (mg/L) Final C				mg/L)	Molar Ratio	Removal
	NH_3	Mg	PO_4	NH_3	Mg	PO_4	NH ₄ :Mg:PO ₄	NH_3
Day 1	1089	18	0	642	182	3563	1:1.9:3.9	41%
Day 3	1115	21	178	687	88	272	1:1.4:1.9	38%
Day 4	1097	23	173	780	626	0	1:3.8:0.8	29%
Day 6	1025	23	0	732	364	0	1:3.0:0.8	29%
Day 7	1127	21	264	620	536	0	1:3.7:0.7	45%
Day 9	1030	13	54	532	637	0	1:3.5:0.8	48%
Day 10	1106	25	155	358	370	0	1:3.8:1.1	68%
Day 12	1061	18	78	445	516	0	1:3.9:1.2	58%
Day 13	1062	25	169	474	533	0	1:5.9:1.2	55%
Day 15	994	15	0	743	510	0	1:7.9:0.4	25%
Day 16	886	-	-	594	147	1397	1:1.2:2.4	33%
Day 18	852	59	477	581	89	2934	1:1.2:3.7	32%
Day 20	895	94	527	418	138	1028	1:2.3:4.7	53%
Day 22	912	164	602	257	453	442	1:4.6:5.6	72%
Day 23	907	114	701	336	508	245	1:5.7:5.6	63%
Day 24	878	93	603	208	511	1275	1:4.7:6.7	76%
Day 25	809	-	-	474	-	-	1:5.1:2.1	41%
Day 26	924	234	739	110	368	1055	1:4.5:4.6	88%
Day 27	909	67	480	92	364	0	1:5.7:2.3	90%
Day 28	792	78	542	98	554	0	1:6.6:2.7	88%
Day 29	751	150	645	16	447	0	1:6.9:2.8	98%
Day 30	706	-	-	58	-	-	1:7.4:3.0	92%

Il giorno 16, la tubatura è stata sostituita in modo da ridurre il problema dell'ostruzione. Dal giorno 16 al giorno 24, i volumi di magnesio e fosfato aggiunti al reattore sono stati aumentati gradualmente. Le rimozioni dell'ammoniaca sono aumentate dal 33% a un rapporto molare di NH₃:Mg:PO₄ di 1:1,2:2,4 al 76% con rapporto molare di 1:4,7:6,7. La

rimozione prevista con questi rapporti molari è risultata più alta della rimozione osservata. Durante tali giorni i valori di pH variavano da 6,5 a 7,3. È stato riscontrato che il fertilizzante provocasse un abbassamento del pH a valori al di sotto dell'intervallo 8-10, evitando quindi la formazione di struvite ottimale, nonostante il magnesio e il fosfato fossero forniti in eccesso.

Nei giorni dal 25 al 30 sono stati riscontrati i migliori risultati in termini di rimozione dell'ammoniaca. Per evitare una forte diminuzione del pH dovuta al fertilizzante si è diminuita la quantità aggiunta di quest'ultimo in ciascun giorno, aumentando contemporaneamente la quantità di fosfato di potassio. Il miglior risultato di rimozione dell'ammoniaca (98%) è stata registrato il 29° giorno con un rapporto molare di NH₃:Mg:PO₄ di 1:6.9:2.8 e un pH finale di 7.5. I campioni di solidi del giorno 28, del giorno 29 e del giorno 30 sono stati analizzati mediante diffrazione a raggi X e sono risultati essere struvite.

Dopo che è stato determinato che le condizioni operative nel reattore erano favorevoli alla precipitazione di struvite e le condizioni operative nel reattore batch sequenziale anaerobico erano stabili, il surnatante è stato riciclato. In passato, l'alimentazione grezza è stata diluita con acqua di rubinetto con lo stesso rapporto. Le condizioni sono state leggermente modificate in modo che le sostanze chimiche potevano essere aggiunte al precipitatore come 1M MgO e 1M KH₂PO₄ e le soluzioni avevano una minore probabilità di causare problemi di ostruzione. È stato determinato che sia il magnesio che il fosfato dovevano essere aggiunti in eccesso in base a una concentrazione di 1700 mg/L di ammoniaca nel precipitatore. Il rapporto molare di NH₃:Mg:PO₄ utilizzato era approssimativamente 1:2:1.5. Le prestazioni sono state tracciate sul reattore batch sequenziale anaerobico per determinare se il surnatante causasse effetti negativi sulla qualità dell'effluente.

La <u>Tabella 10</u> mostra i risultati di 6 settimane di attività di ricircolo. La concentrazione di ammoniaca presente nell'ASBR si è ridotta gradualmente nel tempo. È stato riscontrato come l'influenza del mangime verso l'ASBR variasse con l'invecchiamento del campione. Come mostrato nella <u>Tabella 10</u> le concentrazioni di ammoniaca in uscita dal precipitatore risultavano quasi sempre inferiori a 10 mg/L. Ciò indica che oltre il 99% dell'ammoniaca è stata rimossa dal mangime dopo la precipitazione della struvite. La concentrazione di ammoniaca nel precipitatore non ha mai raggiunto il valore teorico di 1700 mg/L, probabilmente per il fatto che il magnesio e il fosfato erano in eccesso. Questo implica che

il fattore limitante è l'ammoniaca e i costi dell'aggiunta chimica potrebbero essere troppo grandi per realizzare tale processo su larga scala.

Tabella 10. Concentrazione ammoniaca nell'ASBR [Ann Miles, Timothy G. Ellis]

	Ar	mmonia Concentration (mg/L as NH	(4)
Day	Feed	ASBR Effluent	Clarifier Effluen
31	1567	1761	4
33	1550	1682	7
35	1439	1516	6
36	1308	1524	10
39	1320	1526	11
40	1350	1463	12
41	1296	1404	5
44	1277	1398	6
45	1304	1281	6
47	1163	1203	4
51	1179	1250	6
56	942	926	2
57	968	978	3
60	836	852	4
67	687	684	3
68	769	652	3
72	764	592	4

7.1.3. OSSERVAZIONI FINALI

I dati del modello sono coerenti con i dati di laboratorio che mostrano un grado maggiore di rimozione dell'ammonio attraverso la precipitazione come struvite quando magnesio e fosfato vengono forniti in eccesso rispetto al fabbisogno stechiometrico.

Alcuni problemi operativi minori con l'ASBR durante l'esperimento hanno portato a condizioni instabili all'interno del reattore. La domanda chimica di ossigeno (COD), gli acidi grassi volatili (VFA) e il pH sono stati monitorati durante il periodo di tempo considerato. Tuttavia, i risultati sono stati inconcludenti. I problemi operativi includevano una perdita nel reattore anaerobico, problemi di pompaggio che hanno causato un overflow nel chiarificatore e problemi di controllo automatico che hanno portato a diminuire, e in alcuni casi allungare i tempi di ritenzione dei solidi all'interno del reattore. Tuttavia, si ritiene che nessuno dei problemi di instabilità all'interno del reattore sia causato dalla bassa concentrazione di ammoniaca nell'acqua di diluizione. Si può concludere dicendo che il modello MINTEQA2 fornisce risultati coerenti con quelli di laboratorio permettendo di duplicare le condizioni sperimentali, in un certo senso, senza la spesa aggiuntiva delle sostanze chimiche. MINTEQA2 è stato in grado di calcolare la concentrazione di ciascuna specie applicabile alla precipitazione di struvite a vari valori di pH e rapporti molari. Il pH

ottimale per la precipitazione di struvite è stato verificato essere compreso tra da 9,0 a 9,5 (con test in batch).

7.2.PHREEQC

7.2.1.CONFIGURAZIONE DEL MODELLO

PhreeqC è un modello di speciazione geochimica sviluppato dal US Geological Survey per: speciazione acquosa, gas, equilibrio acquoso e minerale, reazioni di riduzione-ossidazione, soluzioni solide, complessazione della superficie e scambio ionico. Lo studio che verrà descritto in seguito chiarirà se PhreeqC può riflettere le condizioni nei surnatanti del digestore e fanghi digeriti per quanto riguarda il recupero del fosforo attraverso la precipitazione di struvite.

Nello studio, eseguito da C.Morgenschweis et al. 2010, è stata applicata la versione 2 del modello geochimico PhreeqC per modellare le reazioni di formazione della struvite. Il programma riflette i diversi tipi di reazioni chimiche nell'acqua, come ad esempio speciazione, reazioni batch, trasporto monodimensionale. I database disponibili non includono informazioni su struvite e minerali simili: quindi, il database è stato rifornito con minerali aggiuntivi. Come prodotto di solubilità per il processo di struvite è stato utilizzato $k_{SP} = 13,36$, poiché è stato segnalato come il valore misurato più di recente (Bhuiyan et al., 2007). Per facilitare il calcolo gli elementi ritenuti irrilevanti sono stati rimossi dal database.

7.2.2.APPLICAZIONI e RISULTATI

Nella prima parte dello studio (C.Morgenschweis et al. 2010) i campioni sono stati preparati sinteticamente aggiungendo cloruro di magnesio cristallino esaidrato, cloruro di ammonio cristallino e acido fosforico al 75% in acqua deionizzata, in rapporto molare specifico di N:P:Mg = 1:2:1, al fine di garantire una disponibilità sufficiente di fosforo per la formazione di struvite. La seconda parte dello studio consisteva in esperimenti condotti su quattro campioni anaerobicamente digeriti. Il primo campione è stato preso da un digestore che trattava letame di pollame. Il secondo campione è stato raccolto da un impianto pilota di biogas in cui il materiale di input era una miscela di letame, mais, cereali ed erba. Il terzo campione è stato raccolto dal digestore di un impianto di trattamento delle acque reflue senza rimozione chimica del fosforo e il quarto campione da un impianto in cui il digestore era alimentato con una miscela di letame di pollame, insilato di mais e acqua piovana. Prima degli esperimenti, è stata condotta una separazione fase solida/lilquida dei campioni mediante centrifugazione; la fase liquida è stata presa come

tipo di campione a. Il fosforo legato nella fase solida è stato sciolto attraverso l'aggiunta di acido cloridrico fino a pH 2. A causa di problemi di miscelazione il campione è stato fluidizzato attraverso l'aggiunta di acqua deionizzata. Dopo 2 ore di miscelazione, il campione è stato filtrato attraverso un filtro scanalato per trattenere i solidi. Il filtrato è stato quindi utilizzato per gli esperimenti di precipitazione della struvite, ottenendo il campione tipo b.

Soluzioni sintetiche

In <u>Tabella 11</u> si possono osservare i valori sperimentali del pH e le concentrazioni molari di ciascun campione prima e dopo l'esperimento. Il fosforo è stato sovradosato, mentre il componente limitante in tutti gli esperimenti era il magnesio. Le concentrazioni molari residue di ammonio erano superiori a quelle degli altri componenti e questo fa notare che oltre alla struvite, anche altri composti, contenenti magnesio e fosforo, ad esempio il newberyite (Mg(PO₃OH)*3(H₂O)), si erano formati.

Tabella 11.Concentrazioni delle soluzioni sintetiche [C.Morgenschweis et al. 2010]

			Input [mol/L]			utput, mea [mol/L]	an	Precipitate, mean [mol/L]		
Exp.	pH, mean	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	NH ₄ -N	PO ₄ -P	Mg	TKN	\mathbf{P}_{tot}	Mg
S-1	6.5	0.1	0.2	0.1	0.021	0.084	5.0E-3	0.081	0.095	0.094
S-2	7.5	0.1	0.2	0.1	0.014	0.080	8.7E-4	-	-	-
S-3	8.6	0.1	0.2	0.1	0.010	0.080	1.9E-4	0.095	0.104	0.104
S-4	9.6	0.1	0.2	0.1	0.009	0.081	8.8E-5	-	-	-

I risultati della simulazione sono illustrati nella <u>Figura 30</u>. In un ampio intervallo di pH è stata rilevata la presenza di struvite. Solo a bassi valori di pH è stata riscontrata la presenza di newberyite, mentre ad alti valori di pH è stata riscontrata la brucite (Mg(OH)₂).

Secondo l'output del modello, a pH 6,5 sono attesi sia struvite che newberyite, mentre a pH 8,5 deve essere presente solo la struvite. Risultati sperimentali hanno mostrato che considerando tutte le concentrazioni residue nella soluzione 1 (S-1), il precipitato dovrebbe contenere oltre allo struvite almeno un altro composto costituito da magnesio e fosfato ma senza ammonio. Inoltre la concentrazione di ammonio residua in S-1 era più alta di quella della soluzione 3 (S-3), suggerendo che nell'S-3 ci si poteva aspettare più struvite rispetto all'S-1.

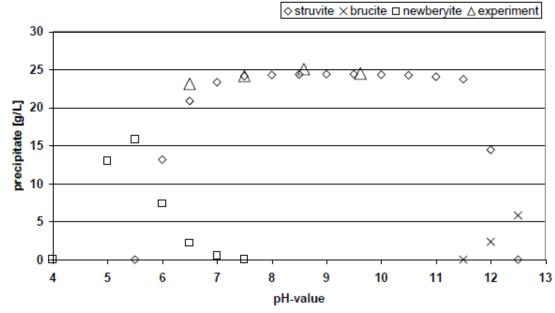


Figura 30. Modello e risultati sperimentali in relazione al precipitato [C.Morgenschweis et al. 2010]

Campioni

Caratterizzazione del campione. Analisi separate dei tipi di campioni (a) e (b) hanno mostrato che la maggior parte del fosforo e dei metalli erano nella fase solida; mentre la maggior parte dell'azoto era nella fase liquida. La <u>Tabella 12</u> mostra le caratteristiche iniziali dei campioni. Il tipo a rappresenta la fase liquida del fango digerito e il tipo b la fase solida trattata con acido. Una separazione efficiente liquido/solido non era possibile nel campione 2-a e la concentrazione di fosforo nella fase acquosa era insufficiente per condurre un esperimento. Pertanto, un processo di acidificazione, simile a quello effetuato sui campioni di tipo b, è stato applicato sul 2-b, determinando la dissoluzione del fosforo e degli altri metalli contenuti nella sostanza in sospensione.

Tabella 12. Concentrazione della soluzione iniziale [mg/L] [C.Morgenschweis et al. 2010]

Exp.	PO ₄ -P	NH_4-N	Mg	Ca	K	A1	Fe	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1-a	163	4612	10	79	3112	1.4	7.24	< 0.025	0.067	0.08	0.455	0.21	< 0.05	3.11
1-b	1786	1975	714	5152	1057	4.1	37.9	< 0.025	< 0.015	0.21	0.109	0.23	< 0.05	8.03
2-a	160	2638	100	161	3427	32.2	38.9	-	-	0.06	0.670	0.10	-	76.55
2-b	699	1085	340	1606	1500	4.2	87.5	< 0.05	< 0.03	0.09	< 0.04	0.08	< 0.1	10.16
3-a	63	897	21	108	116	<1	0.26	< 0.025	< 0.2	0.20	< 0.1	0.27	< 0.5	0.063
3-b	515	508	276	4043	43	35.0	485.9	< 0.025	< 0.2	12.4	< 0.1	1.26	< 0.5	67.30
4-b	827	1484	462	1581	1439	2.1	122.0	< 0.025	-	_	0.284	0.14	-	15.30

Esperimenti di fase liquida (tipo di campione a). Negli esperimenti in fase liquida (1-a, 2-a, 3-a) il fosfato è precipitato quasi del tutto; tuttavia, non è stato registrato un cambiamento significativo nelle concentrazioni di ammonio nelle soluzioni surnatanti. Il magnesio ha reagito in modo diverso nei vari campioni: nell'esperimento 1-a è precipitato

totalmente mentre in 2-a e 3-a solo in parte. Nell'esperimento 3-a le concentrazioni di metalli nel surnatante hanno mostrato che alluminio, ferro, cromo, nichel e zinco non erano disponibili dopo l'esperimento. Una spiegazione per la loro scomparsa è da ricercare nella formazione di altri minerali come fosfati, carbonati, idrossidi. La simulazione ha prodotto tre minerali in uscita: struvite, idrossiapatite e magnesite; nel campione 1-a e 2-a, la struvite era il prodotto principale, mentre idrossiapatite e magnesite hanno dominato nel campione 3-a. Il confronto tra gli esperimenti condotti in fase liquida e gli output del modello è stato effettuato principalmente sulla base della concentrazione del surnatante post-sperimentale, in quanto la quantità di precipitato non era sufficiente per condurre un lavoro analitico rappresentativo. L'enfasi è stata posta sugli esperimenti in fase solida, poiché la fase solida era la fonte primaria di fosforo.

Esperimenti in fase solida (tipo di campione b). I campioni differivano principalmente in termini di fosfato, concentrazioni di calcio e ferro. Come detto in precedenza, il campione 1-b presentava una concentrazione di fosforo e calcio decisamente più alta, rispetto al resto dei campioni. I campioni 2-b e 4-b avevano composizioni piuttosto simili e il campione 3-b differiva dal resto per lo più per il suo alto tenore in ferro.

Le analisi dei surnatanti hanno mostrato che l'ammonio e il magnesio hanno reagito solo parzialmente durante gli esperimenti, tuttavia il fosfato è stato rimosso quasi completamente dalle soluzioni. È stato osservato che anche i metalli (calcio, alluminio, ferro, nichel e zinco) oltre al potassio erano legati nel precipitato (*Figura 31*).

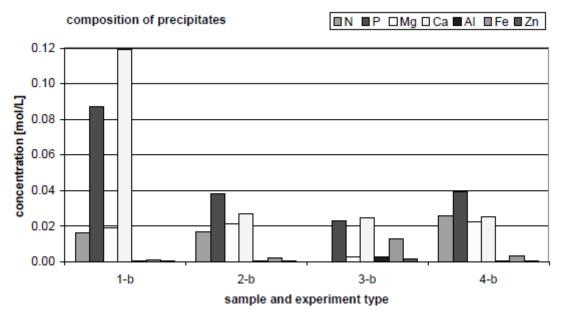


Figura 31. Composizione dei precipitati in fase solida [C.Morgenschweis et al. 2010]

Il contenuto di calcio indica la formazione di composti calcarei in tutti i campioni. Il grafico sottolinea il cospicuo contenuto di calcio e fosforo nel precipitato del campione 1-b. I prodotti 2-b e 4-b avevano composizioni simili. Il contenuto significativo di ferro nel campione 3-b indicava la presenza di almeno un composto ferroso. Le analisi a raggi X hanno confermato le analisi elementari. In 1-b, è stata trovata una struttura cristallina comprendente struvite e idrossiapatite. Nei campioni 2-b e 4-b è stato rilevato la presenza di struvite, e il prodotto di 3-b non aveva alcuna struttura cristallina.

L'output del modello aveva inoltre dolomite (CaMg(CO₃)₂) nel campione 1-b, che spiega ulteriormente il dominio del calcio nel precipitato. Nell'output del campione 2-b, era presente la magnesite (MgCO₃). Il 3-b aveva magnetite (Fe₃O₄) e calcite (CaCO₃) e il 4-b struvite e magnesite addizionate a idrossiapatite. Gli altri output del modello concordavano con i risultati analitici.

Il problema principale del modello, potrebbe essere causato dall'assenza di idrossiapatite amorfa nel database, poiché il modello presume che l'idrossiapatite cristallina più stabile sia formata dal calcio. Un'ulteriore spiegazione per la discrepanza del modello può essere l'assunzione dello stato di equilibrio considerato. La durata dell'esperimento era sufficiente affinché la struvite raggiungesse lo stato di equilibrio; tuttavia, per quanto riguarda l'idrossiapatite, l'equilibrio non è stato raggiunto entro la fine dell'esperimento, considerando il maggior tempo di reazione richiesto (Musvoto et al., 2000).

Il confronto complessivo tra l'output del modello e i risultati sperimentali per quanto riguarda le concentrazioni dei surnatanti in tutti e sette gli esperimenti (tipo a e tipo b) è illustrato in *Figura 32*. In tutti gli esperimenti di laboratorio il fosforo è stato rimosso dalla soluzione arrivando vicino al limite di rilevamento strumentale. L'assenza di un limite inferiore per i calcoli nel modello, ha comportato la differenza della produzione di struvite stimata e verificata.

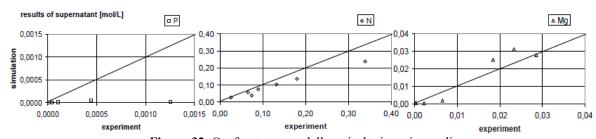


Figura 32. Confronto tra modello e risultati sperimentali [C.Morgenschweis et al. 2010]

Le variazioni nelle concentrazioni di ammonio e fosfato surnatanti possono essere spiegate dal fatto che la concentrazione di ammonio rimanente è stata in tutti gli esperimenti sensibilmente più elevata rispetto alle simulazioni. Per il magnesio è stata osservata una tendenza diversa, e la differenza tra la simulazione e gli esperimenti era più piccola, suggerendo che il magnesio reagisse senza ammonio e fosforo.

7.2.3. OSSERVAZIONI FINALI

Gli esperimenti con campioni preparati sinteticamente hanno dimostrato che PhreeqC può riprodurre la formazione di struvite e di altri composti come il newberyite. Sui campioni reali il modello rifletteva la precipitazione in forma di composti calcarei in modo efficiente. Le previsioni per i composti escluso l'ammonio avevano senso, anche se la formazione di struvite era sottostimata. Tutti i metalli (Al, Fe, Zn, Ni, Cr) sono stati rilevati nelle analisi in quantità insignificanti a causa della bassa concentrazione di input. Anche questo è stato riprodotto dal modello. Per quanto riguarda le concentrazioni residue nel surnatante, le correlazioni tra i risultati del modello e i risultati sperimentali hanno mostrato una precisione simile sia nelle soluzioni sintetiche che in quelle reali.

Il modello PhreeqC può riflettere la complessità dei sistemi di fanghi e acque reflue. I processi di precipitazione sono previsti in larga misura, tuttavia le previsioni dipendono interamente dal database.

7.3. COMPUTER MODEL

7.3.1.CONFIGURAZIONE DEL MODELLO

Questo software esegue i calcoli attraverso un processo iterativo per determinare: le concentrazioni dei costituenti, testare il potenziale di precipitazione, consentire la precipitazione regolando le concentrazioni dei costituenti fino all'ottenimento delle condizioni di equilibrio. Gli input dell'utente includono le concentrazioni dei costituenti misurati (C_{T,Mg}, C_{T,NH3}, C_{T,PO4}), pH della soluzione, temperatura e conduttanza specifica. Il programma fornisce una stima della forza ionica dalla conduttanza specifica utilizzando la correlazione derivata da Russell (1976). L'attività ionica viene calcolata utilizzando l'approssimazione di Davies derivante dalla legge di limitazione di Debye-Huckel ed è utilizzata per regolare le costanti di equilibrio per ciascuna specie.

Calcolate le concentrazioni di equilibrio [Mg²⁺], [NH⁴⁺] e [PO₄³], si valuta se il prodotto delle concentrazioni è inferiore alla costante di solubilità, se così è si conclude che il sistema è saturo e vengono utilizzate le concentrazioni di equilibrio. Se il prodotto delle concentrazioni è maggiore del prodotto di solubilità, si conclude che il sistema è sovrasaturo; in tal caso, le concentrazioni molari dei tre costituenti della struvite vengono

ridotte su base equimolare e la concentrazione di equilibrio viene ricalcolata ripetendo lo stesso processo fino a quando le concentrazioni di equilibrio convergono nel prodotto di solubilità.

I risultati restituiti dai calcoli sono le concentrazioni di equilibrio dei costituenti della struvite. Usando le concentrazioni di equilibrio, le concentrazioni iniziali e il peso molecolare della struvite, il programma determina il potenziale di precipitazione di massa per il flusso del processo. Per convalidare i risultati ottenuti dall'implementazione del programma, sono stati utilizzati i dati operativi raccolti dall'impianto di trattamento delle acque reflue di Sacramento nella California settentrionale (K.N. Ohlinger et al. 2003).

7.3.2.APPLICAZIONI e RISULTATI

La natura del lavoro in esame (K.N. Ohlinger et al. 2003) consente di risolvere un numero illimitato di problemi di precipitazione di struvite utilizzando lo strumento informatico. Per validare i risultati prodotti dal programma, sono stati condotti esperimenti su scala pilota usando il reattore a letto fluido (FBR) descritto da Ohlinger et al. (2000) utilizzato per far precipitare la struvite dal surnatante proveniente dalla laguna di Sacramento. Sono stati condotti quattro esperimenti, tutti a 25° C. Nei primi due esperimenti è stato utilizzato il surnatante grezzo della laguna ($\mu = 0.07 \text{ mol/L}$). Nei successivi due esperimenti, il solfato di magnesio è stato aggiunto al surnatante della laguna per aumentare la precipitazione di struvite. Sono state misurate le concentrazioni di struvite, il pH, la temperatura e la conduttanza specifica. In <u>Tabella 13</u> sono riportati i valori di equilibrio previsti dall'output del programma e le concentrazioni dei costituenti della struvite.

Tabella 13. Il confronto della simulazione al computer [K.N. Ohlinger et al- 2003]

Hydraulic			Concentration (mg/L)								
Detention	pН	Inle	Inlet (Measured)			et (Meası	ured)	Outlet (Predicted)			
Time (Hr.)		$C_{T, Mq}$	$C_{T, NH3}$	$C_{T,PO4}$	$C_{T, Mq}$	$C_{T, NH3}$	C _{T, PO4}	$C_{T, Mq}$	$C_{T, NH3}$	C _{T, PO4}	
7.2	8.30	13	430	41	6.4	420	32	5.6	426	32	
7.2	8.32	13	430	40	6.5	420	32	5.0	426	30	
7.2	8.28	14	440	41	6.4	420	32	5.3	436	30	
4.2	8.19	13	440	42	6.8	430	33	6.3	436	33	
4.2	8.13	13	440	41	6.7	440	33	6.9	437	33	
4.2	8.22	13	440	40	6.9	430	33	5.9	436	31	
4.1	8.21	34	450	40	16	420	16	14	438	14	
4.1	8.21	35	450	41	16	420	18	14	437	13	
7.3	8.21	27	450	40	12	420	19	10	440	18	
7.3	8.18	25	440	40	13	420	19	10	431	20	

La validità delle soluzioni è stata testata in due modi. Durante lo sviluppo, i risultati sono stati confrontati con quelli di MINEQL+ (un programma di valutazione dell'equilibrio chimico disponibile in commercio) dopo aver aggiunto all'interno del suo database le caratteristiche termodinamiche per la struvite. I due programmi, che utilizzano algoritmi

diversi per risolvere le matrici di equilibrio, hanno prodotto risultati identici. In secondo luogo il programma è stato utilizzato per prevedere le concentrazioni dei costituenti della struvite (per gli esperimenti del reattore a letto fluidizzato, che utilizzavano come matrice di input liquame di fanghi proveniente dal trattamento delle acque reflue). Come mostrato nella <u>Tabella 13</u>, il programma ha previsto con precisione le concentrazioni degli effluenti dei costituenti della struvite.

La vera utilità dello strumento è nel predire la massa di struvite che può precipitare in determinate condizioni. Poiché le condizioni date possono essere facilmente modificate per le analisi successive, è facile per un utente simulare la modifica di parametri fisici come il pH e la concentrazione di ioni limitanti per determinarne l'impatto sulla precipitazione. Questa analisi è interessante per:

- 1) ottimizzare la rimozione di struvite;
- 2) per raccogliere fosforo o azoto;
- 3) per proteggere l'infrastruttura dai potenziali danni causati dalla precipitazione spontanea della struvite.

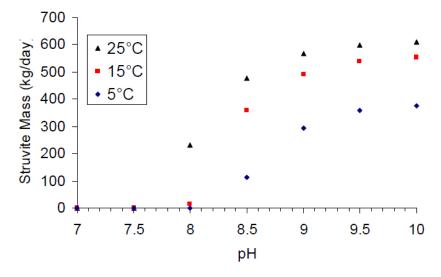


Figura 33. Risposta prevista dal potenziale di precipitazione di struvite al variare della temperatura, [K.N. Ohlinger et al. 2003]

Per illustrare l'utilità dello strumento per simulare i cambiamenti dei parametri che influenzano la precipitazione, lo stesso è stato utilizzato per prevedere l'effetto dell'innalzamento del pH a tre diverse temperature. Questo tipo di simulazione consente di determinare le impostazioni del pH stagionale necessarie per ottenere un tasso di produzione di struvite desiderato. I risultati, in *Figura 33*, illustrano la sensibilità della produzione di struvite all'aumentare del pH e la prevista riduzione stagionale nella produzione a causa della diminuzione della temperatura dell'acqua. I parametri di input per

la simulazione erano valori misurati su campo ($Q = 4.700 \text{ m}^3/\text{d}$, $\mu = 0.07 \text{ M}$, concentrazioni dalla *Tabella 13*).

È stato eseguito un secondo tipo di simulazione, sempre utilizzando i parametri fisici misurati in campo. La seconda simulazione indaga l'impatto del magnesio, lo ione limitante, sulla velocità di produzione della struvite per tre diversi valori di pH. Questo tipo di simulazione sarebbe utile per valutare l'aumento delle rese della struvite, dell'azoto e del fosforo. Tutte le simulazioni illustrate in *Figura 34* sono state eseguite a 25 ° C.

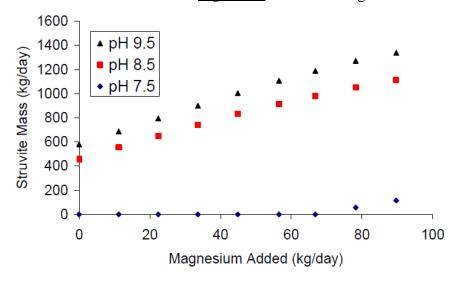


Figura 34. Precipitazione di struvite al variazioni di concentrazione di ioni di Mg a 25 ° C [K.N. Ohlinger et al. 2003]

7.3.3.OSSERVAZIONI FINALI

Il software sviluppato in questo studio (K.N. Ohlinger et al. 2003) prevede con precisione le concentrazioni di struvite all'equilibrio e il potenziale di precipitazione della struvite. La precisione dello strumento è stata verificata.

7.3.NEMRODW

7.3.1. APPLICAZIONI e RISULTATI

Lo studio che viene riportato (M.S. Shalaby 2015) consiste nell'ottimizzazione della precipitazione dei sali fosfatici come struvite e nella valutazione dei risultati attraverso il software Nemrodw. È stata analizzata la composizione degli effluenti misti provenienti dalla fabbrica di acido nitrico nella società Suez secondo metodi standard per l'esame delle acqua reflue (per ammoniaca, azoto, magnesio, durezza, calcio, conduttività, pH, solidi disciolti e altri).

Sono state eseguite delle prove in laboratorio per definire i seguenti parametri: pH, rapporto molare tra gli ioni Mg e PO₄, temperatura, percentuali di recupero di fosfato, da confrontare con il modello.

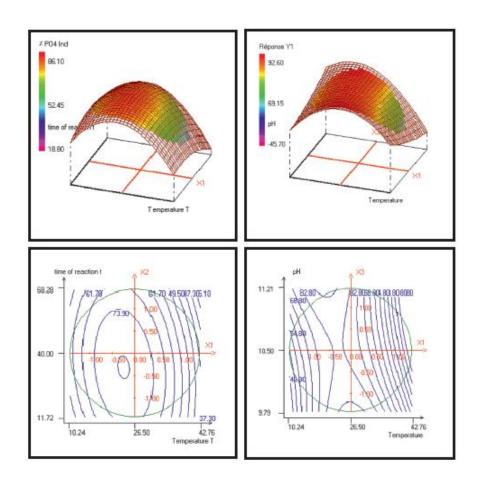
7.3.2.CONFIGURAZIONE DEL MODELLO

Con l'utilizzo del software NemrodW15 si sono ottenuti dei risultati che consentono la determinazione delle condizioni ottimali per garantire il massimo recupero di concentrazione di fosfati dalle soluzioni industriali.

Si può concludere dalla Figura~35 che le condizioni ottimali erano abbastanza efficienti per intrappolare l'86,10% di fosfati, recuperati in corrente industriale, e il 92,6% in soluzione sintetica a pH di 10,89, con tempo di reazione di 34,76 min, temperatura di 25,23° C e R = 2,25 con un effetto irrilevante per il rapporto molare iniziale tra gli ioni Mg e PO₄ prendendo il suo valore sul punto centrale R = 2,25; in linea con i risultati di laboratorio

Tabella 14. Composizione iniziale del flusso di acque reflue industriali, [M. S. Shalaby et al. 2015]

pH value	PO ₄ mg L ⁻¹	Ca mg L ⁻¹	NH ₄ mg L ⁻¹	NO ₂ mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹	TDS	Conductivity (mS cm ⁻¹)
3.44	260	2.14	0.085	0.656	5.57	2960	4.2



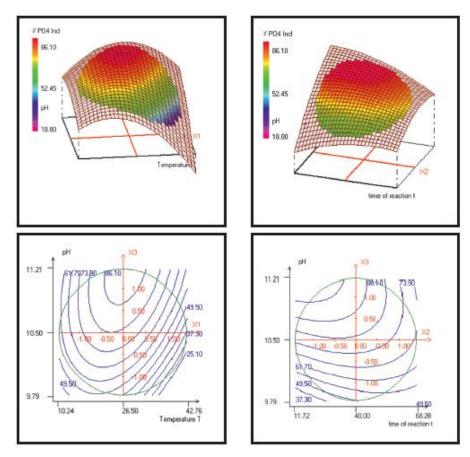


Figura 35. Modello previsto: grafico del contorno 3D e 2D che mostra l'effetto della temperatura di precipitazione e il tempo di reazione sulla risposta di% PO4 Ind (Y1) [M. S. Shalaby et al.]

7.4.CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Tutti e quattro i modelli possono funzionare correttamente per il caso in esame, ma lavorano con differenti valori dei parametri. I primi due software descritti (MINTEQA2 e PHREEQC) non hanno settaggi predefiniti per la cristallizzazione della struvite, ma sono stati fatti degli accorgimenti in modo tale da far funzionare correttamente il software per il compito specifico. Si può utilizzare uno di questi modelli per poter avere dei chiarimenti sull'utilità di questo processo applicato all'impianto SMAT. Utilizzando i dati dei parametri dell'impianto SMAT si potrebbe modellizzare il processo e prevedere, a livello prestazionale e con successive analisi a livello economico, l'utilità di un comparto per la cristallizzazione della struvite.

I quattro modelli funzionano correttamente con un pH circa pari a 9 e una temperatura di 25° C circa. Nello specifico per il modello MINTEQA2 si richiede una temperatura di 25° C e un pH ottimale per la precipitazione della struvite pari a 9 (ottenuto anche valutando il prodotto dell'attività ionica), anche se negli esperimenti si ha avuto un pH di circa 7.5 con un rapporto molare NH₃:Mg:PO₄ di circa 1:2:1.5. Negli esperimenti fatti per il modello PHREEQC si è prevista la presenza di struvite in un ampio intervallo di pH. Nello

specifico si è riscontrata la presenza di struvite nell'intervallo di pH 6.5-11, ma si sono trovati anche altri precipitati, mentre a pH 8.5 si è formata solo struvite. Si è considerato un rapporto molare NH₃:Mg:PO₄ di 1:2:1, valori simili al modello precedente. Dal terzo modello, computer model, come nei modelli precedenti si è visto che per ottimizzare il processo è necessario una temperatura di circa 25° C, ma con un pH pari a 8.5. In particolare questo programma consente di simulare la precipitazione regolando le concentrazioni dei costituenti, fino all'ottenimento delle condizioni di equilibrio. Infine dall'ultimo modello, NEMRODW, si evince un pH di circa 10 e la stessa temperatura dei modelli precedenti.

In funzione dello stato dall'arte per i modelli sopra citati, si evince che le caratteristiche necessarie per ottimizzare la produzione della struvite sono quelle riportate in <u>Tabella 15</u>.

Tabella 15. Caratteristiche ottimali per la produzioni di struvite

T (°C)	рН	Rapporti molari NH ₃ :Mg:PO ₄		
25	8.5	1:2:1		

Per ciò che riguarda la gestione dell'impianto i software che potrebbero essere utilizzati sono: il PHREEQC e il COMPUTER MODEL. Il COMPUTER MODELL è utile perché è già programmato per la precipitazione, inoltre il software prevede con precisione le concentrazioni di struvite all'equilibrio e il potenziale di precipitazione di struvite. Il PHREEQC è uno dei migliori modelli ad oggi presenti, e può riflettere la complessità dei sistemi di fanghi e acque reflue.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi si sono analizzati gli aspetti principali del recupero del fosforo: sono stati analizzati i processi operativi a piena scala e si è cercato di vagliare la possibilità dell'applicazione di tale processo all'impianto di depurazione SMAT ubicato a Castiglione Torinese. Nel dettaglio, nella prima parte della tesi è stata effettuata un'analisi della normativa in vigore, definendo che cosa si intende per fertilizzante, quali sono le sostante ammesse, in quali concentrazioni e come possono essere commercializzati. Si è proseguito descrivendo i diversi metodi per il recupero del fosforo (nelle diverse fasi), i relativi prodotti, e, facendo riferimento a casi reali, sono state descritte le caratteristiche, i processi e le eventuali sostanze chimiche che devono essere aggiunte per le tre principali tecnologie esistenti: processo di cristallizzazione, processo chimico umido e processo di trattamento termico. Si sono definiti i parametri fondamentali per il recupero del fosforo, che sono la portata, il quantitativo di fosforo e azoto totale in ingresso e il pH. Si sono inoltre analizzate alcune tecnologie che operano su impianti attivi in piena scala: il Crystalactor, AirPrex, Ostara Pearl, Phosnix, NuReSys e Seaborne. Queste tecnologie sono state descritte a livello processistico e sono stati inoltre valutati i principali vantaggi (in termini di potenziale recupero del fosforo) e svantaggi (in particolare si sono evidenziati i principali problemi che si possono avere durante il processo). Note queste tecnologie si è deciso di implementare il processo di Ostara Pearl all'impianto SMAT di Castiglione Torinese, scelta motivata in funzione delle modalità di esecuzione e dell'efficienza di recupero del materiale finale. Grazie ai dai dati relativi ai principali parametri dell'impianto SMAT (forniti dalla SMAT stessa) si è potuto stimare, con opportuni calcoli, il volume necessario per la cristallizzazione, che risulta essere pari a circa 2300 m³. Per l'applicabilità di questo processo all'impianto SMAT si è però riscontrato un limite relativo al minimo flusso di PO₄P richiesto dal processo esaminato. In particolare il flusso minimo richiesto è di 140 mg/l, superiore a quello disponibile nell'impianto SMAT pari a 50 mg/l. Per il corretto funzionamento, bisognerebbe quindi apportare delle modifiche importanti al sistema impiantisco di SMAT (modifiche relative in particolare all'attuale sistema di abbattimento del fosforo e dell'azoto), pertanto la soluzione tecnologica del recupero della struvite risulta difficilmente realizzabile in tempi brevi.

In conclusione, ammesso che la tecnologia venga implementata, è stata effettuata un'analisi di letteratura dei principali software di modellizzazione del processo di precipitazione della struvite, utili per l'implementazione della tecnologia (al fine di comprendere i valori necessari dei parametri di processo) e per la gestione dell'impianto. Dall'analisi di letteratura effettuata sono stati individuati i valori dei parametri di processo (T, pH e rapporti molari) che l'impianto dovrebbe avere per implementare in via ottimale il processo. Dei software analizzati si è visto che i due che meglio si adatterebbero ad un impianto con caratteristiche simili a quello SMAT di Castiglione Torinese sono: il PHREEQC e il COMPUTER MODEL; quest'ultimo presenta il pregio di essere già programmato per la precipitazione e di prevedere con precisione le concentrazioni all'equilibrio e il potenziale di precipitazione di struvite. Mentre il primo presenta il pregio di riflettere la complessità dei sistemi di fanghi e acque reflue.

Il lavoro di tesi presentato potrebbe essere ulteriormente sviluppato mediante l'implementazione di uno dei modelli proposti all'impianto SMAT di Castiglione torinese, in questo modo si potrebbe prevedere con una certa affidabilità il processo nella sua completezza e giungere a delle conclusioni più ragionate in merito alla fattibilità.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- Nieminen, Jenni. «PHOSPHORUS RECOVERY AND RECYCLING FROM MUNICIPAL WASTEWATER SLUDGE», s.d., 111.
- Vries, Sander de, Romke Postma, Laura van Scholl, Greet Blom-Zandstra, Jan Verhagen, e Imke Harms. «Economic Feasibility and Climate Benefits of Using Struvite from the Netherlands as a Phosphate (P) Fertilizer in West Africa», s.d., 52.
- Harrison, Michael L, Michael R Johns, Edward T White, e Chirag M Mehta. «Growth Rate Kinetics for Struvite Crystallisation», s.d., 6.
- Miles, A., e T. G. Ellis. «Struvite Precipitation Potential for Nutrient Recovery from Anaerobically Treated Wastes». *Water Science and Technology* 43, n. 11 (giugno 2001): 259–66. https://doi.org/10.2166/wst.2001.0690.
- Morgenschweis, C. «Modelling of Struvite Precipitation Experiments Conducted in Synthetic Solutions and Different Anaerobic Digester Effluents by Using the Geochemical Model PhreeqC», s.d., 9.
- Ohlinger, K. N., e R. J. Mahmood. «Struvite Scale Potential Determination Using a Computer Model». In *World Water & Environmental Resources Congress* 2003, 1–9. Philadelphia, Pennsylvania, United States: American Society of Civil Engineers, 2003. https://doi.org/10.1061/40685(2003)267.
- Shalaby, M. S. «Modeling and Optimization of Phosphate Recovery from Industrial Wastewater and Precipitation of Solid Fertilizer Using Experimental Design Methodology». *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal* 29, n. 1 (6 aprile 2015): 35–46. https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2107.

http://ostara.com/

http://www.nuresys.be/

https://www.smatorino.it/

https://cnp-tec.us/airprex/

https://elearning.uniroma1.it/pluginfile.php/116717/course/section/22807/Cristallizzazione.

http://www.serecobiotest.it/wp-content/uploads/2017/06/PRESENTAZIONE-

Sereco Arborea PARTE-II.pdf

http://www.unirc.it/documentazione/materiale_didattico/1462_2017_432_28023.pdf
http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT%2BTA%2BP8-TA-2017-0392%2B0%2BDOC%2BXML%2BV0//IT