

I trattamenti degli effluenti zootecnici nell'ottica del recupero e del riutilizzo dei nutrienti

Sergio Piccinini, Giuseppe Moscatelli

CRPA spa

PARTICIPATING IN

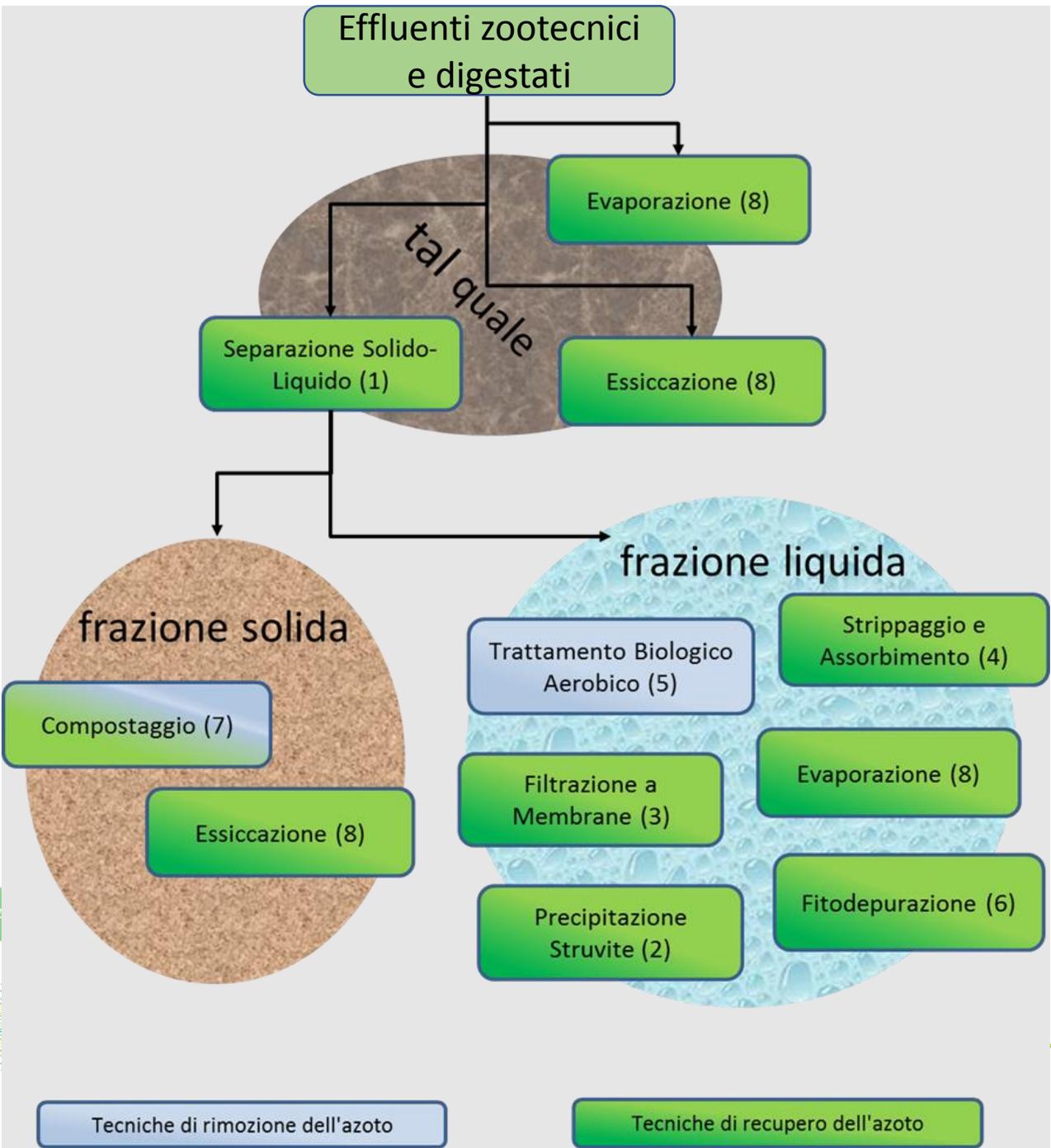


Il trattamento degli effluenti zootecnici

- **tecnologie di recupero:** sono tecnologie che concentrano le diverse forme di azoto e/o altri elementi fertilizzanti, quali fosforo e potassio, in uno o più flussi, per renderli più facilmente trasportabili e utilizzabili ai fini agronomici. I processi di questo tipo sono di natura chimica e/o fisica e sfruttano fonti energetiche spesso disponibili a basso costo in azienda, quale il calore da cogenerazione del biogas.
- **tecnologie di abbattimento/rimozione:** le tecnologie di questo tipo operano quasi esclusivamente su sistemi biologici e hanno lo scopo di trasformare le forme di azoto presenti negli effluenti zootecnici e nei digestati in azoto atmosferico (N_2). Una delle tecnologie più conosciute è la nitrificazione/denitrificazione biologica, ovvero sue varianti processistiche a ridotto consumo di ossigeno, con impiantistiche più o meno complesse.

PARTICIPAZIONE





Panoramica delle principali tecniche di trattamento e della loro possibile applicazione alle diverse frazioni di effluenti zootecnici e digestati

1. Separazione Solido-Liquido

Con la separazione solido-liquido si ottengono una frazione solida o densa ed una liquida chiarificata:

- la frazione solida ha un tenore di sostanza secca relativamente elevato (dal 15 sino al 30% circa a seconda della tecnica utilizzata e del materiale in ingresso) e può avere consistenza da pastosa a palabile; concentra in se la sostanza organica ed i nutrienti sotto forma organica, a più lento rilascio;
- la frazione chiarificata è generalmente caratterizzata da tenori di sostanza secca da 1 a 8% circa e concentra in se i composti solubili, tra cui l'azoto in forma ammoniacale, a più pronto effetto concimante.

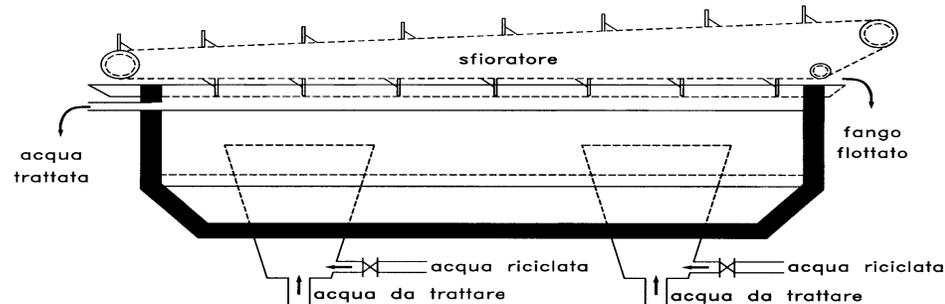
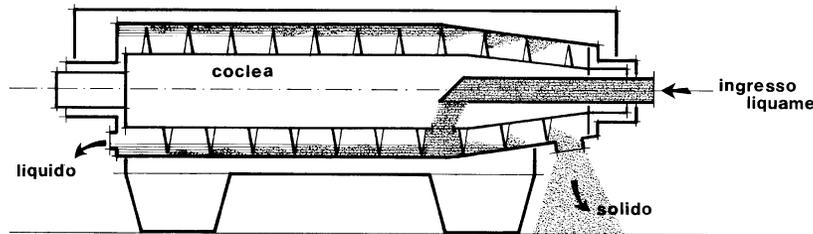
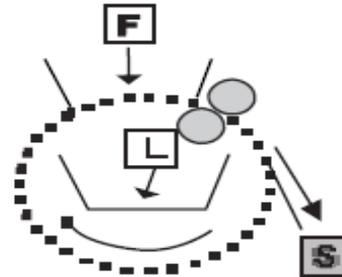
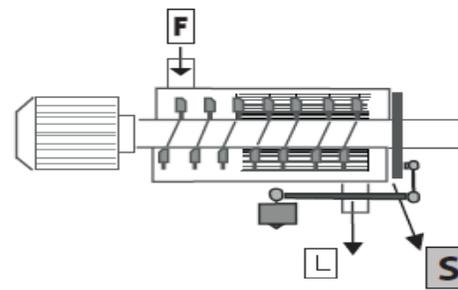
Le tecniche di separazione solido-liquido giocano e giocheranno un ruolo importante nel recupero dei nutrienti. Gli sforzi futuri dovrebbero concentrarsi sull'ottimizzazione delle prestazioni delle tecnologie al fine di ridurre i costi di esercizio, aumentando nel contempo il contenuto di nutrienti nella frazione solida .

PARTICIPATING IN



Le tecniche di separazione solido-liquido più appropriate per il trattamento degli effluenti zootecnici e dei digestati sono:

- compressione elicoidale,
- rotativa a rulli contrapposti,
- centrifugazione orizzontale,
- flottazione.



PARTICIPATING IN



Efficienze di separazione della tecnica a compressione elicoidale e a rulli contrapposti in **percentuale** (valori medi, tra parentesi deviazione standard) con digestato da liquame bovino e biomasse vegetali

Tipo di separatore	Peso fraz. solida	Solidi totali	Solidi volatili	Azoto totale	Azoto ammoniacale
Compressione elicoidale	9,6 (±4,7)	30,2 (±9,7)	35,8 (±11,3)	12,9 (±4,5)	7,8 (±4)
Rulli contrapposti	8,6 (±7)	26,8 (±17,6)	32,1 (±19,7)	13,6 (±7,9)	10,3 (±6,3)

Efficienze ottenibili con centrifuga e flottatore nella rimozione dei solidi totali o sostanza secca e dei nutrienti (N e P) e caratteristiche della frazione solida separata

Dispositivo di separazione	Efficienza di separazione			Frazione solida o densa separata			
	ST (%)	NTK (%)	P (%)	ST (%)	NTK (kg/t)	P (kg/t)	kg/m ³ liquame
Flottatore	50-70	30-40	80-90	7-10	3,4-4,8	2,1-3,5	350-450
Centrifuga ad asse orizzontale	50-75	20-35	60-70	20-28	7,0-11,0	6,0-10,0	100-200

(dati CRPA)

PARTICIPATING IN



2. Precipitazione struvite

- La **struvite** o **magnesio ammonio fosfato (MAP) esaidrato** è un composto cristallino costituito da ioni Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} , in rapporto 1:1:1. La formazione della struvite avviene secondo la reazione: $Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
- La struvite è un composto di colore bianco o biancastro, poco solubile in acqua, molto solubile in soluzione acide e altamente insolubile in soluzioni alcaline.
- Nei liquami zootecnici, in particolare suinicoli, e nei digestati i tre composti, ammoniaca, magnesio e fosfato, sono presenti e, in certe condizioni, raggiungono il rapporto 1:1:1, necessario per la precipitazione della struvite.
- Conviene applicare questa tecnica dopo la digestione anaerobica che, come noto, mineralizza l'azoto organico ad azoto ammoniacale e il fosforo organico ad ortofosfato.

• pH > 8,00 - elevata rimozione fosforo ~ 70 – 80% e sino al 20 - 30% per l'N

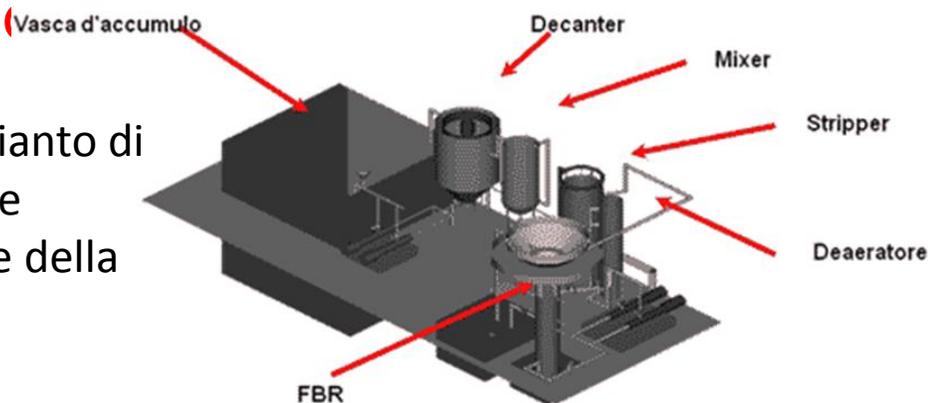
PARTICIPATING IN



- Sul mercato vengono proposti vari reattori e vari processi di recupero della struvite, con costi di investimento e di esercizio variabili, ma tutti non trascurabili; sono in genere applicati ai reflui civili, all'interno del ciclo di depurazione e per la rimozione non tanto dell'azoto quanto del fosforo.
- In condizioni operative sono state dimostrate efficienze di rimozione che arrivano a 70% per l'azoto e al 90% per il fosforo, su reflui civili e/o industriali.
- **Non ci risultano esperienze in Italia in scala reale su liquami zootecnici tal quali**

Schema di impianto di precipitazione e cristallizzazione della

PA Struvite



Veduta del reattore di precipitazione Struvite nell'impianto di depurazione delle acque reflue della Prefettura di Shimane Lake Shinji East, Unitika, Giappone .



2 impianti su reflui civili operativi in Danimarca a Aarhus (75 ton/a) e Herning (100 ton/a)



- Struvite produced by Phosphogreen reactors is a recycled fertilizer
- It is for example sold under the name Phosphocare in Denmark by fertilizer company Kongerslev (a 300-350 Euro/t)
- It is a **fertilizer approved by the Danish EPA** even though it is not water soluble
- It has a **better slow release fertilizing effect** compared to chemical fertilizer. Plant roots gets « on demand » the phosphorus need



PARTICIPATING IN



3. Filtrazione a membrane (micro-ultra-nano e Osmosi Inversa)

• I sistemi di filtrazione a membrane sono utilizzati da tempo per la potabilizzazione delle acque, ma negli ultimi anni sono stati oggetto di indagini anche per il trattamento degli effluenti zootecnici e dei digestati. I sistemi di filtrazione sono in grado di rimuovere la sostanza organica, N, P e K dal digestato. Ci sono quattro tipi di tecniche: **microfiltrazione (MF)**, **ultrafiltrazione (UF)**, **nanofiltrazione (NF)** e **osmosi inversa (OI)**.

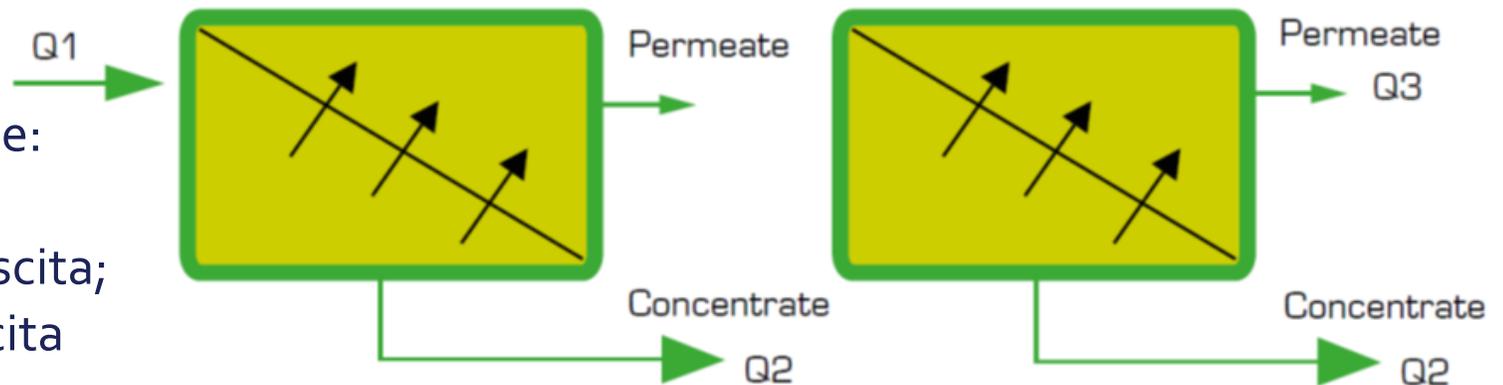
• Queste tecniche rientrano in due gruppi, MF e UF servono per rimuovere i solidi sospesi, mentre NF e OI possono essere utilizzati per la rimozione di N e K.

Schema del processo di filtrazione:

Q_1 = digestato in alimentazione;

Q_2 = concentrato/addensato in uscita;

Q_3 = permeato/chiarificato in uscita



PARTICIPATING IN



I processi di filtrazione

Tipo	Dimensione dei pori (µm)	Pressione (bar)	Flusso (litri per m ² per ora)
MF	0,03 - 10	0,1 - 2,0	> 50
UF	0,002 - 0,1	1 - 5	10. - 50
NF	0,001 - 0,01	5 - 20	1,4 - 12
OI	0,0001	10 - 100	0,05 - 1,4

La ritenzione delle particelle è nell'ordine MF<UF<NF<NF<OI e ciò significa che i risultati sono migliori a scapito di un aumento della pressione (e del consumo energetico) e della diminuzione del flusso.

Rendimenti: MF può rimuovere il 75% dei solidi sospesi, 85% del COD, ma meno del 20% dell'N. L'UF può rimuovere quasi il 90% di P. L' NF ha dimostrato di poter rimuovere il 52% dell'azoto ammoniacale e il 78% del K. Per quanto riguarda la OI, la percentuale di ritenzione dell'azoto ammoniacale è risultato essere nel range 93% - 99,8%, con produzione di un concentrato con un contenuto di azoto ammoniacale compreso nell'intervallo 6-10 g/l. La ritenzione dei Solidi totali, nei sistemi OI, è compresa tra l'83 e il 100%.



PARTICIPATING IN



Questa tecnologia avanzata offre la possibilità di separare la parte chiarificata del digestato in due frazioni: il permeato con qualità simili all'acqua che possiamo trovare nei corpi idrici superficiali; il retentato o concentrato che contiene gli elementi nutritivi (N e P) e la sostanza organica e che può essere valorizzato a fini fertilizzanti.

Gli svantaggi della tecnologia sono:

- la necessità di un trattamento precedente di separazione solido-liquido ad alta efficienza;
- elevati costi operativi energetici, per la pressurizzazione, e chimici per il lavaggio delle membrane;
- la limitata esperienza sull'affidabilità delle membrane nel trattare il digestato e sul mantenimento delle performance nel tempo.

PARTICIPATING IN



Arbio BVBA (Arendonk, Belgium)



Operativo dal 2013

Type

Mass per year

Manure

55 ktonnes

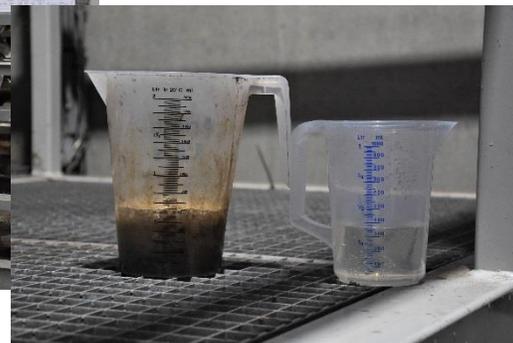
Food industry waste

35 ktonnes

Total

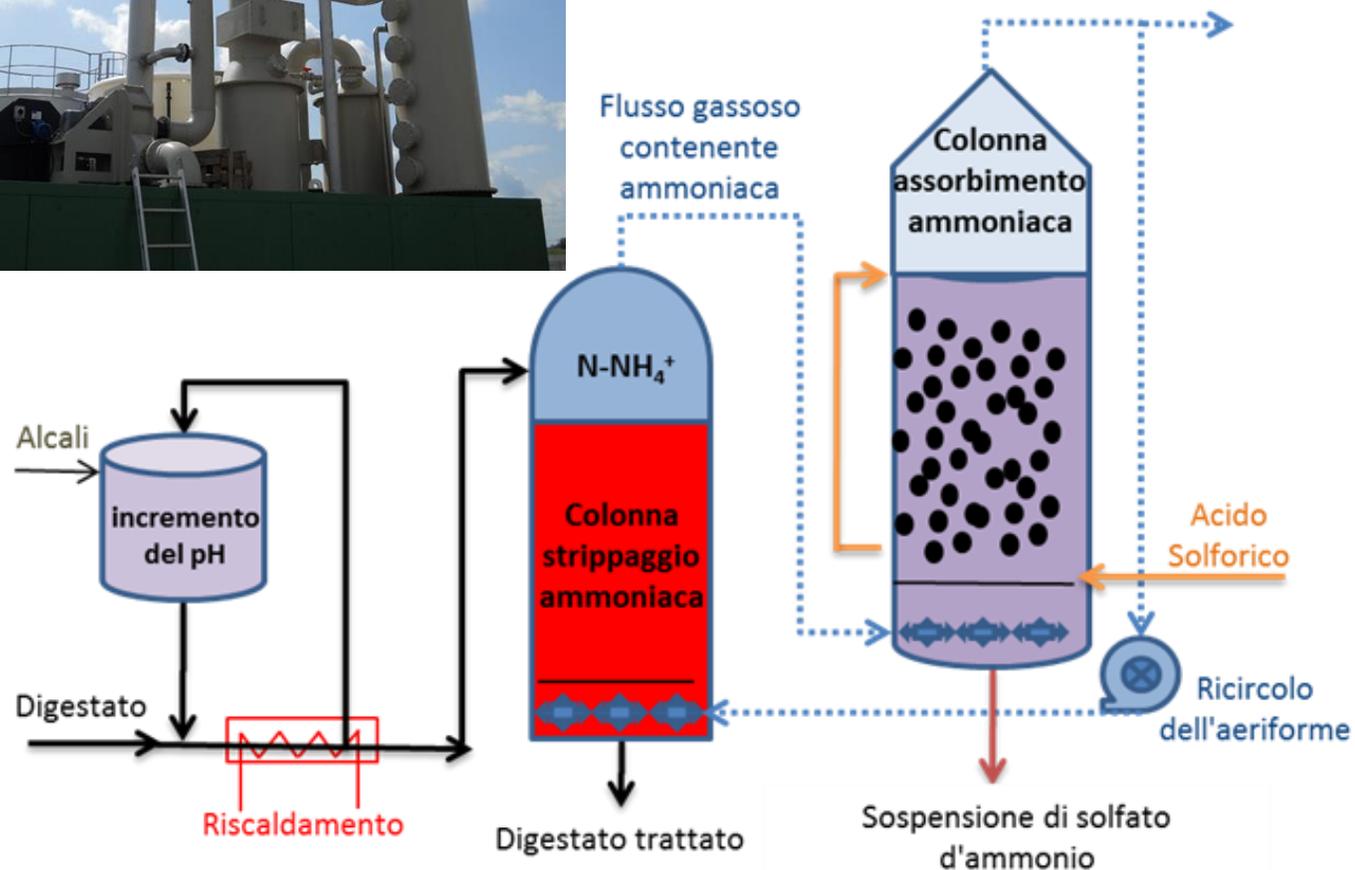
90 ktonnes

**CHP = 3.5 MWe, termofilia
16.000 m³ digestori, 81.000 t digestato**



4. Strippaggio e Assorbimento Ammoniacca

Lo strippaggio/assorbimento dell'ammoniaca è un processo di recupero dell'azoto ammoniacale che viene applicato prevalentemente a frazioni chiarificate di digestati di origine zootecnica o mista. Agendo sulla temperatura, sull'agitazione meccanica e/o sul pH, si produce una volatilizzazione dell'ammoniaca che deve poi essere fissata come sale di ammonio in una torre di lavaggio acido (scrubber).



PARTICIPAZIONE



- I due parametri fondamentali di controllo del processo sono la temperatura e il pH, in quanto sono loro a stabilire l'equilibrio tra ammoniacca (NH_3) e ione ammonio (NH_4^+):
- Il pH è generalmente mantenuto tra 9 e 10, con l'aggiunta di una base (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$...) o il precedente stippaggio della CO_2 ;
- Per lo strippaggio con aria le temperature di lavoro tipiche sono inferiori ai 100°C , mentre temperature più elevate sono caratteristiche dello strippaggio con vapore;
- H_2SO_4 o HNO_3 possono essere utilizzati per assorbire l' NH_3 dalla fase gas nella colonna di assorbimento;
- l'uso del biogas in cogenerazione può fornire l'energia termica necessaria per riscaldare il digestato; operando ad elevate temperature ($75 - 85^\circ\text{C}$) si raggiungono efficienze di rimozione dell'azoto ammoniacale elevate anche senza modificazione del pH.

PARTICIPATING IN



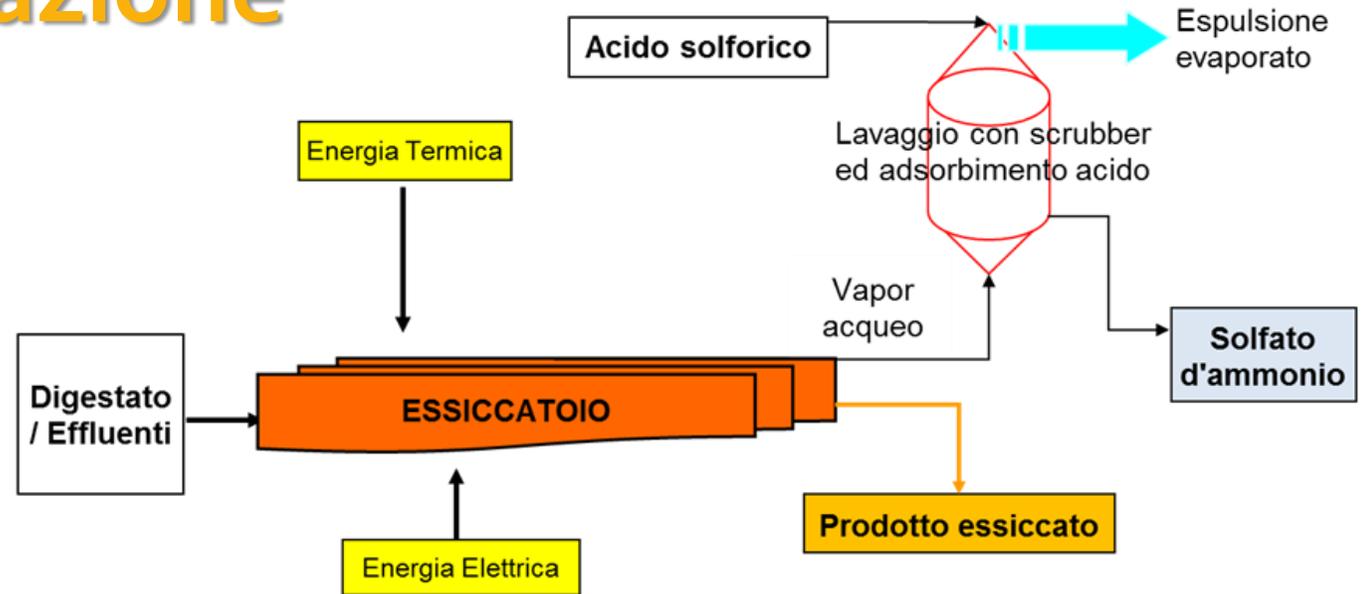
- La tecnica è tanto più efficiente nel rimuovere e recuperare l'azoto quanto maggiore è la percentuale di azoto ammoniacale, come % di NTK.
- La % di azoto ammoniacale nel digestato dipende dalle matrici caricate al digestore, può andare dal 30-40% nel caso di sole colture energetiche sino al 85% con effluenti suini o avicoli.
- Nel caso di digestati a ridotto tenore di azoto ammoniacale, esempio del 40%, pur in presenza di efficienze di trattamento molto elevate, del 90%, la rimozione dell'azoto totale raggiunge solo il 36%. Con digestati ad elevato tenore di azoto ammoniacale, ad esempio del 80%, anche con efficienze di rimozioni del 75%, si può raggiungere una rimozione dell'azoto totale del 60%
- La diffusione della tecnologia dello strippaggio/assorbimento dell'ammoniaca dai digestati dipende da due grandi sfide: i costi di investimento e di gestione dovrebbero essere in assonanza con l'economia del settore agricolo e il prodotto recuperato (soluzione ammoniacale) deve avere una qualità commercializzabile, in termini di concentrazione di azoto e di bassa contaminazione di sostanze organiche, per coprire una parte dei costi operativi.

PARTICIPATING IN



8. Essiccazione/Evaporazione

Il trattamento di essiccazione trasforma la frazione solida del digestato e/o il digestato tal quale in un prodotto finale essiccato a bassissimo contenuto d'acqua (dal 50 al 10%). E' economicamente sostenibile solamente se è disponibile energia termica a basso costo. Per questo si abbina alla digestione anaerobica in quanto sfrutta l'energia termica in surplus delle unità di cogenerazione alimentate a biogas.



Obiettivi:

- produzione di un fertilizzante commerciale, stabile e facilmente trasportabile e spandibile;
- riduzione del volume e del peso del digestato, che comporta una riduzione dei costi di trasporto e gestione;
- concentrazione e recupero dei nutrienti (N, P e K) e della sostanza organica.

PARTICIPATING IN



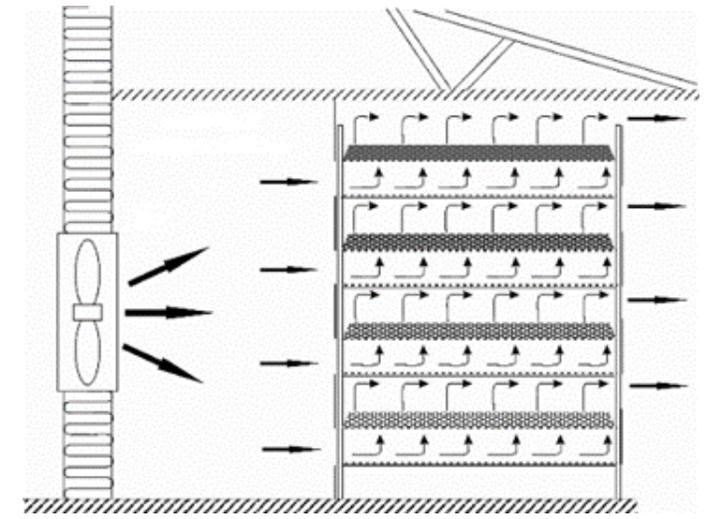
Tipologie di impianti di essiccazione/evaporazione utilizzate nel trattamento del digestato

Processo	Modalità di trasferimento del calore	Tipologia di dispositivo impiegato	Circuito del flusso aeriforme di essiccazione
Essiccazione a basse temperature (< 110°C)	Tramite scambiatore di calore (Energia termica dell'acqua e/o dei fumi)	Essiccazione con nastro ventilato o dischi rotanti sovrapposti	Aperto, con scarico in atmosfera previo adsorbimento acido
	Uso diretto dei fumi		
Essiccazione ad alte temperature (>> 120°C)	Tramite scambiatore con Olio diatermico o uso diretto dei fumi	Essiccazione a cilindro rotante	Aperto, con scarico in atmosfera previo adsorbimento acido
		Essiccazione con rotore interno	Chiuso con condensazione e ricircolo dell'aeriforme
			Aperto, con scarico in atmosfera previo adsorbimento acido
			Chiuso con condensazione ricircolo dell'aeriforme
Evaporazione	A singolo stadio	Pressione ambiente o in depressione / sottovuoto	Aperto, con scarico in atmosfera previo adsorbimento acido
	Multistadio con condensazione del vapore e recupero del cascame termico		Chiuso con condensazione e ricircolo dell'aeriforme

PART



Camera di essiccazione con all'interno il nastro ventilato (blu), scrubber per il recupero dell'azoto ammoniacale nell'evaporato (bianco) ed insacchettamento del digestato essiccato in big bag.



All'interno dell'essiccatoio, l'aria calda attraversa il nastro forato ventilato ed investe lo strato di digestato facendone evaporare l'acqua. Il nastro può avere più livelli. Il digestato umido viene caricato nel livello superiore ed all'estremità opposta viene scaricato sul livello inferiore. Il prodotto essiccato finale esce dall'ultimo livello del nastro



Biogas Wipptal (BZ)
 BIWI Concime organico NP
 (D.Lgs 75/2010 – All.1 Punto 5.2 n.14)



L'Europa investe nelle zone rurali



Biogas Bree (Bree, Belgium)



Date of construction	2013
Size (MWe)	3,6
Volume (m ³)	13.500
Digester type	Mesophilic digestion

Type	Mass per year
Pig slurry	25 kt
Agricultural waste	26 kt
Organic biological waste	
sludge WWT	
pet food	34 kt
molasse	
glycerine	
Total	85 kt



PARTICIPATING IN



Centrifuge: Piralisi Jumbo 2
 2014-2020



Prestazioni

- La sostanza secca del prodotto essiccato finale può arrivare a 80-90%, si può pellettizzare.
- Azoto (considerando 100 NTK in input all'essiccazione e $N-NH_4^+$ pari al 40-45% di NTK): 60% N nel prodotto finale essiccato; 40% N nella soluzione di solfato di ammonio dallo scrubber.
- Recupero quasi totale nella frazione essiccata del P, K, micronutrienti e minerali.
- Consumi di energia termica: 1.1–1.3 kWh/kg di acqua evaporata con essiccazione a media/bassa efficienza (es. sistemi a nastro ventilato), si può scendere al di sotto di 0.7-0.85 kWh/kg di acqua evaporata per i sistemi a più alta efficienza (es. sistemi a rotore interno a circuito chiuso).
- Consumi di energia elettrica: da 15-20 kWh/t di prodotto essiccato per gli essiccatoi a nastro ventilato con taglia pari a 1 MW termico, 25-35 kWh/t di prodotto essiccato se di taglia inferiore e prossima ai 300 kW termici. Il consumo di energia elettrica cresce nel caso di sistemi di essiccazione a maggiore efficienza evaporativa ed operanti in circuito chiuso.
- L' essiccazione termica aiuta il riciclaggio dei nutrienti e la produzione di fertilizzanti "rinnovabili", in un'ottica di economia circolare.

PARTICIPATING IN



Il nuovo Regolamento Europeo sui Prodotti Fertilizzanti

REGOLAMENTO (UE) 2019/1009 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO

del 5 giugno 2019

che stabilisce norme relative alla messa a disposizione sul mercato di prodotti fertilizzanti dell'UE, che modifica i regolamenti (CE) n. 1069/2009 e (CE) n. 1107/2009 e che abroga il regolamento (CE) n. 2003/2003

Period of transition

2022

EU fertilising products FPR
EC fertilisers placed on the market before the application of FPR
National fertilising products

2019

EC fertilisers R 2003/2003
National fertilisers

Component Material Categories (CMCs)

CMC 1: Virgin material substances and mixtures

CMC 2: Plant, plant parts or plant extracts

CMC 3: Compost

CMC 4: Fresh crop digestate

CMC 5: Digestate other than fresh crop digestate

CMC 6: Food industry by-products

CMC 7: Micro-organisms

CMC 8: Nutrient polymers

CMC 9: Polymers other than nutrient polymers

CMC 10: Derived Products from animal by-products

CMC 11: By-products in the meaning of Directive 2008/98/EC

I fertilizzanti commerciali ottenibili dal trattamento del digestato secondo il D.Lgs n. 75/2010 s.m.i.

A) Trattamento della FRAZIONE SOLIDA del digestato:

- **“digestato vegetale essiccato”**, classificato tra i “concimi organici NP” (prodotto n.13 del punto 5.2 dell’Allegato 1)
- **“digestato essiccato in miscela con ceneri di combustione di biomasse vergini”** classificato tra i “*concimi organici NP*” (prodotto n.14 del punto 5.2 dell’Allegato 1);
- **“letame essiccato”** classificato tra i “*concimi organici azotati*” (prodotto n. 17 del punto 5.1 dell’Allegato 1)
- **“ammendante compostato misto”**, classificato tra gli “*ammendanti organici*” (prodotto n. 5 del punto 2 dell’Allegato 2).

PARTICIPAZIONE



I fertilizzanti commerciali ottenibili dal trattamento del digestato secondo il D.Lgs n. 75/2010 s.m.i.

B) Trattamento del DIGESTATO TAL QUALE e/o della FRAZIONE LIQUIDA:

“**solfo ammonico**”, classificato tra i “concimi azotati solidi” (prodotto n. 2 del punto 2.1 dell’Allegato 1);

“**sal misti azotati. Sfridi azotati**” classificato tra i “concimi azotati solidi” (prodotto n. 3 del punto 2.1 dell’Allegato 1);

“**sospensione di solfo ammonico**” classificato tra i “concimi azotati fluidi” (prodotto n. 3 del punto 2.2 dell’Allegato 1).

PARTICIPATING IN



I fertilizzanti commerciali ottenibili dal trattamento del digestato

Denominazione	Modo di preparazione e componenti essenziali	Titoli minimi (1) in elementi o sostanze utili
Letame essiccato (Concime organico azotato All.1 – Punto 5.1, n. 17)	Prodotto ottenuto dall'essiccamento e trasformazione di deiezioni animali con o senza lettiera	N \geq 3,0% di cui N organico \geq 2,0% C organico \geq 25% Rapporto C/N \leq 15 Tasso di umific. \geq 10%; Grado di umific. \geq 25%
Digestato vegetale essiccato (Concime organico NP, All.1 – Punto 5.2, n. 13)	Digestato essiccato ottenuto dalla digestione anaerobica di sole biomasse vegetali (colture dedicate, residui colturali, sottoprodotti agroindustriali vegetali, esclusi rifiuti di qualunque genere)	N+P ₂ O ₅ \geq 4% N \geq 2,0% P ₂ O ₅ \geq 1,0% C organico su t.q. \geq 30% Umidità \leq 15%
Separato solido del digestato essiccato di bovino e suino miscelato a ceneri pesanti di combustione di biomasse vergini (Concime organico NP) All.1 – Punto 5.2, n. 14	Miscelazione tra digestato essiccato da digestione anaerobica di liquami suino e bovino, insilati di mais e triticale e ceneri pesanti di combustione di biomasse legnose vergini agroindustriali	N+ P ₂ O ₅ \geq 3,5% N \geq 1,5% P ₂ O ₅ \geq 2,0% C organico su t.q. \geq 30% Umidità \leq 10% Ceneri < 20% p/p sulla sostanza secca

PARTICIPATI



I fertilizzanti commerciali ottenibili dal trattamento del digestato

Denominazione	Modo di preparazione e componenti essenziali	Titoli minimi (1) in elementi o sostanze utili
Solfato ammonico (Concime azotato solido) All.1 – Punto 2.1, n. 2	Prodotto ottenuto per via chimica o come prodotto collaterale contenente azoto in forme diverse.	N come ammoniacale $\geq 20\%$
Sali misti azotati. Sfridi azotati (Concime azotato solido) All.1 – Punto 2.1, n. 3	Prodotto ottenuto per via chimica o per miscela come prodotto collaterale	N totale $\geq 10\%$
Sospensione di solfato ammonico (Concime azotato fluido) All.1 – Punto 2.2, n. 3	Prodotto liquido ottenuto per via chimica contenente solfato d'ammonio ed eventualmente sali ammoniacali organici biodegradabili.	N come ammoniacale $\geq 6\%$

PARTIC



Conclusioni

- L'industria di mezzi tecnici sta proponendo diverse soluzioni tecnologiche per il recupero dei nutrienti dagli effluenti zootecnici e dai digestati, ma di fronte alla variegata offerta, l'agricoltore/allevatore/gestore impianto biogas e le Autorità Competenti preposte al rilascio dei permessi e ai controlli si trovano a volte privi di criteri di valutazione e di supporto tecnico adeguato.
- Il nuovo Regolamento Europeo sui Fertilizzanti promuove i fertilizzanti di recupero.
- Gli effluenti zootecnici e il digestato agrozootecnico sono sicuramente una «eco-mine» molto importante da cui recuperare tali «prodotti».

PARTICIPAZIONE



Grazie per l'attenzione!



<http://riscossa.crpa.it>

riscossa@crpa.it

s.piccinini@crpa.it

g.moscatelli@crpa.it



PARTICIPATING IN

