Dalle ceneri al recupero dei nutrienti

FANGHILAB
HUB PER LO SVILUPPO DEL TERRITORIO

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA
INSTM
LE2C LOMBARDY ENERGY CLEANTECH CLUSTER

Elza Bontempi
elza.bontempi@unibs.it

Outline

- 1) Il recupero del fosforo (P) dalle ceneri dei fanghi di depurazione
- 2) Il recupero della silice (anche simultaneo) dalle ceneri dei fanghi di depurazione (SSA)
- 3) La stabilizzazione dei metalli pesanti
- 4) Nuovi trattamenti termochimici volti al riutilizzo diretto di SSA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

INSTM

Recupero di materia prima dalle ceneri derivanti dai fanghi

Fosforo

- Risorsa limitata e di grande rilevanza.
- Alta concentrazione di fosforo all'interno di alcune ceneri da combustione di biomassa.

Recupero tramite **lisciviazione acida**

Potassio

- Possibilità di recupero di una fase di un fosfato di magnesio e potassio struvite-(K)
- Il rapporto tra le concentrazioni K/P deve essere maggiore di 3 (*)
- L'intervallo di pH adatto per la precipitazione della K-struvite è tra 9,0 e 11,0.

K_2O risulta intorno al 1,8%

Altri materiali (gel di silice)

- In generale buona concentrazione di SiO_2 all'interno delle ceneri.
- Possibilità di reimmettere sul mercato un prodotto altrimenti destinato allo smaltimento.

Recupero tramite **lisciviazione basica**

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

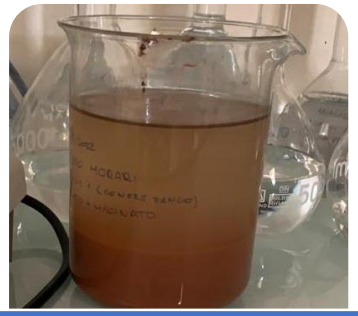
INSTM

(*) https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1264485

Recupero di materia prima dalle ceneri derivanti dai fanghi

1) Fosforo

Cenere da combustione di fanghi (SSA)



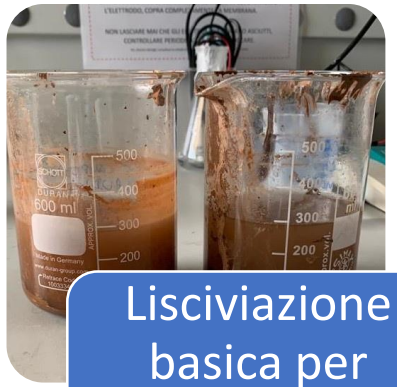
Lisciviazione acida, seguita da titolazioni basiche con una soluzione satura di idrossido di calcio

Recupero fosforo, a seguito di precipitato

2) Silice

Residuo dopo estrazione P

Residuo solido a seguito di lisciviazione acida



Lisciviazione basica per estrazione id silicato di sodio solubile

Recupero gel di silice tramite titolazione con acido solforico

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

INSTM

1) Recupero del fosforo

Asciugatura

100 g di campione vengono asciugati in un cristallizzatore a 120°C per tre ore.

Lisciviazione acida

40 g di campione vengono lisciviati con acido H_2SO_4 0.2M in rapporto 1:20 per due ore.

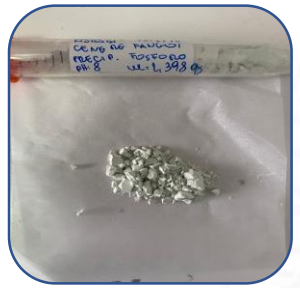
Filtraggio lisciviato

Il lisciviato viene filtrato utilizzando un filtro a maglie di 45 micron.

Sono recuperati 710ml di surnatante

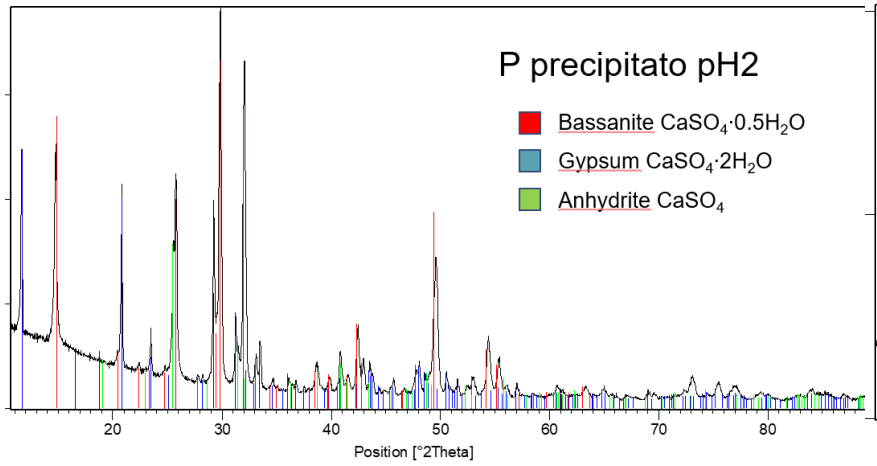
Titolazione con $Ca(OH)_2$ e precipitazione a diversi pH

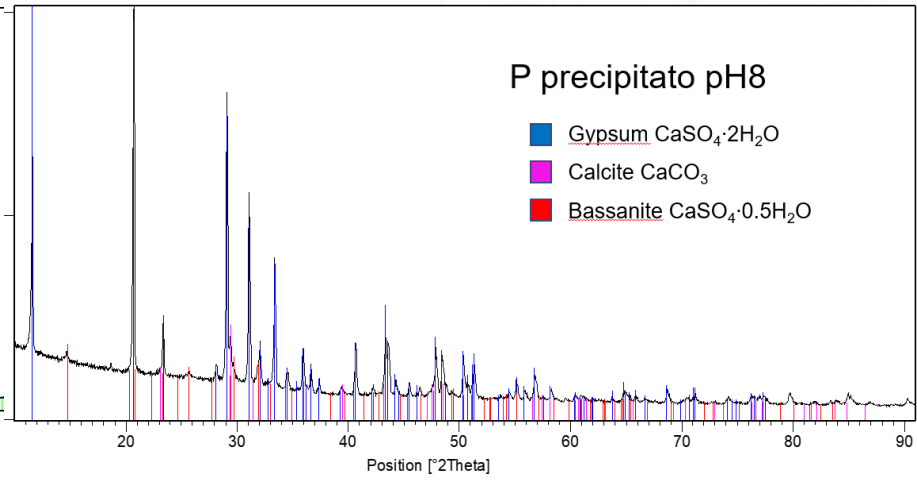
Foto di due precipitati a 2 diversi pH e relativi spettri XRD



Precipitato *pH8*

Precipitato *pH2*



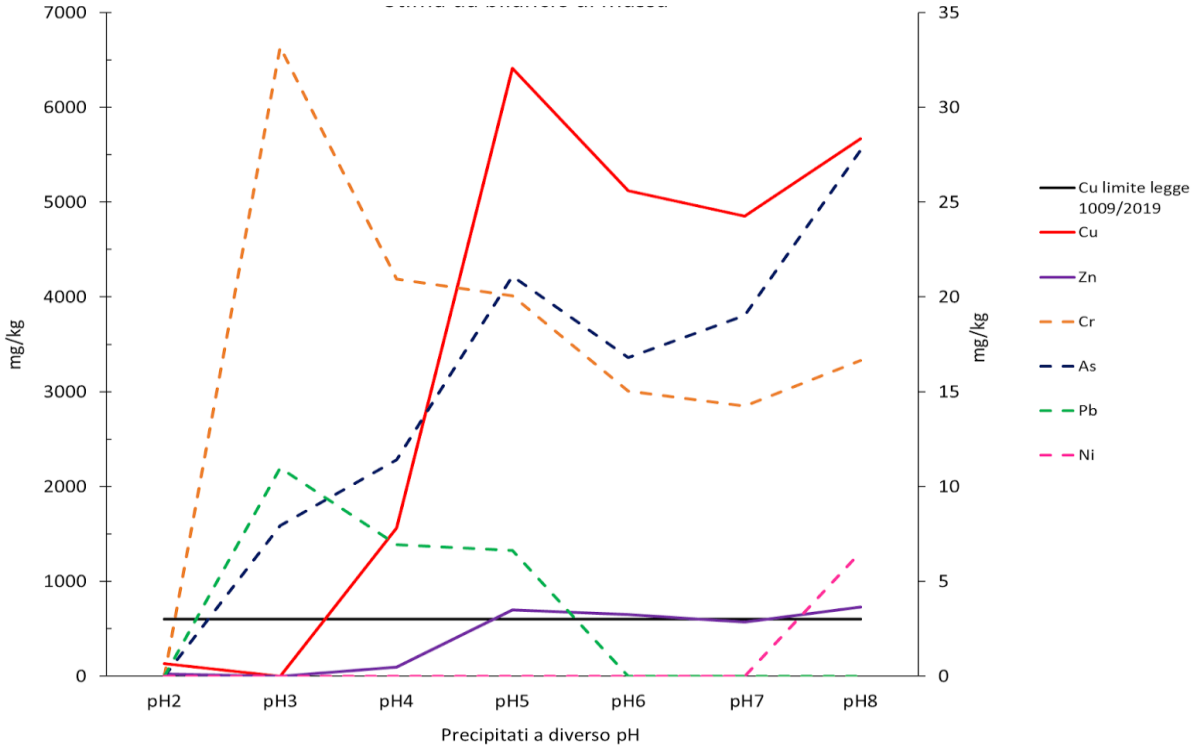


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

INSTM

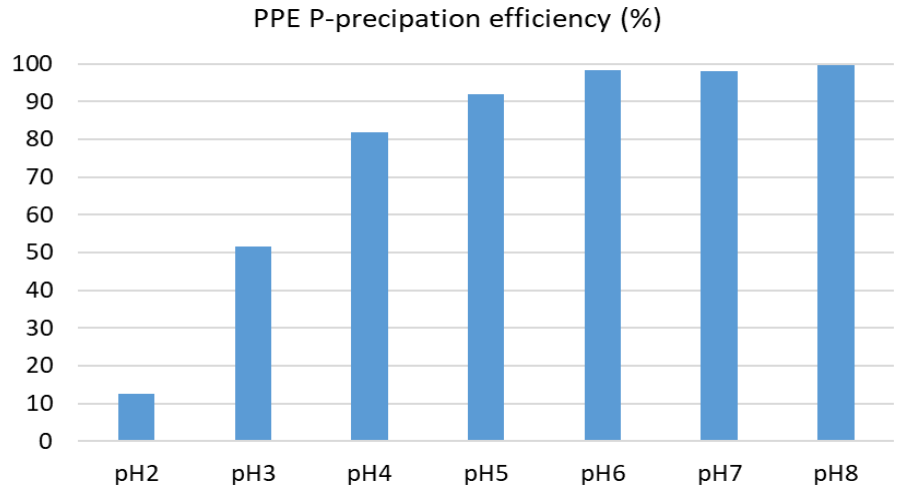
Efficienza di precipitazione del P

	Conc. P in soluzione mg/L			PPE-efficienza di precipitazione (%)
Lisciviato acido	1344.00	±	15.20	-
pH2	710.00	±	8.03	12.52
pH3	320.00	±	3.62	51.67
pH4	119.50	±	1.39	81.75
pH5	43.20	±	0.53	92.02
pH6	8.71	±	0.05	98.24
pH7	6.90	±	0.04	98.11
pH8	1.44	±	0.01	99.77



Elementi con linea continua (Cu, Zn) si riferiscono all'unità di misura sull'asse di sinistra, elementi con linea tratteggiata (Cr tot, As, Pb) si riferiscono all'unità di misura sull'asse di destra.

La concentrazione di **P** nei precipitati varia da **4.43 - 6.21 %**

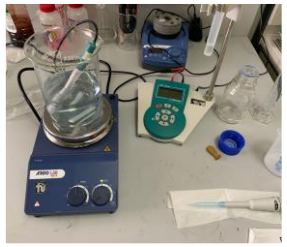


Quindi, le condizioni utilizzate per eluire P (ed eventaulmente K) dalle ceneri dissolvono anche i metalli pesanti, indesiderati per il riutilizzo di questi materiali come fertilizzanti.

2) Recupero della silice

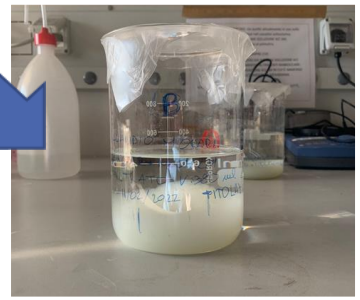
Lisciviazione basica.

Al campione di cenere di massa **40 g** vengono aggiunti **400 ml** di **NaOH 4M.** Il campione viene posto su una piastra riscaldata a **80°C** e agitato con una ancoretta magnetica per **4 ore**.



Titolazione acida del surnatante

Il lisciviato è stato titolato con **H_2SO_4 5M** fino ad ottenere un pH pari a **9, per ottenere la sedimentazione del gel di silice (a partire dal silicato di sodio)**.

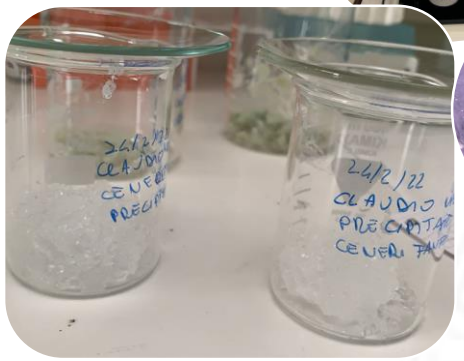


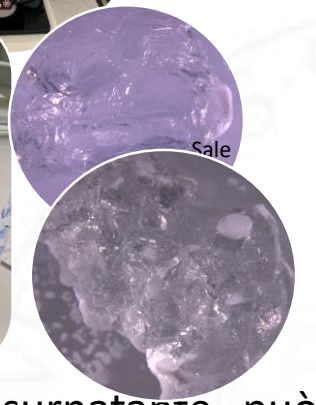
Formazione del gel di silice.

La soluzione è stata lasciata sedimentare per **6 giorni**.

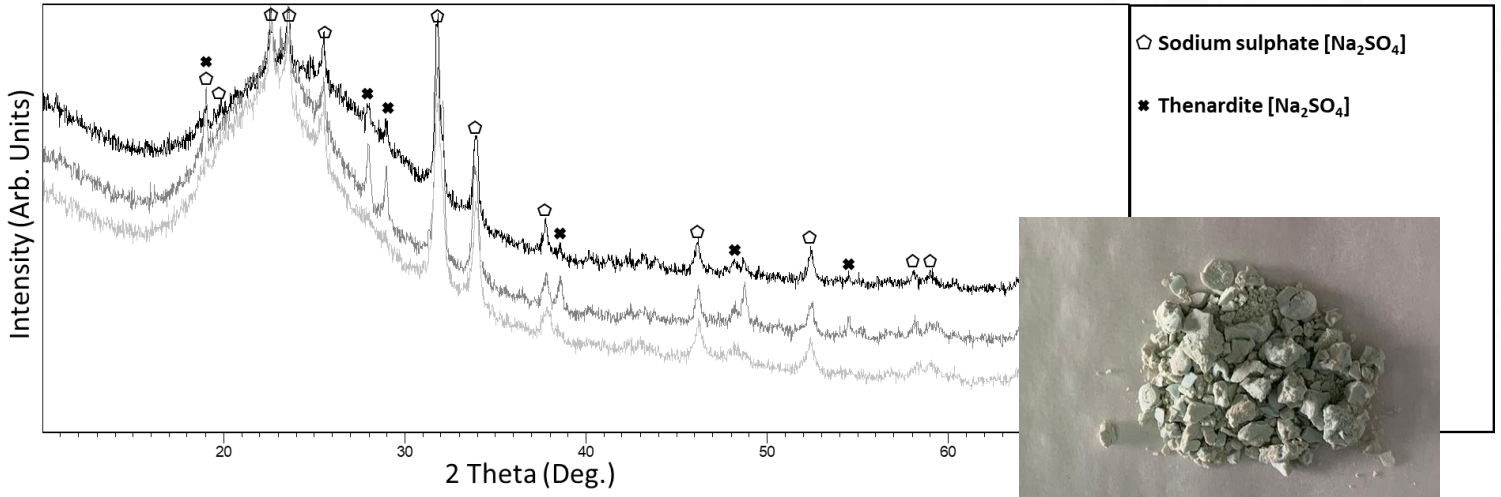
Gel di silice essiccato

il gel di silice è lavato e viene posto in forno per **essiccare**





Il sale formatosi nel surnatante può essere separato (tramite lavaggio) ed essiccato in forno

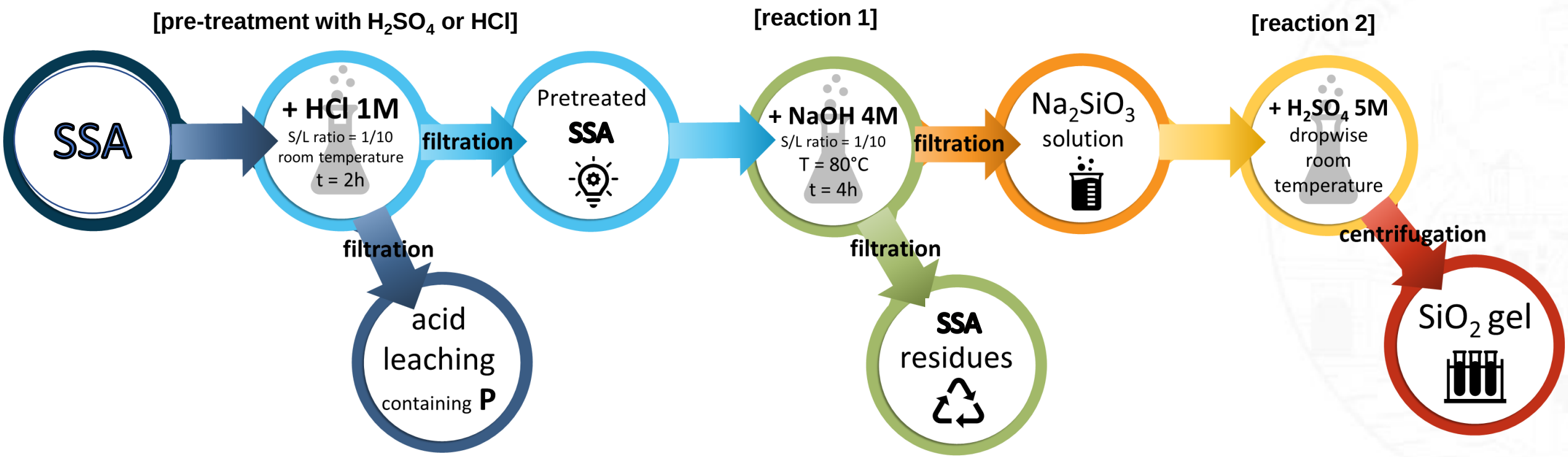


$$Na_2SiO_{3(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow SiO_{2(gel)} + Na_2SO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Possibilità di recupero simultaneo di fosforo e silice

$SiO_{2(s)} + 2\ NaOH_{(aq)} \rightarrow Na_2SiO_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$ [reaction 1]

$Na_2SiO_{3(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow SiO_{2(gel)} + Na_2SO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$ [reaction 2]



The first product is the leaching solution containing soluble and insoluble forms of phosphorus previously present in the ashes. This solution is addressed to P recovery

The second product are ash residues, washed and dried, free from non-metals soluble forms. A little amount of some metals, like iron and copper can remain in the solid

After the aging time, the final product is a silica gel

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

INSTM

3) Stabilizzazione dei metalli pesanti

Ricetta impiegata per la stabilizzazione:
- 130 g ceneri campione dopo estrazione P;
- 20 g bottom ash setacciate < 106 µm;
- 70 g fly ash sughero.

Da analisi chimica dopo lisciviazione, **Ni e Cu** risultano sopra i limiti di legge, secondo normativa UNI EN 12457-2 : l'obiettivo è stabilizzare questi metalli.

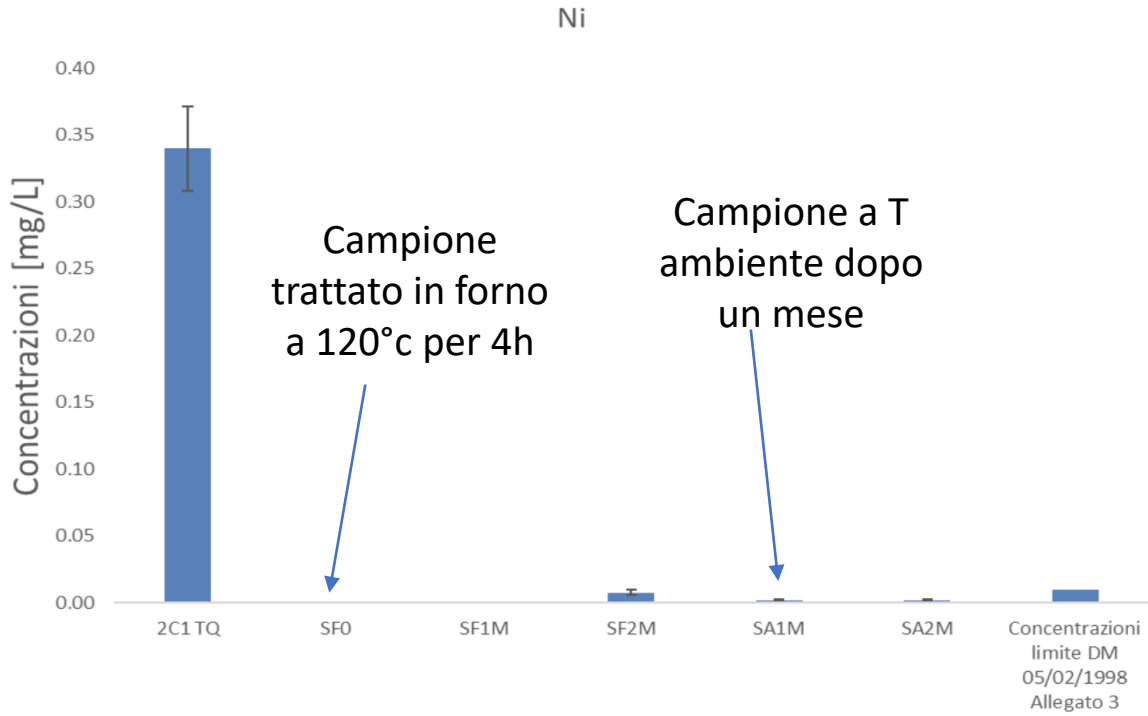
Ceneri miscelate. Una porzione del campione così preparato è stato messo in forno a 120 °C per 4 h (SF0).

Carbonatazione e reazioni pozzolaniche

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

$Ca(OH)_2 + SiO_2 \rightarrow C\text{-}S\text{-}H$

$Ca(OH)_2 + Al_2O_3 \rightarrow C\text{-}A\text{-}H$



Stabilizzazione dei metalli pesanti

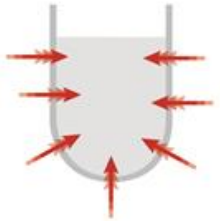
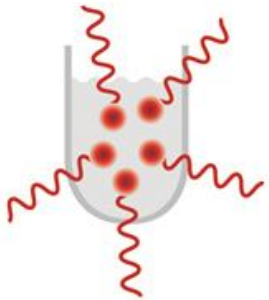
Tecnologia a basso costo con possibili vantaggi

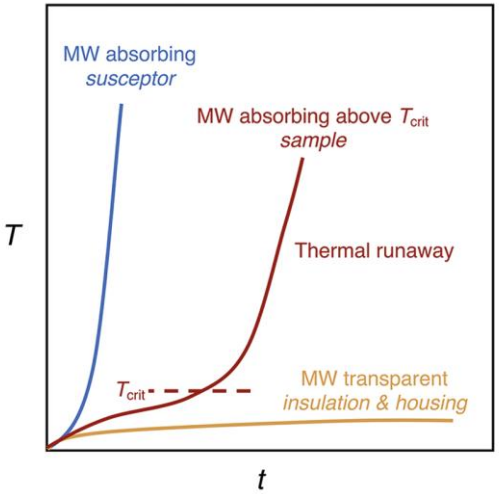
- Non sono ancora stati stabiliti i criteri per depositi di SSA con disciplina specifica, ma si tratta di un'opzione vantaggiosa considerata dalla Regione Lombardia
- Limitazione della solubilità dei metalli pesanti
- Sequestro di anidride carbonica

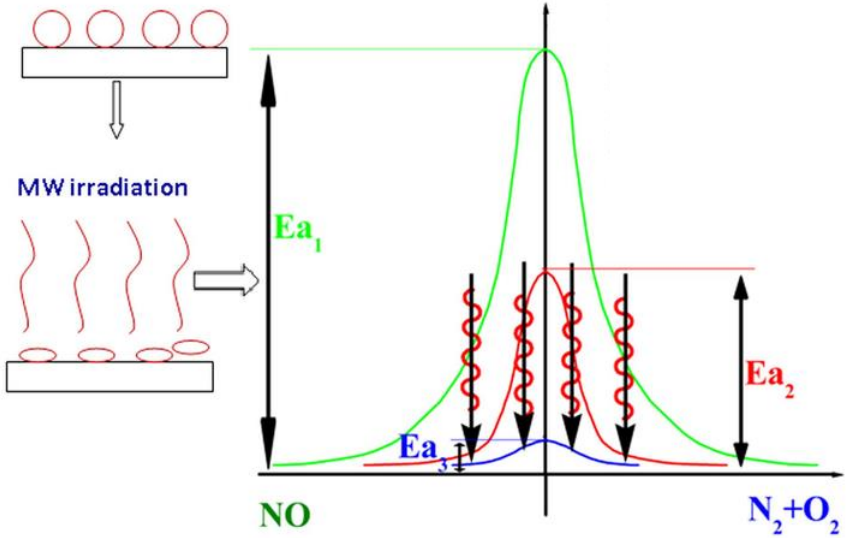
4) Trattamento termochimico (a microonde) del fosforo

In un processo di riscaldamento convenzionale, l'energia termica viene trasmessa alla superficie dei materiali attraverso la conduzione e la convenzione, quindi il processo di riscaldamento richiede più tempo.

Il riscaldamento a microonde è il risultato della conversione diretta dell'energia elettromagnetica in energia termica

	Heat Source	Heat Introduction	Temperature Distribution
a	Conventional heating:		
b	Microwave heating:		



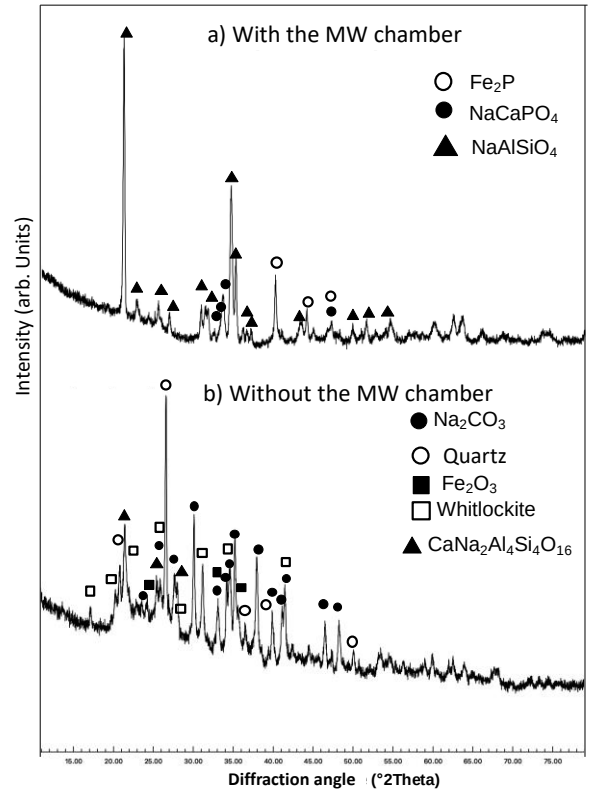


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

INSTM

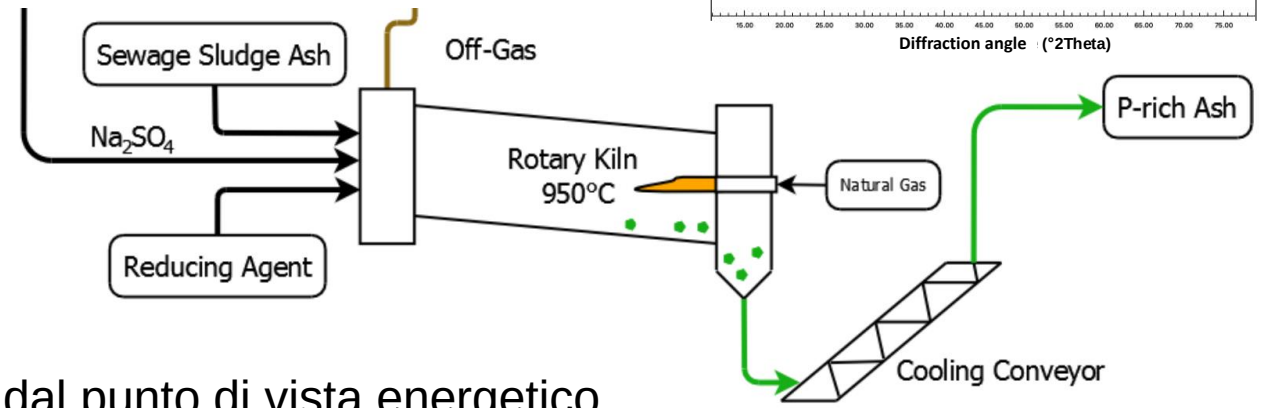
Trattamento termochimico (primi risultati)

Water leaching	Phosphate ions (ppm)			Phosphorus (ppm)		
Sample	TQ	NC-MW		TQ		NC-MW	
1	n.d.	38.9 ±	6.78	0.05 ±	0.012	18.8 ±	4.4
2	n.d.	40.38 ±	7.04	0.001 ±	0	18.9 ±	4.4
3	n.d.	26.03 ±	4.54	0.116 ±	0.027	14.9 ±	3.5
4	n.d.	32.82 ±	5.72	0.1 ±	0.023	15 ±	3.5
5	n.d.	0.79 ±	0.14	0.004 ±	0.001	1.1 ±	0.3
6	n.d.	n.d.		0.004 ±	0.001	n.d.	
7	n.d.	0.51 ±	0.09	0.015 ±	0.003	0.3 ±	0.3



SSA source corresponds to 60% of the sample mass, where 25% of $NaHCO_3$ and 15% of carbon are added

Processo ASHDEC



Vantaggi:

- La tecnologia risulta molto promettente dal punto di vista energetico
- Si ottiene un solo prodotto finale (senza scarti – riduzione rifiuti) che potrebbe essere impiegato direttamente in agricoltura
- Il tasso di recupero del fosforo è in generale molto buono > 90%
- I metalli pesanti sono in genere volatilizzati (e recuperati tramite il sistema di trattamento fumi).

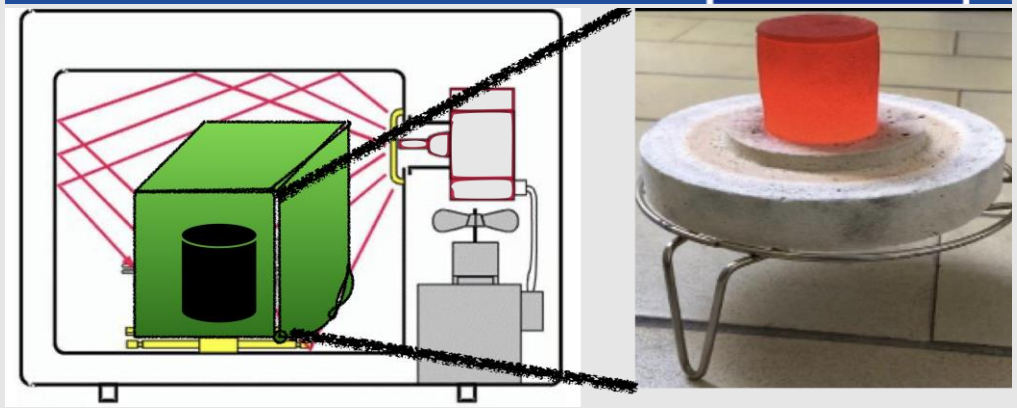
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

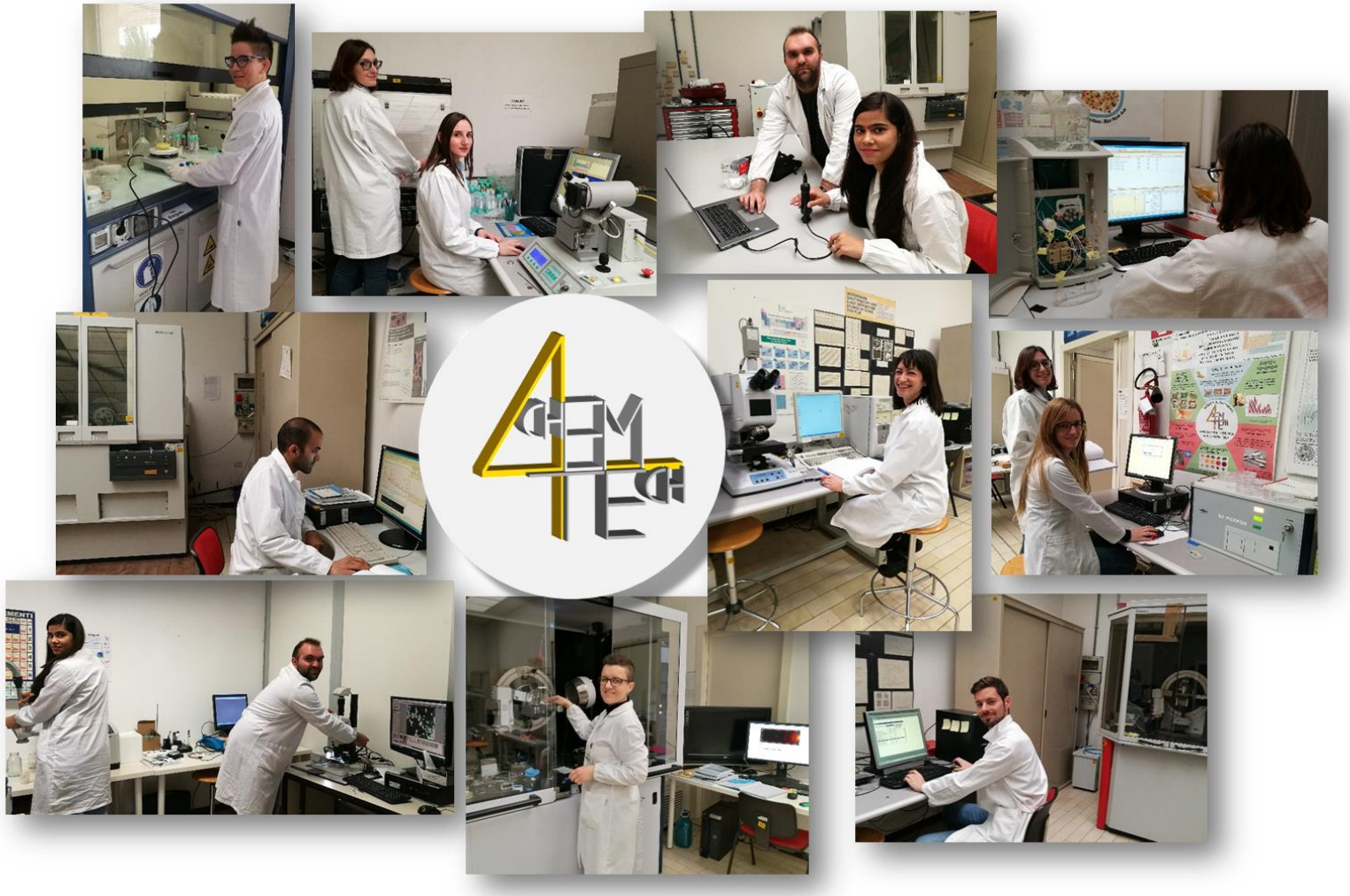
Recupero del fosforo da ceneri di fanghi tramite processi termochimici basati sulle microonde

Il contenuto di P_2O_5 in prodotti ricchi di P derivanti dalle ceneri dei fanghi di depurazione varia tra il 13-18%, valore paragonabile a quello contenuto nei fertilizzanti convenzionali, a base di P.

Quindi il metodo proposto è stato selezionato come una delle tecnologie più promettenti e sostenibili in ambito di economia circolare e materie prime, vincendo la **SusCritMOOC business idea competition on Critical Raw Materials (https://eit.europa.eu/our-communities/eit-rawmaterials)**, competizione organizzata da EIT RawMaterials, il consorzio europeo di eccellenze nel campo delle materie prime (marzo 2022).

eit RawMaterials
Connecting matters
Co-funded by the European Union





Laboratorio di Chimica per le Tecnologie

Grazie per l'attenzione

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

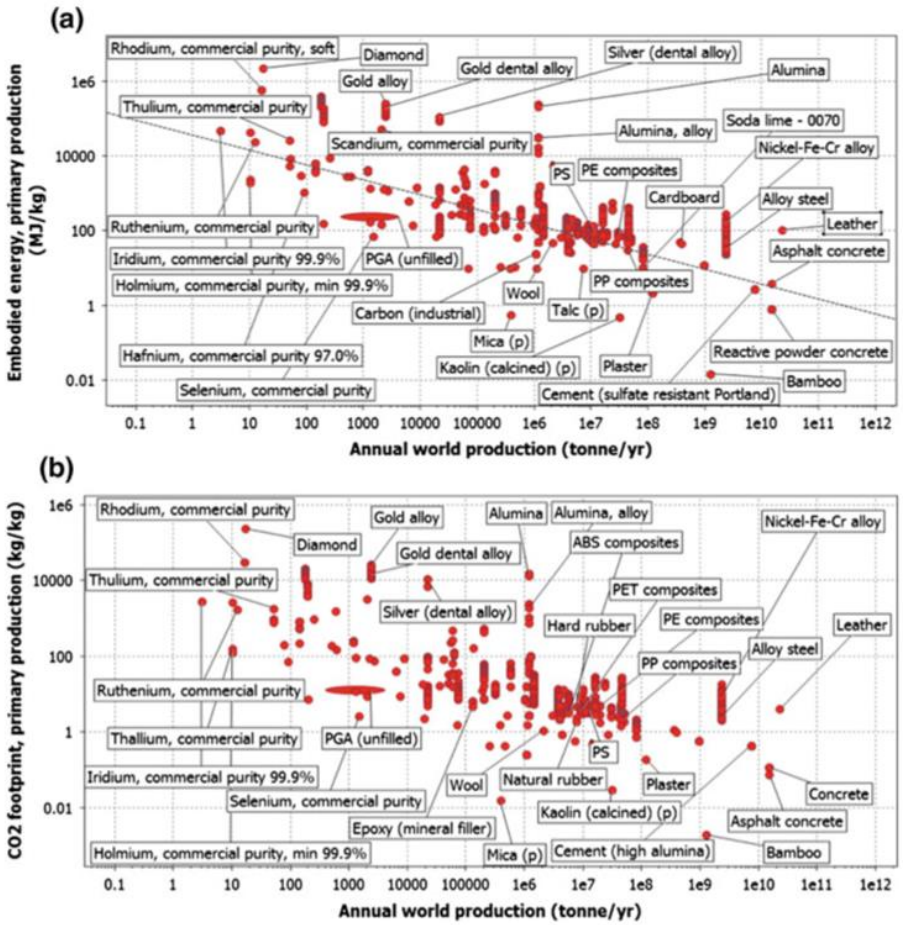
INSTM

elza.bontempi@unibs.it

Valutazione di sostenibilità della tecnologia proposta

ESCAPE approach: Evaluation of Sustainability of material substitution using CArbon footPrint by a simplifiEd approach.

Reference: Bontempi, E., 2017. Raw materials substitution sustainability. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-60831-0
And DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125762



Embodied Energy: «It comprises the energy consumed during the extraction and processing of raw materials, transportation of the original raw materials, manufacturing of components and energy use for various processes during the components construction.»

CO_2 footprint: «It represents the equivalent mass of greenhouse gases (kg CO_2 equivalent), in kg, produced and released into the atmosphere as a consequence of the production and use of 1 kg of the material »

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

Sustainability analysis has shown that environmental sustainability of the recovery process (even if still not optimized) may be achieved if the material will reach a SiO_2 content of at least 80% (in this ash Si was about 16%).
From an environmental point of view, a good practice to manage SSA may consist in P recovery by wet chemical extraction, and then address the solid residual as building material (for example for cement production).