

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”**



**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

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

**Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed Ambientale**

Tesi di laurea

## **Recovery of nutrients from sewage sludge**

RELATORE

**Prof. M.Fabbricino**

**Prof. R.Otterpohl**

CANDIDATO

**Francesco Caianiello**

**matr. M67/014**

**ANNO ACCADEMICO 2011/2012**

## **PREMESSA**

Obiettivo del lavoro di tesi è stato quello di valutare la possibilità di recupero di azoto e fosforo dai fanghi della depurazione provenienti da un impianto per il trattamento delle acque reflue urbane.

Allo scopo, dopo un primo approfondito studio della letteratura scientifica disponibile sull'argomento, è stata avviata una indagine sperimentale sul fango prodotto da un impianto di depurazione a servizio di una piccola comunità nei pressi di Amburgo. L'indagine è stata articolata in due step successivi, il primo finalizzato a massimizzare la concentrazione dei nutrienti nel fango prodotto, a mezzo di un trattamento termico ad umido noto come Hydrothermal Carbonization (HTC), ed il secondo mirato ad ottimizzare il recupero effettivo di questi nutrienti dai residui del processo HTC.

## **NUTRIENTI**

I nutrienti, come è noto, sono componenti fondamentali per lo sviluppo della vita, e comprendono una serie numerose di sostanze, tra le quali l'azoto ed il fosforo giocano un ruolo senz'altro primario, attesa la loro importanza nello sviluppo dei processi metabolici

Sia l'azoto che il fosforo sono soggetti ad un ciclo biogeochimico chiuso. Nel caso dell'azoto la riserva è rappresentata dall'atmosfera, dalla quale l'azoto è reso disponibile solo dopo una processo di fissazione mediato biologicamente, o dopo l'apporto di un notevole quantitativo di energia rilasciata in occasione di eventi meteorologici intensi. Nonostante dunque la riserva di azoto sia sufficientemente ampia, la sua disponibilità nelle forme utili per la vita è limitata, ed è per questo necessario riuscire a recuperare quella parte di azoto presente nei fanghi della depurazione come residuo delle attività metaboliche.

La riserva di fosforo, invece, è costituita da alcuni giacimenti minerari, localizzati solo in alcune regioni della terra, le cui rocce sono ricche di fosforo. La disgregazione di tali rocce rende il fosforo disponibile sia nelle forme organiche che inorganiche. In tal caso dunque, la disponibilità delle riserva è fortemente limitata, ed il recupero di fosforo da ogni forma di materiale di scarto, compresi i fanghi della depurazione, è vista con enorme interesse sia in campo scientifico che applicativo.

## **HYDROTHERMAL CARBONIZATION**

Il trattamento dei fanghi adoperato nel presente lavoro di tesi con l'obiettivo di recuperare da essi azoto e fosforo è stato quello di Hydrothermal Carbonization (HTC). L'HTC è un trattamento termico che si svolge tra i 180°C ed i 270°C in assenza di ossigeno ed in presenza di acqua. Si tratta dunque di una forma particolare di pirolisi, il cui primo stadio, proprio per la presenza di acqua, è costituito da una fase di idrolisi, cui segue la decomposizione dei diversi componenti presenti nel materiale in trattamento per l'azione dell'acqua che, ad elevate temperature, funge da solvente. Sebbene il processo sia noto da oltre un secolo, le reazioni specifiche che si sviluppano nel corso delle trasformazione non sono del tutto note, e dipendono fortemente dalla composizione del materiale di partenza. In ogni caso i prodotti finali comprendono:

- un residuo solido nel quale il valore dei rapporti H/C e O/C decrescono in quanto decresce il valore della massa immessa nel reattore mentre il contenuto di carbonio resta costante;
- un residuo liquido a composizione variabile;
- un residuo gassoso composto in prevalenza da CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>.

Le percentuali dei tre prodotti variano in base alla temperatura applicata durante il processo, la quale diventa, quindi, il parametro fondamentale dell'HTC.

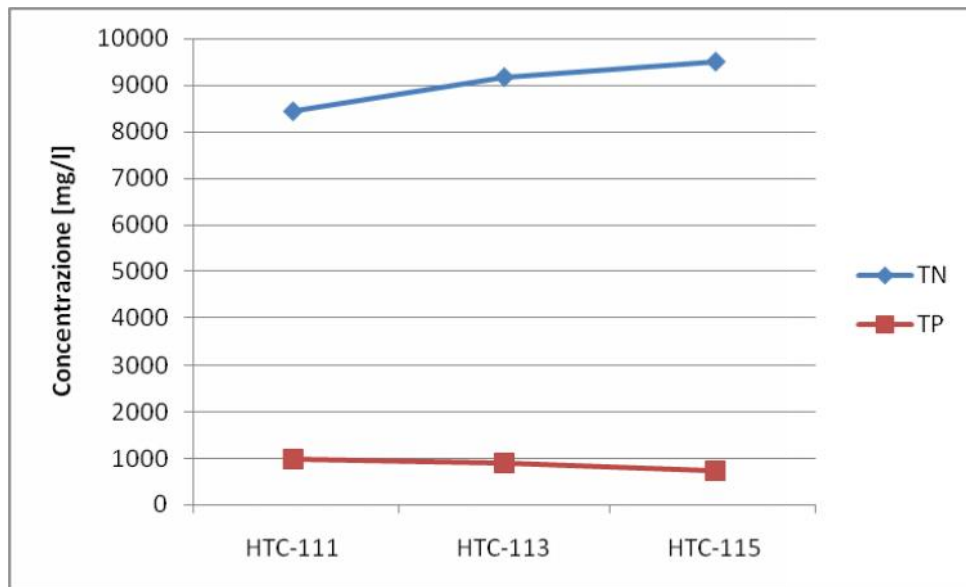
Il trattamento HTC è stato realizzato adoperando un reattore di tipo batch, della capacità di 5 L, caricato con 3 kg di fango senza l'aggiunta di acido per catalizzare il processo, né di ulteriore acqua per sfruttare il contenuto d'umidità del fango stesso. Il reattore è stato mantenuto in condizioni di costante agitazione, e per tutto il periodo di funzionamento è stata mantenuta chiusa la valvola di sfiato per garantire l'assenza di ossigeno.

Nel corso delle prove si è operato variando la temperatura del processo. I valori testati sono stati: 210°C, 230°C e 250°C.

Dopo il trattamento termico una parte del materiale estratto dal reattore (M) è stata filtrata in un cilindro sotto una pressione di 8 bar, ottenendo due fasi: una solida (S) ed una liquida (L).

Nel corso del processo si è osservato un incremento della **pressione** all'aumentare della temperatura, indice del fatto che a temperature più alte corrispondo maggiori quantità di gas prodotto. Anche il **pH** e la **conduttività elettrica** del materiale estratto dal reattore hanno mostrato un aumento in funzione del valore di temperatura adoperato. Il contenuto di **solidi totali** e di **ceneri**, invece, sono risultati costanti sia nel materiale M che nella fase L, e sono andati invece crescendo con la temperatura nella fase S.

L'effetto più interessante, mostrato nella Figura che segue, è stato quello osservato sul contenuto dei **nutrienti**. Il contenuto di azoto, infatti, è andato crescendo con la temperatura, mentre quello di fosforo è andato decrescendo.



Variazione del contenuto dei nutrienti all'aumentare della temperatura del processo

## RECUPERO DEI NUTRIENTI

Dalle frazioni solide e liquide prodotte nel corso del trattamento HTC si è operato con trattamenti di natura diversa per recuperare e rendere disponibile il maggior quantitativo di azoto e fosforo.

Per l'**azoto** si sono scelte tre strade differenti:

- **Scambio ionico**, mediante zeoliti naturali, provenienti da miniere norvegesi caratterizzate da una alta selettività per l'ammonio. Lo scambio è stato effettuato utilizzando 20 ml di M e quattro quantitativi differenti di zeoliti (da 0,5 a 4 g), mescolando il tutto fino a raggiungimento dell'equilibrio. Il contenuto di azoto è stato quindi misurato nel sovrinatante. L'esito delle analisi ha mostrato una riduzione dei valori rispetto a quelli rilevati inizialmente nel campione, sempre più marcata con l'aumentare del quantitativo di zeoliti usate e con la temperatura;
- **Gas washing**, effettuato per 30 minuti, dopo distillazione dei campioni, portando il pH a valori alcalini che facilitano il distacco di

ammonio dalla fase liquida. L'esito dei test è stato molto incoraggiante in quanto la concentrazione si è ridotta da 5-10 g/l a 50 mg/l in tutte e tre le frazioni. La procedura, tuttavia, è da considerarsi del tutto innovativa, e quindi i risultati necessitano di successive conferme;

- **Precipitazione** con ossido di magnesio per far aumentare il pH fino a valori sufficientemente alti in modo da facilitare la precipitazione di struvite:  $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ . Si è proceduto, in particolare, con l'aggiunta di 2 g di MgO a 100 g di M, miscelando opportunamente e filtrando ad alta pressione per ottenere le due parti da analizzare (solido e liquido). I risultati ottenuti hanno mostrato un decremento sia di azoto totale che di quello ammoniacale nella fase liquida, (vista la formazione del minerale solido che precipita), sebbene, per un problema di carattere sperimentale, non si sia potuto misurare un corrispondente incremento nella fase solida.

Per il **fosforo**, invece, si è operato solamente mediante precipitazione. La procedura utilizzata è stata la stessa illustrata per il recupero dell'azoto, ma in questo caso si è riusciti a determinare l'incremento di fosforo nella fase solida ottenuta dalla precipitazione della struvite.

## CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Dal lavoro effettuato è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- il trattamento termico permette di concentrare valori elevati di nutrienti all'interno del fango, e si presenta come una soluzione idonea a favorirne il successivo recupero;
- per massimizzare la concentrazione di azoto sono da preferirsi alte temperature; il contrario avviene per il fosforo;
- nonostante i costi elevati il gas washing consente di massimizzare il recupero di azoto dal residuo del trattamento di HTC: Trattandosi di

un processo innovativo, tuttavia, necessita di ulteriori conferme per accertarne la reale applicabilità;

- la precipitazione chimica consente di ottenere buoni rendimenti a costi limitati.