

GOi Struvite

finanziato da

European
Commission

Treatment of effluents and zootecnical digestates
to reduce emissions and produce Struvite



Dicembre 2023

Giuseppe Moscatelli, Lorenzo Bercelli, Arianna Pignagnoli e Sergio Piccinini – Centro Ricerche Produzioni Animali Scpa

Il contesto dell'innovazione Struvite e gli obiettivi

Gli effluenti zootecnici rappresentano un'ottima matrice fertilizzante per le colture e i terreni in quanto ricchi sia di macro e micro nutrienti che di sostanza organica, utili per il mantenimento della produttività dei suoli agricoli. Il rovescio della medaglia è costituito dalla potenzialità emissiva (ammoniaca e gas serra) dei liquami durante le fasi di stoccaggio e spandimento. Il settore agricolo, infatti, determina il 7% circa delle emissioni nazionali di gas serra e di questa quota il 18,8% deriva dalla gestione delle deiezioni. Per quanto riguarda le emissioni ammoniacali il settore agricoltura rappresenta il 94% delle emissioni nazionali con il 49,9% di tale quota derivante dalla gestione degli effluenti (ISPRA, Rapporti 318/2020 e 319/2020).

In Italia sono presenti aree ad elevata presenza di allevamenti in cui una gestione ottimale degli effluenti e digestati zootecnici potrebbe comportare una riduzione delle emissioni. Non solo, un trattamento degli effluenti finalizzato anche al recupero dei nutrienti in essi contenuti potrebbe favorire la delocalizzazione del surplus di azoto e fosforo dalle aree a elevata zootecnia verso aree invece caratterizzate da richiesta di concimi chimici, in raccordo coi principi del *Nutrient Recovery and Reuse* e con i target del *Farm to Fork*. La strategia *Farm to Fork* promuove un sistema alimentare sostenibile, cuore del *Green Deal* dell'Unione Europea, che tra gli obiettivi principali ha quello di ridurre del 20% l'uso

dei fertilizzanti industriali e del 50% la perdita dei nutrienti entro il 2030.

L'obiettivo del Gruppo Operativo per l'Innovazione (GOI) Struvite è stato quello di diminuire il tenore di azoto (N) e fosforo (P) negli effluenti e digestati zootecnici al fine di ridurre le emissioni in atmosfera di ammoniaca, metano e protossido d'azoto sia dalla fase di stoccaggio che di spandimento rispetto alle matrici tal quali. L'azoto e il fosforo recuperati dagli effluenti hanno prodotto un fertilizzante di recupero rinnovabile a lento rilascio (struvite) che può sostituire i fertilizzanti di sintesi nelle aree caratterizzate da deficit di nutrienti.

Il prototipo realizzato

La prima fase delle attività ha visto la progettazione, realizzazione e installazione del prototipo presso l'impianto di biogas della Società Agricola Colombaro. La digestione anaerobica comporta la mineralizzazione di parte dell'azoto organico presente nei liquami zootecnici in azoto ammoniacale (N-NH_4^+) e di parte del fosforo organico ad ortofosfato inorganico (PO_4^{3-}). Pertanto il digestato, in uscita dalla digestione anaerobica, è una matrice ottimale da avviare al processo innovativo di recupero di azoto e fosforo per precipitazione e cristallizzazione di struvite (magnesio ammonio fosfato esaidrato – $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Il componente principale del prototipo si compone di un reattore cilindrico di cristallizzazione,

Per raggiungere questo obiettivo il GOI ha progettato e realizzato un sistema prototipale, a scala aziendale, in grado di produrre ed estrarre struvite dagli effluenti e digestati zootecnici. Il GOI Struvite, coordinato dal CRPA di Reggio Emilia, ha visto *in primis* la partecipazione della Società Agricola Colombaro, importante e storico allevamento suino di Formigine in provincia di Modena, sede delle attività, la Fondazione FCSR che ha collaborato alle attività sperimentali e di monitoraggio e Dinamica, che si è occupata della formazione prevista dal piano e destinata agli operatori del settore agricolo regionale.

concentrico a un reattore a cono rovesciato in cui avviene la successiva fase di precipitazione della struvite. La struvite viene raccolta dal fondo mentre lo scarico del surnatante chiarificato trova luogo nell'estremità alta. Una soffiante insuffla aria, tramite una coppa porosa, all'interno del reattore cilindrico di cristallizzazione con la duplice funzione di miscelare e incrementare il pH attraverso lo strippaggio della CO_2 . Un pH basico del refluo, infatti, incrementa l'efficienza del processo di precipitazione della struvite. Prima del reattore di precipitazione e cristallizzazione è stato installato un sistema di microfiltrazione a 40 micron (MFT 500 SEPCOM), al fine di avviare alla cristallizzazione un refluo il più possibile privo di materiale sospeso e particolato solido grossolano, che ostacolerebbe la formazione della struvite.



Figura 1 – Il prototipo per il recupero della struvite

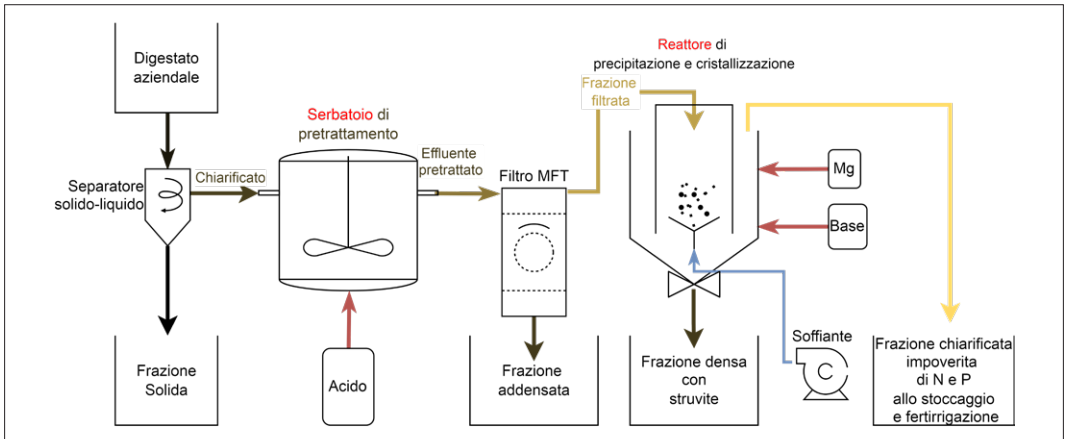


Figura 2 – Schema della linea di trattamento prototipale realizzata

I risultati delle prove con il prototipo

Il prototipo è stato messo a punto e testato in varie prove; sono riportate di seguito, come esempio, le caratteristiche operative e i risultati ottenuti in 3 prove.

Prova denominata B2 in cui il digestato, chiarificato dal *separator solido-liquido* aziendale e raccolto nel serbatoio (punto di campionamento della matrice *Chiarificato* in *Tabella 2*), viene pompato nel reattore di *cristallizzazione concentrico*. Qui permane per circa 90 minuti, durante i quali è sottoposto ad insufflazione di aria per strappare

CO₂ al fine di incrementarne il pH. In questa fase ha luogo la formazione di cristalli di struvite nel digestato. Nella successiva fase di trattamento, il digestato scende nel *reattore di precipitazione*, progettato per avere un tempo di ritenzione idraulica pari a 7 ore durante le quali i solidi sospesi e la struvite formatasi sedimentano sul fondo del cono (campionamento della matrice *Precipitato*). Il digestato, a fine processo, viene scaricato superficialmente dallo stramazzo posto sulla sommità del reattore (campionamento della matrice *Sur-natante*). I test condotti in modalità B2 non hanno previsto l'utilizzo di reagenti chimici.

Tabella 1 – Caratteristiche operative delle varie prove fatte

Matrice in ingresso	B2			T1	M1
	Digestato chiarificato			Digestato chiarificato	Digestato chiarificato
Microfiltro	(ON/OFF)	OFF	ON	ON	OFF
Portata pompa	(l/h)	200	200	200	200
pH serbatoio	(-)	8,3	7,5	8,3	8,3
pH reattore	(-)	8,8	10	8,8	8,8
Flusso acido ^a	(l/h)	0	9,0	0,0	0,0
Flusso base ^b	(l/h)	0	6,0	0,0	0,0
Flusso Mg ^c	(l/h)	0	4,5	4,5	4,5
Acido utilizzato	(l/m ³)	0	12 ^d	0	0
Base utilizzata	(l/m ³)	0	30 ^e	0	0
Magnesio utilizzato	(l/m ³)	0	23 ^e	23 ^d	23 ^d

^a soluzione al 50% di H₂SO₄

^b soluzione al 30% di NaOH

^c soluzione al 15% di MgCl₂

^d litri per metro cubo di digestato chiarificato trattato

^e litri per metro cubo di microfiltrato trattato

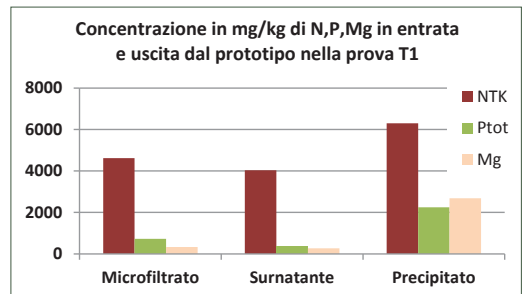
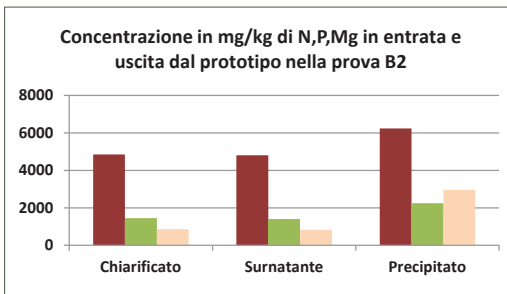
Tabella 2 – Caratterizzazione di tutte le matrici in ingresso e uscita nelle diverse prove

Prova	Matrice	pH	ST		SV		NTK		N-NH ₄ ⁺		Ptot		P-PO ₄ ³⁻		Mg	
			[g/kg tq]	[%tq]	[g/kg tq]	[%ST]	[mg/kg tq]	[%ST]	[mg/kg tq]	[%NTK]	[mg/kg tq]	[%ST]	[mg/kg tq]	[%Ptot]	[mg/kg tq]	[%ST]
B2	Chiarificato	8,3	50	5,0	32	65	4848	9,8	2870	59	1445	2,9	154	11	862	1,7
	Surnatante	8,4	48	4,8	32	66	4800	9,9	2860	60	1390	2,9	156	11	827	1,7
	Precipitato	8,0	87	8,7	48	55	6238	7,4	3356	54	2248	2,6	273	12	2959	3,4
T1	Chiarificato	8,3	51	5,1	34	66	5074	9,9	2919	58	1370	2,7	294	21	785	1,5
	Addensato	7,5	67	6,7	41	62	5293	7,9	3104	59	1756	2,6	340	19	1098	1,6
	Microfiltrato	7,5	42	4,2	26	61	4621	11,0	3051	66	725	1,7	260	36	335	0,8
	Surnatante	9,1	36	3,6	16	45	4040	11,3	2782	69	367	1,0	112	31	272	0,8
	Precipitato	10,1	103	10,3	54	52	6298	6,1	3740	59	2247	2,2	179	8	2684	2,6
M1	Chiarificato	8,3	50	5,0	32	65	4842	9,8	2900	60	1237	2,5	232	19	697	1,4
	Surnatante	8,4	48	4,8	31	65	4671	9,7	2987	64	1378	2,9	228	17	760	1,6
	Precipitato	10,0	94	9,4	46	49	5663	6,0	3560	63	2434	2,6	156	6	1645	1,8

Nella *prova M1* si è aggiunto anche una soluzione al 15% di cloruro di magnesio (MgCl₂) all'interno del *reattore di cristallizzazione*, col fine di ottimizzare i rapporti stechiometrici N:P:Mg.

La *prova T1*, infine, ha previsto: l'acidificazione con soluzione al 50% di acido solforico (H₂SO₄) all'interno del *serbatoio*, con conseguente riduzione del pH fino a 7,5; il successivo passaggio

del digestato chiarificato acidificato attraverso il microfiltro con conseguente produzione e campionamento di *Addensato* e *Microfiltrato* e pompaggio di quest'ultimo nel *reattore*; basificazione con soluzione al 30% di idrossido di sodio (NaOH) in concomitanza con l'aggiunta di soluzione al 15% di MgCl₂ nel reattore.

**Figura 3** – Andamento N, P e Mg in due prove senza (B2) e con (T1) additivi e microfiltrazione

In tutte le tre prove si è potuto osservare un aumento nel precipitato della concentrazione di N, P e Mg rispetto al digestato chiarificato alimentato. La grossa riduzione della percentuale ortofosforica del fosforo totale nel precipitato T1 rispetto a

quella del microfiltrato (8% vs 36%), in concomitanza con un aumento della concentrazione del fosforo totale (2247 vs 725 mg/kg tq), indica l'avvenuta precipitazione del fosforo ortofosforico, anche sotto forma di cristalli di struvite.

La frazione densa ricca di struvite

I precipitati di tutte le prove, e in particolare della T1, hanno una discreta concentrazione di macronutrienti, e i rapporti stechiometrici N:P:Mg suggeriscono, nonostante l'eccesso di azoto, la presenza significativa di struvite. A seguito di un'ulteriore lavorazione/raffinazione queste matrici può diventare un fertilizzante commerciabile ai sensi del Regolamento Europeo 2019/1009.

Tabella 3 – Rapporti stechiometrici N:P:Mg nei precipitati

Prove	moli N [moli/kg]	moli P [moli/kg]	moli Mg [moli/kg]
B2	0,45	0,07	0,12
T1	0,45	0,07	0,11
M1	0,47	0,08	0,06

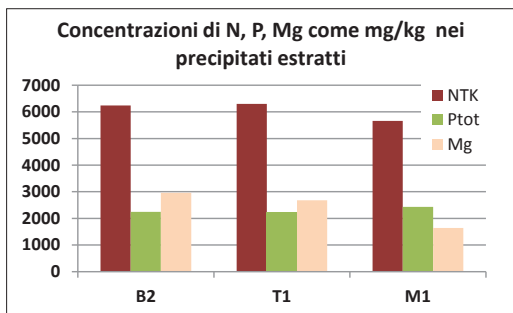


Figura 4 – Concentrazione di N, P, e Mg nei precipitati prodotti nelle tre prove

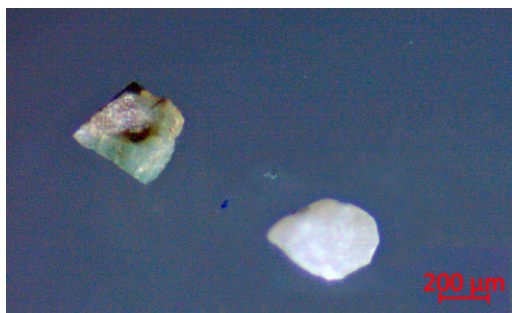


Figura 5 – Osservazione al microscopio stereoscopico dei cristalli di struvite

Le emissioni

Il recupero di nutrienti dal digestato in una matrice stabile e di volume contenuto (precipitato) ha permesso di ottenere una frazione in uscita dal trattamento prototipale (surnatante) a ridotto tenore di azoto, fosforo e sostanza organica rispetto al digestato chiarificato in ingresso.

Attività non secondarie del GOI Struvite sono state, pertanto, la misura in campo delle emissioni dalla fase di stoccaggio e spandimento delle matrici prodotte dal sistema di trattamento prototipale, rispetto al digestato chiarificato in ingresso. Le matrici sottoposte a monitoraggio sono state quelle ottenute durante i test T1 (tabella 2) e nello specifico il digestato chiarificato, la frazione addensata acidificata in uscita dalla microfiltrazione, la frazione precipitata contenente struvite e la frazione surnatante impoverita di nutrienti. Le emissioni di protossido d'azoto (N_2O) dallo stoccaggio sono risultate trascurabili e non significativamente diverse per le varie tesi in quanto matrici chiarificate e prive di crosta. Al contrario, le emissioni di metano dalle frazioni risultanti

dal trattamento (precipitato e surnatante trattato) hanno mostrato una potenzialità emissiva di metano dell'86% inferiore rispetto al digestato in ingresso (emissioni espresse in g di CH_4 emessi durante la fase di stoccaggio per kg di solidi volatili (SV) presente in stoccaggio). Le emissioni di ammoniaca dallo stoccaggio del surnatante trattato e dalla frazione addensata, acidificata da pH 8,3 a 7,5, sono risultate rispettivamente del 42% e 77% inferiori rispetto al digestato chiarificato in ingresso (espresse in g di NH_3 emessi durante la fase di stoccaggio per kg N stoccato) (figura 6). La matrice precipitata, ricca in azoto, ha mostrato emissioni simili al digestato in ingresso; da sottolineare che nella gestione reale non si prevede lo stoccaggio prolungato di tale prodotto, che dovrebbe essere disidratato e/o ceduto a un'azienda che lo valorizzi come componente base per la produzione di concimi azoto-fosfatici.

Le emissioni azotate (sommatoria di N nell'ammoniaca e N nel protossido d'azoto), generate in seguito all'applicazione al suolo delle matrici trattate, sono risultate inferiori rispetto al digestato chiarificato: ridotte del 19% per il surnatan-

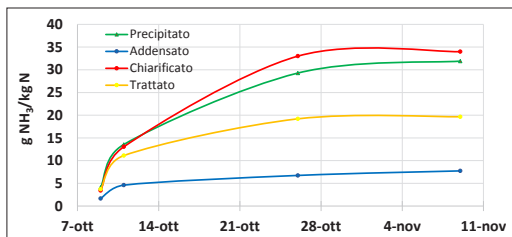
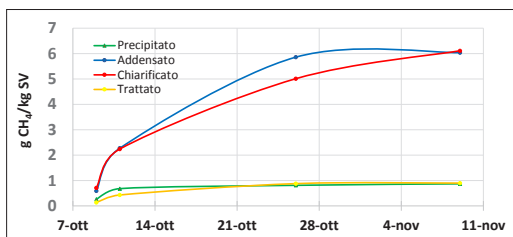


Figura 6 – Emissioni cumulative di metano (a sinistra) e di ammoniaca (a destra) dalla fase di stoccaggio delle diverse matrici

te trattato, del 63% e del 19% rispettivamente per precipitato e addensato. Non sono state rilevate emissioni di metano dal suolo per alcuna

matrice, in linea con le sperimentazioni internazionali che indicano tale criticità solo per i terreni anossici quali quelle delle risaie.

Tabella 4 – Perdite azotate in atmosfera, di ammoniaca e protossido d'azoto (esprese come percentuale rispetto alla dose di azoto distribuita), dalla fase di utilizzazione agronomica delle diverse matrici

	Quantità distribuita [m ³ /ha]	Dose N distribuita [kg N/ha]	Emissioni specifiche ^(*) (N-NH ₃ /N distribuito) [%]	Emissioni specifiche (N-N ₂ O/N distribuito) [%]	Emissioni specifiche (N/N distribuito) [%]	Riduzione emissioni rispetto controllo [%]
Digestato chiarificato	34	169	64	2	66	-
Digestato trattato	42	159	52	2	54	19%
Digestato precipitato	26	210	22	3	25	63%
Digestato addensato	32	170	51	2	53	19%

^(*) Emissioni totalizzate di ammoniaca nelle 72 ore successive allo spandimento per fini sperimentali, la normativa ne prevede l'interramento entro le 24 ore

Valutazione della sostenibilità ambientale dell'innovazione

La sostenibilità ambientale dell'innovazione proposta dal GOI Struvite è stata stimata applicando la metodologia LCA – Life Cycle Assessment o analisi del ciclo di vita. L'analisi LCA ha valutato tutti gli input e output della fase di stoccaggio degli effluenti andando così a determinare l'Impronta Carbonica (IC) espressa in kg CO₂equiva-

lente/m³ liquame stoccato, unità funzionale nella quale sono state convertite tutte le emissioni di gas serra (CH₄, CO₂ e N₂O) derivanti dalla gestione innovativa degli effluenti (Trattamento) rispetto a quella aziendale già in essere (Controllo). Il calcolo è stato condotto applicando i riferimenti metodologici dell'IPCC 2019 Refinement to 2006. I confini del sistema oggetto di indagine sono riportati nelle *figure 7 e 8* rispettivamente per le due tesi.



Figura 7 – Confini del sistema della tesi del controllo

A partire dal contenuto di solidi volatili (SV) e azoto totale (NTK) sono state stimate le emissioni di metano (CH₄) e protossido d'azoto (N₂O) dallo stoccaggio della frazione densa e del surnatante per la tesi del trattamento e della frazione liquida in uscita dal separatore per la tesi del controllo. Nella tesi del trattamento rispetto al controllo sono

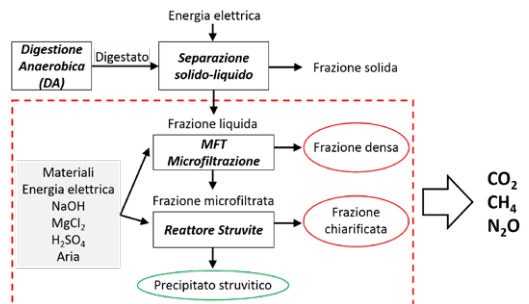


Figura 8 – Confini del sistema della tesi del trattamento

state incluse le emissioni dovute alla produzione di materiali, reagenti ed energia per il funzionamento del prototipo e il beneficio ambientale dovuto all'applicazione di fertilizzante rinnovabile (4,57 kg CO₂eq per kg di N recuperato, 1,24 kg CO₂eq per kg di P (JRC, 2017)). Alla frazione densa del trattamento sono stati poi applicati i fattori di

riduzione del 25% per il CH_4 e del 50% per il N_2O dovuti all'abbassamento del pH in questa fase del processo di produzione della struvite. I risultati dell'Impronta Carbonica riportano un maggior contributo al cambiamento climatico del-

la gestione tradizionale degli effluenti zootecnici rispetto all'innovazione proposta dal GOI Struvite (27,7 kg CO_2 eq/ m^3 liquame del controllo rispetto a 18,5 kg CO_2 eq/ m^3 liquame del trattamento). Il minor impatto del trattamento rispetto al con-

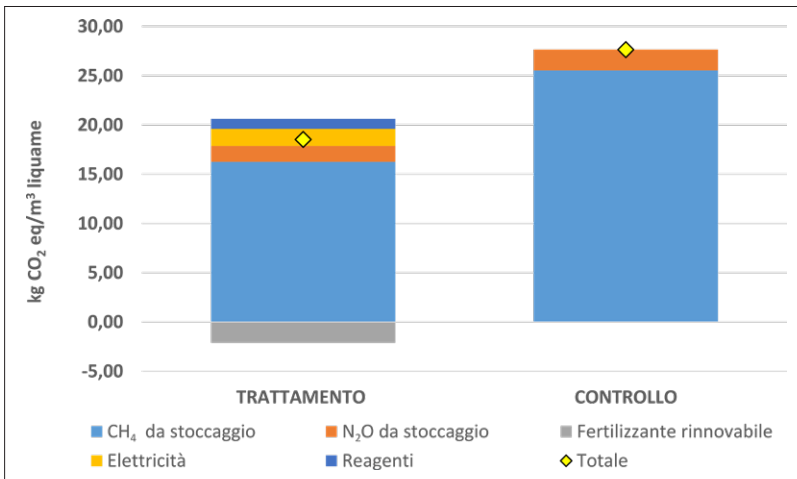


Figura 9 – Risultati dell'Impronta Carbonica della gestione innovativa degli effluenti (Trattamento) rispetto alla gestione tradizionale (Controllo) e contributo dei singoli input al totale

trollo è raggiunto grazie alla minore emissione di metano e protossido d'azoto dalla fase di stoccaggio dovuto al minor contenuto di azoto (NTK) e solidi volatili delle matrici stoccate e all'acidificazione della frazione addensata del trattamento; la produzione di fertilizzante rinnovabile garantisce una riduzione delle emissio-

ni di CO_2 equivalente a 2 kg CO_2 eq/ m^3 liquame. Il metano emesso dalla fase di stoccaggio è il gas serra che contribuisce maggiormente alle emissioni del sistema in entrambe le tesi. Elettricità e reagenti per alimentare il prototipo incidono in maniera marginale sul totale dell'Impronta Carbonica.

Conclusioni

Il recupero di fosforo e azoto dai digestati agro-zootecnici attraverso lo sviluppo e l'implementazione del sistema prototipale Struvite è risultato tecnicamente fattibile; il precipitato contenente struvite deve, però, essere ulteriormente raffinato/valorizzato, ad esempio da un produttore di fertilizzanti, per poter effettivamente sostituire i minerali fosfatici con fosforo di recupero in accordo col nuovo regolamento europeo sui fertilizzanti.

Specialmente nelle prove con acidificazione, basificazione e microfiltrazione il surnatante risulta significativamente impoverito in azoto e fosforo rispetto al digestato chiarificato in ingresso. Infatti, il trattamento prototipale del digestato è stato

efficace nel ridurre le emissioni di ammoniaca e gas serra, in particolare metano, dalla gestione dei digestati zootecnici. Il ridotto contenuto di azoto nel flusso di digestato in uscita dal trattamento ha permesso di ridurre le emissioni ammoniacali del 42% dallo stoccaggio e del 19% dallo spandimento rispetto al digestato chiarificato non trattato, mentre il limitato tenore di sostanza organica ha determinato una riduzione delle emissioni di metano dalla fase di stoccaggio dell'86%.

L'elevata concentrazione di solidi e sostanza organica nel digestato, anche se sottoposto a separazione solido/liquido, risulta invece ancora una criticità; il sistema di trattamento prototipale può e deve essere ulteriormente efficientato. L'attività di ricerca e sviluppo deve continuare.

Capofila



SOCIETA' AGRICOLA
COLOMBARO SRL



<https://struvite.crupa.it>



**Programma di
Sviluppo Rurale
dell'Emilia-Romagna
2014 - 2020**



UNIONE EUROPEA
Fondo Europeo Agricolo
per lo Sviluppo Rurale



Regione Emilia-Romagna

L'Europa investe nelle zone rurali

Divulgazione a cura di Centro Ricerche Produzioni Animali Soc. Cons. p. A. Autorità di Gestione: Direzione Agricoltura, caccia e pesca della Regione Emilia-Romagna. Iniziativa realizzata nell'ambito del Programma regionale di sviluppo rurale 2014-2020 — Tipo di operazione 16.1.01 — Gruppi operativi del partenariato europeo per la produttività e la sostenibilità dell'agricoltura — Focus Area 5D - Ridurre le emissioni di gas a effetto serra e di ammoniaca prodotte dall'agricoltura — Progetto "Trattamento degli effluenti e digestati zootecnici per ridurre le emissioni e produrre Struvite".

PARTICIPATING IN



Funded by

