

CREMONA



Venerdì 14 febbraio 2014

QUALI SOLUZIONI AL PROBLEMA NITRATI
Scelte ottimali in un contesto di risorse limitate

“Overview delle tecnologie chimico-fisiche di rimozione dell’azoto: vantaggi e svantaggi”

Pierluigi Navarotto

pierluigi.navarotto@unimi.it

IL PROBLEMA N: LE SOLUZIONI

1) Riduzione carico zootecnico

-!!!

2) Riequilibrio della localizzazione degli allevamenti

- razionale ma !

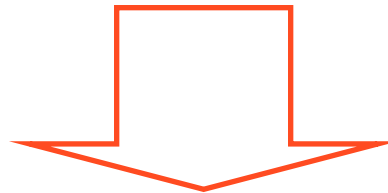
- delocalizzare gli effluenti (*trasporti* !)

3) “depurazione”

- è la soluzione “*distruttiva*”, l’opposto del “recupero”

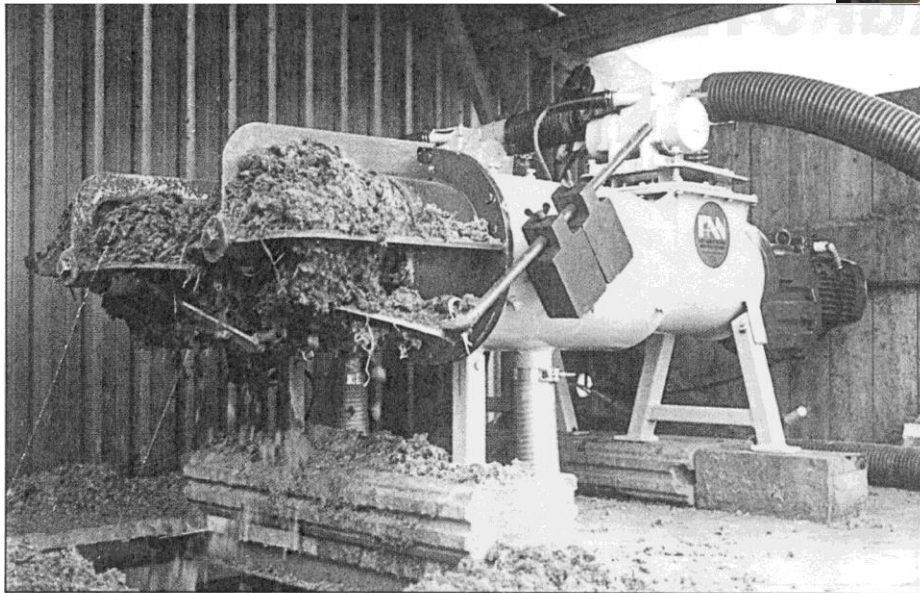
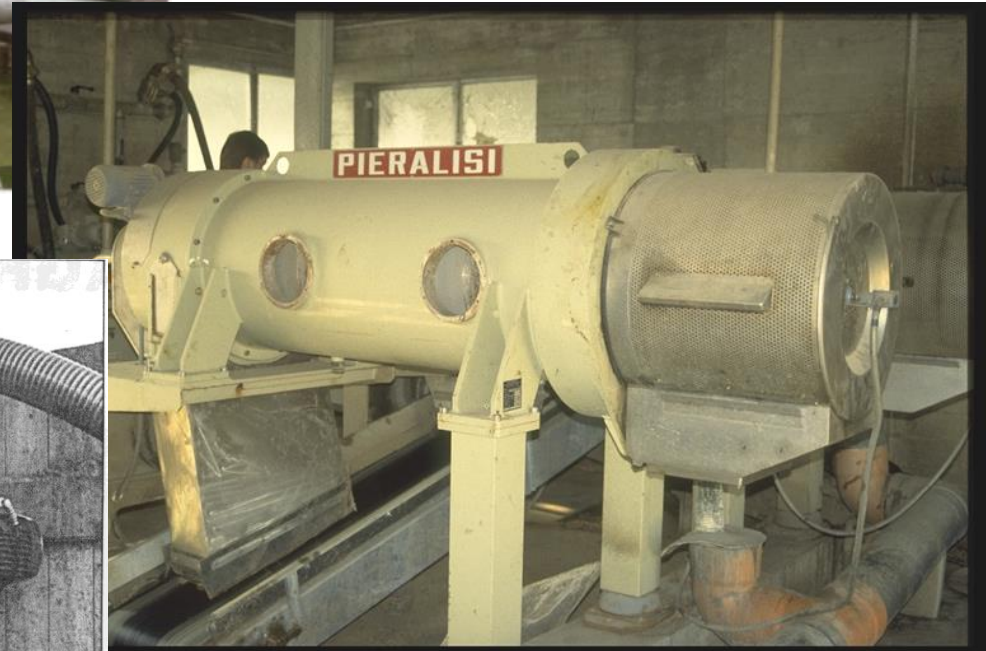
- è la soluzione ultima

Delocalizzazione: soluzione da privilegiare se si riducono i trasporti

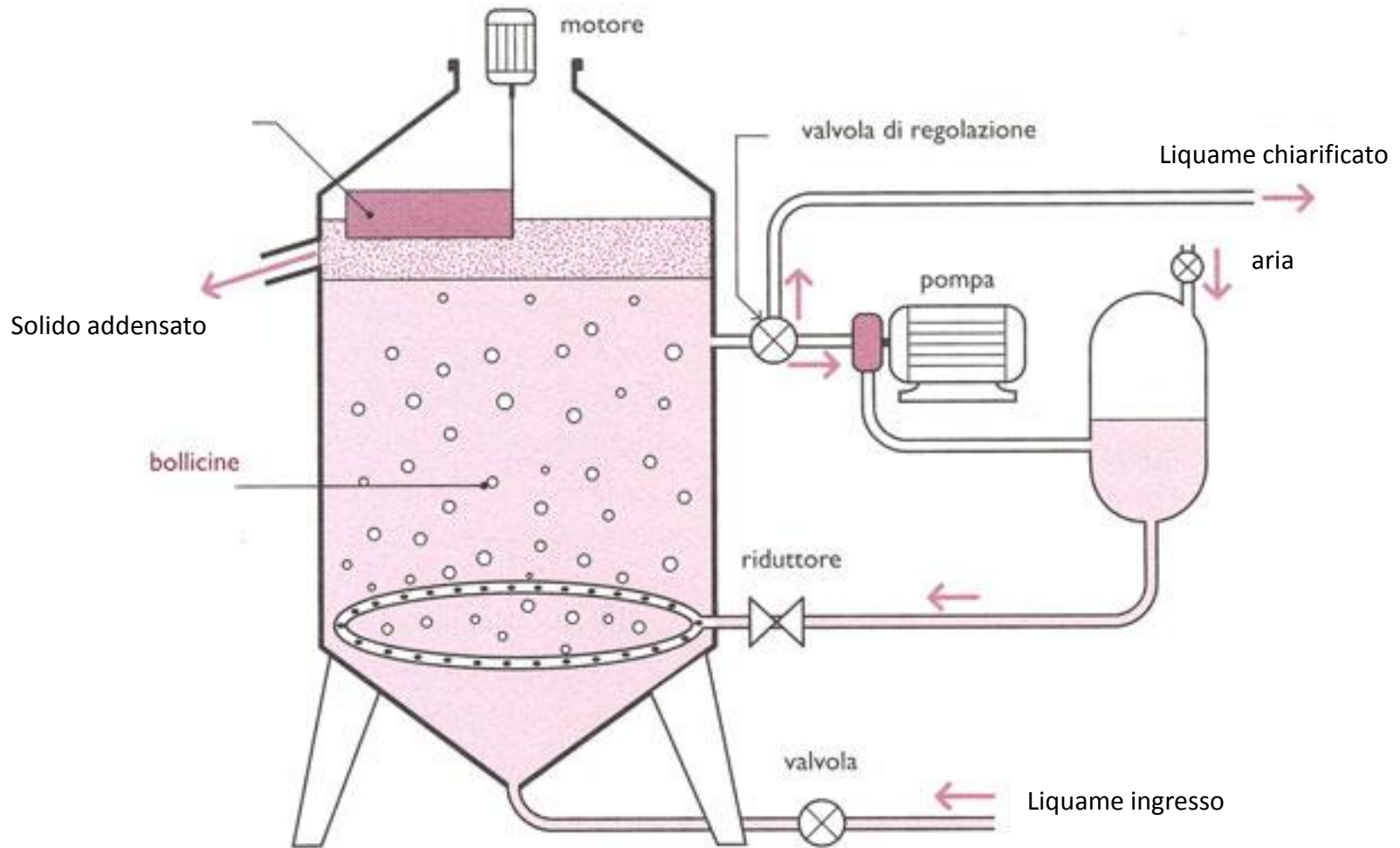


concentrare l’azoto nella frazione da delocalizzare

Separatori meccanici



FLOTTAZIONE



LA SEPARAZIONE DELLA FRAZIONE SOLIDA

a) Separazione meccanica

	Efficienza	Separazione %		t.q. frazione solida %
	ST	N	P	
- Separatore cilindrico a rulli pressori, o a compressione elicoidale	20-50	10÷15	~ 20	7÷20
- centrifuga ad asse orizzontale	40-80	30÷40	~ 80	20÷30

Prestazioni e consumi

Tipo	Efficienza di separazione [%]			Costo energetico [kWh / m ³]
	Solidi	Azoto	Fosforo	
Vaglio	20-25	4-7	8-12	1,5-3,0
Cilindrico rulli	28-40	8-15	30-42	4,5-9,0
Elicoidale	35-48	6-16	28-42	4,5-9,0
Sedimentazione	50-70	25-35	50-65	2,3-3,0
Flottatore	70-90	30-40	70-90	8,0-10,0
Centrifuga	55-65	20-26	73-87	10,0-12,0
Nastropressa	50-70	20-35	60-80	20,0-30,0

b) SEPARAZIONE CON MEMBRANE

MICROFILTRAZIONE E ULTRAFILTRAZIONE

- Micro e ultrafiltrazione si basano sul principio della separazione fisica:
 - *I solidi disciolti, la torbidità e i microrganismi sono rimossi a seconda della forma e della dimensione dei pori delle membrane (da $0,1 \div 10\mu\text{m}$ a $0.001 \div 0,1\mu\text{m}$)*
- Si ottiene un flusso di acqua ben chiarificata mentre il retentato rappresenta l'inquinante rimosso.

OSMOSI INVERSA

Rappresenta, in sostanza, una estremizzazione della precedente.
E' in grado di separare le molecole inquinanti (nel nostro caso $\text{NH}_4\text{-N}$).

Per questo è necessario applicare una pressione superiore a quella osmotica.

Raggiungendo valori elevati con significativi consumi energetici.

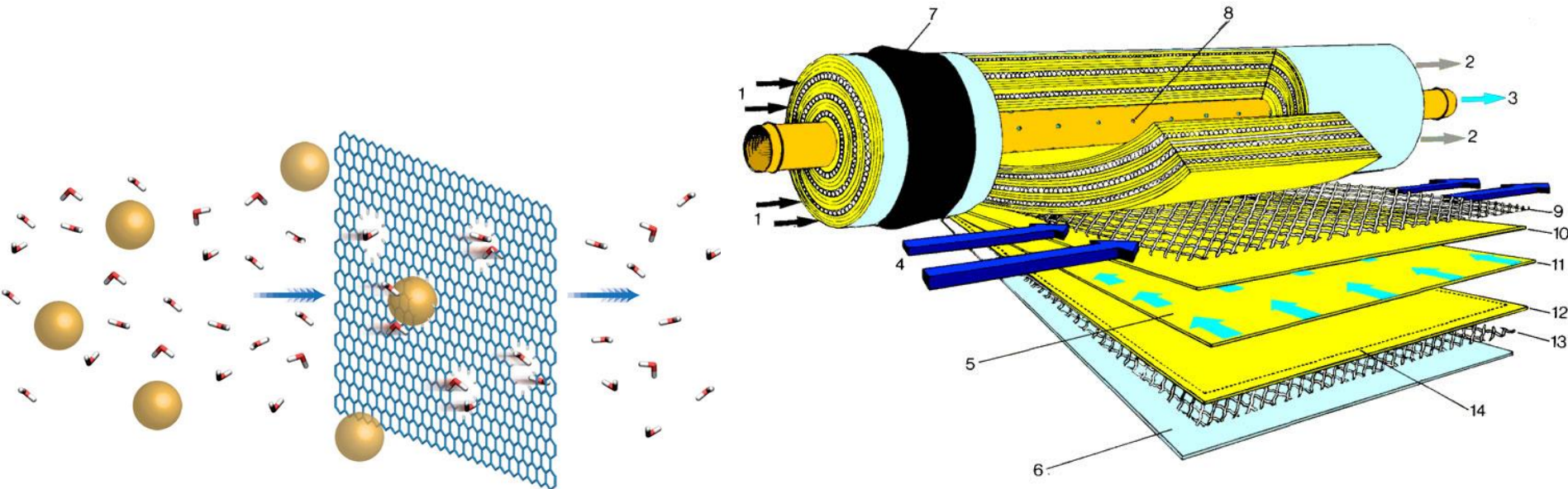


Tabella 11-17

Caratteristiche generali dei processi di filtrazione su membrana

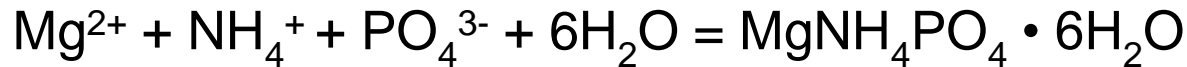
Processo	Forza motrice	Meccanismo tipico di separazione	Struttura (dimensioni dei pori)	Intervallo operativo tipico, μm	Descrizione del permeato	Costituenti tipici rimossi
Microfiltrazione	Differenza di carico idrostatico	Staccatura	Macropori (> 50 nm)	0.08–2.0	Acqua + soluti disciolti	SST, torbidità, oocisti e cisti di protozoi, alcuni batteri e virus
Ultrafiltrazione	Differenza di carico idrostatico	Staccatura	Mesopori (2–50 nm)	0.005–0.2	Acqua + piccole molecole	Macromolecole, colloidali, molti batteri, alcuni virus, proteine
Nanofiltrazione	Differenza di carico idrostatico	Staccatura + soluzione/diffusione + esclusione	Micropori (< 2 nm)	0.001–0.01	Acqua + molecole estremamente piccole + specie ioniche	Piccole molecole, durezza (in qualche misura), virus
Osmosi inversa	Differenza di carico idrostatico	Soluzione/diffusione + esclusione	Densa (< 2 nm)	0.0001–0.001	Acqua, molecole estremamente piccole, specie ioniche	Molecole estremamente piccole, colore, durezza, solfati, nitrati, sodio, altri ioni

- risultati incoraggianti in lab.
- varie criticità a livello operativo

LA PRODUZIONE DI STRUVITE

c) Struvite

- magnesio ammonio fosfato esaidrato (MAP)



- pH > 8,00
- elevata rimozione fosforo ~ 70 – 80%
- sino al 20 - 30% per l'N
- non è inserita tra i fertilizzanti riconosciuti

SEPARAZIONE CON MEMBRANE E STRUVITE

Trattamenti di sicuro interesse ma per ora i dati disponibili sono da impianti sperimentali o di lab.

L'unico trattamento applicato, per ora, a livello operativo:

STRIPPAGGIO

Le diverse forme di azoto negli effluenti

AZOTO presente come:

1. **N particolato** (proteine della frazione solida)
2. **N organico disciolto e colloidale**: proteine e aminoacidi
3. **N ammoniacale** (solo disciolto): ionico (NH_4^+) e non ionico (NH_3)

• RIPARTIZIONI TRA:

• 1) N Particolato (solidi) / N disciolto:

- *dipende da* tempi e modalità di stabulazione, stoccaggio.
- *determina* l'efficienza di rimozione per separazione solido/liquido

• 2) N ammoniacale / N organico (proteico)

- *determina* l'efficienza di rimozione dell'azoto per via biochimica

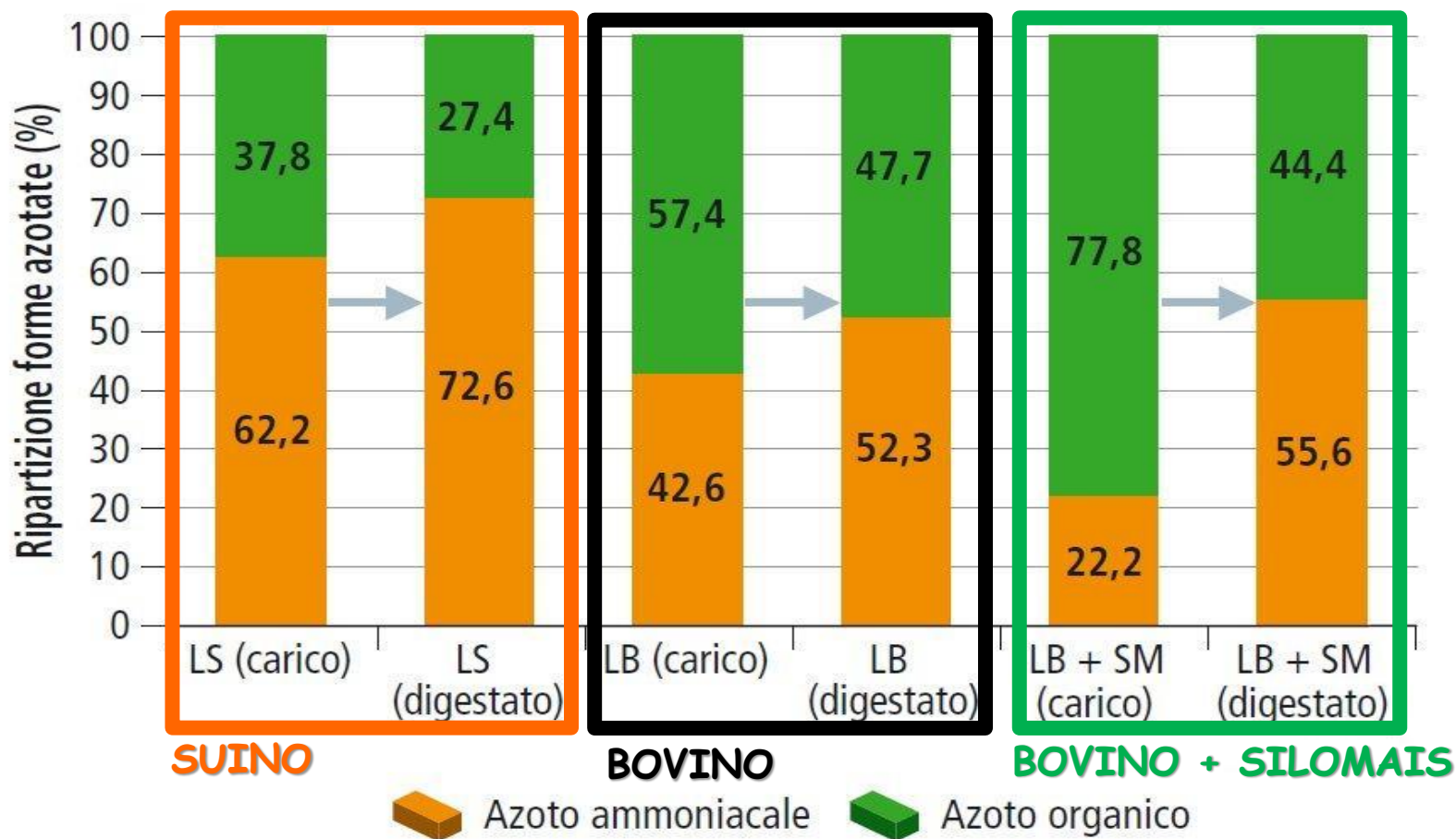
• 3) N ammoniacale / N organico E $\text{N-NH}_3/\text{N-NH}_4^+$

- *determina* l'efficienza di rimozione dell'azoto per strippaggio

• 4) Carbonio biodegradabile / Azoto = C / N

- *determina* la trattabilità ed i costi della rimozione biologica

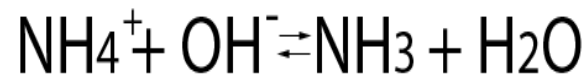
EFFETTO DELLA DA SULLA RIPARTIZIONE DELL'AZOTO



Fonte: CRPA-DIAR

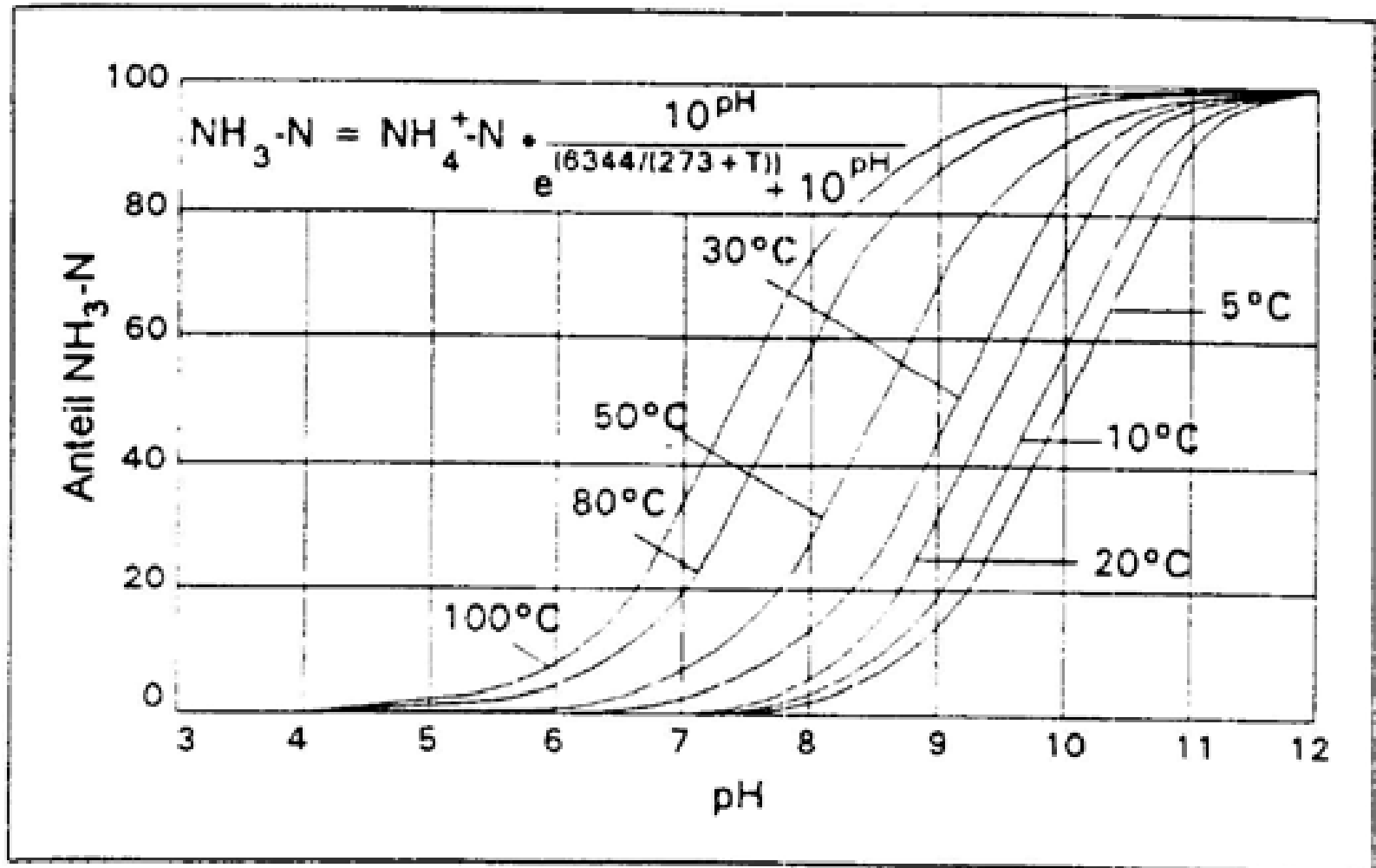
STRIPPAGGIO AMMONIACA

**In un liquame zootecnico lo ione ammonio NH_4^+
è in equilibrio con l'ammoniaca NH_3**



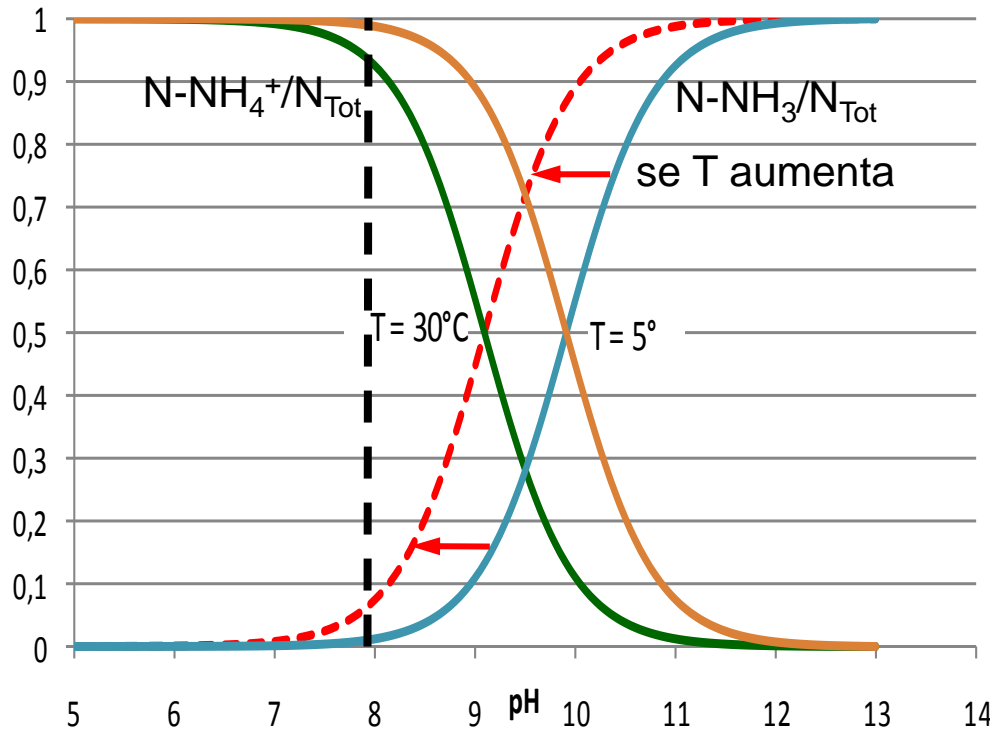
**Nell'intervallo di pH 7-12 sono presenti sia NH_4^+
che NH_3 gas disciolto; la percentuale di NH_3
aumenta all'aumentare della temperatura e del pH
ed è quindi possibile strappare l' NH_3 dal liquame**

STRIPPAGGIO DELL'AMMONIACA



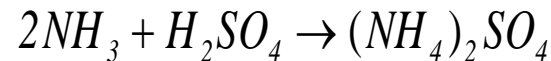
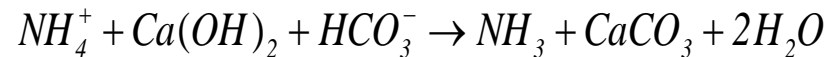
STRIPPAGGIO DELL'AMMONIACA

Separazione dell'azoto ammoniacale come AMMONIACA GASSOSA da soluzione alcalina (pH > 9)



Fonte: CRPA-DIAR

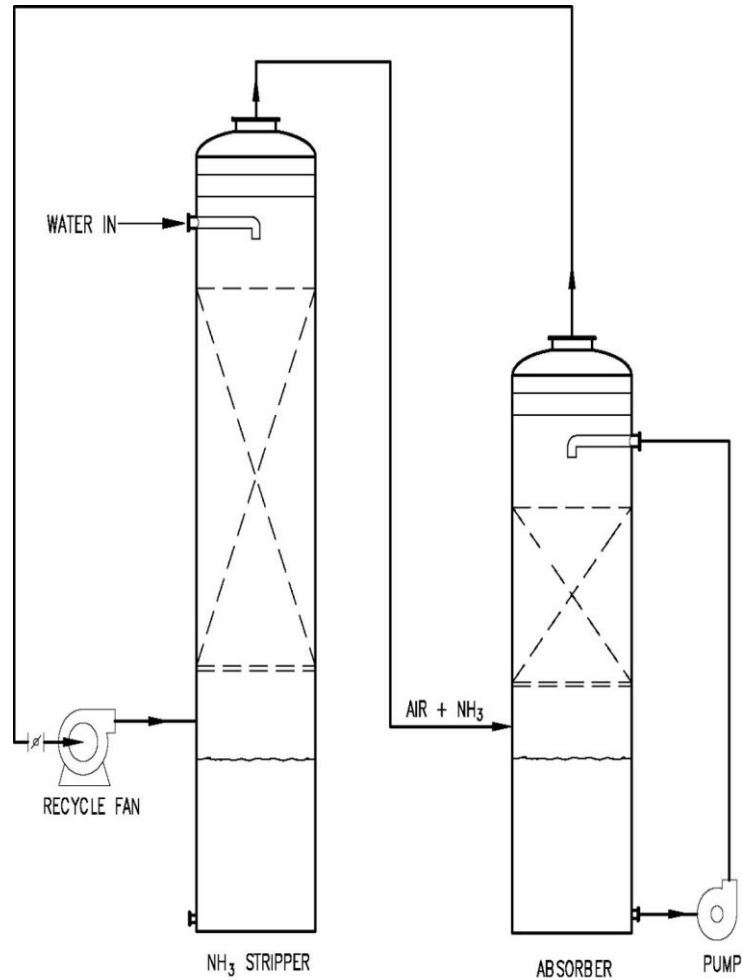
$$[NH_3 - N] = \frac{[NH_4^+ - N] \times 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{273+T}}}$$



Tecnologie di stripping:

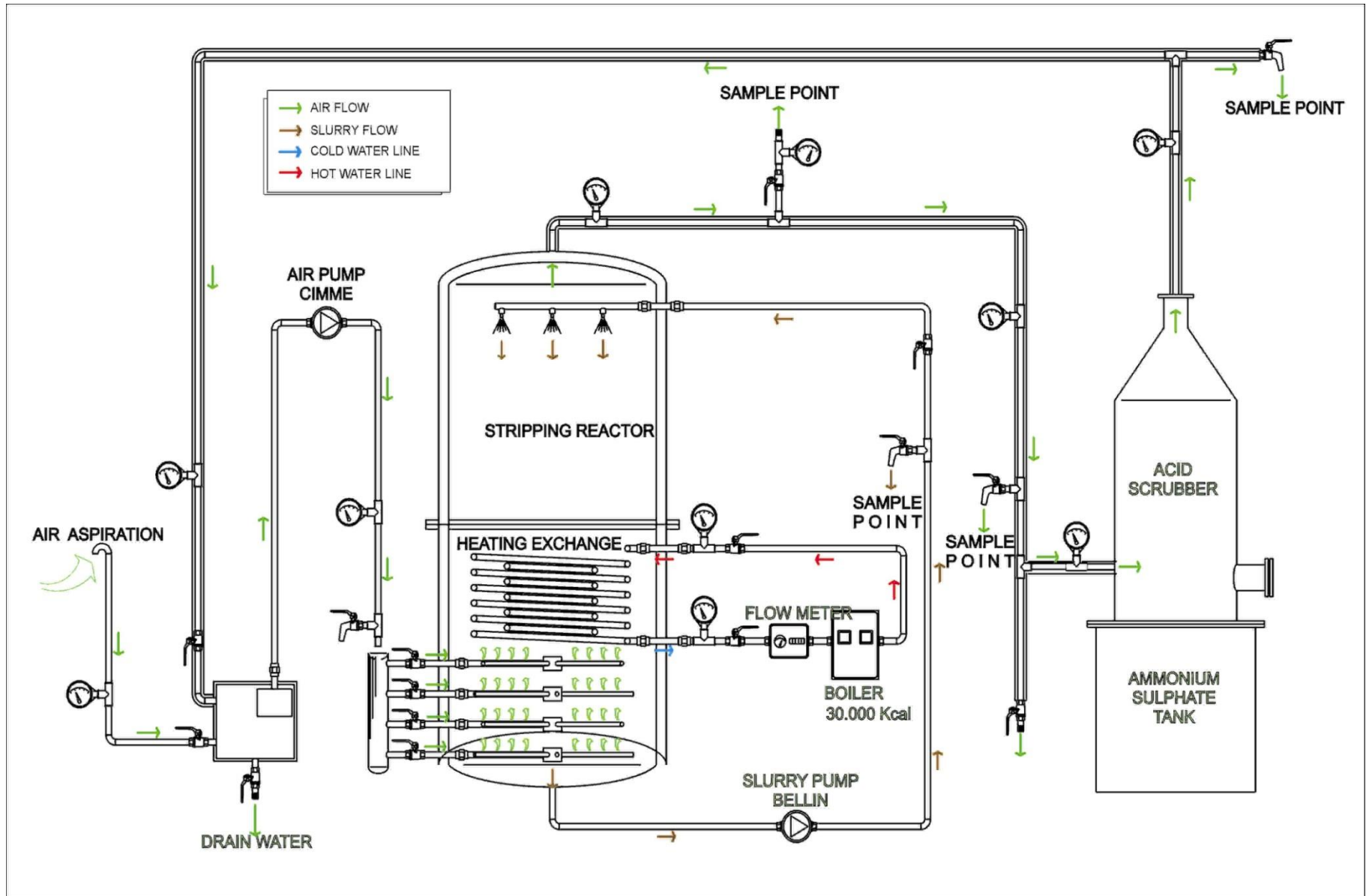
- Colonna di stripping percolante con corpi di riempimento
- Colonna a gorgogliamento interno del flusso d'aria
- Colonna sotto vuoto
- Turbostripping (VOMM)

Strippaggio + adsorbimento in soluzione acida

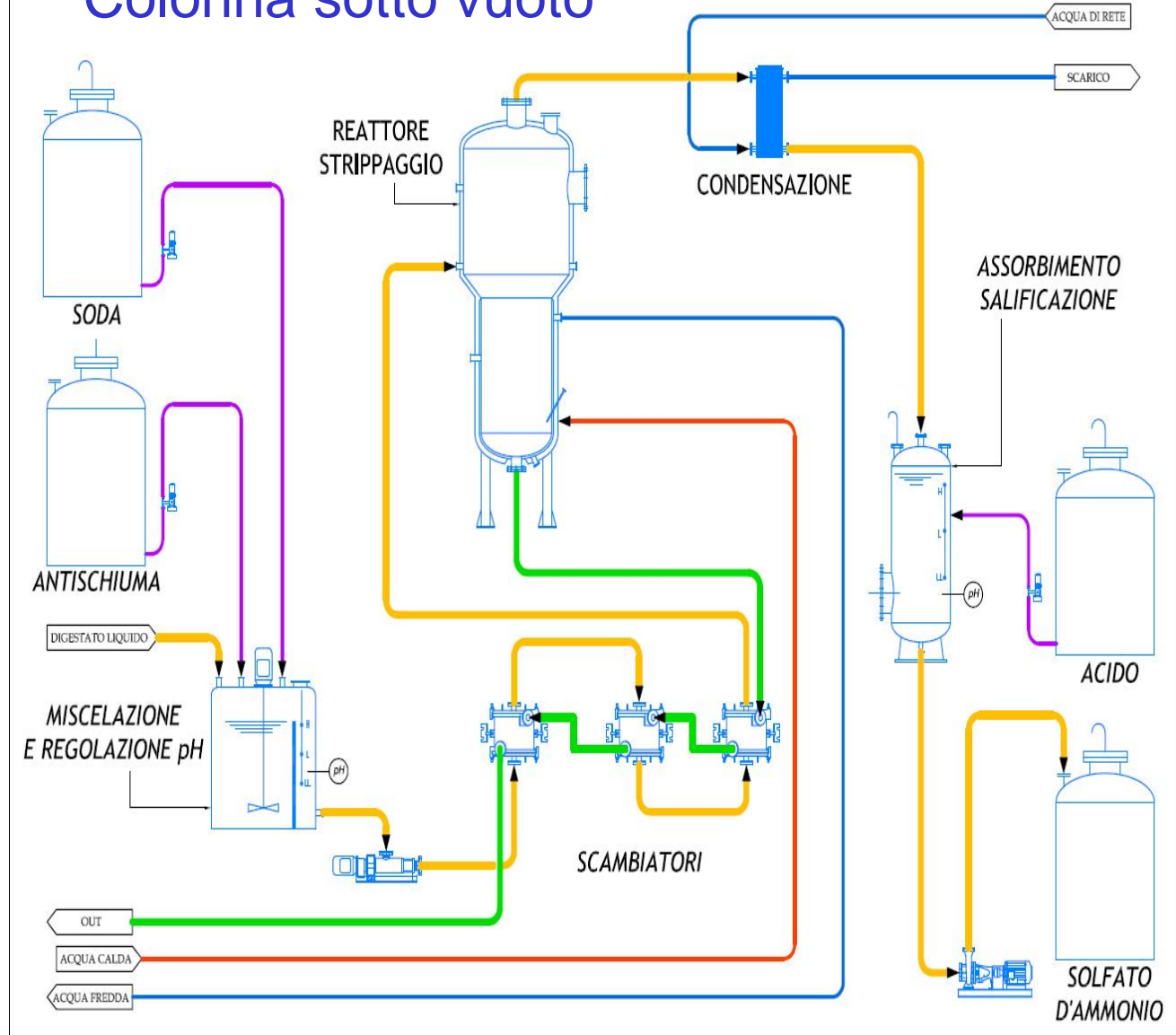




Strippaggio: colonna a gorgogliamento interno



Colonna sotto vuoto





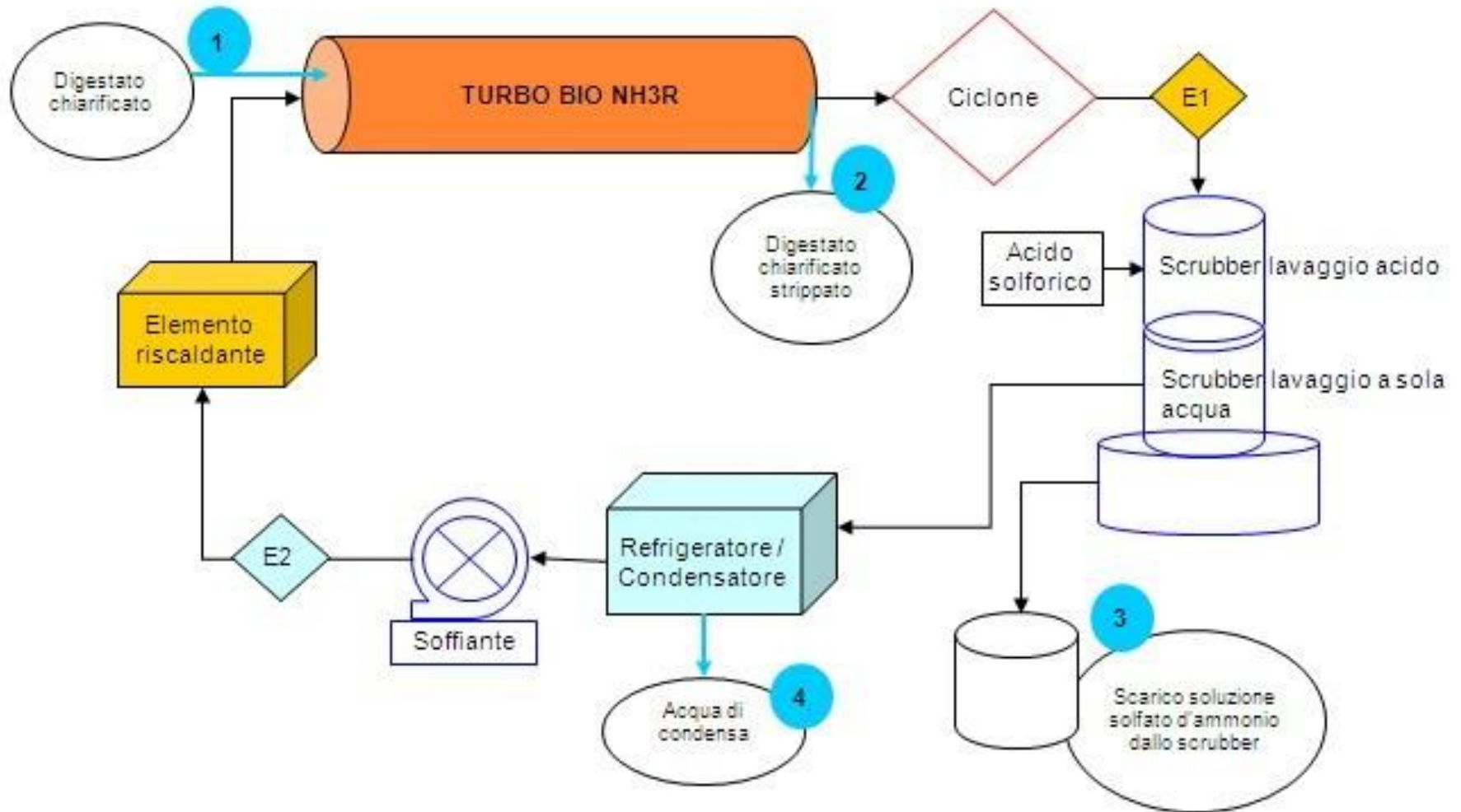
Layout Impianto VOMM TURBO BIO NH3 R



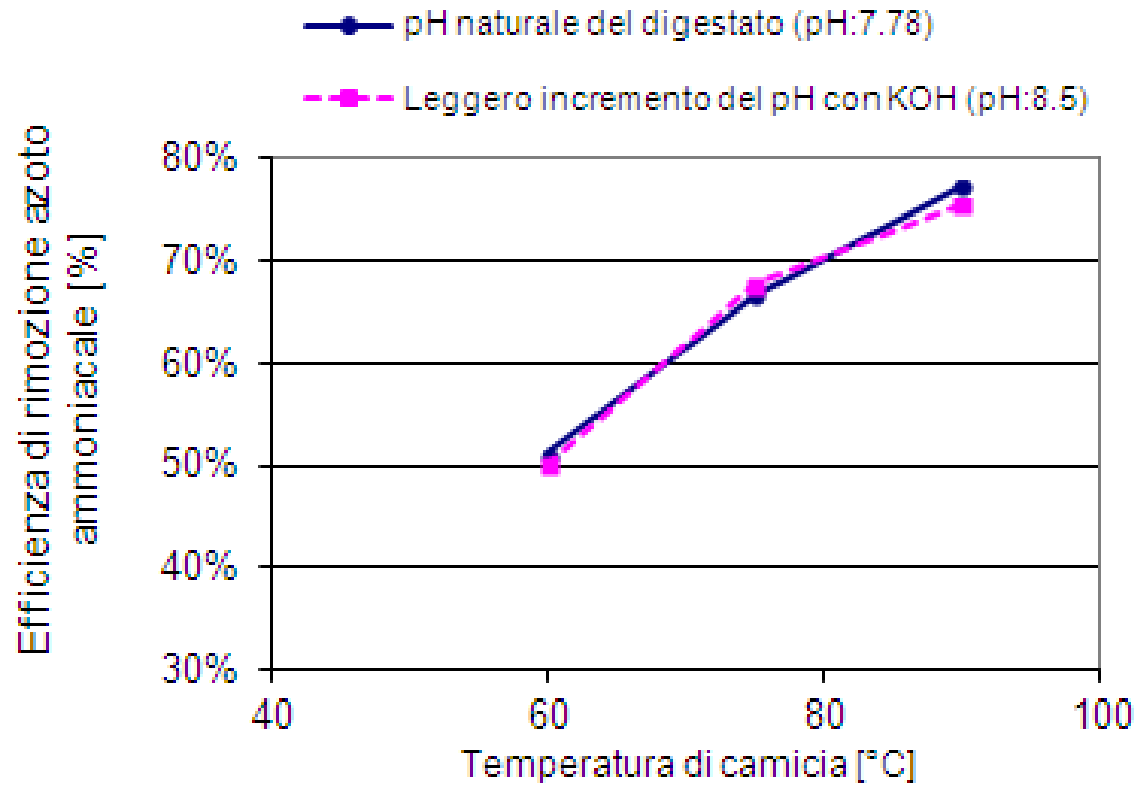
Prove di strippaggio dell'ammoniaca dalla frazione liquida

- Tecnologia di strippaggio:
- Funzionamento a modulo continuo in circuito chiuso senza emissioni incontrollate in atmosfera
- Effetto combinato della temperatura e dell'azione meccanica ad elevata turbolenza per mezzo di una turbina che ruota in uno statore cilindrico orizzontale termostato
- Il movimento del liquido all'interno è regolato dalla turbina stessa e dal flusso aeriforme in equicorrente col prodotto
- Scambio termico col prodotto sia per conduzione che convezione
- Azoto ammoniacale recuperato come solfato d'ammonio nello scrubber a lavaggio acido del flusso d'aria di strippaggio

Layout Impianto Turbostrippaggio (VOMM)



Risultati delle prove di strippaggio dell'ammoniaca



Risultati delle prove di strippaggio dell'ammoniaca (Equizoo)

	E1 N-NH₄⁺ OUT	E2 N-NH₄⁺ IN	Abbattimento N-NH₄⁺
	[mg/m ³]	[mg/m ³]	%
T camicia: 60°C (T aeriforme: 53°C)	319	22	93
T camicia: 75°C (T aeriforme: 68°C)	383	26	93
T camicia: 90°C (T aeriforme: 83°C)	535	18	97
<i>media</i>	412	22	94

Risultati delle prove di strippaggio dell'ammoniaca

- Lo strippaggio in assenza di pre-D.A. del refluo risulta di difficile applicabilità. Infatti:
- serve la termica della cogenerazione;
- la D.A. trasforma N organico (non strippabile) in azoto in forma ammoniacale (strippabile) aumentandone la percentuale sul totale e l'efficienza di rimozione;
- la D.A. innalza il pH riducendo gli acidi volatili che possono ostacolare il passaggio dell'ammoniaca dalla soluzione acquosa a gas;
- la D.A. riduce notevolmente la sostanza organica responsabile della formazione di schiume;

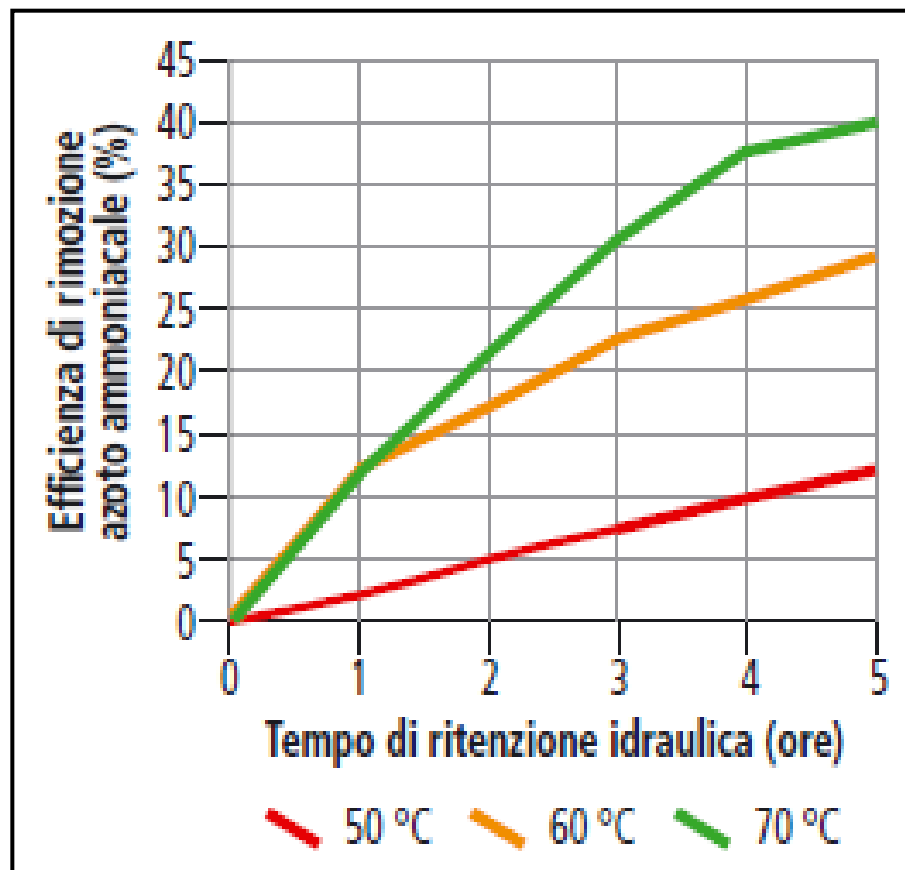
Criticità dello stripping a caldo

- possibili formazioni di schiume;
- la quantità di vapor acqueo asportata dal flusso di stripping aumenta considerevolmente a temperature prossime al punto di evaporazione della frazione acquosa. Non è conveniente oltrepassare tale limite (eccessiva diluizione dell'acido solforico);
- Il chiarificato da avviare allo stripping deve avere un basso contenuto di sostanza secca [ST < 2-2,5%] (minor effetto tampone del pH, maggior volatilizzazione dell'ammoniaca e minori accumuli di solidi nel reattore),
- Privilegiare tecniche con ricircolo del flusso d'aria di stripping per evitare potenziali emissioni maleodoranti.

L'EFFICIENZA DI RIMOZIONE DELL'AZOTO *AMMONIACALE*

TABELLA 1 - Caratteristiche del liquame e riduzione del contenuto di azoto ammoniacale (mg/kg)							
Tesi	Test	Liquame tal quale		Liquame in uscita a fine test		Riduzione dell'azoto ammoniacale (%)	
		pH	azoto ammoniacale (mg/kg tal quale)	pH	azoto ammoniacale (mg/kg tal quale)	test	media
50 °C	1°	8,12	1.410	8,84	1.236	12,3	12,1
	2°	8,28	1.397	8,75	1.237	11,5	
	3°	8,00	1.503	8,59	1.314	12,6	
60 °C	1°	8,33	1.812	8,84	1.176	35,1	29,2
	2°	7,72	1.753	8,76	1.262	28,0	
	3°	8,02	1.469	8,67	1.110	24,4	
70 °C	1°	8,07	1.398	8,94	957	31,5	39,8
	2°	8,04	1.354	8,69	905	33,2	
	3°	8,08	1.465	8,61	663	54,7	

L'EFFICIENZA DI RIMOZIONE DELL'AZOTO *AMMONIACALE*



COSTI per m³ di chiarificato inviato allo strippaggio

- Consumi elettrici kWh/m³ 3 - 8 (13-15 €cent/kWh)
- Soda – Potassa kg/m³ 10 - 20 (10-15 €cent/kg)
(pH da 8 a 10,5 ?!)
- Acido Solforico (40%) kg/m³ 5 - 10 (5 €cent/kg)
- Solfato Ammonico kg/m³ 10 - 20 (0-3 €cent/kg)

Ovvero.... da **1,60 a 4,70 €/m³**

....manodopera, manutenzioni, ammortamento...

CONCLUSIONI

La scelta del trattamento richiede un esame particolarmente attento della situazione aziendale che consideri:

- le caratteristiche dei ricoveri e la tipologia di reflui prodotti
- le consistenze zootecniche e la possibilità di realizzare un impianto per la produzione di biogas
- il rapporto SAU / N
- la disponibilità di SAU nell'intorno, a distanza sostenibile in grado di ricevere l'azoto delocalizzato
- la predisposizione del management aziendale a gestire impianti "industriali"

Diffidare di soluzioni precostituite e proposte come in grado di risolvere ogni situazione!

Grazie per l'attenzione!

e-mail: pierluigi.navarotto@unimi.it