

***SERMAP® Sistema innovativo per l'abbattimento del carico azotato di reflui zootecnici***

***SERMAP® Novel system for the removal of high-load nitrogen in manure and zootechnical wastewaters***

Nel biennio 2004-2005 la Sereco Biotest ha condotto una ricerca finanziata con fondi FIT (Legge 46/82 per la Ricerca Industriale e Sviluppo pre-competitivo) finalizzata alla messa a punto, su scala impiantistica reale, di un sistema per la rimozione dell'azoto ammoniacale con recupero di un fertilizzanti organominerali ad elevato interesse agronomico. Tale processo è stato denominato SERMAP®.

Lo studio è stato condotto presso il grande impianto consortile di digestione anaerobica di liquami suinicoli della CODEP Soc Coop.a r.l di Bettona (PG) (circa 1000-1200 mc/giorno di liquami zootecnici provenienti da circa 80.000 capi suini), in collaborazione con il CHI.FI.E.M.A del Dipartimento di Chimica dell'Università di Perugia, con il quale è in atto una convenzione tecnico-scientifica stipulata nel 2003 e a tutt'oggi in atto.

L'interesse verso questo processo deriva primariamente dal fatto che molte Regioni, in sede di Conferenza dei Servizi, non esprimono parere favorevole all'autorizzazione di molti progetti di biogasificazione, proprio perché privi di metodi credibili di abbattimento dell'azoto e delle opportune garanzie riguardo al rispetto della Direttiva "Nitrati".

Il processo SERMAP® permette di abbattere l'azoto ammoniacale sia da reflui zootecnici grezzi (in particolare suinicoli) sia dai reflui anaerobici, trasformandolo in un prezioso fertilizzante ternario a lento rilascio, costituito da struvite, ovvero fosfato ammonio

magnesiaco esaidrato (MAP), riducendo la concentrazione dell'ammonio nei reflui liquidi fino a valori che rendono tecnicamente possibili i trattamenti nitro-denitro, i cui impianti di trattamento sono in molti casi già esistenti, ma non efficaci, dato che la flora microbica nitrificante risulta inibita quando la concentrazione di azoto ammoniacale supera i 350-450 mg/l.

In particolare il processo SERMAP<sup>®</sup> è stato allestito e sperimentato in batch su volumi di liquame di 24 m<sup>3</sup> (v.fig 1)



**Fig. 1 –Visione di insieme impianto sperimentale**

L'impianto è stato completamente automatizzato per mezzo di sensori elettrochimici di recente introduzione e un software dedicato per il controllo del processo accoppiato a PLC (Fig.2).



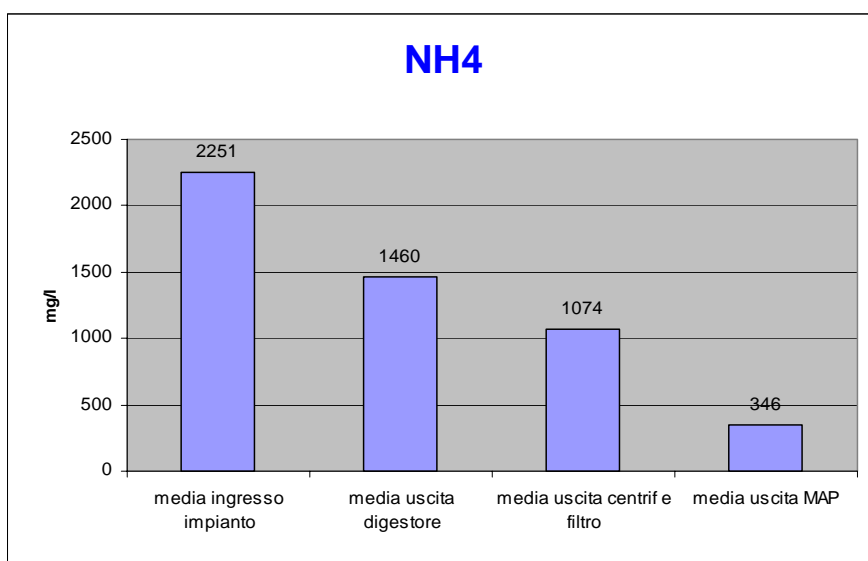
Fig.2 Postazione di controllo automatico dell'impianto SERMAP® con software dedicato

I risultati ottenuti (v. Tab. 1 , Fig. 3) si sono rivelati estremamente soddisfacenti, arrivando ad abbattimenti medi dell'ammonio di oltre il 70% (con punte del 90%). In situazioni sperimentali, ritenute ottimali sotto il profilo economico, si è ottenuto un abbattimento di N-NH<sub>4</sub> nell'effluente in uscita dal SERMAP® fino alla concentrazione di 250-350 mg/l, valori che rendono il refluo perfettamente compatibile con un classico trattamento biologico di nitro-denitro. Il costo del trattamento oscilla tra 0,8 e 2,1 €/mc (v.Tab.2 e Tab.3), in relazione all'efficienza di rimozione dell'azoto che si desidera ottenere. Il costo del trattamento è ampiamente compensato dal valore del MAP, che rappresenta un fertilizzante a lento rilascio di grande pregio e sostenibilità ambientale.

**TABELLA 1 – CONCENTRAZIONI DELL'AMMONIO IN INGRESSO E IN USCITA ALL'IMPIANTO SERMAP**

(Prove effettuate direttamente sull'effluente in uscita dall'anaerobico senza trattamento di centrifugazione e filtrazione.)

Run	RM	NH <sub>4</sub> in	NH <sub>4</sub> out	Eff abbattimento
	NH <sub>4</sub> :Mg:PO <sub>4</sub>	mg/l	mg/l	%
1	1:0.6:0.6	930	450	51,6
2	1:0.8:0.8	1503*	432	71,3
3	1:0.9:0.9	860	420	51,2
4	1:0.8:0.8	917	200	78,2
5	1:0.7:0.7	990	220	77,8
6	1:0.6:0.6	765	460	39,9
7	1:0.8:0.7	900	270	70,0
8	1:0.7:1	1560*	325	79,2
9	1:0.7:1	1030	340	67,0
10	1:0.7:1	1288	350	72,8



**Fig.3 – Concentrazioni medie di NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in vari stadi del processo SERMAP®**

**TABELLA 2**  
**COSTI E RICAVI DERIVANTI DAL PROCESSO SERMAP E DALLA VENDITA DELLA**  
**STRUVITE**  
**(ABBATTIMENTO < 70%)**

<b>CASO A: % ABBATTIMENTO &lt; 70%</b>	<b>MEDIA</b>	<b>MEDIA con sconto*</b>	<b>MIN</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN con sconto*</b>	<b>MAX con sconto*</b>
<b>COSTO €/mc</b>	1,54	1,10	1,12	2,12	0,80	1,51
<b>Kg / mc STRUVITE prodotta</b>	9	9	9	9	9	9
<b>ricavo €/ mc (@0.20€/Kg)**</b>	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
<b>Guad.netto €/mc</b>	0,26	0,70	0,68	-0,32	1,00	0,29
<b>ricavo €/ mc (@0.25 €/Kg)**</b>	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
<b>Guad.netto €/mc</b>	0,71	1,15	1,13	0,13	1,45	0,74
<b>ricavo €/ mc (@0.30€/Kg)**</b>	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70
<b>Guad.netto €/mc</b>	1,16	1,60	1,58	0,58	1,90	1,19

\* sconto del 30% sui reagenti operando l'acquisto in proprio o per grandi volumi di acquisto (contrattato con i fornitori)

\*\* prezzo medio sul mercato europeo 200-250 €/t. In altri paesi (USA) il prezzo sul mercato dei fertilizzanti definiti di "boutique", quali la struvite, è di 283 \$ /t (circa 218 €/t).

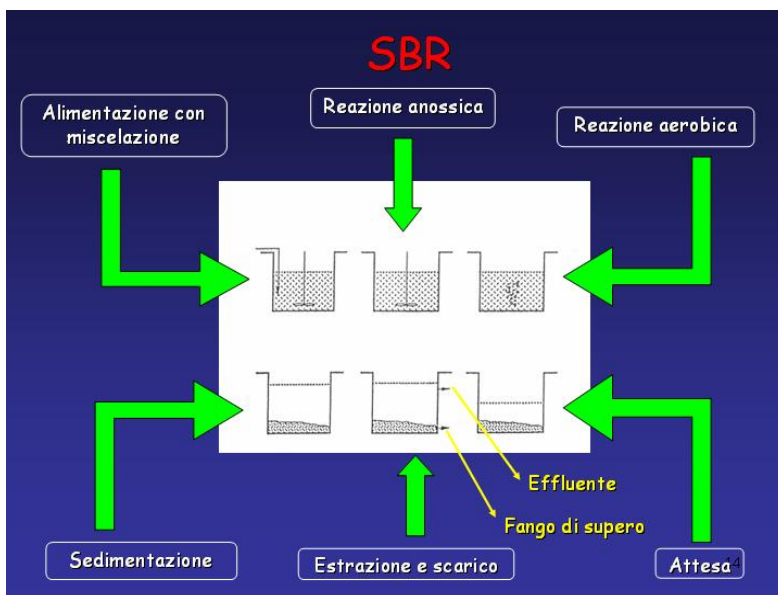
**TABELLA 3**  
**COSTI E RICAVI DERIVANTI DAL PROCESSO SERMAP® E DALLA VENDITA DELLA**  
**STRUVITE**  
**(ABBATTIMENTO > 70%)**

<b>CASO B: % ABBATTIMENTO &gt; 70%</b>	<b>MEDIA</b>	<b>MEDIA con sconto*</b>	<b>MIN</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN con sconto*</b>	<b>MAX con sconto*</b>
<b>COSTO €/mc</b>	1,96	1,40	1,19	2,95	0,85	2,10
<b>Kg / mc STRUVITE</b>	13	13	13	13	13	13
<b>ricavo €/ mc (@0.20€/Kg)</b>	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
<b>Guad.netto €/mc</b>	0,64	1,20	1,41	-0,35	1,75	0,50
<b>ricavo €/ mc (@0.25 €/Kg)</b>	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25
<b>Guad.netto €/mc</b>	1,29	1,85	2,06	0,30	2,40	1,15
<b>ricavo €/ mc (@0.30€/Kg)</b>	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90
<b>Guad.netto €/mc</b>	1,94	2,50	2,71	0,95	3,05	1,80

\* sconto del 30% sui reagenti operando l'acquisto in proprio o per grandi volumi di acquisto

\*\* prezzo medio sul mercato europeo 200-250 €/t. In altri paesi (USA) il prezzo sul mercato dei fertilizzanti di boutique quali la struvite è di 283 \$ /t (circa 218 €/t).

Un'accurata analisi tecnico-economica e ecologica, attraverso la metodologia LCA (Life Cycle Analysis), ha dimostrato che tramite tale processo, accoppiato ad un successivo trattamento di rifinitura nitro-denitro in SBR (Fig.4, Sequential Batch Reactor), si consegue l'obiettivo, a costi accettabili e con enormi benefici ambientali, di poter scaricare direttamente l'effluente in corpi idrici superficiali, o sul suolo, in accordo a quanto previsto dal D.Lgs. 152/99, o addirittura di recuperare acqua per uso irriguo. Il processo è modulabile in relazione all'efficienza di abbattimento dei nutrienti che si desidera ottenere, basata su diversi fattori quali: concentrazione iniziale di azoto presente nel refluo, volume di refluo giornaliero da trattare, quantità di fertilizzante che si desidera ottenere, disponibilità di terreno per la fertirrigazione, disponibilità e costi dei reagenti.



**Fig. 4 Schema del processo di nitro-denitro SBR**

Il SERMAP (Fig. 5 e Fig.6) rappresenta un prodotto di notevole interesse in quanto, come si è potuto osservare grazie a misure termogravimetriche, in esso lo ione ammonio si libera gradatamente dal cristallo, a temperatura ambiente, sotto forma ammoniacale e indipendentemente dalla temperatura fino a circa 60-70 C°.



Fig. 5 MAP slurry (mixed liquor)



Fig. 6 MAP ENT (Essiccato Naturale Tecnico)

Oltre questi valori la decomposizione risulta più rapida. Inoltre, la solubilità del MAP in acqua neutra è molto bassa e aumenta gradatamente al diminuire del pH. Da tutto ciò consegue che il MAP è caratterizzato da bassissima volatilizzazione dell'azoto e da bassa solubilizzazione dei suoi costituenti anionici e cationici, soprattutto in suoli acidi e può essere catalogato come **fertilizzante a bassa cessione**. Inoltre, la presenza delle sei molecole di acqua di cristallizzazione contribuisce alla microsolubilizzazione dei nutrienti indotta dagli enzimi degli apparati radicali. Questo aspetto conferisce al MAP la proprietà di essere utilizzato secondo **bio-disponibilità e bio-richiesta**. In questo modo si elimina completamente il rischio di percolazione dei nitrati nelle falde acquifere, una volta che l'ammonio sia stato nitrificato biologicamente.

I risultati incoraggianti di questa prima sperimentazione hanno rafforzato la convinzione che il processo possa essere implementato efficacemente in tutte le situazioni in cui ci sia la necessità di rimuovere efficacemente carichi azotati molto elevati. Il processo risponde, oltre che al soddisfacimento di problematiche essenzialmente tecniche, anche ad una nuova filosofia; quella del recupero di materiali ed energia da matrici alto-entropiche in maniera tale da raggiungere, con rese quanto più elevate possibile, alla chiusura ottimizzata del ciclo termodinamico “sole-terra-vegetale-carne-terra” all’insegna dell’**upgrading thinking: “from disposal to recovery”**.

Gli elementi di interesse derivanti dall’adozione di questo processo sono numerosi e includono:

1. evitare la perdita di azoto e di altri elementi come fosforo, magnesio calcio, potassio e oligoelementi minerali, tutti da considerare preziosi ai fini agronomici
2. ottemperare alla direttiva europea, in via di recepimento dai paesi membri, sulla eliminazione e il contenimento delle emissioni di composti azotati in atmosfera (particolarmente di ammoniaca e ossidi di azoto) quali causa primaria delle piogge acide
3. contribuire apprezzabilmente al contenimento dei cattivi odori riducendo la diffusione di ammoniaca, di idrogeno solforato e acidi volatili, in quanto il processo produce la loro salificazione e quindi la non volatilità
4. superare le limitazioni di superficie di terreno disponibile e necessario per effettuare lo spandimento agronomico secondo la direttiva nitrati o i limiti, a volte molto più restrittivi, imposti dalle Regioni per le zone designate quali “vulnerabili”; ciò è reso possibile abbassando il carico azotato (ma anche quello fosfatico) nei fanghi biologici come pure nelle acque reflue
5. risparmiare quantità elevate di energia da destinare alla riduzione del carico azotato anaerobico che raggiunge l’impianto di trattamento biologico finale
6. risparmiare sull’adeguamento strutturale dell’impianto. Nel caso affrontato per la Codep di Bettona, l’impianto SERMAP® è stato realizzato utilizzando infrastrutture (vasche, serbatoi, pompe, ecc...) già presenti nell’impianto, riqualificando componenti dismesse, senza necessità di spendere un solo euro per l’adeguamento strutturale o addirittura per la realizzazione di nuove strutture (cosa



che invece si rende necessaria se si utilizzano altre soluzioni tecnologiche tutt'altro che innovative e di dubbia efficacia);

7. rendere attuabile e stabile la nitrificazione, consentendo di realizzare il processo di denitrificazione senza impiego di metanolo o di altro carbonio organico, in quanto il processo MAP elimina l'azoto, ma preserva buona parte del carico carbonioso, rendendolo disponibile per la successiva fase di denitrificazione.
8. introdurre e diffondere nel mercato dei fertilizzanti l'impiego di un prodotto pregiato a lento rilascio, eliminando il rischio d'inquinamento delle falde e conservando in loco e nel tempo gli elementi nutrienti (N e P), secondo la richiesta ad esaurimento da parte degli apparati radicali (biodisponibilità).

20.06-2008

**Dott. Luca Poletti**  
Docente a contratto  
Università di Perugia