

REPORT APPLICATIVO

ANALISI DI LABORATORIO & ANALISI DA PROCESSO
NUTRIENTI
FOSFATO



Analisi ed eliminazione dei fosfati nelle acque

Un aumento nella crescita delle alghe, che nel peggiore dei casi può causare l'eutrofizzazione delle acque superficiali, è una delle **conseguenze dell'elevata concentrazione dei fosfati**. I limiti stabiliti per legge relativi ai valori di $\text{PO}_4\text{-P}$, negli scarichi di acque reflue, dovrebbero impedire il verificarsi di casi come quello descritto ed illustrato nell'immagine sopra riportata. Pertanto, negli impianti di depurazione viene effettuata un'**eliminazione mirata del fosforo**: biologica, contemporaneamente alla nitrificazione/denitrificazione, o chimica, con precipitanti dedicati. Un'**analisi affidabile del $\text{PO}_4\text{-P}$** è indispensabile sia per il monitoraggio dei valori limite sia per il **controllo** ottimale, quindi quanto più economico possibile, **dell'eliminazione del fosforo**.



Autore:
Petra Pütz
- Ing. chimico
- Applicazione prodotti di
laboratorio HACH LANGE

Fosfati nelle acque: origine ed eliminazione



Fig. 1: Fotometro DR 3800 sc con 230 metodi HACH LANGE preprogrammati, per esempio, per la determinazione di COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, TN, orto $\text{PO}_4\text{-P}$ e P_{tot}

Effetti dei fosfati sulle acque superficiali

I composti del fosforo sono fitonutrienti e causano la crescita di alghe nelle acque superficiali. A seconda della concentrazione dei fosfati presenti nelle acque può verificarsi una eutrofizzazione o lo sbilanciamento della qualità delle acque superficiali. Un grammo di fosforo fosfato ($\text{PO}_4\text{-P}$) consente la crescita di 100 g di alghe. Una volta morte queste alghe, i processi di decomposizione richiedono un fabbisogno di ossigeno di circa 150 g. Le concentrazioni critiche per una eutrofizzazione iniziale, nei corsi d'acqua, si attestano intorno allo 0,1-0,2 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$, mentre nelle acque stagnanti addirittura intorno allo 0,005-0,01 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$. A causa del rischio potenziale per le acque superficiali, la direttiva UE 91/271/CEE fissa i valori limite per lo scarico di composti del fosforo in un corpo idrico ricettore. In base alle dimensioni dell'impianto di depurazione, il limite è stabilito a 2 mg/l P_{tot} (10.000 – 100.000 a.e.) o a 1 mg/l P_{tot} (> 100.000 a.e.).

Da dove viene il fosfato?

I composti del fosforo arrivano nelle acque reflue o direttamente nelle acque superficiali attraverso:

- Dilavamenti di fertilizzanti
- Escrementi umani e animali
- Detersivi e prodotti detergenti

Il carico totale di PO_4 si compone di ortofosfato + polifosfato + composti organici del fosforo; di norma, la percentuale maggiore è costituita dall'ortofosfato PO_4 .

I fosfati sono presenti nell'acqua in forma disciolta, colloidale o solida. Pertanto, prima di procedere all'analisi, è importante decidere quale parte dei composti del fosforo deve essere analizzata: per determinare unicamente gli ortofosfati (ad esempio per il controllo della precipitazione P) il campione deve essere soltanto filtrato prima di essere analizzato. Se invece deve essere misurata la concentrazione totale di PO_4 (ad esempio per il controllo dei valori limite) è necessaria una omogeneizzazione iniziale del campione con digestione finale (decomposizione).

Tabella 1: Composizione del carico P e relativa determinazione

| Composti P | Formula | Trattamento del campione | Test cuvetta | Apparecchiatura da processo | Indicazione del risultato + campo d'impiego |
|---|---|-------------------------------|--|---|--|
| Ortofosfato | PO_4^{3-} | Filtrazione | LCK049* LCK349* LCK348* LCK350* | PHOSPHAX sc (metodo Vanadato-Molibdato) | - Orto $\text{PO}_4\text{-P}$ (per es. acque reflue: controllo della precipitazione P) - Orto PO_4 (per es. acqua potabile e di caldaia) |
| Polifosfati | $\text{PO}_4\text{-PO}_4\text{-PO}_4\text{-}$ | Omogeneizzare, decomposizione | | | |
| Composti P organici | R- PO_4 | Omogeneizzare, decomposizione | | | |
| Carico totale (ortofosfato + polifosfato + composti P organici) | Totale PO_4 | Omogeneizzare, decomposizione | LCK349* LCK348* LCK350* | PHOSPHAX sigma (metodo del blu di fosfomolibdeno conforme a EN 1189) | - P_{tot} = Totale $\text{PO}_4\text{-P}$ (per es. acque reflue: controllo dei valori limite), - Totale PO_4 (per es. acqua potabile e di caldaia) |

Importante: nell'analisi delle acque reflue, la concentrazione di PO_4 viene sempre espressa in termini di contenuto di fosforo nel fosfato! Il risultato viene indicato in $\text{PO}_4\text{-P}$ (fattore di conversione: $\text{PO}_4\text{-P} \times 3,07 = \text{PO}_4$). I valori limite fissati dalla legge, per esempio, per gli scarichi degli impianti di depurazione sono espressi nell'unità P_{tot} = Totale $\text{PO}_4\text{-P}$.

* LCK348, 349 e 350: metodo del blu di fosfomolibdeno conforme a EN 1189, LCK049: metodo Vanadato-Molibdato

Eliminazione del fosforo

Oggi, nel flusso in ingresso di un impianto di depurazione municipale si presume una concentrazione media di 9 mg P_{tot} . Questo valore deve essere ridotto al valore limite di scarico stabilito dalla normativa applicabile. A tal fine esistono due possibilità: l'**eliminazione biologica del fosforo** o la **precipitazione chimica del fosfato** (si vedano le caselle di testo a destra). Gli svantaggi di tutti i processi di precipitazione sono l'aumento di salinità nelle acque reflue (e quindi anche del corpo idrico ricettore) ed il costo dei precipitanti in continuo aumento. Inoltre, i sali di fosfato precipitati aumentano sensibilmente il volume dei fanghi. Per questo motivo, nella pratica comune si utilizza prevalentemente una combinazione tra eliminazione biologica e chimica per minimizzare il consumo di precipitanti.

Analisi del di fosforo

Ai fini del controllo e del monitoraggio dell'eliminazione del fosforo e, non da ultimo, per il controllo dei valori limite sono necessarie analisi regolari, in vari punti di misura, del processo di depurazione delle acque reflue. Inoltre, un dosaggio di precipitanti mirato e adattato al carico specifico del fosforo consente un elevato risparmio di costi.

La determinazione di PO_4 -P può essere effettuata mediante Test in Cuvetta oppure on-line con un misuratore di processo. Di norma vengono create le cosiddette curve di andamento. Questo significa che si misura (per esempio durante un'intera giornata) a intervalli regolari la concentrazione di PO_4 -P in uno stesso punto di misurazione per ottenere una panoramica temporale esatta del volume del carico di PO_4 . Attraverso la curva è possibile regolare l'aggiunta necessaria di precipitante (si veda fig. 2). Ancora più efficace è, naturalmente, un rilevamento continuo della concentrazione di PO_4 -P con un collegamento diretto all'aggiunta di precipitante.

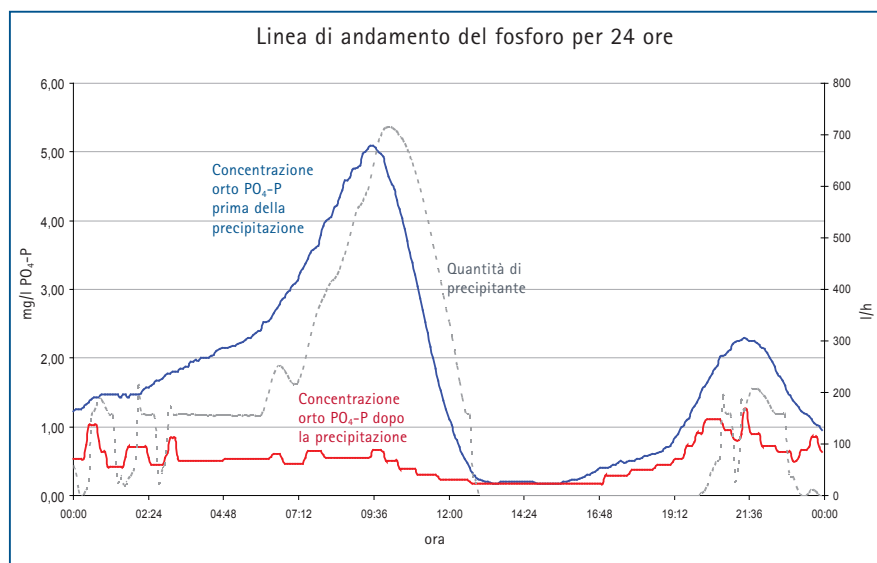


Fig. 2: Linea di andamento quotidiano del fosforo in un grande impianto di depurazione tedesco



Fig. 3: Test in Cuvetta LANGE LCK349 per la determinazione di ortofosfato e fosforo totale, range di misura 0,05-1,5 mg/l PO_4 -P

Eliminazione biologica del fosforo

Stoccaggio del fosforo in eccedenza nei flocculi di fanghi attivi. Ciò si verifica quando il fango si trova in condizioni ambientali alternativamente aerobiche e anaerobiche (apporto di ossigeno attivato/disattivato). Il presupposto per un'eliminazione biologica del fosforo funzionante è una presenza sufficiente di sostanze organiche facilmente biodegradabili (BOD_5).

Un rapporto $P/BOD_5 < 0,03$ e un rapporto $N/BOD_5 < 0,25$ all'ingresso del bacino costituiscono i presupposti ideali per un efficace abbattimento biologico del fosforo

Precipitazione chimica del fosfato

Con l'ausilio di sostanze chimiche (sali di ferro o di alluminio, latte di calce) i composti di ortofosfato vengono precipitati come fosfati metallici poco solubili. Questi si sedimentano e restano nei fanghi di depurazione. L'aggiunta di precipitante può essere effettuata durante la pre-depurazione (precipitazione preliminare), nella vasca di ossidazione (precipitazione simultanea) o in un bacino di reazione supplementare a valle della vasca di ossidazione (precipitazione successiva). Il metodo più diffuso è la precipitazione simultanea, in quanto più economica.

Le cause e le soluzioni per concentrazioni eccessive di fosforo in uscita

Valori di scarico di fosforo troppo elevati

Se i valori di P_{tot} di un impianto di depurazione sono maggiori rispetto alla norma, dovrebbe essere prima determinata la differenza tra P_{tot} e orto PO_4-P . Se la differenza è minima, la concentrazione di orto PO_4-P è troppo elevata.

Possibili cause e rimedi:

1. Aggiunta di precipitante insufficiente o aggiunta in una posizione sfavorevole
 - Controllare il dosaggio di precipitante
 - Se necessario aumentare la quantità di dosaggio o spostare il punto di dosaggio
2. Il fosforo è presente ridisciolti nella fase di sedimentazione finale
 - Concentrazione di orto PO_4-P in uscita sensibilmente maggiore rispetto a quella dello stadio di nitrificazione
 - Aumentare il contenuto di ossigeno nello stadio di nitrificazione o il rapporto di fanghi attivi



Fig. 4: PHOSPHAX sc per la determinazione continua di ortofosfato per il controllo ottimale dell'eliminazione del fosforo

Se, invece, la differenza fra P_{tot} e orto PO_4-P è elevata, è presente un'alta percentuale di composti P non disciolti.

Possibili cause e rimedi:

1. Elevata percentuale di solidi a causa della perdita di fanghi
 - Flocchi o struttura di fanghi attivi troppo leggeri, troppo piccoli o filamentosi in concomitanza a sovraccarichi idraulici (pioggia, disgelo)
 - Verificare la capacità acida nella vasca di ossidazione o adottare misure per combattere il fango rigonfiato
2. Presenza di polifosfonati difficilmente biodegradabili, che possono provenire, per esempio, da detergenti industriali
 - Questa situazione può essere risolta solo attraverso l'eliminazione nel punto in cui si verifica, in quanto i precipitanti non reagiscono con questi composti.

Bibliografia

- Report applicativo HACH LANGE "Misura e controllo del processo di abbattimento dell'azoto e del fosforo", Febbraio 2008.
- Report applicativo HACH LANGE "Rapporti ottimali dei nutrienti per il trattamento delle acque reflue", Marzo 2008
- Kirsten Sölter, Norbert Weber, Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie: Anwendungsbericht Ch. No. 76 "Optimierte P-Elimination", Marzo 2000



"Il Waterframework europeo, recepito in Italia come Testo Unico Ambientale (152/2006), prescrive il monitoraggio e il controllo del fosforo, quale parametro fortemente eutrofizzante, all'uscita degli impianti di depurazione sia civili sia industriali.

Per gli impianti che superano i 100.000 abitanti equivalenti il limite massimo dello scarico è fissato a 1 mgP/l. I Piani di Risanamento prevedono inoltre l'abbattimento in percentuale dei composti a base di fosforo, in relazione alla grandezza dell'impianto di depurazione, per valori anche molto elevati. HACH LANGE oggi riesce ad avere una soluzione efficace e semplice per il monitoraggio del fosforo attraverso i Test in Cuvetta che coprono un intervallo di misura compreso tra 0,01 e i 20 mgP/l."

Dr. Stefano Malusardi
Sales Manager Laboratorio
HACH LANGE srl