

La chemiodefosfatazione nei processi di biocoprecipitazione

■ LUIGI FANIZZI, ECOACQUE
 ■ BIAGIO GIANNÌ, ARPA VENETO
 @ info@ecoacque.it

La rimozione del fosforo dalle acque reflue urbane consiste in uno specifico trattamento di precipitazione chimica, nel quale sono solitamente aggiunti formulati a base di metalli (Al o Fe), eventualmente additivati da polielettroliti ionici sintetici (0,10 mg/L - 0,25 mg/L), allo scopo di ottenere un effluente avente una concentrazione, in fosforo, conforme ai limiti previsti, dalla normativa vigente in materia, per il corpo recettore dello scarico (obiettivi di *qualità ambientale*).

Le acque reflue urbane possono contenere, *caratteristicamente*, da 3 mg/L a 6 mg/L di fosforo totale (vedi **Tabella 2**), il fosforo nello stato d'ossidazione del fosfato è un nutriente *eutrofizzante* nei sistemi acquatici. E' presente in forma organica per il 30% (fosforo organico) ed il resto in forma inorganica (di cui il 30% come fosfato e il restante 40% come ortofosfato; vedi **Tabelle 1 e 2**). Lo ione fosfato esiste, in natura, sottoforma di quattro differenti sali (vedi **Tabella 1**).

Forma	Nome
H ₃ PO ₄	Acido ortofosforico. Acido fosforico
NaH ₂ PO ₄	Sodio diidrogeno fosfato Sodio bifosfato Sodio fosfato mono basico Acido sodio fosfato Monosodio ortofosfato
Na ₂ HPO ₄	Disodio idrogeno fosfato Sodio idrogenofosfato Sodio fosfato bi basico Bi sodio fosfato biosodio ortofosfato
Na ₃ PO ₄	Sodio fosfato tri basico Sodio fosfato Trisodio ortofosfato Sodio ortofosfato

Tabella 1 - Forme saline dello ione fosfato.

A sua volta le varie forme del fosforo, in acqua, possono essere solubili e particellate, in proporzioni mutevoli al variare delle condizioni chemiofisiche che ne regolano i complessi equilibri (*acido-base, formazioni metallo-complesse, formazioni saline basso-solubili*).

Tipologia	Valori	U. M.
Acque reflue urbane	3,00 ÷ 6,00	mgP/L
Acque superficiali	0,01 ÷ 0,05	mgP/L

Tabella 2 - Concentrazione di fosforo nelle acque (mod. M. Beccari et Al., 1993).

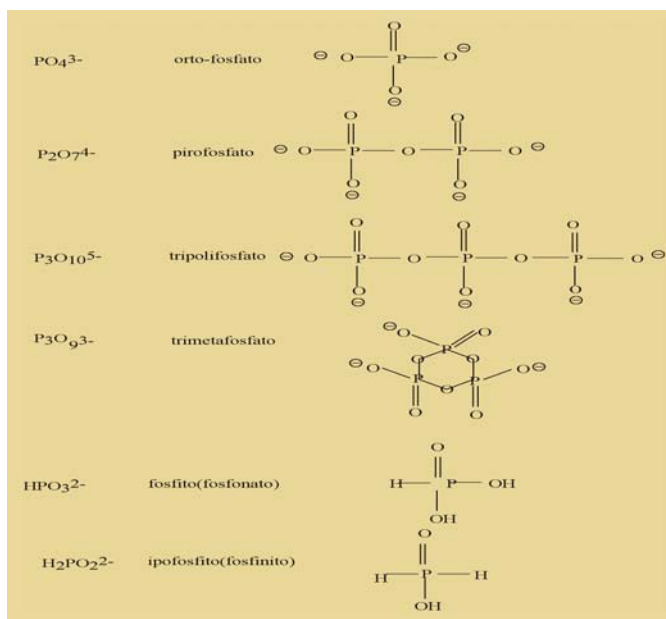


Figura 1 - Formule di struttura del fosforo organico nei sistemi acquosi.

Parametro	Valori	U. M.
Solidi sospesi totali	100,00 ÷ 300,00	mg/L
BOD ₅	100,00 ÷ 300,00	mg/L
COD	250,00 ÷ 750,00	mg/L
Fosforo totale	2,00 ÷ 10,00	mg/L
Fosforo organico	0,70 ÷ 3,00	mg/L
Fosforo inorganico	1,30 ÷ 7,00	mg/L
Cloruri	20,00 ÷ 100,00	mg/L
Alcalinità (come CaCO ₃)	40,00 ÷ 200,00	mg/L

Tabella 3 - Composizione tipica delle acque reflue domestiche (mod. R. Vismara, 1998).

Caratteristiche

La chemiodefosfatazione, può essere schematicamente suddivisa nei seguenti stadi processuali (C. Bastianutti et Al., 2004):

- **Dosaggio degli agenti precipitanti nelle acque ricche di fosforo:** questo deve avvenire in maniera rapida ed in situazioni di forte *mixing* iniziale (Numero Reynolds $Re > 4 \cdot 10^3$; D. Citrini et Al., 1987), in modo da favorire la maggiore dispersione dei sali (*i coagulanti s'idrolizzano e cominciano a polimerizzare in frazioni di secondo, dell'ordine di 10⁻³, dopo la loro aggiunta al refluo*; H. H. Hahn e W. Stumm, 1968);

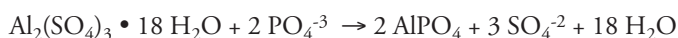
- **Precipitazione e coagulazione:** questi due stadi, in realtà, avvengono simultaneamente e sono caratterizzati dalla conversione del fosforo (c.d. *insolubilizzazione*), presente nel liquame sotto forma di ioni ortofosfato, in fosfati metallici insolubili od a bassa solubilità che *coagulano* rapidamente, formando un precipitato di fini dimensioni;
- **Flocculazione:** il particolato coagulato si aggrega formando fiocchi di dimensioni maggiori e più pesanti che tendono a separarsi più facilmente dalla massa liquida;
- **Chiarificazione:** questa è l'ultima fase che, realizzando la separazione delle fasi "acqua-fango", permette di restituire un effluente liquido, povero in fosforo, secondo i limiti normali.

Com'è facile intuire, l'impiego di reagenti chimici può comportare un'alterazione pH-metrica (*per consumo d'alcalinità presente nel refluo*), conducimetrica e la formazione di idrossidi metallici insolubili che, precipitando insieme ai sali di fosforo, vanno ad incrementare le quantità di fango chimico prodotte.

Agenti precipitanti e loro dosaggi

Il processo di *insolubilizzazione* del fosforo è difficilmente rappresentabile in quanto coinvolge numerosi meccanismi (*precipitazione, adsorbimento, flocco-coagulazione, scambio ed assimilazione batterica*). In maniera più semplice, però, possiamo affermare che la rimozione del fosforo dalle acque reflue implica la sua incorporazione nei solidi sospesi totali (c.d. SST) e la successiva rimozione dei solidi. Tale incorporazione può avvenire sia all'interno di solidi biologici (ovvero nella massa microbica) che di precipitati chimici. La precipitazione chimica è usata per rimuovere le forme inorganiche di fosfati, tramite l'aggiunta di un coagulante e la miscelazione di acqua reflua e coagulante. Il catione metallico multivalente, considerato nel presente studio, è l'alluminio (Al^{+3}). La più comune forma d'alluminio usata per la precipitazione del fosforo è l'**Alum**, un solfato d'alluminio idrato con formula approssimata $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, contenente circa l'8%, in peso, d'alluminio (vedi **Tabella 4**).

La reazione di precipitazione dell'Alum ($\gamma \approx 1,25$ Kg/L a 15 °C), con il fosfato, può essere descritta dalla seguente espressione stechiometrica:



La stechiometria della reazione di precipitazione mostra che una mole d'Alum (Peso Molecolare o PM = 666,45 g/mole), reagisce con 2 moli di fosfato (PM = 94,97 g/mole) il che, teoricamente, corrisponde a 0,90 mg Al per mg di P. La quantità di Alum da dosare, in pratica, per le ragioni delle quali si dirà più avanti, è sensibilmente maggiore della quantità stechiometrica molare.

La minima solubilità del precipitato ($AlPO_4$; PM $\approx 121,95$ g/mole), si registra a pH $\approx 6,0$. Per valori di pH superiori si ha la precipitazione di un sale complesso, quale l'idrossifosfato d'alluminio, con tendenza alla precipitazione del solo idrossido d'alluminio, al crescere della concentrazione idrogenionica (vedi **Figura 2**).

Composto	Formula	Peso molecolare	Peso equivalente	Disponibilità	
				Forma	Concentrazione
Alum	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666,45	114	Soluzione	7,50 % in Al_2O_3
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	594,40		Concentrato	15,00 % in Al_2O_3

Tabella 4 - Caratteristiche chemiofisiche dell'Alum utilizzato nei trattamenti di coagulo-precipitazione.

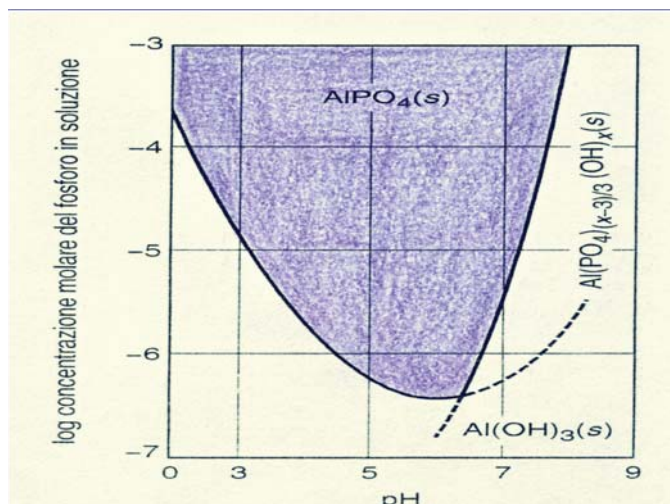


Figura 2 - Concentrazione di $AlPO_4$ in equilibrio con $P_{solubile}$ (Metcalf, 2006).

La summenzionata reazione, ingannevolmente semplice, deve essere considerata, invero, alla luce delle molte reazioni concorrenti, delle loro costanti d'equilibrio associate, degli effetti dell'alcalinità, del pH e d'eventuali leganti presenti nell'acqua. Si può quindi dedurre che (E. de Fraja Frangipane e G. Pastorelli, 1994):

- Il rapporto molare tra alluminio e fosforo è pari circa ad 1 solo per pH prossimi al valore 6,0;
- Il rapporto molare tra alluminio e fosforo è maggiore di 1 e crescente al crescere del pH (per effetto delle reazioni d'idrolisi, dei sali d'alluminio, con l'alcalinità presente nel liquame), potendo predominare meccanismi di coagulazione rispetto a quelli di precipitazione del fosforo;
- Il tasso di dosaggio richiesto è funzione della concentrazione di fosfati richiesta (l'efficienza di coagulazione diminuisce al diminuire della concentrazione di fosforo (vedi **Figura 3**).

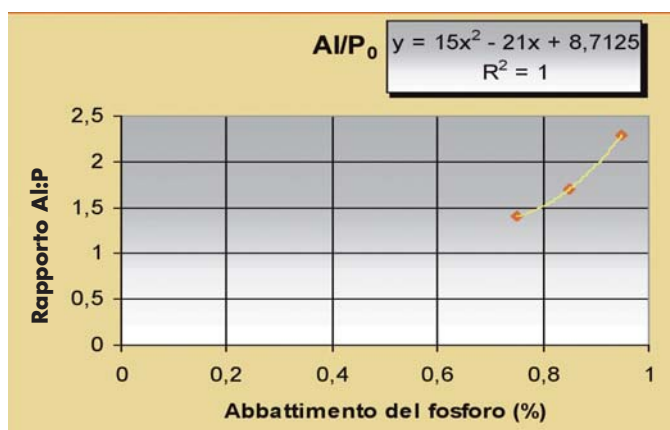


Figura 3 - Curva di rimozione del fosforo (Elaborazione U.S. EPA, 1976).

In fase di progetto, quindi, noto il fosforo residuo che si vuole ottenere in uscita dall'impianto di trattamento ed il valore del pH del liquame influente al sistema depurativo, attraverso un algoritmo matematico di calcolo, è possibile ottenere il valore del dosaggio necessario e



sufficiente. Attraverso il modello di "Fitting", infatti, attribuendo un valore a $(PO_4)_{res}$ ed al pH, si ricava il valore del rapporto "Al/P₀" come soluzione reale dell'equazione di secondo grado risultante (Anova R&D LAB, 2002):

$$\frac{Al}{P_0} = \frac{(5,7 + 0,463 \cdot pH) - [(-5,7 - 0,463 \cdot pH)^2 - 4 \cdot 1,65 \cdot (-9,77 \cdot pH + 0,989 \cdot pH^2 + 32,89 - (PO_4)_{res})]^{0,5}}{2 \cdot 1,65}$$

dove:

$(PO_4)_{res}$ = concentrazione residua di fosforo in mg/L;
pH = concentrazione idrogenionica dell'influente.

Dalla concentrazione di fosforo in ingresso, ipotizzando che questo sia quasi completamente costituito da PO_4 , è possibile ricavare il numero di moli iniziali di fosforo, in ingresso, per unità di volume (Küster & Thiel, 1999):

$$\text{Concentrazione P [g/m}^3\text{]}/94,97 = P_0/\text{m}^3$$

da cui si ottiene:

$$(Al/P_0) \cdot P_0/\text{m}^3 = Al/\text{m}^3$$

che rappresenta il numero di moli di Allumina per unità di volume. Moltiplicando il valore ottenuto per il peso molecolare si ottiene la concentrazione di allumina da garantire alla fase:

$$\frac{Al}{\text{m}^3} \cdot 101,95 = \text{Concentrazione } Al_2O_3 \text{ [mg/L]}$$

dove:

Al = Moli di allumina;
101,95 = Peso Molecolare dell'Allumina (Al_2O_3);
94,97 = Peso Molecolare del fosfato (PO_4).

Per ottenere, infine, il dosaggio di reattivo da utilizzare sarà necessario dividere la concentrazione ottenuta per il titolo in % di Al_2O_3 .

$$\text{Dosaggio [mg/L]} = \text{Concentrazione } Al_2O_3 \text{ [mg/L]} / \% Al_2O_3$$

esplicitando i termini si ottiene:

$$\text{Dosaggio [mg/L]} = (Al/P_0) \cdot \text{Concentrazione } P_{in} \cdot (101,95/94,97) / \% Al_2O_3$$

ossia

$$\text{Dosaggio [Kg/d]} = (Al/P_0) \cdot (Q_d/1.000) \cdot \text{Concentrazione } P_{in} \cdot (101,95/94,97) / \% Al_2O_3$$

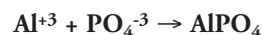
dove:

Concentrazione P_{in} = concentrazione iniziale di fosforo in mg/L.
 Q_d = portata idrica giornaliera influente in m^3/d .

È bene sottolineare che i coagulanti a base d'alluminio possono interessare negativamente la popolazione microbica del fango attivo (soprattutto protozoi e rotiferi) per cui, nei dosaggi, si consiglia di non eccedere il valore di 150 mg/L. Ciò, comunque, non riguarda la rimozione dei SST o del BOD₅, in quanto la chiarificazione dei protozoi e dei rotiferi è in gran parte compensata dal miglioramento, nella rimozione globale, tramite la stessa precipitazione chimica.

Calcolo della produzione di fango chimico

Nella valutazione del fango prodotto, vanno valutati: il fosforo abbattuto, i reagenti precipitanti dosati (compresi i coadiuvanti di flocculazione quali i polielettroliti) ed i solidi sospesi. Il solfato d'alluminio, inoltre, a contatto con l'alcalinità presente nel refluo, forma degli idrossidi che vanno a costituire dei nuclei attorno ai quali si formano dei fiocchi che, con l'avanzare del processo si appesantiscono, diventando così più sedimentabili. I precipitati contenenti alluminio reagiscono con gli ortofosfati presenti nelle acque reflue, secondo la seguente stechiometria:



dalla reazione di precipitazione del fosfato risulta che 26,98 grammi d'alluminio precipitano 30,97 grammi di fosforo formando 121,95 grammi di fosfato d'alluminio. Pertanto, se si indica con P_{rim} il fosforo da rimuovere, secondo la solita simbologia, si avrà:

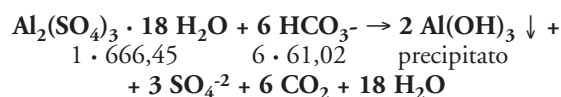
■ **Produzione di fosfato di alluminio (per litro di acqua reflua influente):**

$$AlPO_4 \text{ [mg/L]} = P_{rim} \cdot (121,95/30,97)$$

■ **Produzione di idrossido d'alluminio (nel caso di alluminio aggiunto in eccesso alla quantità stechiometrica):**

$$Al(OH)_3 \text{ [mg/L]} = P_{rim} \cdot [(Al/P_0) - 1] \cdot (78,00/30,97)$$

Come anticipato, l'aggiunta di Alum in eccesso stechiometrico, in un refluo caratterizzato da una certa quantità di bicarbonato di calcio e magnesio, determina un consumo di alcalinità dovuto alla precipitazione degli idrossidi:



1 mg Alum consuma: $(6 \cdot 61,02)/(666,45) = 0,55$ mg HCO_3^-
1 mg HCO_3^- equivale a: $100,09/(2 \cdot 61,02) = 0,82$ mg $CaCO_3$
onde, per litro d'acqua reflua influente:

$$1 \text{ mg/L Alum consuma: } 0,55 \cdot 0,82 = 0,45 \text{ mg/L d'alcalinità (come } CaCO_3\text{)}$$

Se l'alcalinità presente nel refluo è inferiore a tale valore, si deve provvedere ad aggiungerne una pari quantità.

Il quantitativo totale di fango chimico prodotto è pari, cautelativamente (EPA, 1987), a:

$$F_C \text{ [Kg/d]} = 1,35 \cdot [AlPO_4 + Al(OH)_3] \cdot Q_d/1.000$$

Considerando, infine, anche l'incremento di efficienza nel sedimentatore secondario dovuto alla biocoprecipitazione, che riduce sensibilmente la concentrazione dei solidi sospesi nell'effluente, i fanghi aggiuntivi, così generati, sono dati dalla relazione:

$$F_S \text{ [Kg/d]} = (\text{Concentrazione } SS_{out} \cdot \eta) \cdot Q_d/1.000$$

dove:

Concentrazione SS_{out} = Concentrazione dei solidi sospesi totali nell'effluente in mg/L;

Q_d = Portata idrica giornaliera influente in m^3/d ;

η = Efficienza di rimozione percentuale nel sedimentatore finale.

In definitiva i fanghi chimici totali prodotti sono:

$$F_T \text{ [Kg/d]} = F_c + F_s$$

Dosaggio reagente		Produzione di fango	
Q_{24} [m ³ /h]	8,35	Al/P ₀	1,87
pH	7,00	SS _{OUT} [mg/L]	20,00
P _{IN} [mg/L]	8,00	η [%]	50,00
P _{OUT} [mg/L]	2,00	AlPO ₄ [mg/L]	23,63
Titolo in Al ₂ O ₃ [%]	0,15	Al(OH) ₃ [mg/L]	13,21
Dosaggio [mg/L]	107,31	SST [mg/L]	10,00
Dosaggio [Kg/d]	21,50	Tot. Fanghi [Kg/ d]	11,97

Tabella 5 - Tabella indicativa del processo di chemiodesfosfatazione (dosaggio r./produzione fanghi).

Zone strategiche di dosaggio dei reattivi precipitanti

Il processo di “*biocoprecipitazione*”, ossia l’aggiunta di reattivi precipitanti nella corrente di ricircolo della miscela aerata (MLSS > 2000 mg/L; L. Fanizzi, 2006), è particolarmente adatta ad impianti a fanghi attivi avanzati (mod. Ludzack-Ettinger, 1962; vedi **Figura 4**) in cui i prodotti chimici sono alimentati, indirettamente, nel reattore anossico di denitrificazione, contenente una massa idrica particolarmente ricca di fosforo. La continua ricircolazione del fango e del mixed liquor (ML), insieme ai processi di adsorbimento e di coagulazione-flocculazione dovuti alla biomassa, permettono una riduzione del consumo chimico e minori costi impiantistici per semplificazione del processo (non c’è la necessità, infatti, di realizzare vasche di post-precipitazione). In questo processo la sostanza chimica aggiunta è soltanto l’Alum (gli idrossidi di sodio e/o di calcio sono aggiunti soltanto per un’eventuale correzione del pH). Per *ergonomizzare* il processo, come già evidenziato, sono aggiunti dei polimeri coadiuvanti della flocculazione che espletano una sinergica funzione di “*bridging*”, cioè d’agglomerazione tra i fiocchi. A minori costi e maggiore semplicità impiantistica si contrappone, però, lo svantaggio di avere fanghi biologici e chimici mescolati. Tale miscela fangosa, inoltre, ha bisogno di un volume, della vasca di sedimentazione finale, maggiore rispetto al caso del solo fango biologico.



Figura 4 - Configurazione impiantistica per l’aggiunta, in linea, di reagenti per la rimozione di fosforo.

Problematiche operative e gestionali

Con riferimento alla defosfatazione, operata sulla linea acque, come già evidenziato, uno dei problemi operativi è dovuto all’insufficienza nella miscelazione iniziale così da non assicurare quell’intima dispersione del reagente precipitante necessario e sufficiente ad un’efficiente rimozione dei fosfati. In caso d’impianti a

fanghi attivi, da adattare alla necessaria rimozione del fosforo, infatti, è pratica comune quella di usare strutture e attrezzature già esistenti che, però, non sempre sono in grado di creare le condizioni di mescolamento necessarie (M. Beccari *et Al.*, 1993). Un altro problema è il controllo del dosaggio chimico in quanto, com’è noto, il carico di fosfati in un impianto non è costante sia per le variazioni di portata che per quelle di concentrazione e, pertanto, per ottenere una prestabilita efficienza di rimozione ovvero una normale concentrazione di fosfati nell’effluente (valore di *set-point*), è necessario dosare il reattivo precipitante su una portata idraulica equalizzata. I sistemi di miscelazione lenta (RPM d 450), nel reattore anossico, devono garantire una velocità, sul fondo, uguale o superiore a 0,3 m/s, una densità di potenza maggiori di 15,0 W/m³ (L. Fanizzi, 2006) ed una spinta, *ottimale*, pari a (per h = 2,0 m; L. Fanizzi *et Al.* 2004):

$$S = \mathfrak{R}^2 \cdot 2,87 \cdot 10^3 \cdot v^2$$

ove:

S = spinta [N];

v = velocità media al fondo [m/s];

\mathfrak{R} = raggio medio idraulico [m] = $(L \cdot l) / [2 \cdot (L + l)]$;

L = lunghezza della vasca [m];

l = larghezza della vasca [m];

h = altezza tirante idrico in vasca [m]; l’incremento di “**v**” è pari a **0,0125** m/s, per metro di profondità (oltre i primi 2,0 m).

Per quanto riguarda, invece, la linea fanghi, come già accennato, il problema principale è causato dalla quantità aggiuntiva di fango chimico prodotta.

Bibliografia

- [1] M. Beccari et Al. (1993), “*Rimozione di azoto e fosforo dai liquami*”, Ed. Hoepli, Milano.
- [2] R. Vismara (1993), “*Depurazione biologica*”, III edizione, Ed. Hoepli, Milano.
- [3] H. H. Hahn e W. Stumm (1968), “*Kinetics of coagulation with hydrolyzed Al(III)*”, Vol. 28, Journal of Colloidal and Interface Sciences.
- [4] U.S. EPA (1976), “*Process Design Manual for Phosphorus Removal*”, Office Technology Transfer, U.S. Environmental Protection Agency, D.C., Washington.
- [5] U.S. EPA (1987), “*Phosphorus Removal Design Manual*”, EPA/625/1-87/001, U.S. Environmental Protection Agency, D.C., Washington.
- [6] E. de Fraja Frangipane e G. Pastorelli (19994), “*Impianti di depurazione di piccole dimensioni*”, Ed. CIPA, Milano.
- [7] Metcalf & Eddy (2006), “*Ingegneria delle acque reflue*”, IV edizione, vers. Italiana, Ed. McGraw-Hill, Milano.
- [8] D. Citrini e G. Nosedà (1987), “*Idraulica*”, II edizione, C. Ed. Ambrosiana, Milano.
- [9] Küster & Thiel (1999), “*Tabella per le analisi chimiche e chimico-fisiche*”, IV edizione, Ed. Hoepli, Milano.
- [10] ANOVA R&B Lab. (2002), “*SWATER - Professional*”, Rel. 2, Guida Utente, Ed. ANOVA K. B. Software Solution, Napoli.
- [11] B. Gianni (2004), “*Le analisi chimiche ambientali*”, I edizione, Ranieri Editore, Milano.
- [12] L. Fanizzi e G. Romani (2004), “*La miscelazione nei processi a fanghi attivi con biomassa sospesa*”, Fascicolo Tecnico, Ed. Faggiolati, Macerata.
- [13] C. Bastianutti e S. Sgroi (2004), “*Studio sul depuratore dell’ex zuccherificio del Comune di S. Giovanni in Persicelo*”, Atti del Workshop - Il ciclo dell’acqua nella pianificazione del territorio - ENEA, Bologna.
- [14] L. Fanizzi (2006), “*Depurazione biologica avanzata*”, Ed. Ranieri, Milano. ■