

TRATTAMENTO DEI DIGESTATI PER IL RECUPERO DELL'AZOTO AMMONIACALE SOTTOFORMA DI STRUVITE

Alessio Siciliano^{1*}, Carlo Limonti¹, Maria Assuntina Stillitano¹, Sara Panico², Gilberto Garuti²

¹Università della Calabria, Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio ed Ingegneria Chimica, Rende (CS).

²Acqua e Sole srl (PV).

Sommario – L'utilizzo a scopi agronomici dei digestati richiede un'attenta gestione per limitare il rilascio incontrollato dell'azoto ammoniacale. Una valida soluzione per limitare tali problematiche è rappresentata dal recupero dell' NH_4^+ sottoforma di struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Tale processo richiede l'aggiunta di opportune quantità di reattivi a base di magnesio e fosforo ed è fortemente influenzato dalle condizioni operative del trattamento. Nel presente lavoro è stato messo a punto il processo di precipitazione della struvite per il trattamento dei digestati ottenuti da fanghi di depurazione e reflui agroindustriali. Numerosi test sono stati condotti utilizzando sia reattivi commerciali sia sottoprodotti di scarto. I risultati hanno consentito di individuare le condizioni operative ottimali in grado di massimizzare le rese di recupero dell'azoto ammoniacale. In particolare, le migliori efficienze sono state ottenute utilizzando solfato di magnesio ed acido fosforico. Dosando tali composti con rapporti molari pari a $\text{N/Mg/P} = 1/1,3/1,3$ e correggendo il pH a 9, è stato possibile ottenere rese di abbattimento dell' NH_4^+ del 95%. Tali rese si sono ridotte di circa il 20% utilizzando reagenti contenenti cationi quali sodio, calcio o potassio, in grado di interferire con il processo di generazione dei cristalli di struvite. Adoperando la farina d'ossa ed il cloruro di magnesio marino, quali reattivi a basso costo, è stato possibile raggiungere efficienze soddisfacenti, prossime all'85%. Il ricorso a tali reattivi non convenzionali può risultare particolarmente vantaggioso in quanto consentirebbe di ridurre notevolmente il costo del processo.

Parole chiave: azoto ammoniacale, digestato, fosforo, magnesio, struvite.

TREATMENT OF DIGESTATES FOR AMMONIA NITROGEN RECOVERY AS STRUVITE

Abstract – The use of digestate as fertilizer requires a careful management in order to prevent the uncontrolled release of ammonia nitrogen. In this regard, the NH_4^+ recovery as struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) is a suitable option to reduce the drawbacks of digestate exploitation. This process requires the dosage of magnesium and phosphorus reactants and it is strongly affected by the applied operating conditions. In this paper, the struvite precipitation processes for the treatment of digestates, obtained by the co-digestion of sewage sludges and agro-industrial wastes, was developed. Several experiments were carried out by using both commercial reactants and by-products. The experimental results allowed

to identify the operating conditions able to maximize the ammonium abatement and recovery. The best performances were obtained with magnesium sulphate and phosphoric acid. By dosing these compounds at molar ratios of $\text{N/Mg/P} = 1/1,3/1,3$ and by setting the pH at 9, NH_4^+ abatements of 95% were reached. The efficiencies decreased of about 20% by using salts containing cations such as calcium, sodium and potassium, which can hinder the formation of struvite crystals. Satisfactory abatements, of about 85%, were obtained by exploiting bone meal and marine magnesium chloride as low cost reagents. The use of these unconventional reactants could be particularly advantageous as the treatment costs would be notably reduced.

Keywords: ammonia nitrogen, digestate, phosphorus, magnesium, struvite.

Ricevuto il 21-5-2017. Correzioni richieste il 19-6-2017. Accettazione il 10-7-2017.

1. INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni si è assistito ad una sempre maggiore adozione dei processi di digestione anaerobica per il trattamento dei residui delle attività agroindustriali e dei fanghi di depurazione. Tali processi, in effetti, risultano particolarmente vantaggiosi poiché consentono di ridurre la quantità di residui da smaltire e determinano la produzione di biogas utilizzabile per la produzione di energia. Conseguentemente all'espansione dei processi di digestione anaerobica, ha trovato una diffusa applicazione l'utilizzo a scopi agronomici del residuo fangoso (digestato). Tale pratica, tuttavia, richiede un'attenta gestione principalmente a causa delle elevate concentrazioni di azoto ammoniacale che, essendo molto solubile e mobile, potrebbe essere facilmente lisciviato e percolare nel sottosuolo. Peraltro, per colture quali il riso, è preferibile l'adozione di concimi a lento rilascio di azoto. Nell'ottica di superare tali difficoltà nell'utilizzo dei digestati, il recupero dell' NH_4^+ sotto forma di struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) rappresenta una valida soluzione (Çelen et al. 2001; El Diwani et al. 2007; Uldag-Demirer et al. 2005). Infatti, la precipitazione dell'azoto ammoniacale e del fosforo reattivo contenuti nei digestati, consente non solo di

* Per contatti: via Pietro Bucci cubo 44B, 87036, Arcavacata di Rende, Cosenza. Tel./Fax 0984496537, e-mail: alessio.siciliano@unical.it.

ridurre nella fase liquida il contenuto di tali elementi, ma, anche, di ottenere un prodotto che risulta caratterizzato da un elevato potenziale fertilizzante (Latifian et al. 2012; Li et al. 2003; Siciliano 2016). In effetti, tale composto, risultando lentamente solubile in ambiente acido, garantisce un rilascio graduale nel tempo dei suoi elementi costitutivi (Uysal et al. 2010). L'interesse verso tale processo trova riscontro in programmi internazionali, tra cui il progetto SMARTech5, finalizzato al recupero della struvite dai residui della digestione anaerobica (www.smart-plant.eu), e nelle attività del gruppo di lavoro STRUBIAS (STRUvite, BIOchar, AShes), nominato dalla Commissione Europea, per la revisione del Regolamento EU sui Fertilizzanti con il fine di consentire il riciclo dei prodotti nutrienti e la loro commercializzazione in tutti gli Stati Membri (www.ec.europa.eu).

Dal punto di vista operativo, affinché si abbia la formazione del composto cristallino, è necessario che la combinazione delle concentrazioni di NH_4^+ , Mg^{2+} e PO_4^{3-} sia in eccesso rispetto al prodotto di solubilità (Doyle et al. 2002; Huang et al. 2006; Kabdaşlı et al. 2009). Stechiometricamente tali elementi devono, comunque, essere presenti in quantità tali da garantire un rapporto molare N/P/Mg unitario (Doyle et al. 2002; Munch et al. 2001; Tunay et al. 1997), per consentire la formazione della struvite secondo la seguente reazione:



Poiché, nei comuni digestati, le concentrazioni di PO_4^{3-} e Mg^{2+} sono in difetto rispetto a quelle dell'azoto ammoniacale, è necessario impiegare reattivi esterni a base di fosforo e magnesio. Inoltre, essendo normalmente presenti nei reflui elementi in grado di reagire con gli ioni Mg^{2+} e PO_4^{3-} , che ne riducono la disponibilità per la formazione della struvite, è necessario sovra dosare i reattivi rispetto al valore teorico richiesto. Il quantitativo ottimale deve essere valutato caso per caso, dipendendo fortemente dalle caratteristiche chimico-fisiche del refluo da sottoporre a trattamento. Inoltre, è generalmente richiesta anche l'aggiunta di composti basici per impostare il pH ai valori, prossimi a 9, ritenuti ottimali per la formazione della struvite (Gunay et al. 2008; Kabdaşlı et al. 2009; Kim et al. 2007). Anche in tal caso, il dosaggio della base sarà funzione delle caratteristiche del refluo, oltre che del quantitativo di reattivi di fosforo e magnesio addizionati. Al fine di limitare la formazione e la precipitazione di composti diversi dal-

la struvite, rivestono un ruolo significativo anche la sequenza e la modalità di aggiunta dei reagenti. Per quanto concerne la tipologia di reattivi, è necessario che si adoperino composti di semplice utilizzo e che non apportino elementi in grado di inibire il processo di nucleazione della struvite.

Inoltre, al fine di limitare l'onere economico del trattamento, è fondamentale individuare e valutare l'applicabilità di reattivi non convenzionali a basso costo (Chimenos et al. 2003; Lee et al. 2003; Quintana et al. 2004). Alcuni studi hanno verificato l'efficacia di composti a basso costo a base di magnesio (Gunay et al. 2008; Huang et al. 2011), mentre estremamente limitate sono le ricerche inerenti l'applicazione di reattivi non convenzionali a base di fosforo, elemento molto più raro ed il cui consumo rappresenta generalmente la principale voce di costo del trattamento di precipitazione della struvite (Di Iaconi et al. 2010). In tale ottica, nel presente lavoro vengono riportati parte dei risultati di un'indagine sperimentale finalizzata allo sviluppo di processi di recupero dell'azoto ammoniacale sottoforma di struvite, utilizzando sia reagenti commerciali sia sottoprodotti di magnesio e fosforo a basso costo opportunamente selezionati. In quest'ultimo caso, in particolare, sono stati utilizzati quali fonti di Mg^{2+} e PO_4^{3-} rispettivamente, il cloruro di magnesio marino (bittern), ottenuto come scarto della produzione del NaCl, e la farina d'ossa animale, ottenuta dall'incenerimento degli scarti di macellazione. Le sperimentazioni sono state condotte per il trattamento dei digestati prodotti negli impianti di digestione anaerobica dell'Azienda Acqua & Sole srl (PV).

2. DESCRIZIONE DELLE SPERIMENTAZIONI

2.1. Materiali

Le indagini sperimentali sono state condotte su campioni di digestato derivante dalla codigestione di fanghi di depurazione e reflui agroindustriali. Tali campioni sono stati preliminarmente caratterizzati per determinare i principali parametri chimico-fisici.

Al fine di individuare i reattivi più idonei per il processo di produzione della struvite, sono stati testati alcuni reattivi commerciali di grado analitico. Inoltre, al fine di verificare l'applicabilità del processo utilizzando reattivi non convenzionali, diverse indagini sono state condotte adoperando sottoprodotti di scarto, sia a base di magnesio che di fosforo.

Tabella 1 – Caratterizzazione del bittern e della farina d'ossa

Parametro	Bittern	Farina d'ossa*	Unità di misura
P-PO ₄ ³⁻	-	200,1±1,21	mg/g
Ca ²⁺	1,1±0,06	357,0±1,46	mg/g
Mg ²⁺	112±1,81	2,5±0,06	mg/g
Na ⁺	26±0,65	2,3±0,04	mg/g
K ⁺	1,8±0,07	1,3±0,05	mg/g

* Campione mineralizzato

In particolare, quali reattivi puri di magnesio, sono stati impiegati il solfato di magnesio eptaidrato (MgSO₄·7H₂O) e l'ossido di magnesio (MgO), mentre, quale reattivo non convenzionale, è stato adoperato il cloruro di magnesio marino (bittern), che rappresenta il residuo di scarto della produzione del cloruro di sodio (Lee et al. 2003). L'ossido di magnesio, essendo scarsamente solubile in acqua, è stato opportunamente disciolto in soluzioni di acido solforico 3N per essere utilizzato nei test di precipitazione.

Come reattivi a base di fosforo, sono stati testati l'acido fosforico (H₃PO₄), il disodio idrogenofosfato diidrato (Na₂HPO₄·2H₂O) ed il potassio diidrogenofosfato (KH₂PO₄). In aggiunta, quale sottoprodotto, è stato testato l'utilizzo della farina d'ossa derivante dall'incenerimento degli scarti di macellazione (Coutand et al. 2008). Tale composto, costituito prevalentemente da fosfati di calcio (Tabella 1), è stato solubilizzato in un idoneo volume di acido solforico 3N. In tal caso, l'utilizzo dell'H₂SO₄ risulta particolarmente vantaggioso in quanto consente di limitare la solubilizzazione degli ioni calcio, rimanendo essi prevalentemente nella forma insolubile come solfato di calcio. La frazione non solubilizzata è stata separata per centrifugazione dalla fase liquida, impiegata poi nelle prove di precipitazione. Quest'ultima è risultata caratterizzata da una concentrazione media di fosforo reattivo di circa 55,14 g/L.

In Tabella 1 sono riportate le concentrazioni dei principali elementi contenuti nella farina d'ossa e nel bittern.

2.2. Test di precipitazione

Le indagini sperimentali sono state condotte in fasi successive al fine di testare diverse condizioni operative. In particolare, la prima fase è stata mirata ad individuare la sequenza di aggiunta dei reattivi più idonea alla formazione della struvite. Nel

corso di tale fase sono state valutate due diverse modalità di immissione dei reattivi. Per la prima modalità, le indagini sono state condotte prevedendo l'iniziale correzione del pH del campione, fino a portarlo a valori prossimi a 9, seguita dalla successiva aggiunta dei reattivi di magnesio e fosforo per impostare i rapporti molari P/N e Mg/N ai valori voluti. La seconda modalità operativa ha, invece, previsto l'iniziale aggiunta delle soluzioni di magnesio e fosforo e, successivamente, la correzione del pH, anche in tal caso fino al valore 9. Tutte le prove sono state eseguite adoperando NaOH (10N) per l'impostazione del pH. Per entrambe le modalità operative sono stati utilizzati solfato di magnesio ed acido fosforico a rapporti P/N tra 1 e 1,4 e Mg/N pari a 1.

Dopo aver individuato la sequenza di dosaggio dei reattivi più appropriata, le prove successive sono state finalizzate a definire i reattivi ed i rapporti molari ottimali per la precipitazione della struvite. Pertanto, ulteriori test sono stati eseguiti utilizzando il solfato di magnesio eptaidrato e l'acido fosforico, in modo da testare, oltre a quelle valutate in precedenza, tutte le combinazioni dei rapporti Mg/N e P/N tra 1 e 1,5. Successivamente si è proceduto a testare l'efficacia di ulteriori fonti di magnesio e fosforo. In particolare, utilizzando il migliore rapporto molare individuato attraverso le prove precedenti, sono state testate le seguenti combinazioni di reattivi: MgSO₄·7H₂O e Na₂HPO₄·2H₂O; MgSO₄·7H₂O e KH₂PO₄; MgO e H₃PO₄.

Infine, altre prove sono state condotte utilizzando il cloruro di magnesio marino e la farina d'ossa quali reattivi non convenzionali a base di magnesio e fosforo. Per tale set di prove è stato mantenuto fisso il rapporto Mg/N a 1,3 ed è stato variato il rapporto P/N tra 1 e 1,5.

2.3. Modalità di conduzione dei test di precipitazione

Tutte le prove di precipitazione della struvite sono state condotte in modalità batch, a temperatura ambiente e pressione atmosferica, in becher della capacità di 400 mL. La miscela di reazione è stata ottenuta aggiungendo ad un quantitativo di digestato di 150 mL i volumi delle soluzioni concentrate di magnesio e fosforo, fino ai rapporti molari stabiliti, e di idrossido di sodio 10N per impostare il pH. La miscela di reazione è stata agitata meccanicamente a 300 rpm per un tempo di reazione pari a 30 minuti. Al termine delle prove, i

campioni sono stati sottoposti ad indagini analitiche per determinare le concentrazioni residue di azoto ammoniacale e fosforo reattivo nella fase liquida.

Inoltre, è stata condotta una caratterizzazione del precipitato prodotto nelle prove condotte, sia con i reattivi di grado analitico sia con i reattivi non convenzionali, che hanno fornito i migliori risultati in termini di recupero dell'azoto ammoniacale. In tal caso è stata effettuata una preliminare mineralizzazione del solido recuperato al termine del trattamento. Inoltre, la componente solida essiccata a temperatura ambiente è stata sottoposta a diffrattometria a raggi X, al fine di individuarne la firma spettrale. Tutte le determinazioni analitiche sono state condotte almeno in triplicato, considerando la media dei valori ottenuti e la deviazione standard.

2.4. Metodiche analitiche

Il pH è stato misurato mediante pH-metro Crison MM41, la conducibilità attraverso conduttimetro Crison BASIC30 e la viscosità con viscosimetro Myr Vr 3000; il COD totale attraverso digestione a caldo con dicromato di potassio e titolazione volumetrica con ferro ammonio solfato; i solidi totali (ST) ed i solidi volatili (SV) mediante analisi ponderale; l'alcalinità totale mediante determinazione potenziometrica; l'azoto totale mediante il metodo Kjeldahl; gli acidi volatili (VFA=volatil fatty acids) attraverso distillazione del campione e titolazione con idrossido di sodio; l'azoto ammoniacale ed il fosforo reattivo mediante determinazione colorimetrica utilizzando il metodo all'indofenolo ed all'acido ascorbico, rispettivamente; le concentrazioni del magnesio, del calcio, sodio e potassio sono state determinate, infine, mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico. Tutte le procedure fanno riferimento alle metodiche riportate negli Standard Methods (APHA, 1998). La distillazione dei campioni è stata effettuata attraverso un distillatore VELD UDK127, le determinazioni colorimetriche utilizzando uno spettrofotometro UV-VIS Thermo Spectronic Genesys 10uv, la determinazione dei metalli mediante spettrofotometro ad assorbimento atomico GBC 933Plus.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Caratteristiche del digestato

Il campione di digestato utilizzato per la conduzione dei test di precipitazione della struvite è ri-

Tabella 2 – Caratterizzazione chimico-fisica del digestato

Parametro	Valore	Unità di misura
pH	8,05±0,10	-
Conducibilità	22,4±0,21	mS/cm
Alcalinità totale	18,32±0,16	gCaCO ₃ /kg
COD	125,97±1,11	gO ₂ /kg
VFA	3,62±0,14	g(acido acetico)/kg
ST (solidi totali)	130±0,62	g/kg
SV (solidi volatili)	76,6±0,35	g/kg
TKN	17,83±0,84	g N/kg
N-NH ₄ ⁺	4,68±0,06	g N/kg
P-PO ₄ ³⁻	2,58±0,02	g P/kg
Mg ²⁺	0,821±0,028	g Mg/kg
Ca ²⁺	0,127±0,009	g Ca/kg
K ⁺	0,747±0,016	g K/kg
Viscosità a 40 °C	9500±50	cP
N/P/Mg (rapporto molare)	1/0,25/0,1	moliN/moliP/moliMg

sultato caratterizzato da una concentrazione di azoto ammoniacale particolarmente elevata, pari a circa 4,7 g/Kg (Tabella 2). Nonostante la significativa presenza di fosforo, prossima a 2,6 g/Kg, il rapporto molare P/N=0,25 risulta ben al di sotto del valore unitario richiesto per la precipitazione della struvite (Tabella 2). nettamente inferiore è risultata la presenza di magnesio, pari a circa 821 mg/Kg, tale che il rapporto molare Mg/N si attesti approssimativamente a 0,1.

Si può evidenziare, inoltre, l'elevato valore dei solidi sospesi e della viscosità tali da rendere particolarmente difficoltoso il trattamento del campione (Tabella 2).

3.2. Test di precipitazione

3.2.1. Prove eseguite per l'identificazione delle sequenze di aggiunta dei reattivi

Nella prima fase della sperimentazione, come precedentemente descritto, sono stati utilizzati diversi rapporti molari applicando due diverse sequenze di aggiunta dei reattivi.

Dall'analisi della Figura 1, si evidenzia, innanzitutto, come la rimozione dell'azoto ammoniacale risulti trascurabile nel corso delle prove condotte prevedendo l'iniziale correzione del pH e la successiva aggiunta dei reattivi di magnesio e fosforo. Tuttavia, nonostante vi siano state solo minime rimozioni dell'NH₄⁺, si sono registrati significativi consumi, di circa il 40%, del fosforo dosato (Figura

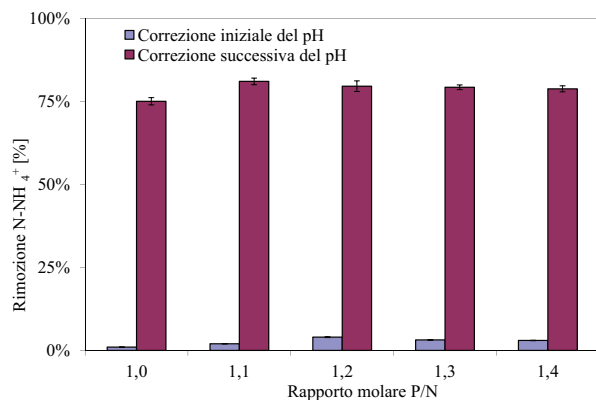


Figura 1 – Rimozioni dell'NH₄⁺ ottenute nelle prove condotte con rapporto Mg/N=1 e rapporti P/N variabili

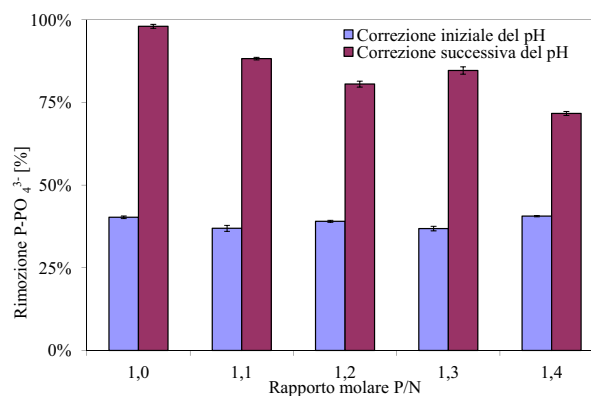


Figura 2 – Rimozioni del PO₄³⁻ ottenute nelle prove condotte con rapporto Mg/N=1 e rapporti P/N variabili

ra 2). Ciò è attribuibile alle condizioni di pH instauratesi dopo l'aggiunta delle soluzioni di magnesio e fosforo, in grado di favorire la precipitazione di composti diversi dalla struvite. Infatti, essendo le soluzioni concentrate di magnesio e fosforo a carattere acido, la loro aggiunta determina un immediato abbassamento del pH, ben al di sotto del valore inizialmente impostato. Tali riduzioni impediscono la formazione dei cristalli di struvite, la cui solubilità risulta minima a valori di pH prossimi a 9, e promuove la precipitazione di altri composti a base di fosforo e magnesio, la cui solubilità risulta invece molto bassa anche in campi di pH inferiori (Lee et al. 2003). Tali considerazioni rendono evidente come l'iniziale aggiunta di NaOH non sia sufficiente a compensare l'acidificazione indotta dai reattivi di fosforo e magnesio, e, quindi, a mantenere il pH prossimo ai valori ottimali per la formazione dei cristalli di struvite. Al contrario, nelle prove in cui il pH è stato corretto in seguito all'aggiunta delle soluzioni di solfato di magnesio e acido fosforico, sono state rilevate rimozioni dell'azoto ammoniacale superiori al 75%, accompagnate da percentuali elevate di recupero del fosforo immesso (Figura 2). In effetti, tale modalità operativa garantisce il mantenimento dell'ambiente alcalino indispensabile per consentire la precipitazione della struvite.

3.2.2. Test eseguiti per l'identificazione dei rapporti stechiometrici ottimali e dei reattivi più efficaci

Al fine di individuare i dosaggi in grado di massimizzare le rese del processo, ulteriori indagini sono state condotte aumentando contestualmente i rapporti Mg/N e P/N fino a 1,5. Tali prove sono state eseguite prevedendo la correzione del pH successiva all'aggiunta delle soluzioni di magnesio e fosforo.

Dalla Figura 3 si può osservare come rese superiori al 70% possono essere raggiunte anche con i minori dosaggi testati. L'incremento del quantitativo di magnesio e fosforo, generalmente, produce un beneficio nella performance del processo. In particolare, a parità del rapporto P/N, ad esclusione della prova con P/N=1 e Mg/N=1,1, l'aumento della dose di magnesio fino a valori del rapporto Mg/N=1,3 produce un incremento del rendimento di rimozione di NH₄⁺. Analogamente, l'aumento del dosaggio di fosforo risulta essere positivo per la rimozione dell'azoto ammoniacale fino al rapporto P/N=1,3 (Kim et al. 2007). Pertanto, si possono individuare i rapporti Mg/N=1,3 e P/N=1,3 quali valori ottimali per la precipitazione della struvite, ottenendosi rese di abbattimento dell'azoto ammoniacale pari a circa il 95%. Il beneficio indotto da dosaggi maggiori del rapporto stechiometrico teorico N/P/Mg = 1/1/1 è stato riscontrato in altri lavori inerenti il trattamento di reflui di diversa natura (Çelen et al. 2001; El Diwani 2003; Lee et al. 2003). La necessità di dosare in eccesso i reattivi di fosforo e magnesio è legata alla presenza di alcuni elementi, quali il calcio, in grado di interferire con la precipitazione della struvite (Korckef et al. 2011; La Corre et al. 2005). In ogni caso, come sottolineato in precedenza, non si determinano miglioramenti del processo oltre i rapporti Mg/N=1,3 e P/N=1,3. Per quel che concerne il fosforo (Figura 4), si registrano rendimenti sempre superiori rispetto a quelli riscontrati per l'azoto ammoniacale. Ciò è imputabile, come suddetto, alla formazione, oltre alla struvite, di aliquote di altri composti insolubili di fosforo, quali i fosfati di calcio e magnesio. Ciò risulta evidente, in particolare, dai rendimenti prossimi al 100% riscontrati con il rapporto P/N=1

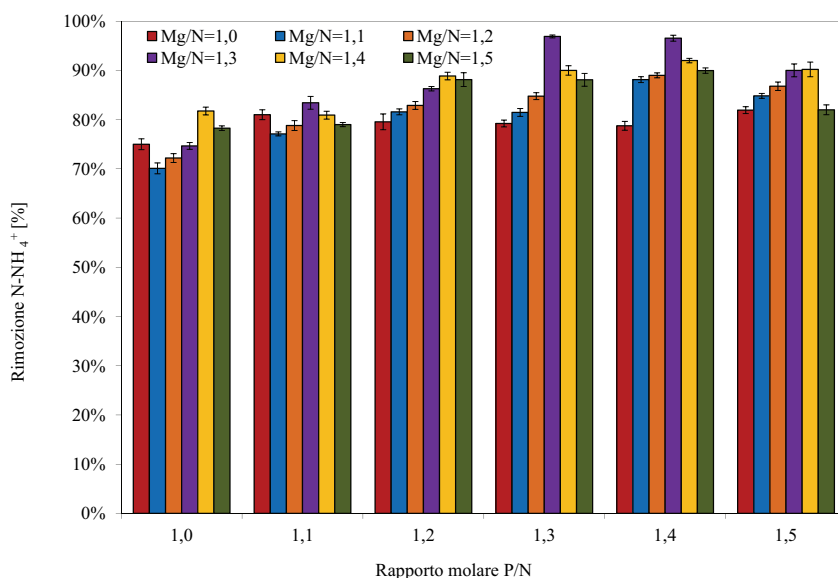


Figura 3 – Rimozione dell'azoto ammoniacale al variare dei rapporti molari P/N e Mg/N

che mostrano una rimozione molto maggiore del fosforo rispetto a quella ottenuta per l' NH_4^+ . Inoltre, si può evidenziare come il rendimento di recupero dei fosfati aumenti all'aumentare del dosaggio di magnesio e tenda a ridursi all'aumentare del rapporto P/N (Figura 4). In effetti, l'efficacia di rimozione del fosforo diminuisce quando tale elemento è dosato in eccesso rispetto al contenuto di cationi con cui può legarsi, tra cui, in primis, il magnesio. In ogni caso, raggiungendosi recuperi del fosforo prossimi al 99% con i rapporti Mg/N=1,3 e P/N=1,3, per i quali si hanno le massime rese di abbattimento dell'azoto ammoniacale, si possono considerare tali rapporti ottimali per il processo di precipitazione della struvite. Nell'ottica di valutare l'efficacia di diverse tipologie di reattivi, nella successiva fase di indagine so-

no state impiegate ulteriori combinazioni di soluzioni di magnesio e fosforo. In particolare, sono stati testati: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e KH_2PO_4 ; MgO e H_3PO_4 .

In tutti i casi, si è scelto di operare con i valori di Mg/N=1,3 e P/N=1,3. Gli andamenti riportati in Figura 5 mettono in evidenza come la combinazione più efficace, per la rimozione dell'azoto ammoniacale nel digestato, sia quella costituita dal solfato di magnesio e dall'acido fosforico concentrato. Rese di rimozione inferiori, ma comunque pari o superiori all'80%, sono state ottenute con l'ossido di magnesio e l'acido fosforico.

L'impiego del $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in combinazione con $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e KH_2PO_4 ha fornito i risultati peggiori, attestandosi le rese poco al di sopra del 70%.

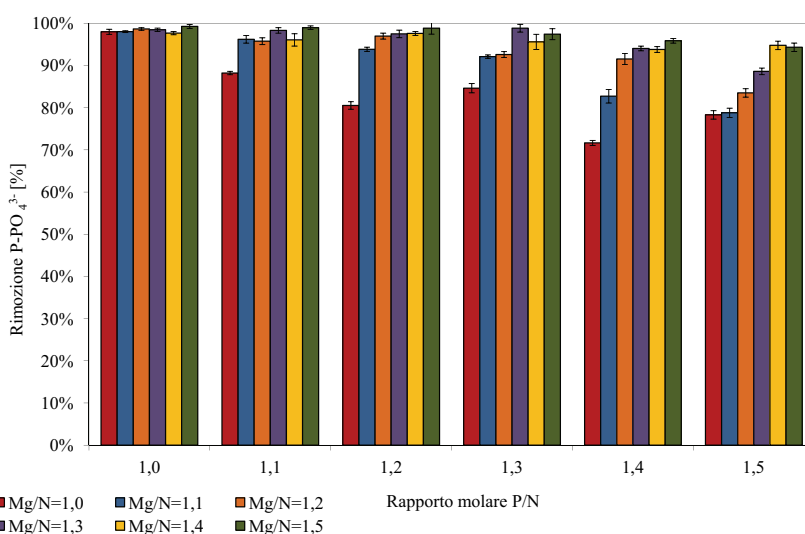


Figura 4 – Rimozione del fosforo reattivo al variare dei rapporti molari P/N e Mg/N

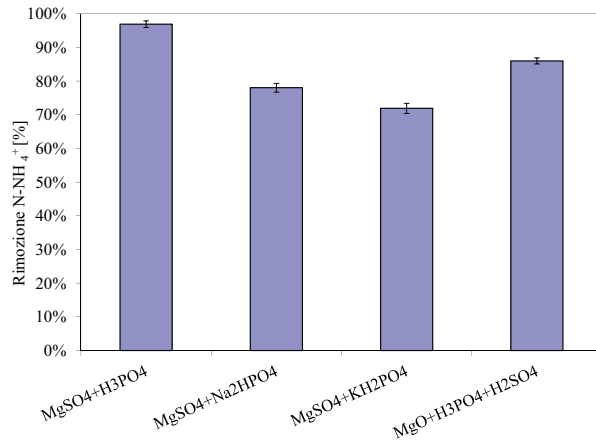


Figura 5 – Rimozione dell'azoto ammoniacale al variare dei reattivi testati e rapporti molari pari a P/N=1,3 e Mg/N=1,3

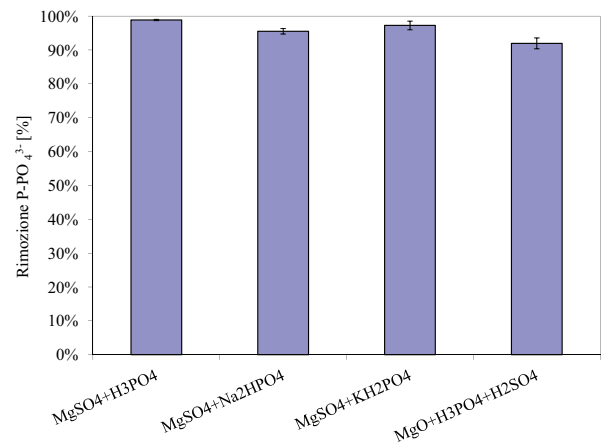


Figura 6 – Rimozione del fosforo reattivo al variare dei reattivi testati e rapporti molari pari a P/N=1,3 e Mg/N=1,3

Tale minore efficacia è attribuibile all'incremento nella miscela dei cationi Na⁺ e K⁺, dovuta al dosaggio dei fosfati di sodio o potassio, in grado di ridurre la precipitazione dell'azoto sottoforma di struvite. Difatti, il potassio ed il sodio possono dar luogo alla formazione del Mg₂KPO₄ e del Mg₂NaPO₄ che, pur essendo delle forme piuttosto instabili, possono a loro volta precipitare, riducendo la disponibilità di magnesio e fosforo per la cristallizzazione della struvite. In effetti, non si riscontrano sostanziali variazioni negli andamenti relativi agli abbattimenti di rimozione del fosforo reattivo, che si mantiene sempre al di sopra del 90%, confermando che, oltre alla struvite, si verifica la precipitazione di alcune aliquote di altri sali insolubili di fosforo (Figura 6).

3.2.3. Test condotti con reattivi non convenzionali

Dopo aver valutato l'efficacia di diversi reattivi commerciali, al fine di sviluppare il processo di precipitazione utilizzando reattivi non convenzionali, ulteriori indagini sono state condotte testando il cloruro di magnesio marino e la farina d'ossa come composti a base di magnesio e fosforo, rispettivamente. Le soluzioni dei due reattivi sono state dosate in modo da impostare il rapporto Mg/N pari ad 1,3 e variando contestualmente il rapporto P/N da 1 a 1,5. Nelle figure seguenti sono rappresentati, per confronto, oltre ai rendimenti di rimozione ottenuti con i reattivi a basso costo, anche quelli ottenuti nelle corrispondenti prove eseguite con il solfato di magnesio e l'acido fosforico.

Come si può osservare dai risultati riportati in Figura 7, l'andamento degli abbattimenti al variare del rapporto P/N è pressoché simile per entrambe le tipologie di reattivi impiegati. In particolare, anche nel caso dell'utilizzo dei reattivi a basso costo, le rese di rimozione dell'azoto aumentano all'aumenta-

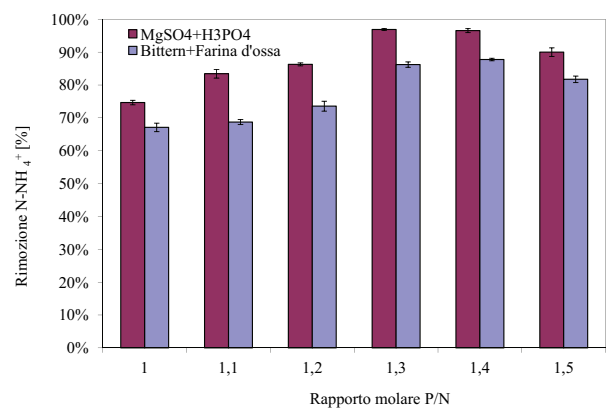


Figura 7 – Rimozione dell'azoto ammoniacale utilizzando reattivi commerciali ed a basso costo, al variare del rapporto molare P/N e con rapporto Mg/N=1,3

re del dosaggio, raggiungendo massimi rendimenti, di circa l'85%, in corrispondenza dei rapporti P/N pari a 1,3 e 1,4 (Siciliano et al. 2014, Siciliano 2016). Vi è da sottolineare, inoltre, come nel caso dell'utilizzo dei reattivi a basso costo, per tutte le condizioni operative testate, si è registrata una riduzione delle percentuali di abbattimento mediamente di solo il 10% rispetto ai valori ottenuti con i reattivi convenzionali (Figura 7). In ogni caso le efficienze di abbattimento dell'NH₄⁺ sono risultate maggiori di quelle riscontrate in lavori di altri autori condotti utilizzando sottoprodotti a base di magnesio e reattivi puri di fosforo (Lee et al. 2003). Ciò è probabilmente imputabile ad una migliore modalità di aggiunta dei reattivi adottata nel presente lavoro.

Per quanto concerne i rendimenti di recupero del fosforo, ancora una volta, si sono riscontrati valori superiori a quelli di rimozione dell'azoto. Peraltro, tali rendimenti sono risultati del tutto analoghi a quelli ottenuti con i reattivi commerciali per rap-

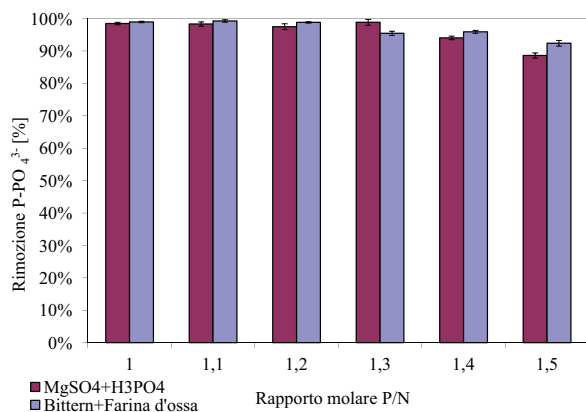


Figura 8 – Rimozione dell'azoto ammoniacale utilizzando reattivi commerciali ed a basso costo, al variare del rapporto molare P/N e con rapporto Mg/N=1,3

porti P/N fino a 1,2 (Figura 8). Oltre tale valore, si notano, invece, differenze delle rese di abbattimento del fosforo dell'ordine del 2-5% (Figura 8). Tali risultati, pertanto, dimostrano come il processo di precipitazione della struvite possa essere condotto in maniera efficace anche utilizzando i sottoprodotti proposti nel presente lavoro, mantenendosi le efficienze del processo a valori ampiamente soddisfacenti.

3.2.4. Caratteristiche del solido prodotto

Il solido recuperato dai test condotti con rapporti P/N=1,3 e P/Mg=1,3, utilizzando sia reattivi puri (MgSO₄ e H₃PO₄) che non convenzionali, è stato essiccato per l'analisi ai raggi X e sottoposto a mineralizzazione per la caratterizzazione analitica. Nelle suddette prove, nello specifico, sono stati recuperati 20,25g di residuo secco utilizzando il solfato di magnesio e l'acido solforico, mentre un quantitativo leggermente inferiore, pari a 20g, è stato prodotto con l'impiego della farina d'ossa e del bittern. Le determinazioni analitiche sui campioni mineralizzati hanno confermato la presenza dei costituenti della struvite (azoto, fosforo e magnesio) (Tabella 3). Tali elementi, inoltre, si riscontrano in quantitativi congruenti con le efficienze di rimozione sulla frazione liquida. In effetti, è possibile stimare un quantitativo complessivo di azoto contenuto nel solido prodotto pari a circa 0,653gN e 0,582gN per le prove con i reattivi puri e con i sottoprodotti di scarto, rispettivamente. Tali valori risultano quasi coincidenti con i quantitativi di azoto ammoniacale rimossi dal digestato che, per le due prove, risultano pari a circa 0,667g e 0,597g. La lieve differenza tra i quantitativi abbattuti e quelli contenuti nel solido re-

Tabella 3 – Caratteristiche della frazione solida prodotta dal trattamento dei digestati

Parametro	Reattivi puri	Reattivi di scarto	Unità di misura
N-NH ₄ ⁺	32,23±0,86	29,12±1,21	[mgN/g]
P-PO ₄ ³⁻	84,05±0,95	81,01±1,64	[mgP/g]
Mg ²⁺	72,53±1,1	69,36±0,87	[mgMg/g]
N-NH ₄ ⁺	2,302	2,08	[moliN/g]
P-PO ₄ ³⁻	2,71	2,61	[moliP/g]
Mg ²⁺	3,02	2,89	[moliMg/g]
P/N	1,17	1,26	[moliP/moliN]
Mg/N	1,31	1,38	[moliMg/moliN]
Mg/P	1,11	1,11	[moliMg/moliP]

cuperato, possono essere imputati a limitati fenomeni di strappaggio, in accordo a quanto riscontrato da Uysal et al. (2010). Si può, inoltre, evidenziare come le moli di fosforo e magnesio nel solido risultino in eccesso rispetto al valore molare dell'azoto (Tabella 3). Ciò è dovuto ai dosaggi utilizzati per la conduzione delle prove ed alle maggiori efficienze di recupero per il fosforo ed il magnesio. L'eccesso di magnesio e fosforo rispetto al valore teorico della struvite (N/P/Mg=1/1/1), come già discusso in precedenza, indica la presenza nella fase solida anche di altri composti insolubili. In ogni caso, le analisi condotte ai raggi X mostrano chiaramente come sia la struvite il principale costituente in forma cristallina della fase solida. Difatti, i diffrattogramma del solido recuperato dal processo di precipitazione mostrano i picchi caratteristici dello standard dei cristalli di struvite (Figura 9). Questo risulta evidente nonostante la presenza di materiale organico residuo nella fase solida che determina un significativo rumore di fondo. I diffrattogramma ottenuti, inoltre, mostrano come la firma spettrale utilizzando i reattivi di scarto risulti simile a quella ottenuta con i reattivi puri. Ciò conferma ulteriormente la validità dei sottoprodotti individuati per la conduzione dei processi di precipitazione della struvite.

4. CONCLUSIONI

Le indagini sperimentali condotte hanno consentito di verificare come il processo di precipitazione della struvite sia efficacemente applicabile al trattamento dei digestati ad alta viscosità derivanti dalla co-digestione di fanghi di depurazione e reflui agroindustriali. Sulla base dei risultati ottenuti è stato possibile individuare le condizioni operative in grado di massimizzare le rese del processo. Si è, in-

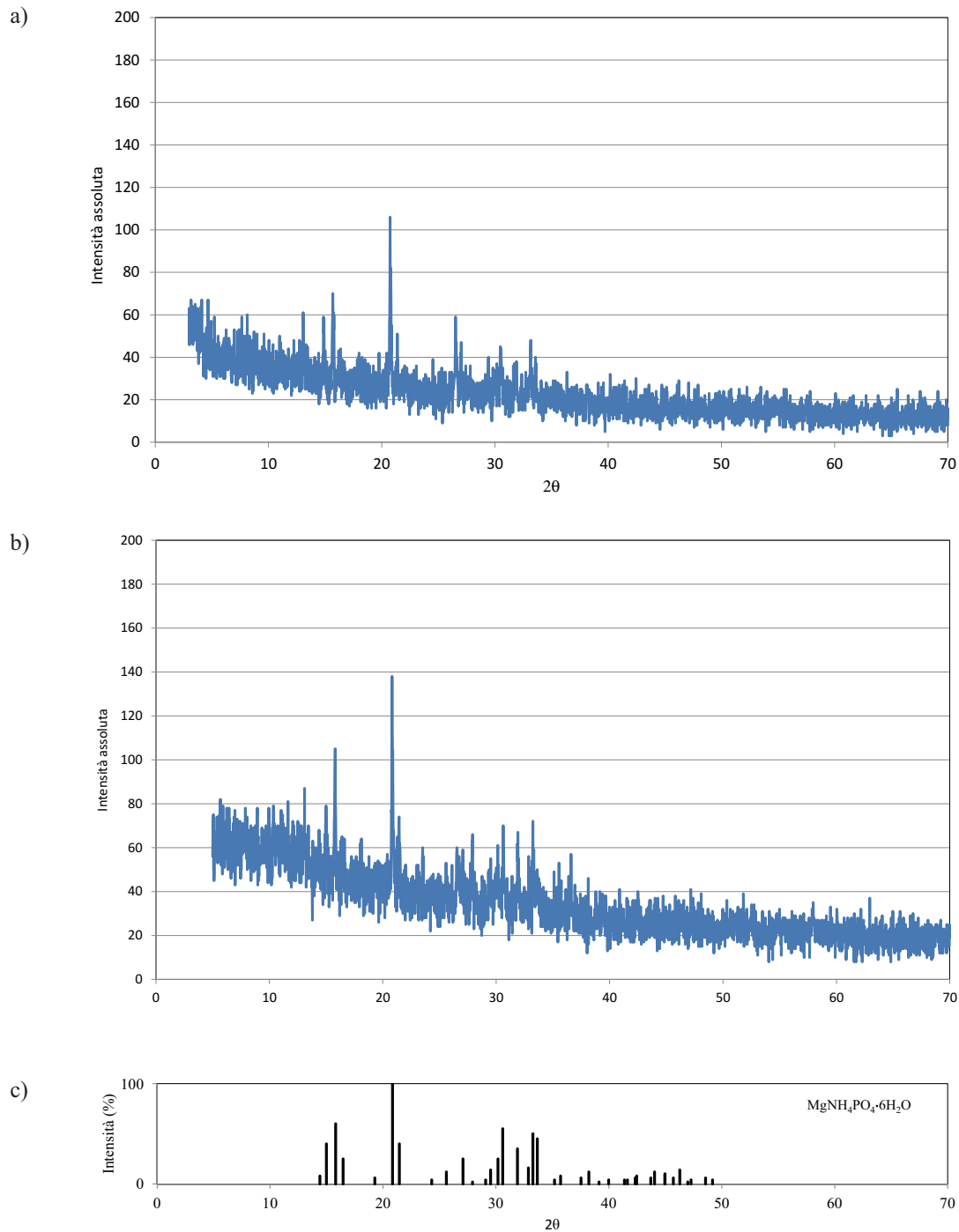


Figura 9 – Diffrattogramma del solido recuperato dal processo di precipitazione condotto con rapporti $P/N=1,3$ e $Mg/N=1,3$ utilizzando (a) reattivi puri; (b) reattivi non convenzionali; (c) standard della struvite

nanzitutto, verificato come la correzione del pH, fino a valori di 9, debba necessariamente essere effettuata a seguito dell'aggiunta dei reattivi di magnesio e fosforo per consentire un'efficace formazione dei cristalli di struvite. Il dosaggio dei reattivi, effettuato con rapporti molari P/N e Mg/N pari a 1,3, ha permesso di ottenere rese di rimozione dell'azoto ammoniacale superiori al 95%. In ogni caso, rese maggiori al 70% sono state ottenute anche con rapporti molari inferiori. L'impiego di reattivi quali il solfato di magnesio e l'acido fosforico è preferibile rispetto

a composti contenenti cationi quali sodio, calcio o potassio, in grado di interferire con il processo di generazione dei cristalli di struvite. Rese ampiamente soddisfacenti sono state ottenute anche con reattivi di scarto. Infatti, adoperando il cloruro di magnesio marino e la farina d'ossa si è registrata una riduzione delle efficienze di solo il 10% rispetto alle massime rese raggiunte con i reattivi puri. La caratterizzazione del solido prodotto al termine del trattamento dei digestati ha confermato l'effettiva presenza di cristalli di struvite. Infatti, i tre elementi costitutivi, azo-

to, fosforo e magnesio sono risultati in rapporti molarali congruenti con gli abbattimenti riscontrati nella fase liquida e con i valori caratteristici della struvite. Inoltre, i diffrattogrammi ottenuti ai raggi X hanno mostrato picchi corrispondenti a quelli del diffrattogramma standard del composto cristallino, sia utilizzando i reattivi convenzionali che i sottoprodotti a basso costo. I risultati del presente lavoro, pertanto, hanno consentito di verificare come il processo di precipitazione possa essere efficacemente condotto anche con i reattivi di scarto proposti. La loro adozione potrebbe facilitare l'applicazione del processo di precipitazione della struvite su scala reale, consentendo una significativa riduzione dei costi del trattamento che risulterebbero, al contrario, particolarmente elevati utilizzando i comuni reattivi commerciali. Vi è da dire che nelle applicazioni in scala reale, le caratteristiche di viscosità dei digestati trattati nel presente studio rendono difficoltosa le operazioni di separazione della fase solida a valle del trattamento. Tuttavia, ai fini dell'utilizzazione agronomica, non risulta indispensabile la separazione del solido dalla fase liquida. Difatti, è presumibile che lo stesso utilizzo dei digestati contenenti i cristalli di struvite, e, quindi, caratterizzati da una bassa presenza di azoto ammoniacale e fosforo in forma libera, possa risultare molto efficace nelle pratiche agronomiche in cui è necessario il lento rilascio dei composti nutritivi.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- APHA (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edn. Washington DC.
- Çelen I. & Türker M. (2001) Recovery of Ammonia as Struvite from Anaerobic Digester Effluents. *Environ. Technol.* 22, pp. 1263-1272.
- Chimenos J.M., Fernández A.I., Villalba G., Segarra M., Uruticoechea A., Artazab B. & Espiella F. (2003) Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product. *Water Res.* 37, pp. 1601-1607.
- Coutand M., Cyr M., Deydier E., Guilet R. & Clastres P. (2008) Characteristics of industrial and laboratory meat and bone meal ashes and their potential applications. *J. Hazard. Mater.* 150, pp. 522-532.
- Di Iaconi C., Pagano M., Ramadori R., Lopez A. (2010) Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bioresour. Technol.* 101, pp. 1732-1736.
- Doyle J.D. & Parsons S.A. (2002) Struvite formation, control and recovery. *Water Res.* 36, pp. 3925-3940.
- El Diwani G., El Rafie Sh., El Ibiari N.N. & El-Aila H.I. (2007) Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer. *Desalination* 214, pp. 200-214.
- Gunay A., Karadag D., Tosun I., Ozturk M. (2008) Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate. *J. Hazard. Mater.* 156, pp. 619-623.
- Huang H., Mavinic D.S., Lo K.V. & Koch F.A. (2006) Production and Basic Morphology of Struvite Crystals from a Pilot-Scale Crystallization Process. *Environ. Technol.* 27, pp. 233-245.
- Huang H., Xu C., Zhang W. (2011) Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. *Bioresour. Technol.* 102, pp. 2523-2528.
- Kabdaşlı I., Tünay O. & Özcan P. (2009) Application of struvite precipitation coupled with biological treatment to slaughterhouse wastewaters. *Environ. Technol.* 30, pp. 1095-1101.
- Kim D., Ryu H.D., Kim M.S., Kim J. and Lee S.I. (2007), Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 146, pp. 81-85.
- Korchef A., Saidou H. & Ben Amor M. (2011) Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations. *J. Hazard. Mater.* 186, pp. 602-613.
- Latifian M., Liu J. & Mattiasson B. (2012) Struvite-based fertilizer and its physical and chemical properties. *Environ. Technol.* 33, pp. 2691-2697.
- Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P. & Parsons S. A. (2005) Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *J. Cryst. Growth.* 283, pp. 514-522.
- Lee S.I., Weon S.Y., Lee C.W. & Koopman B. (2003) Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere* 51, pp. 265-271.
- Li X.Z. & Zhao Q.L. (2003) Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecolog. Eng.* 20, pp. 171-181.
- Munch E.V. & Barr K. (2001) Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Res.* 35, pp. 151-159.
- Quintana M., Colmenarejo M.F., Barrera J., García G., García E. & Bustos A. (2004) Use of a byproduct of magnesium oxide production to precipitate phosphorus and nitrogen as struvite from wastewater treatment liquors. *J. Agric. Food Chem.* 52, pp. 294-299.
- Siciliano A. & De Rosa S. (2014) Recovery of ammonia in digestates of calf manure through a struvite precipitation using unconventional reagents. *Environ. Technol.* 35, pp. 841-850.
- Siciliano A. (2016) Assessment of fertilizer potential of the struvite produced from the treatment of methanogenic landfill leachate using low-cost reagents. *Environ. Science and Pollut. Res.* 23, pp. 5949-5959.
- Tünay O., Kabdaşlı I., Orhon D. & Kolçak S. (1997) Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters. *Water Sci. Technol.* 36 (2-3), pp. 225-228.
- Uludag-Demirer S., Demirer G.N. & Chen S. (2005) Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochem.* 40, pp. 3667-3674.
- Uysal A., Yilmazel Y.D. & Demirer G.N. (2010) The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *J. Hazard. Mater.* 181, pp. 248-254.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2017 è sostenuta da:

