



Gruppo di Lavoro 2
– *Tecnologie e buone pratiche* –

P4

Le tecnologie disponibili per il recupero del
fosforo

[pagina lasciata intenzionalmente bianca]

INDICE

INDICE	3
Premessa	13
Parte I Introduzione	14
1. Introduzione	15
1.1. Introduzione alle fonti alternative di fosforo	17
1.2. Scarti agricoli, agroalimentari ed agroindustriali (Di Matteo, Di Natale, Piscioneri-ENEA).....	18
1.2.1. Disponibilità di scarti e residui del settore agricolo e agroindustriale.....	19
1.2.2. Contenuto approssimativo	21
1.2.3. Tecnologie	22
1.3. Batterie a ioni di litio (Forte F., Fontana D., ENEA).....	23
1.3.1. Introduzione alla tecnologie per il recupero del fosforo da batterie a ioni di litio	27
1.4. Fosfogesso (Forte F., Fontana D., ENEA)	27
Parte II Migliori tecniche disponibili a livello internazionale o in fase di studio per il recupero del fosforo da fonti non convenzionali (Fatone F., Eusebi A.L., Foglia A., Radini S, UNIVPM)	29
2. Introduzione ed inquadramento della problematica.....	30
3. Fonti non convenzionali per il recupero del fosforo: generalità	32
3.1. Fonte non convenzionale: Acque reflue e Fanghi di depurazione	33
3.1.1. Caratteristiche chimico-fisiche dei reflui e dei fanghi di depurazione	35
3.1.2 Distribuzione del carico di massa di fosforo negli impianti convenzionali	38
3.1.3 Processi convenzionali di rimozione del fosforo.....	39
3.1.4. Potenziali di recupero del Fosforo e indicazioni europee.....	44
3.2 Fonte non convenzionale: Rifiuti o sottoprodotti organici	47
3.2.1. Caratteristiche chimico-fisiche: Rifiuti o sottoprodotti organici	49
3.2.2. Potenziali di recupero del Fosforo e indicazioni europee.....	51
3.3. Fonti non convenzionali da altre attività industriali	53
3.3.1 Polveri estinguenti	53
3.3.2 RAEE e Batterie a litio.....	54
3.3.3. Scorie dell'Industria siderurgica	58
3.3.4. Acque reflue di industrie farmaceutiche.....	60
3.4. Sintesi delle fonti non convenzionali	61

4.	Teoria di base e tipologie di processi per il recupero del Fosforo	62
4.1.	Processi di Precipitazione Chimica/Cristallizzazione	62
4.2.	Processi di separazione selettiva (Scambio Ionico)	64
4.3.	Processi Elettrochimici	66
4.4.	Pretrattamenti per la dissoluzione e/o estrazione del fosforo	67
4.4.1.	Lisciviazione acida.....	67
4.4.2.	Ossidazione chimica a umido	68
4.4.3.	Carbonizzazione idro-termica.....	68
4.4.4.	Processo Termo-chimico	68
4.4.5.	Gassificazione	69
4.5.	Schemi e combinazioni di processi	69
5.	Tecnologie disponibili o in fase di studio e casi applicativi per il recupero del fosforo	71
5.1.	Tecnologie applicate ai flussi liquidi	71
	Pearl Ostara	71
	NuReSys	74
	Crystalactor.....	80
	Phosphogreen.....	82
	STRUVIA	84
	ANPHOS	87
	PRISA.....	88
	P-Roc.....	89
	AirPrex®/CalPrex®	90
	PHOSPAQ	92
	Phosnix.....	95
	REM-NUT	96
	Seaborne.....	98
	GIFHORN	100
	STUTTGART.....	102
	RAVITA	104
	SaNiPhos	107
5.2.	Tecnologie applicate alle ceneri	107
	ASH DEC	107

Ash2Phos	110
ECOPhos.....	112
LeachPhos.....	113
PASH	115
RECOPhos	116
ThermPhos.....	117
TETRAPHOS/REPHOS	118
MEPHREC.....	119
5.3. Altre Tecnologie/Casi Studio applicati a fonti non convenzionali	121
SELCO-Ecopurin	121
REPHATER	121
5.4. Altre Tecnologie/Casi Studio in impianti di trattamento acque reflue e rifiuti	122
5.5. Confronto delle prestazioni e dei consumi delle diverse tecnologie per il	
recupero del fosforo	123
6. Caratteristiche dei prodotti.....	130
6.1. Tipologie di prodotti recuperabili	131
6.1.1. Proprietà chimico-fisiche finali, caratteristiche agronomiche e	
biodisponibilità.....	132
6.1.2. Parametri di Efficienza Agronomica di «Utilizzo del Fosforo»	135
6.1.3. Settori di applicazione e costi di vendita.....	140
7. Considerazioni conclusive sulle tecnologie per il recupero di fosforo da fonti non	
convenzionali.....	145
Parte III Risultati della consultazione delle tecnologie a disposizione, delle esperienze	
a e casi studio condotti dai partecipanti al Tavolo tecnico della Piattaforma Italiana del	
Fosforo.....	147
8. Piattaforma Italiana del Fosforo: indagine delle tecnologie disponibili	148
9. Elenco di risultati dell'indagine sulle Tecnologie disponibili e delle esperienze	
condotte emerse dalla consultazione della Piattaforma Italiana del Fosforo	149
9.1. Defosfatazione acque reflue industria agroalimentare: (Pizzoli SpA)	149
9.2. Polo Tecnologico di Sesto San Giovanni - biopiattaforma integrata: (Gruppo	
CAP) 150	
9.3. Impianto di recupero del Fosforo (Struvite) da surnatanti anaerobici:	
Università Politecnica delle Marche, Università Verona e Università Venezia con Alto	
Trevigiano Servizi (al tempo con Comune di Treviso)	151

9.4. Recupero di P da fanghi tramite carbonizzazione idrotermica (HTC): (Acea e Ingelia).....	154
9.5. Rimozione fosforo dalle acque reflue tramite processo Phostrip©. (IRETI) .	155
9.6. Struvia™ (Veolia)	157
9.7. Conversione Termochimica di biomasse residuali. Università di Enna Kore, Università di Trento. (Carborem srl)	158
9.8. Recupero P da digestato sotto forma di struvite a mezzo di cristallizzazione: (Gruppo Ricicla, Università di Milano)	158
9.9. Analisi critica di fattibilità tecnico-economica sull'applicazione di tecnologie per il recupero di struvite in impianti di depurazione delle acque reflue urbane (Hera e Università Politecnica delle Marche)	159
9.10. Aumento dell'efficienza di assimilazione vegetale di fosforo ammendando il suolo con scarti agricoli compostati con e senza microorganismi selezionati (Cozzolino V., Piccolo A., Università di Napoli Federico II)	159
9.11. Produzione di bioti microbici , tra cui alcuni capaci di migliorare le capacità della pianta di assimilare il fosforo e come conseguenza poter diminuire l'apporto di fosforo per le coltivazioni agrarie (CCS AOSTA SRL)	160
9.12. Promozione delle interazioni rizosferiche (micorrizazione) attraverso pratiche agronomiche conservative per la riduzione degli input esterni in orticoltura biologica: (Trinchera A., CREA)	161
9.13. Poultry manure based bioactivator for better soil management through bioremediation (Dall'Ara A., ENEA)	161
9.14. Utilizzo del digestato come fertilizzante NPK rinnovabile (progetti SYSTEMIC and NUTRI2CYCLE) (Gruppo Ricicla, Università di Milano).....	162
9.15. Recupero di fosforo mediante recupero agricolo del digestato proveniente da co-digestione di fanghi di depurazione civile ed altri rifiuti organici (Acqua & Sole)	162
9.16. Utilizzo di fanghi biologici in agricoltura: IRETI	163
9.17. Valorizzazione fanghi in agricoltura (Evergreen Italia S.r.l.)	163
9.18. Separazione solido-liquido di liquami zootecnici e digestati per ottimizzare la distribuzione del fosforo sui terreni agricoli (CRPA, Centro Ricerche Produzioni Animali) 163	
Conclusioni e attività future	165
Riferimenti bibliografici	167
Sitografia.....	171
Appendice A – TRL.....	172

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1. Domanda di fosforo in rapporto alla domanda totale di fosforo minerale dell'Unione Europea pari a circa 1550 ktP/anno (Hukari et al., 2015).	15
Figura 2. Confronto del contenuto di fosforo in rifiuti ed acque di rifiuto (Laga 2015). 17	
Figura 3. Mercato delle batterie litio-ione, periodo 2012-2017 (Htfmarketreport, 2018).	26
Figura 4 Distribuzione delle rocce fosfatiche nel mondo.....	30
Figura 5 Variazione prezzo delle rocce fosfatiche (del Marocco) dal 2004 al 2019 (https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate&months=180&currency=eur)	30
Figura 6 Confronto tra variazioni del prezzo delle rocce fosfatiche e del petrolio greggio	31
Figura 7 Perdite di fosforo in EU (Van Dijk et al, 2016).....	31
Figura 8 Settori principali dai quali è potenzialmente fattibile e sostenibile il recupero del fosforo (Rahman et al., 2019).....	33
Figura 9 Punti potenziali per il recupero del P negli impianti di depurazione	34
Figura 10 Contenuto di P nei fanghi (indagine UTILITALIA 2019)	36
Figura 11 Distribuzione dei carichi di fosforo negli impianti di depurazione (P-Rex, 2015).....	39
Figura 12 Schemi di flusso applicati negli impianti e scenari di recupero P (Law et Al., 2019).....	40
Figura 13 Sostanza organica e fosforo a supporto dei BNR	41
Figura 14 Configurazioni per la produzione di VFAs a supporto del processo biologico della linea acque (Metcalf and Eddy, 2014)	42
Figura 15 Effetti di diversi VFA sulla crescita di batteri PAO e/o GAO.....	43
Figura 16 TRL e processi per la rimozione ed il recupero del fosforo (A. Soares, IWA Resource Recovery Conference, 2019)	44
Figura 17 Produzione specifica fanghi in Italia nel 2015 (UTILITALIA,2019)	45
Figura 18 Distribuzione del fosforo dei diversi flussi organici (Van Dijk et al.,2016)	51
Figura 19 Componenti delle LIBs.	55
Figura 20 Processo idro-metallurgico per il recupero delle batterie esauste.....	56
Figura 21 Recupero Fosforo da batterie in litio (Li et al.,2017).....	57
Figura 22 Schema di flusso per la lisciviazione e il recupero del fosforo dalle batterie a litio	58
Figura 23 Schema di flusso per il recupero di P da scorie (Morita et al.,2002)	59
Figura 24 Particelle di Fe-C-P prodotte da scorie siderurgiche	60
Figura 25 Tipologie di reattori per la formazione e la precipitazione di Sali di fosforo .	64
Figura 26 Schema scambio ionico selettivo	65
Figura 27 Rappresentazione schematica del metodo elettrochimico	67
Figura 28 Schema di flusso della lisciviazione acida seguita da precipitazione	69
Figura 29 Schema di flusso di ossidazione a umido seguita da precipitazione.....	70
Figura 30 Combinazione di lisciviazione, estrazione e precipitazione	70

Figura 31 Schema di flusso Pearl di Ostara	72
Figura 32 Dimensioni del reattore PEARL di OSTARA.....	72
Figura 33 Schema di flusso di NuReSys	75
Figura 34 Schema dell'approccio con fango concentrato	75
Figura 35 Schema approccio fango digerito (semplice stripping).....	76
Figura 36 Schema approccio fango digerito	76
Figura 37 Schema NuReSys-Hybrid.....	77
Figura 38 Reattore Crystalactor.....	81
Figura 39 Reattore Phoshorgreen	83
Figura 40 Reattori STRUVIA	85
Figura 41 Schema di flusso STRUVIA	85
Figura 42 Schema di flusso APHOS.....	87
Figura 43 Schema di flusso Tecnologia PRISA (Montag et Al., 2009).....	89
Figura 44 Schema di flusso P-Roc	89
Figura 45 Possibili punti di applicazione di Airprex® nelle filiere.....	90
Figura 46 Schema di flusso Airprex® (Ref. P-Rex, 2015).....	91
Figura 47 Schema di flusso e reattore PHOSPAQ.....	93
Figura 48 Caso studio di LOMM, NL	94
Figura 49 Caso studio di Olburgen; NL	95
Figura 50 Caso studio di Severn Trent UK	95
Figura 51 Caso studio di De Dommel, NL	95
Figura 52 Schema di flusso della tecnologia Phosnix	96
Figura 53 Schema di flusso REM-NUT	97
Figura 54 Schema di flusso della tecnologia Seaborne	99
Figura 55 Schema di flusso Gifhorn	101
Figura 56 Schema di flusso STUTTGART	102
Figura 57 Caso applicativo di STUTTGART, Offenburg, Germany	104
Figura 58 Schema di flusso RAVITA (L. Rossi, IWA Conference, Venezia 2019).....	105
Figura 59 Scala pilota di RAVITA presso il WWTP di Viikinmäki (L. Rossi, IWA Conference, Venezia 2019).....	106
Figura 60 Contenuto di metalli pesanti dei fanghi di RAVITA rispetto ai fanghi di depurazione di Viikinmäki WWTP e limite legislativo della Finlandia: (a) cadmio e mercurio, (b) arsenico, piombo e nichel, (c) cromo, rame e zinco (L. Rossi et al., 2018)	106
Figura 61 Principio di funzionamento di ASH-DEC (J. Ulbrich et al., IWA conference, 2019).....	108
Figura 62 Schema di processo ASH DEC	109
Figura 63 Schema del processo Ash2Phos	110
Figura 64 Caso applicativo KEMIRA, Svezia	111
Figura 65 Schema di flusso ECOPHOS.....	113
Figura 66 Schema di Flusso LEACHPHOS	114
Figura 67 Schema di flusso concettuale PASH	115
Figura 68 Schema di flusso PASH (Nieminen, 2010)	116

Figura 69 Schema di flusso RECOPHOS	116
Figura 70 Reattore RECOPhos	117
Figura 71 Schema di flusso TETRAPHOS	118
Figura 72 Bilancio di massa TETRAPHOS	118
Figura 73 Schema di flusso MEHPREC	119
Figura 74 Consumi elettrici (a) e termici (b) specifici per kg P recuperato (P-Rex, 2015)	127
Figura 75 Tecnologie e Costi specifici (Egle et al., 2016).....	128
Figura 76 Consumo specifico dei diversi reagenti (P-Rex, 2015)	129
Figura 77 Suddivisione del sottoprodotto in funzione del processo applicato (STRUBIAS Project, final report)	132
Figura 78 Quantità di fosforo biodisponibile per le piante (Egle et al., 2016)	135
Figura 79 Fosforo disponibile e assimilabile dalle piante, il concetto di RAE (Hamilton et al.,2017)	137
Figura 80 Settori di applicazione e usi del fosforo recuperato (Withers et Al. 2015)..	142
Figura 81. Rendering del Polo Tecnologico di Sesto San Giovanni (MI).....	151
Figura 82. Schema a Blocchi Semplificato - Impianto FBR-Treviso	152
Figura 83. Immagine dell'Impianto FBR-Treviso	154
Figura 84. Immagine della struvite prodotta nell'Impianto FBR-Treviso	154
Figura 85. Schema di processo del Phostrip per la rimozione del fosforo dalle acque reflue (Modificato da Metcalf and Eddy, 2014).	156
Figura 86. Schema di flusso dell'impianto di trattamento reflui di Roncoesi.	157

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1. Principali caratteristiche dei tre maggiori flussi di fosforo potenzialmente recuperabili in Europa (Modificata da Nattorp et al., 2019).....	18
Tabella 2. Contenuto approssimativo di fosforo in diverse matrici di origine agroindustriale.....	21
Tabella 3. Concentrazioni medie di fosforo in diverse matrici organiche (Schröder et al., 2010).....	22
Tabella 4. Esempi di alcune processi per il recupero e riuso del fosforo da diverse matrici (Schröder et al., 2010).....	23
Tabella 5. Dati import/export per batterie litio-ione in Europa (850760: Electric accumulators; lithium-ion, including separators, whether or not rectangular (including square)).....	25
Tabella 6. Dati import/export per batterie litio-ione in Italia (850760: Electric accumulators; lithium-ion, including separators, whether or not rectangular (including square)).....	26
Tabella 7 Caratteristiche dei flussi liquidi nel settore depurativo (Metcalf,2014).....	35
Tabella 8 Contenuto di Fosforo nei fanghi di depurazione (Metcalf & Eddy, 2014).....	36
Tabella 9 Caratteristiche dei surnatanti in linea fanghi di impianti di depurazione (Metcalf & Eddy,2014).....	37
Tabella 10 Caratteristiche delle ceneri ottenute dai fanghi di depurazione (Merino et al.,2005).....	38
Tabella 11 Configurazioni dei processi per la rimozione del fosforo in alcuni paesi UE	41
Tabella 12 Potenziale recupero fosforo in Europa dai fanghi di depurazione (ESPP)....	45
Tabella 13 Paesi Membri e Sintesi dei Regolamenti sul Recupero del Fosforo da reflui	46
Tabella 14 Settori con flussi ricchi di fosforo (Kataki et al., 2016)	48
Tabella 15 Contenuto di fosforo nelle Biomasse/Acque di scarto di origine organica (elaborazione UNIVPM).....	50
Tabella 16 Potenziale di recupero del fosforo da matrici organiche (ESPP)	52
Tabella 17 Paesi Membri e Sintesi dei Regolamenti sul Recupero del Fosforo da reflui zootecnici e industriali (elaborazione UNIVPM).....	52
Tabella 18 Caratteristiche e contenuto di Sali di fosforo nelle polveri degli estintori (http://prophoschemicals.com/products/polvere/).....	54
Tabella 19 Recupero Fosforo da batterie in litio (Li et al.,2017).....	56
Tabella 20 Caratteristiche delle scorie della produzione dell'acciaio %w/w (Morita et al., 2002)	58
Tabella 21 Recupero P da scorie di produzione dell'acciaio (Morita et al., 2002).....	60
Tabella 22 Fonti non-convenzionali: Contenuto di fosforo, potenziali di recupero e livello di maturità.....	61
Tabella 23 Principali processi applicati per il recupero del fosforo (Canziani et al., 2018)	62
Tabella 24 Caratteristiche tecnologia PEARL OSTARA.....	73
Tabella 25: Referenze Pearl Ostara	74

Tabella 26 Caratteristiche tecnologia Nuresys.....	77
Tabella 27: Referenze NuReSys	78
Tabella 28 Tecnologia NuReSys applicata ai prodotti lattiero-caseari.....	78
Tabella 29 Tecnologia NuReSys applicata all’effluente dalla produzione di patatine fritte.....	79
Tabella 30 Tecnologia NuReSys applicata all’effluente dalla produzione di patatine fritte.....	79
Tabella 31 Tecnologia NuReSys applicata all’industria di produzione di patate.....	80
Tabella 32 NuReSys e Recupero P da reflui farmaceutici.....	80
Tabella 33 Caratteristiche tecnologia CRYSTALACTOR.....	82
Tabella 34: Referenze Crystalactor.....	82
Tabella 35 Caratteristiche della struvite prodotta mediante la tecnologia PHOSPHORGREEN.....	83
Tabella 36 Referenze PHOSPHORGREEN.....	84
Tabella 37 Caratteristiche tecnologia STRUVIA.....	86
Tabella 38 Referenze tecnologia ANPHOS	88
Tabella 39 Caratteristiche tecnologia AIRPREX®	91
Tabella 40:Referenze AirPrex®	92
Tabella 41 Struvite prodotta dalla tecnologia PHOSPAQ a confronto con i limiti per i fertilizzanti.....	93
Tabella 42 Referenze PHOSPAQ	94
Tabella 43 Referenze Phosnix.....	96
Tabella 44 Dati di progetto REM-NUT applicazione in scala pilota.....	97
Tabella 45 Performance e costi dei reagenti- REM-NUT.....	98
Tabella 46 Caratteristiche tecnologia SEABORNE	100
Tabella 47 caratteristiche tecnologia GIFHORN	101
Tabella 48 Referenze Gifhorn.....	102
Tabella 49 Caratteristiche tecnologia STUTTGART.....	103
Tabella 50 caratteristiche tecnologia ASHDEC	109
Tabella 51 Referenze ASHDEC	110
Tabella 52 Caratteristiche prodotto recuperato da Ash2PhoS	112
Tabella 53 Referenze ECOPHOS	113
Tabella 54 Caratteristiche tecnologia LEACHPHOS	114
Tabella 55 Referenze LeachPhos	115
Tabella 56 Caratteristiche tecnologia MEPHREC.....	120
Tabella 57 Referenze MEPHREC	120
Tabella 58: Referenze Ingelia (http://www.ingelia.it).....	123
Tabella 59 Tabella riassuntiva delle tecnologie disponibili per il recupero del fosforo (elaborazione UNIVPM).....	126
Tabella 60 Sali di Fosforo fossili riconosciuti come fertilizzanti dal Regolamento 1907/2006	130
Tabella 61 Fattibilità di riutilizzo del fosforo contenuto nei prodotti STRUBIAS (ESPP)	131

Tabella 62 Caratteristiche dei prodotti recuperati tramite differenti tecnologie (P-rex,2013).....	133
Tabella 63 Caratteristiche principali dei prodotti recuperati (STRUBIAS report)	134
Tabella 64 Contenuto di metalli nei prodotti recuperati (STRUBIAS report).....	134
Tabella 65 Indicatori di Efficienza Agronomica di «Utilizzo del Fosforo»	138
Tabella 66 Parametri relativi di Efficienza Agronomica di «Utilizzo del Fosforo» (elaborazione UNIVPM).....	139
Tabella 67 stabilimenti produttivi di fertilizzanti interessati all'uso di fosforo recuperato (P-rex, 2013)	141
Tabella 68 Valore del fosforo presente nelle rocce fosfatice (STRUBIAS, 2019)	143
Tabella 69 Prezzi stimati per i prodotti STRUBIAS in euro/tonnellata di materiale (STRUBIAS, 2019).....	144
Tabella 70 Prezzi di vendita dei Sali di fosforo da letteratura tecnico-scientifica (elaborazione UNIVPM).....	144
Tabella 71. Volumi delle vasche de sistema dimostrativo di recupero fosforo presso l'impianto municipalizzato di Treviso (si noti che alcune vasche possono lavorare a volumi differenti) (Dati in Cecchi et al., 2003).	153

Premessa

Il presente report è costituito da tre parti:

1. Introduzione;
2. Analisi delle tecnologie disponibili a livello internazionale;
3. Risultati della consultazione delle tecnologie a disposizione, delle esperienze e casi studio condotti dai partecipanti al Tavolo tecnico della Piattaforma Italiana del Fosforo.

La parte 2 del presente report è stata prodotta attraverso il contributo ricevuto da un esperto appositamente incaricato in virtù della alta qualifica nel settore, così come previsto dall'Accordo di collaborazione siglato tra MATTM ed ENEA. Questo ha permesso di migliorare la realizzazione di iniziative dirette a garantire il funzionamento della piattaforma italiana del fosforo.

La parte 3 del presente report, invece, è stata definita consultando i partecipanti alla Piattaforma. È stato sottoposto ai partecipanti un questionario realizzato anche in accordo con e informazioni adatte alla Piattaforma ICESP (Piattaforma Italiana per l'Economia Circolare), con la quale la Piattaforma Italiana del Fosforo (PIF) si relaziona. I questionari sono stati compilati dai partecipanti e sono disponibili in allegato. Per il presente report, **i contenuti dei questionari non sono stati analizzati dal Tavolo tematico dalla Piattaforma stessa; si è invece provveduto ad organizzare nel report i contenuti descrittivi per facilitarne la lettura.**

Occorre sottolineare che alcuni partecipanti al Tavolo tematico hanno espressamente chiesto di "citare la fonte" del materiale utilizzato per la redazione del presente documento. Inoltre, parte del materiale utilizzato come fonte informativa del presente studio che è inerente le tecnologie disponibili a livello nazionale è frutto della compilazione dei sopracitati questionari da parte dei singoli partecipanti alla piattaforma. Il Tavolo tematico, in questa prima fase dei lavori, **non è entrato nel merito del contenuto delle schede ricevute, né ha espresso una opinione tecnico-scientifica o una verifica inerente le informazioni contenute nelle schede.** Per queste ragioni, laddove possibile (ovvero sia ben identificabile chi ha prodotto la parte di documento, ad esempio nella descrizione di una tecnologia) è stata mantenuta la "fonte" del paragrafo che costituisce il presente documento. **Il Gruppo di Lavoro del Tavolo Tematico non si assume alcuna responsabilità per informazioni riportate nei questionari e non ancora soggette a verifica tecnica; non si può ritenere, quindi, che la PIF attraverso questa prima versione del rapporto abbia avallato o selezionato alcune tecnologie o esperienze a discapito di altre eventualmente non ancora intercettate, citate o descritte nel presente documento. Ne consegue, che i contenuti indicati nei questionari allegati non possono ancora essere considerati come "certificati" dalla PIF.**

Parte I

Introduzione

1. Introduzione

L'uso sostenibile del fosforo è argomento di discussione in Unione Europea e nei diversi Stati Membri. L'Unione Europea, infatti, importa oltre il 90% del fosforo minerale utilizzato per sostenere le produzioni industriali. Il fosforo in Europa è principalmente utilizzato per la produzione di fertilizzanti (circa 65%), di additivi alimentari e per altri prodotti chimici quali ad esempio la produzione di detersivi (Figura 1; Hukari et al., 2015). Come conseguenza, nel 2014, l'Unione Europea ha inserito la fosforite nella lista delle materie prime essenziali (Critical Raw Materials, Commissione Europea, 2014). A questa, ha fatto seguito nel 2017 l'inserimento del fosforo nella stessa lista (Commissione Europea, 2017).

Allo stesso tempo, circa il 15 % dell'input di fosforo europeo è perso nei rifiuti solidi, nei fanghi di depurazione e nelle loro ceneri. A questa quantità è da aggiungere che una frazione consistente (anche del 50% a seconda delle caratteristiche del terreno e della natura di fosforo utilizzato nel fertilizzante) del fosforo aggiunta al terreno come fertilizzante non viene assimilato dalle piante e accumula nel terreno o viene rilasciato nei corpi idrici superficiali contribuendo ai fenomeni di eutrofizzazione (Hukari et al., 2015; Ott e Rechberger, 2012; Van Dijk et al., 2016).

Negli ultimi anni si è assistito allo sviluppo di tecnologie per il recupero di fosforo da rifiuti e reflui; molte di tali tecnologie sono già state applicate in piena scala dimostrando la fattibilità del processo (tra numerosi altri riferimenti si veda: Canziani e Di Cosmo, 2018; Egle et al., 2015). Ciononostante, il recupero di fosforo a livello europeo non ha ancora trovato applicazione su larga scala (Hukari et al., 2015).

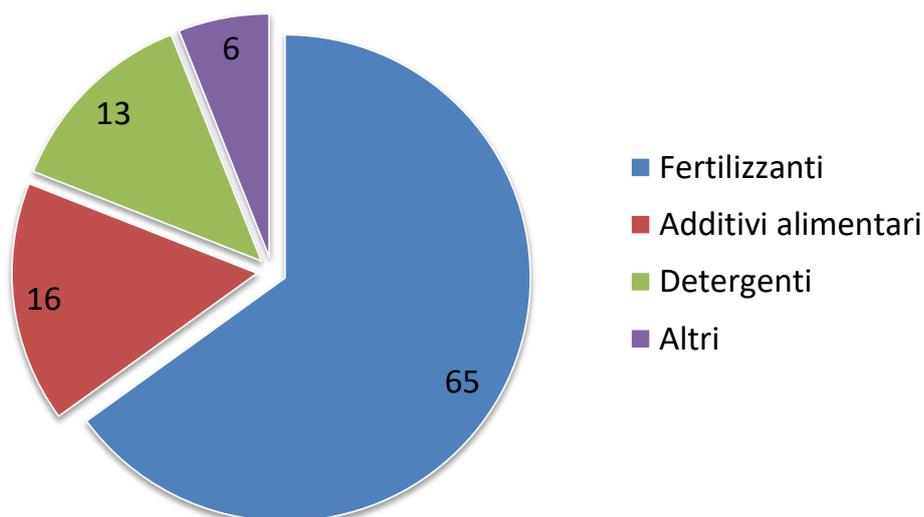


Figura 1. Domanda di fosforo in rapporto alla domanda totale di fosforo minerale dell'Unione Europea pari a circa 1550 ktP/anno (Hukari et al., 2015).

I liquami zootecnici rappresentano una frazione importante del flusso di fosforo a livello europeo; questi sono sostanzialmente distribuiti sul terreno, ad esclusione di casi isolati di allevamenti particolarmente intensivi e di località dove non c'è disponibilità sufficiente di terreno per lo spandimento (Van Dijk et al., 2016).

I fanghi di depurazione in Europa subiscono differenti fini a seconda delle diverse politiche di gestione applicate nei diversi Paesi Membri. Una parte consistente viene distribuito sui terreni, contribuendo al ricircolo di una frazione del fosforo, mentre altre gestioni, quali ad esempio lo smaltimento in discarica, rappresentano una perdita della risorsa (Hukari et al., 2015; Van Dijk et al., 2016).

Contraddittorio il caso dell'incenerimento dei fanghi: nonostante le ceneri rappresentino una matrice promettente per l'applicazione di tecnologie per il recupero di fosforo, queste sono oggi solitamente smaltite in discarica o inertizzate in cementi contribuendo alla perdita della risorsa (Hukari et al., 2015; Nattorp et al., 2019).

Nonostante lo spandimento diretto di fanghi in agricoltura costituisca un modo semplice per riciclare sostanze su terreno (non solo fosforo, ma anche azoto e carbonio organico) in ottica di economia circolare, questo richiede di dover movimentare grosse quantità di materiali (fanghi umidi), che potrebbero dover essere spostate anche a lunghe distanze in regioni dove la disponibilità di terreni con caratteristiche idonee a riceverli è scarsa. Le stesse considerazioni valgono anche per il loro stoccaggio. Allo stesso tempo, recentemente stanno emergendo preoccupazioni per la salvaguardia della qualità ambientale. In questo senso, il recupero di fosforo dai fanghi (ma anche da altre materie di scarto) può facilitare la chiusura dei cicli dei nutrienti in modo complementare al loro uso diretto sul terreno.

1.1. Introduzione alle fonti alternative di fosforo

I flussi maggiormente significativi per le potenzialità di recupero fosforo sono i liquami zootecnici, i fanghi di depurazione, i rifiuti dei macelli e i rifiuti organici.

La frazione umida dei rifiuti solidi urbani (FORSU) in Europa contiene una significativa quantità di fosforo (produzione di circa 187 kt P/a). Tuttavia, la matrice presenta una ampia eterogeneità e la produzione è molto distribuita sul territorio. Inoltre, nonostante l'importante quantità, la concentrazione media di fosforo nella FORSU è di solito minore del 0.5% sul peso secco. Per questa ragione il recupero di fosforo dalla FORSU è stata poco esplorata (Nattorp et al., 2019).

I liquami zootecnici sono per lo più applicati direttamente al terreno, contribuendo al riciclo diretto del fosforo. Allo stesso modo, una parte consistente dei fanghi di depurazione prodotti in Europa sono distribuiti sul terreno (circa 40%). Negli ultimi anni, i flussi provenienti da questa seconda fonte non convenzionale di fosforo (cioè i fanghi di depurazione) stanno subendo importanti variazioni a seguito delle continue evoluzioni delle politiche di gestione dei fanghi nei vari Paesi Membri. Rimane tuttavia una questione in discussione riguardo il reale apporto di fosforo sul terreno a seguito dell'applicazione di fanghi e liquami zootecnici dovuto alla scarsa disponibilità per l'assimilazione delle piante.

Le diverse matrici della linea rifiuti liquidi e solidi presentano un differente contenuto di fosforo che li rende di diverso interesse per un eventuale recupero dell'elemento (Figura 2).

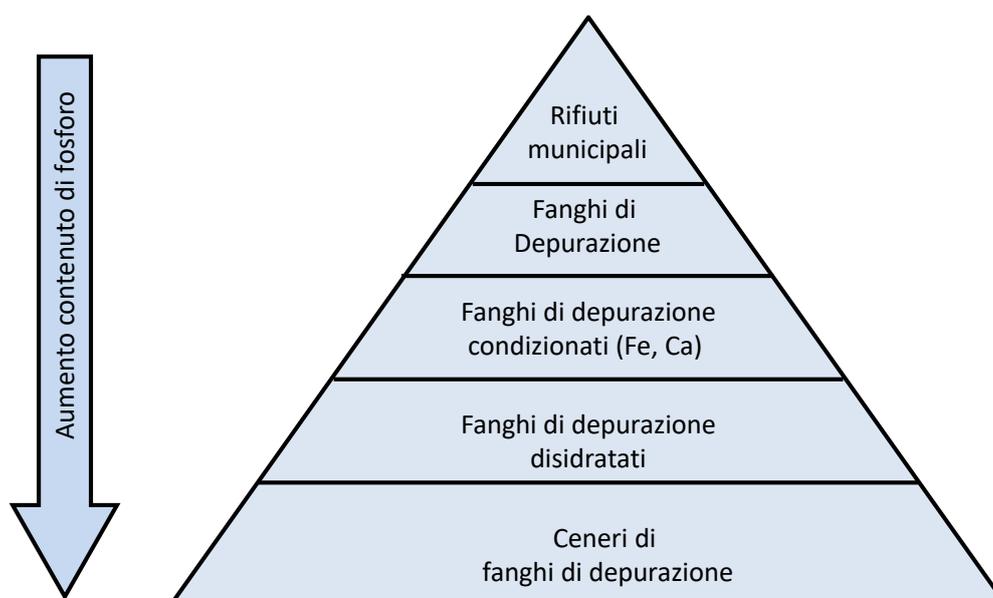


Figura 2. Confronto del contenuto di fosforo in rifiuti ed acque di rifiuto (Laga 2015).

Nonostante per lungo tempo le farine di carne ed ossa fossero state utilizzate per la produzione di alimenti per animali, questo impiego è stato proibito (Regolamento CE n. 1774/2002) a seguito dei casi di BSE (Nattorp et al., 2019). Questo prodotto di scarto, quindi, potrebbe costituire una interessante matrice per il recupero del fosforo nel breve futuro. La Tabella 1 riporta alcune caratteristiche delle principali matrici per il recupero del fosforo.

Tabella 1. Principali caratteristiche dei tre maggiori flussi di fosforo potenzialmente recuperabili in Europa (Modificata da Nattorp et al., 2019).

	Letame	Fanghi si depurazione	Farina di carne ed ossa
Quantità (ktP/a)	1810	374	312
Riciclati (%)	97	39	6
Materiale secco (%)	5-30	~25 (10-50)	90-95
P nel secco (%)	0.5 (bovini); 1-2 (pollame); 0.3-2.7 (suini)	2-4	12-15
Contaminanti organici	Farmaceutici	Composti chimici emergenti,	BSE (Encefalopatia Spongiforme Bovina)

1.2. Scarti agricoli, agroalimentari ed agroindustriali (Di Matteo, Di Natale, Piscioneri-ENEA)

Uno studio preparatorio sui rifiuti alimentari nell'UE 27 risalente al 2010 (EU, 2010) ha stimato che ogni cittadino UE, in media, produce circa 180 kg di rifiuti alimentari ogni anno. È dunque auspicabile ridurre la produzione di rifiuti e scarti nelle fasi di produzione e consumo e utilizzare meglio i rifiuti alimentari che si producono. Attualmente, grandi quantitativi di rifiuti alimentari e rifiuti biodegradabili sono bruciati e il fosforo contenuto nelle ceneri spesso non è riutilizzato. A questo si deve aggiungere la grande quantità di fosforo che viene perduta in discarica (CE, 2013).

I flussi di rifiuti derivanti dall'agricoltura e da sottoprodotti della produzione alimentare possono invece riciclare notevoli quantità di fosforo. Alcune di queste fonti hanno avuto negli ultimi anni complicazioni legate alla normativa europea e nazionale sui rifiuti (specificazione di quando un rifiuto biodegradabile non rientra più nella definizione di rifiuto) ed alla garanzia della salute pubblica (come per la farina di carne e ossa e per le proteine animali trasformate, il cui utilizzo deve tenere conto dalle precauzioni per evitare il diffondersi di pericolose patologie, come le encefalopatie spongiformi trasmissibili) (CE, 2013).

Secondo quanto presentato dalla “Ricognizione preliminare sui rifiuti agricoli e sui sottoprodotti dell’agroindustria” (ISMEA, 2016), le attività agricole e agro-industriali producono quantità rilevanti di scarti e sottoprodotti di natura organica di ottima qualità, in quanto costituiti da parti della stessa materia prima che vengono allontanate durante la raccolta (prodotti agricoli) o nel percorso lungo la linea di trasformazione industriale. Vi sono anche flussi di natura organica generati dalle lavorazioni dell’industria agro-alimentare che sono gestiti a tutti gli effetti come “rifiuti”, quali i fanghi di depurazione e i prodotti alimentari confezionati difettosi e/o scaduti o comunque non conformi.

I sottoprodotti dai quali derivano le biomasse-rifiuto disponibili sul territorio nazionale sono inquadrati secondo le seguenti comparti di provenienza:

- agricoltura (produzioni vegetali e animali);
- agro-industria: trasformazione latte, comparto della macellazione, trasformazione ortaggi e frutta, trasformazione olive e trasformazione uva;
- industria del legno.

Per la finalità del presente documento sono da considerare, a titolo non esaustivo, i residui della raccolta o lavorazione aziendale o industriale di prodotti destinati all’alimentazione umana o animale.

- Residui della raccolta o della lavorazione aziendale delle colture agrarie (Sottoprodotti agricoli):
 - Foglie e altre parti di piante, Residui potatura, Frutti/prodotti di scarto
- Scarti della lavorazione industriale di prodotti vegetali e animali (Sottoprodotti industriali), nello specifico i residui dell’industria:
 - Molitoria dei cereali (cruscami, pula, ecc.);
 - Olearia (farine di estrazione, ecc.);
 - Saccarifera (polpe di barbabietola);
 - Dell’amido (farine glutinate, glutine di mais, ecc.);
 - Ittica (farina di pesce, solubili di pesce);
 - Fermentative di alcool e birra (radichette di malto, solubili di distilleria, pannello di vinaccioli);
 - Della macellazione (farine di carne, di sangue, di penne)

1.2.1. Disponibilità di scarti e residui del settore agricolo e agroindustriale

I dati disponibili (ISMEA, 2016) sono riferiti ad annate diverse (seppure all’interno di una stessa decade) per ogni settore analizzato.

Scarti Vegetali (dati 2006)

Per quanto riguarda i sottoprodotti derivanti dalla produzione erbacea ed arborea del territorio nazionale si possono stimare i quantitativi di sostanza secca lorda che ammontano a 17,7 milioni di tonnellate. Di queste, circa 6,3 milioni di tonnellate sono già reimpiegate e 11,4 milioni di tonnellate sono disponibili.

Sottoprodotti dell'attività di trasformazione delle produzioni animali

Questo settore è quello che potrebbe rilevarsi più interessante, come vedremo più avanti, per la disponibilità di fosforo in termini percentuali. Considerando solo i materiali di categoria 3 e 2, l'industria Italiana della macellazione produce circa 1,1 milioni di tonnellate di sottoprodotti di origine animale. (Sono stati esclusi i materiali di categoria 1, pericolosi per la salute umana e per l'ambiente ai sensi del Reg. 1774/2002)

Sottoprodotti dell'industria lattiero casearia (Dati 2015 stima ISMEA)

La quantità stimate di siero totale, secondo i dati Ismea, ammonta ad un totale di circa 9 milioni di tonnellate nel 2015.

Scarti e sottoprodotti dell'industria di trasformazione delle conserve vegetali (frutta e ortaggi)

I dati disponibili sono ricavati da stime in base ai differenti cicli di lavorazione disponibili per prodotto. Non sempre gli scarti ed i sottoprodotti sono catalogati in uscita come rifiuti, per vari motivi, e quindi non sono dichiarati nel MUD. Lo stesso sottoprodotto organico può uscire come rifiuto o seguire altri percorsi come: materia prima per mangimi, redistribuiti sul suolo agrario oppure impianti di compostaggio etc. Per quanto riguarda il pomodoro, secondo i dati del 2008, sono stati avviati alla trasformazione tra i 4 e i 5 milioni di tonnellate con una frazione vegetale di scarto che oscilla tra il 3,8 e l' 8,8% della materia prima di ingresso (media 284.000 tonnellate (ns. elaborazione dati))

Il settore della trasformazione delle patate produce all' incirca 30-35.000 tonnellate tra scarti e sottomisure non commercializzabili che normalmente vengono destinati alla digestione aerobica. Vi sono quindi notevoli difficoltà per la valutazione quantitativa di alcuni settori come quello della frutta trasformata in quanto lo stesso stabilimento lavora ingenti quantità di specie diversa e gli scarti oscillano in percentuale variabile tra il 2,5 ed il 15 % in base alla specie lavorata. La biomassa residua sfugge quindi alle statistiche pur trovando senza difficoltà proficua collocazione sul territorio, dall'alimentazione animale alle distillerie ecc.

Scarti e sottoprodotti industria enologica

Il settore enologico riutilizza gli scarti derivanti dalla vinificazione all'interno dell'azienda stessa oppure le invia all'industria della distillazione che a sua volta chiude il ciclo con l'utilizzo dei residui della distillazione come combustibile a biomasse (Assodistil, Pagina web). Tra gli altri sottoprodotti della distillazione vi è la borlanda utilizzata come fertilizzante ma carente di fosforo (Assodistil, pagina web).

1.2.2. Contenuto approssimativo

Il contenuto in P (% s.s.) è molto variabile a seconda dello scarto considerato. Si riportano, a titolo di esempio, i contenuti per alcune tipologie di scarti (Tabella 2). Le concentrazioni medie di fosforo di diversi rifiuti e sottoprodotti (Schröder et al., 2010) sono presentate nella

Tabella 3.

Tabella 2. Contenuto approssimativo di fosforo in diverse matrici di origine agroindustriale.

Materiale	Contenuto di P (% s.s.)	Riferimento
Paglie di cereali	0,5 – 1,5	*
Semi girasole	0,25	*
Stocchi di mais	1,0 – 1,5	*
Pastazzo di agrumi	0,13 – 0,14	*
Farina di pesce	2,5 – 4,7	**
Farina di scarti avicoli	2,1 – 3,4	**
Farina di carne e ossa (<i>MBM, Meat and bone meal</i>)	3,5 – 6,3	**
Siero di latte vaccino intero non scremato	0,06 – 0,09	***

*<http://www.federica.unina.it/medicina-veterinaria/valutazione-nutrizionale-degli-alimenti-e-dei-sottoprodotti/valutazione-sottoprodotti/>

**Mihalca et al., 2010. Determination of phosphorus fractions in animal protein ingredients. Acta Universitatis Cibiniensis Series E: Food Technology Vol. XIV (2010), no.1

***Bonari et al., 2007. <https://core.ac.uk/download/pdf/54929450.pdf>

Tabella 3. Concentrazioni medie di fosforo in diverse matrici organiche (Schröder et al., 2010).

Organic material	P (% P by weight) ¹¹
Human urine	0.02-0.07
Human faeces	0.52
Human excreta	0.35
Activated sewage sludge	1.4
Sludge (from biogas digester)	0.48-0.77
Struvite	13-14
Cow dung	0.04-0.07
Poultry manure	0.88 -1.27
FYM (Farm Yard Manure)	0.07-0.88
Rural organic matter	0.09
Vermicompost	0.65
Crop residues	0.04-0.33
Urban composted material	0.16-0.44
Oil cake (by-product from oilseed processing)	0.39-1.27
Meatmeal	1.09
Bonemeal	8.73-10.91

1.2.3. Tecnologie

Molto sinteticamente, le tecnologie attualmente in uso per il trattamento delle matrici organiche provenienti da scarti del settore agricolo e agroindustriale comprendono:

- Digestione anaerobica;
- Compostaggio;
- Trattamento termico (disidratazione seguita da granulazione, pellettizzazione o polverizzazione; incenerimento seguito da trattamento acido o termochimico ad alta temperatura; gassificazione);

- Trattamento chimico (precipitazione, concentrazione mediante tecnologie a membrane) o termochimico (pirolisi, carbonizzazione idrotermica).

A titolo di esempio, la Tabella 4 riporta alcune tecnologie utilizzate per il recupero del fosforo da diverse origine (Schröder et al., 2010).

Tabella 4. Esempi di alcune processi per il recupero e riuso del fosforo da diverse matrici (Schröder et al., 2010).

PHOSPHORUS SOURCE:		PHOSPHORUS RECOVERY & REUSE PROCESS:					
		<i>i.</i> source separation & reuse	<i>ii.</i> wastewater mixing & reuse	<i>iii.</i> recovery & reuse of byproducts/ residuals	<i>iv.</i> struvite generation & reuse	<i>v.</i> virgin extraction & processing	<i>vi.</i> incineration/ burning & reuse
Type A: USED SOURCES	A1. Human excreta	eg. urine (storage and direct reuse), composted dry faeces		eg. activated sewage sludge from wastewater treatment plant; sludge from biogas/biofuel digester; composted filter cake from sugar factories	eg. from mixed wastewater at the treatment plant		eg. incinerating toilet;
	A2. Greywater	eg. minimum treatment and non-potable reuse	eg. direct use of diluted wastewater; use of treated effluent as irrigation water				
	A3. Animal manure	eg. direct application of manure			eg. from dairy waste		e.g. ashes from burning manure
	A4. Other industrial waste						
	A5. Animal meal	eg. ground bonemeal, meatmeal, bloodmeal		eg. ground bonemeal, meatmeal, bloodmeal			
	A6. Food waste	eg. composted food waste	eg. ground in-sink-orator	eg. composted residues from food processing			
	A7. Crop residues	eg. crop residues ploughed back in to field		eg. oil cakes			e.g. ashes from burning crop residues
Type B: NEW SOURCES	A8. Crops	eg. Green manure		eg. sludge from anaerobic digestion of virgin crops			eg. slash and burn
	A9. Phosphate rock			eg. extracting P from phosphogypsum stockpiles		eg. mining existing and potential reserves; seabed phosphate	
	A10. Aquatic vegetation (eg. algae, seaweed), sediments & seawater						

Figure 4-6. A classification matrix of supply-side measures to meet future global phosphorus needs for food security (Modified from Cordell et al., 2009b).

1.3. Batterie a ioni di litio (Forte F., Fontana D., ENEA)

Nonostante le batterie rappresentino una piccola frazione dell'utilizzo del fosforo a livello nazionale ed internazionale, almeno se confrontato con altre matrici (se veda seconda parte del presente documento), queste descrivono un settore in larga espansione e di estrema attualità. Per tale ragione sono state incluse nel presente documento.

Le batterie a ioni di litio (LIBs) sono oggi ampiamente utilizzate per la produzione di veicoli elettrici e dispositivi elettronici, grazie ad una serie di caratteristiche quali elevata densità energetica e vita utile (Ordoñez et al., 2016). Esistono svariate tipologie

di batterie a ioni di litio, che differiscono fundamentalmente per il tipo di catodo utilizzato. Tra queste, di largo impiego sono le batterie a catodo di litio-ferro fosfato, LiFePO_4 (LFP), utilizzate in grandi veicoli elettrici e impianti di accumulo di energia grazie ad una serie di caratteristiche tra cui costi contenuti, ridotta tossicità ed elevata capacità teorica (Yang et al., 2018; Kretschmer et al., 2016; Gören et al., 2016). Il contenuto di fosforo nel materiale catodico di una batteria a ioni di litio del tipo LiFePO_4 è pari al 16-20 % in peso (base secca) (Li et al., 2017; Yang et al., 2017). Il materiale catodico (LiFePO_4) è pari, a sua volta, al 14.50 % in peso della batteria (La Manca et al., 2015). Tenuto conto di tali dati, si può assumere un quantitativo di fosforo, rispetto all'intera batteria, pari al 2.6%.

In Tabella 5 e

Tabella 6 si riportano i quantitativi di import/export per batterie Li-ione in Europa ed in Italia nel periodo 2012-2018 (UN Comtrade Database, 2019). I dati sono aggregati e si riferiscono all'intera categoria. Come riportato in Figura 3, le batterie LiFePO4 rappresentano circa il 15% delle batterie Li-ione (dati 2017) (Htfmarketreport, 2018). Tenuto conto di ciò, si possono estrapolare i quantitativi di batterie LiFePO4 presenti in Italia per l'anno 2018, pari a 694 tonnellate (import – export). Il quantitativo di fosforo potenzialmente recuperabile risulta dunque essere pari a 18 tonnellate (come fosforo elementare).

Tabella 5. Dati import/export per batterie litio-ione in Europa (850760: Electric accumulators; lithium-ion, including separators, whether or not rectangular (including square)).

Period	Trade Flow	Reporter	Partner	Commodity Code	Trade (US\$)	Value	Netweight (kg)	Qty Unit	Qty	Flag
2012	Import	EU-28	World	850760*	\$1,075,774,247		14,818,829	Number of items	141,294,121	4
2012	Export	EU-28	World	850760	\$163,973,618		1,546,064	Number of items	5,405,450	6
2013	Import	EU-28	World	850760	\$1,342,437,352		24,412,514	Number of items	162,758,788	4
2013	Export	EU-28	World	850760	\$220,020,854		2,136,012	Number of items	7,579,972	4
2014	Import	EU-28	World	850760	\$1,981,110,180		44,027,013	Number of items	212,419,957	4
2014	Export	EU-28	World	850760	\$288,989,173		2,821,676	Number of items	7,803,107	4
2015	Import	EU-28	World	850760	\$2,539,400,681		58,339,409	Number of items	268,647,214	6
2015	Export	EU-28	World	850760	\$322,140,288		4,527,023	Number of items	12,168,955	4
2016	Import	EU-28	World	850760	\$3,195,608,612		78,060,467	Number of items	324,245,464	6
2016	Export	EU-28	World	850760	\$430,054,026		8,393,275	Number of items	20,091,639	4
2017	Import	EU-28	World	850760	\$4,146,975,319		104,686,852	Number of items	405,177,757	6
2017	Export	EU-28	World	850760	\$591,122,077		9,447,171	Number of items	26,828,076	4

Tabella 6. Dati import/export per batterie litio-ione in Italia (850760: Electric accumulators; lithium-ion, including separators, whether or not rectangular (including square)).

Period	Trade Flow	Reporter	Partner	Commodity Code	Trade (US\$)	Value	Netweight (kg)	Qty Unit	Qty	Flag
2012	Import	Italy	World	850760	\$30,925,814		484,058	Number of items	1,361,850	0
2012	Export	Italy	World	850760	\$5,300,096		122,808	Number of items	134,021	4
2013	Import	Italy	World	850760	\$49,851,298		1,113,272	Number of items	5,488,587	0
2013	Export	Italy	World	850760	\$5,206,449		100,936	Number of items	105,318	0
2014	Import	Italy	World	850760	\$86,744,251		1,955,117	Number of items	10,489,020	0
2014	Export	Italy	World	850760	\$12,014,638		195,224	Number of items	555,586	0
2015	Import	Italy	World	850760	\$93,562,723		2,597,931	Number of items	15,597,643	0
2015	Export	Italy	World	850760	\$17,993,698		514,605	Number of items	1,417,616	0
2016	Import	Italy	World	850760	\$107,101,832		3,151,619	Number of items	13,728,433	0
2016	Export	Italy	World	850760	\$24,506,969		726,085	Number of items	1,746,401	4
2017	Import	Italy	World	850760	\$135,595,591		4,046,019	Number of items	14,591,456	0
2017	Export	Italy	World	850760	\$26,918,957		781,121	Number of items	1,608,580	4
2018	Import	Italy	World	850760	\$198,126,730		5,248,408	Number of items	13,898,422	0
2018	Export	Italy	World	850760	\$29,943,583		620,590	Number of items	1,558,843	0

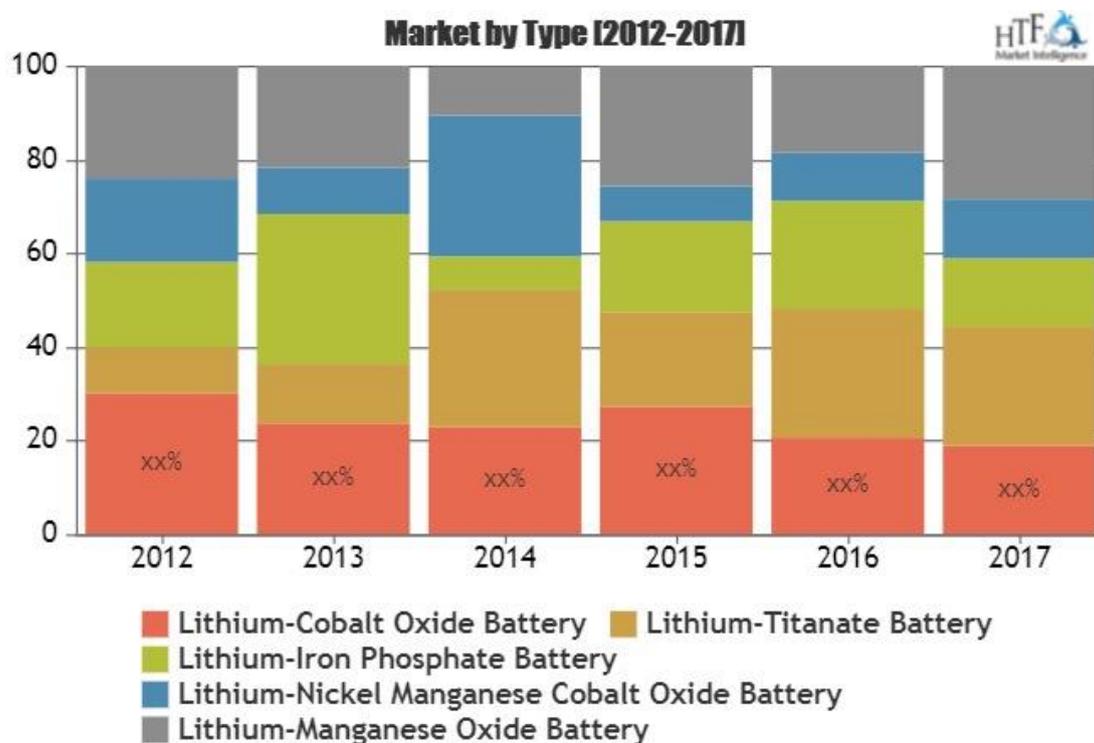


Figura 3. Mercato delle batterie litio-ione, periodo 2012-2017 (Htfmarketreport, 2018).

1.3.1. Introduzione alla tecnologie per il recupero del fosforo da batterie a ioni di litio

Ad oggi sono state sviluppate una serie di tecnologie per recuperare materiali di valore da batterie a ioni di litio esauste, con alcuni esempi anche a scala industriale. Tuttavia, tali processi sono applicabili prevalentemente a batterie contenenti nickel e cobalto, mentre non esistono ancora tecnologie idonee al trattamento di batterie del tipo LFP (Li et al., 2017). Ciò è dovuto al fatto che tale tipologia di batterie è in commercio da meno di dieci anni, per cui l'interesse al recupero da parte delle industrie non è ancora così forte (Wang et al., 2017). In letteratura sono presenti, tuttavia, una serie di lavori incentrati sul trattamento di batterie LFP applicabili a scala laboratorio. Le tecnologie di trattamento sono fondamentalmente due: rigenerazione diretta del materiale catodico e recupero metalli mediante tecniche pirometallurgiche e idrometallurgiche (Wang et al., 2017). La prima tipologia include trattamenti finalizzati alla rigenerazione di LiFePO_4 , quali sinterizzazione in fase solida, riduzione carbotermica e rigenerazione elettrochimica. Alla seconda categoria appartengono processi piro- ed idrometallurgici finalizzati al recupero di litio, ferro, alluminio etc. per applicazioni di tipo diverso. I processi idrometallurgici prevedono una fase di lisciviazione in ambiente acido o alcalino finalizzata alla dissoluzione dei metalli di interesse, seguita da una fase di separazione effettuata prevalentemente mediante precipitazione. Tali processi sono in genere finalizzati al recupero di litio (sottoforma di carbonato o fosfato) e ferro (sottoforma di fosfato, ossido, idrossido) (Yang et al., 2018; Li et al., 2017; Yang et al., 2017; Li et al., 2017; Li et al., 2018; Huang et al., 2016). Le efficienze di recupero dei processi idrometallurgici sopra elencati sono elevate ed, in genere, superiori al 90-95%. Il recupero del fosforo è raramente investigato. Nel lavoro di Li *et al.* (2017), l'efficienza di lisciviazione del fosforo con acido solforico risulta essere inferiore al 2%. Si rende, dunque, necessaria l'ottimizzazione di tali processi al fine di estendere il target a elementi quali il fosforo finora raramente investigati.

1.4. Fosfogesso (Forte F., Fontana D., ENEA)

Anche il fosfogesso rappresenta una piccolissima frazione del ciclo del fosforo; ciononostante, sono introdotte in questo documento epr la loro rilevanza ambientale. Il fosfogesso è un rifiuto derivante dal processo di produzione dell'acido fosforico mediante il processo ad umido. É costituito fondamentalmente da solfato di calcio diidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con piccole percentuali di silice, quarzo e roccia fosfatica che non ha reagito. La sua produzione annuale è pari a 280 Mt (Lopez et al., 2007). Data la presenza di radionuclidi, esso è classificato come Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material (TE-NORM) ed il suo utilizzo è soggetto a

numerose restrizioni (solo il 15% del fosfogesso prodotto è impiegato in agricoltura e nell'industria cementificia) (Tayibi et al., 2009).

Il fosfogesso presenta un quantitativo modesto di P_2O_5 , pari a 0.8-1.56 wt% (base secca). (Hanna et al., 1999; El-Didamony et al., 2013; Indian Ministry of Environment & Forests, 2012). Il contenuto di fosforo elementare è dunque pari a 0.34-0.67%. Per il basso contenuto di fosforo, non si conoscono tentativi di recupero del fosforo da tali matrici.

Parte II

Migliori tecniche disponibili a livello internazionale o in fase di studio per il recupero del fosforo da fonti non convenzionali

(Fatone F., Eusebi A.L., Foglia A., Radini S, UNIVPM)

2. Introduzione ed inquadramento della problematica

Il fosforo è incluso nella lista delle materie prime critiche europee a causa della carenza di riserve minerarie nel nostro continente, che sostanzialmente è dipendente da Paesi extra-europei, primariamente dal Marocco e da poche altre aree nel mondo (Figura 4). La concentrazione di questa risorsa non rinnovabile in pochi siti nel mondo porta a forti volatilità nel prezzo delle rocce fosfatice che, ad esempio, nel 2008 è decuplicato in meno di un anno. Attualmente il prezzo si attesta su valori di circa 60-90 € per tonnellata metrica di roccia fosfatica (Figura 5).

Volendo confrontare, questa variabilità con altre fonti non rinnovabili, si nota come il fosforo abbia subito variazioni anche più critiche del ben più noto petrolio greggio (Figura 6).

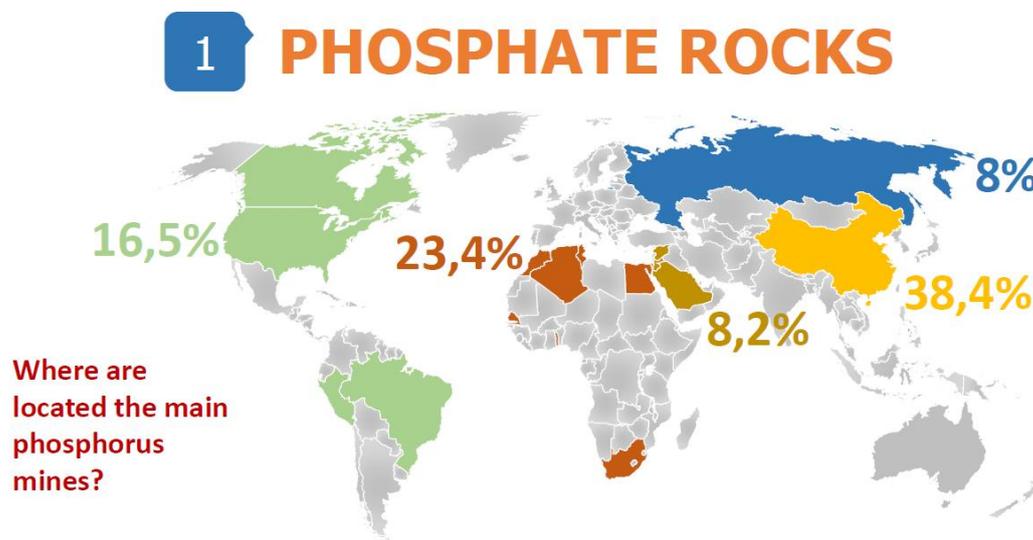


Figura 4 Distribuzione delle rocce fosfatice nel mondo

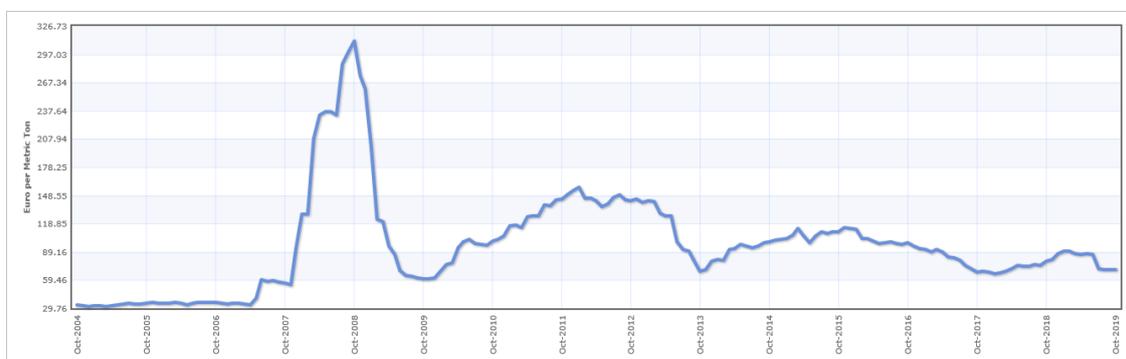


Figura 5 Variazione prezzo delle rocce fosfatice (del Marocco) dal 2004 al 2019

<https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate&months=180¤cy=eur>

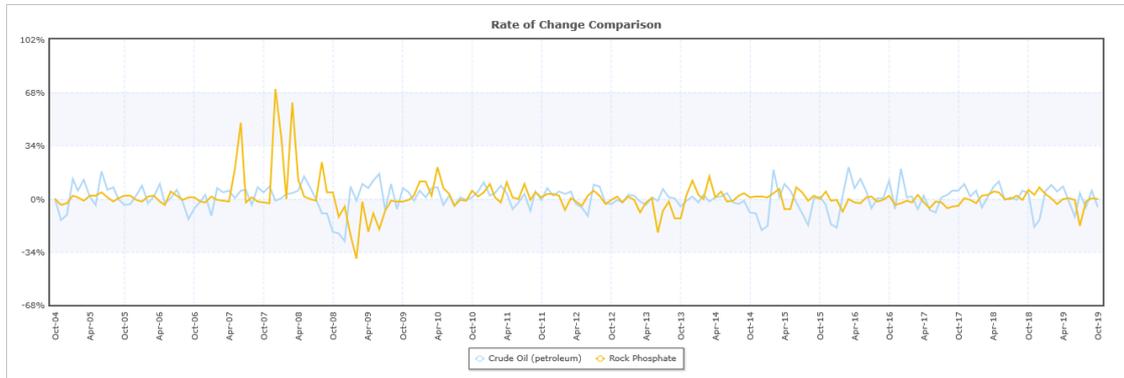


Figura 6 Confronto tra variazioni del prezzo delle rocce fosfatice e del petrolio greggio

Insieme al prezzo molto volatile ed alla geo-localizzazione concentrata delle riserve minerarie, anche la non rinnovabilità della risorsa è alla base di una vasta e strategica azione europea rivolta al recupero del Fosforo da fonti non convenzionali. Solo a titolo di esempio, si riporta che l'utilizzo di fosforo come fertilizzante minerale in Europa si è attestato nel 2017 a circa 1300 kton di P per anno (Eurostat). A fronte di questo, esistono flussi provenienti da specifiche attività produttive o di servizio che risultano ad oggi persi e non valorizzati ai fini del recupero di P. Delle perdite totali di fosforo in UE, l'aliquota preponderante è rappresentata dal flusso proveniente dai fanghi di depurazione con una percentuale di circa 35%.

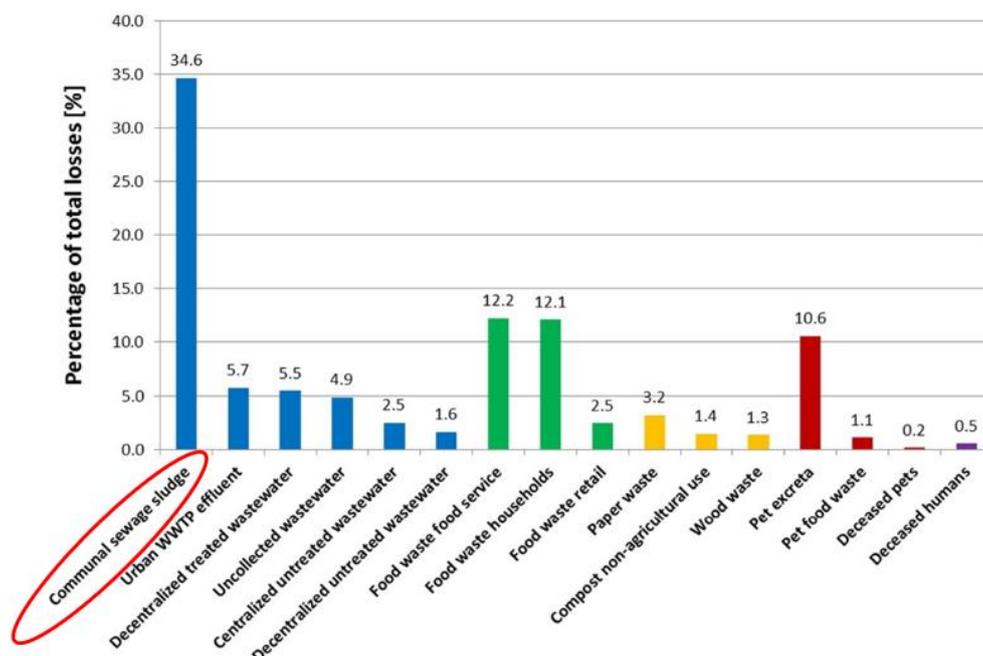


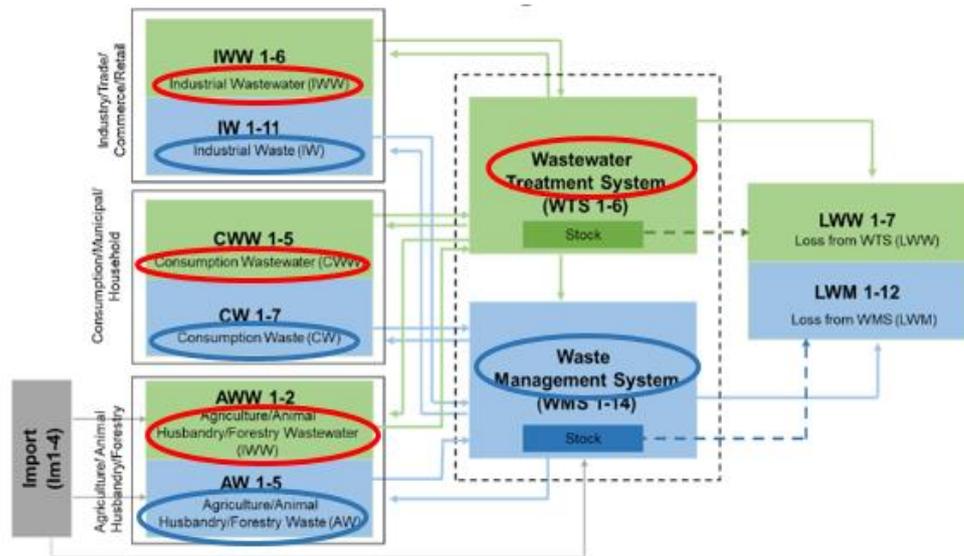
Figura 7 Perdite di fosforo in EU (Van Dijk et al, 2016)

3. Fonti non convenzionali per il recupero del fosforo: generalità

Il recupero del fosforo coinvolge potenzialmente due macro-settori: il sistema di gestione e trattamento delle acque reflue (WTS) e quello dei rifiuti (WMS) (Rahman et al., 2019).

A loro volta i macro-settori possono essere suddivisi funzionalmente alla specifica origine in:

- 1) Flussi provenienti da Attività umana: includono tutti i flussi di reflui e rifiuti derivanti dall'attività metabolica umana e domestica (dalle acque nere ai rifiuti solidi organici).
- 2) Flussi provenienti da Agricoltura/Zootecnia/Silvicoltura/Pesca: includono tutti i rifiuti che provengono dall'agricoltura, dalla zootecnia, dalla silvicoltura e dalla pesca. In questo sottosistema, rientrano anche tutti i residui agricoli e zootecnici, come ad esempio il letame.
- 3) Flussi provenienti dal settore industriale del "Food processing": flussi tipici ricchi di fosforo da questo sottosistema sono rappresentati dalle acque reflue, dai rifiuti liquidi e/o dai fanghi provenienti da industrie alimentari e di mangimi o da industrie chimiche volte alla produzione di additivi di settore.
- 4) Flussi provenienti da altri settori Industriali: tra questi si annoverano i rifiuti provenienti dalle polveri estinguenti, dalle batterie esauste, dall'industria siderurgica e dall'industria farmaceutica.



Schematic of the redefined baseline/standard waste management system for the future national scale P flow analysis from a resource recovery perspective.

Figura 8 Settori principali dai quali è potenzialmente fattibile e sostenibile il recupero del fosforo (Rahman et al., 2019)

Alla luce di questa macro-classificazione, la successiva discussione, relativa alle diverse fonti non-convenzionali per il recupero del fosforo, è suddivisa nei gruppi di seguito elencati:

1. Acque reflue e Fanghi di depurazione;
2. Rifiuti o sottoprodotti organici;
3. Altre fonti non convenzionali di recupero del fosforo.

3.1. Fonte non convenzionale: Acque reflue e Fanghi di depurazione

In generale, il contributo pro capite di fosforo in Europa in termini di carico di massa specifico nelle acque reflue varia tra 0.65 e 4.80 g/abitante al giorno, con una media di circa 2.18 g/abitante al giorno (M. Icardi, 2019). Le acque reflue municipali possono contenere, quindi, da 5 a 15 mg/l di fosforo totale, dove l'Italia si colloca più prossima al limite inferiore del range.

Il fosforo influente si divide in una frazione particolata, legata ai solidi sospesi (TSS), ed in una solubile, essenzialmente costituita dallo ione ortofosfato (PO₄). La rimozione convenzionale del fosforo dall'acqua reflua, ai fini della conformità ai limiti autorizzativi negli effluenti dagli impianti di depurazione, si basa: 1) su principi fisici, per la parte legata ai solidi sospesi e separabile fisicamente, e 2) su processi biologici o chimici, per la frazione solubile, seguiti, comunque, da unità di separazione fisica. Nella seconda opzione, infatti, il fosforo viene rimosso perché metabolizzato dai microorganismi o attraverso la formazione di precipitati chimici insolubili in acqua.

Le forme chimiche inorganiche di fosforo maggiormente presenti nei fanghi di depurazione sono:

- Fosfato di alluminio
- Fosfati di ferro
- Fosfati di calcio
- Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)

In ogni caso, il fosforo rimosso dalla filiera principale degli impianti di depurazione (linea acque) viene estratto ed inviato alla linea secondaria di trattamento dei fanghi per essere sottoposto successivi processi di stabilizzazione solitamente o di tipo aerobico o di tipo anaerobico. In quest'ultima condizione, durante la fase di idrolisi, le frazioni particolate legate ai substrati organici complessi vengono trasformate in composti solubili più semplici rilasciando forme ioniche tra le quali gli ortofosfati nella frazione liquida (surnatanti) di ritorno in linea acque. Tutto il fosforo rimanente si trova come residuo nei fanghi di depurazione finali inviati alla destinazione ultima di conferimento o a processi di incenerimento.

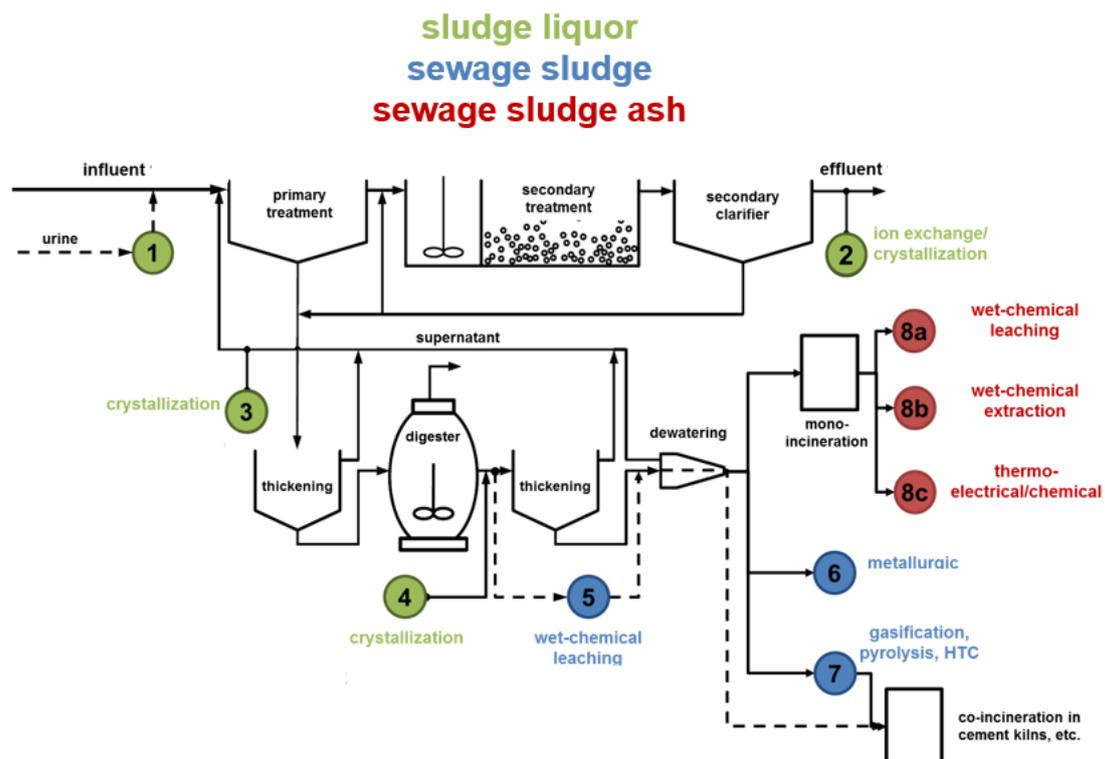


Figura 9 Punti potenziali per il recupero del P negli impianti di depurazione

3.1.1. Caratteristiche chimico-fisiche dei reflui e dei fanghi di depurazione

Le caratteristiche chimico-fisiche dei reflui urbani sono riportati in Tabella 7, dove si evidenzia che per acque a basso carico il contenuto di Fosforo influente all'impianto di depurazione è pari a 3.7 mg/L, mentre è di 11mgP/L per acque ad alto carico. Circa il 60% del fosforo totale è generalmente organico e il rimanente 40% è inorganico.

Tabella 7 Caratteristiche dei flussi liquidi nel settore depurativo (Metcalf,2014)

Typical composition of untreated domestic wastewater

Constituent	Unit	Concentration ^b		
		Low strength	Medium strength	High strength
Solids, total (TS)	mg/L	537	806	1612
Dissolved, total (TDS)	mg/L	374	560	1121
Fixed	mg/L	224	336	672
Volatile	mg/L	150	225	449
Suspended solids, total (TSS)	mg/L	130	195	389
Fixed	mg/L	29	43	86
Volatile	mg/L	101	152	304
Settleable solids	mL/L	8	12	23
Biochemical oxygen demand, 5-d, 20°C BOD	mg/L	133	200	400
Total organic carbon (TOC)	mg/L	109	164	328
Chemical oxygen demand (COD)	mg/L	339	508	1016
Nitrogen (total as N)	mg/L	23	35	69
Organic	mg/L	10	14	29
Free ammonia	mg/L	14	20	41
Nitrites	mg/L	0	0	0
Nitrates	mg/L	0	0	0
Phosphorus (total as P)	mg/L	3.7	5.6	11.0
Organic	mg/L	2.1	3.2	6.3
Inorganic	mg/L	1.6	2.4	4.7
Potassium	mg/L	11	16	32
Chlorides ^c	mg/L	39	59	118
Sulfate ^c	mg/L	24	36	72
Oil and grease	mg/L	51	76	153
Volatile organic compounds (VOCs)	µg/L	<100	100-400	>400
Total coliform	No./100 mL	10 ⁶ -10 ⁸	10 ⁷ -10 ⁹	10 ⁷ -10 ¹⁰
Fecal coliform	No./100 mL	10 ³ -10 ⁵	10 ⁴ -10 ⁶	10 ⁵ -10 ⁸
<i>Cryptosporidium</i> oocysts	No./100 mL	10 ⁻¹ -10 ¹	10 ⁻¹ -10 ²	10 ⁻¹ -10 ³
<i>Giardia lamblia</i> cysts	No./100 mL	10 ⁻¹ -10 ²	10 ⁻¹ -10 ³	10 ⁻¹ -10 ⁴

I fanghi di depurazione generalmente hanno un contenuto di P₂O₅ di circa il 1.6 P₂O₅%TS per quel che riguarda i fanghi primari e di 5.5 P₂O₅%TS per i fanghi secondari, con valori che variano tra lo 0.8 e il 2.8% nel primo caso e tra il 2.8 e l'11% nel secondo caso.

La letteratura tecnico-scientifica riporta, inoltre, che la percentuale di fosforo (P) nella frazione secca dei fanghi di depurazione mediamente può variare tra l'1.53% (Song et al., 2014) e il 3.77% (Gao et al., 2014).

L'indagine di UTILITALIA, 2019 (Figura 10) statisticamente mostra al 50° percentile un valore di 1.7 P%TS e al 90° percentile un valore di 3.15 P%TS. Questa analisi non è distinta o dettagliata sulla base della dimensione degli impianti di depurazione. Nel

caso di impianti più piccoli, infatti, ci si attendono contenuti percentuali di fosforo nei fanghi di depurazione inferiori determinati, tendenzialmente, da limiti allo scarico nelle linee acque meno restrittivi.

Tabella 8 Contenuto di Fosforo nei fanghi di depurazione (Metcalf & Eddy, 2014)

Typical chemical composition of untreated primary and activated sludge^a

Item	Untreated primary sludge		Untreated activated sludge	
	Range	Typical	Range	Typical
Total dry solids (TS),%	1-6	3	0.4-1.2	0.8
Volatile solids (% of TS)	60-85	75	60-85	70
Grease and fats (% of TS)	5-8	6	5-12	8
Protein (% of TS)	20-30	25	32-41	36
Nitrogen (N, % of TS)	1.5-4	2.5	2.4-5	3.8
Phosphorus (P ₂ O ₅ , % of TS)	0.8-2.8	1.6	2.8-11	5.5
Potash (K ₂ O, % of TS)	0-1	0.4	0.5-0.7	0.6
Cellulose (% of TS)	8-15	10	—	—
Iron (not as sulfide)	2-4	2.5	—	—
Silica (SiO ₂ , % of TS)	15-20	—	—	—
pH	5-8	6	6.5-8	7.1
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	500-1500	600	580-1100	790
Organic acids (mg/L as HAc)	200-2000	500	1100-1700	1350
Energy content, kJ/kg VSS	23,000-29,000	25,000	19,000-23,000	20,000

^a Adapted, in part, from U.S. EPA (1979).

Note: kJ/kg × 0.4303 = Btu/lb.

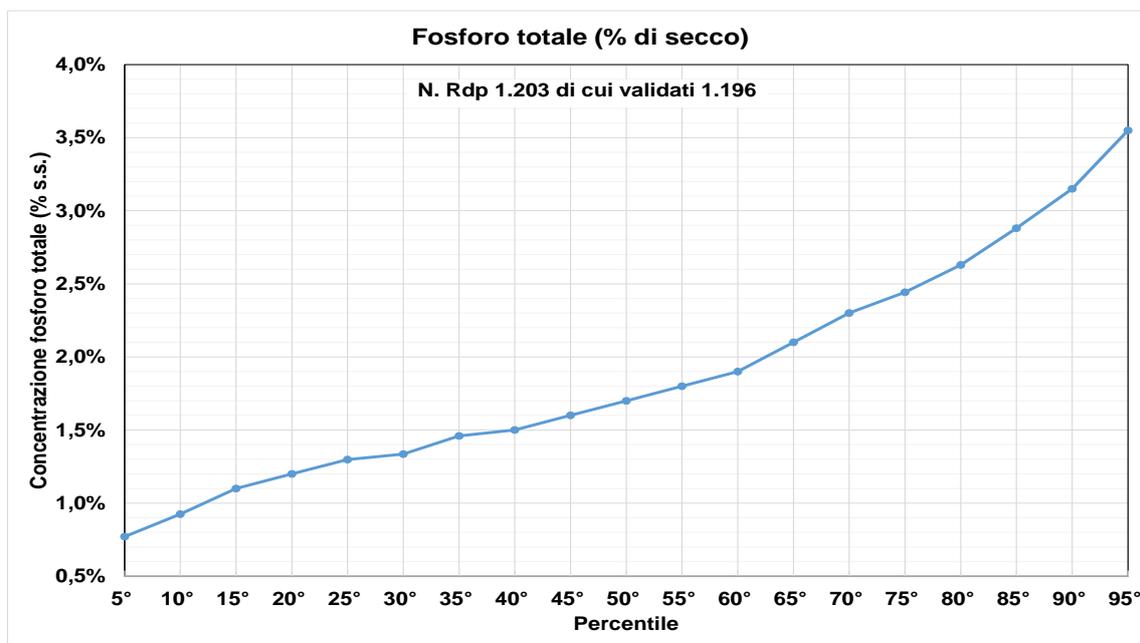


Figura 10 Contenuto di P nei fanghi (indagine UTILITALIA 2019)

Mentre il fosforo rimosso chimicamente è insolubile in acqua, e stabile lungo tutta la filiera di processo, il fosforo rimosso fisicamente (separazione solido/liquido per sedimentazione o filtrazione) o biologicamente in linea acque ed inviato in linea fanghi, sia nel caso di fanghi primari che secondari, può essere parzialmente rilasciato in forma solubile, come ortofosfato a seguito di processi fermentativi. I processi fermentativi in linea fanghi supportano l'idrolisi del fosforo organico a forma solubile e i surnatanti separati da un fango digerito anaerobicamente possono contenere da 100 a 350mg/l di P-PO₄, con picchi fino a 700 mgP-PO₄/L, se il processo di digestione anaerobica è preceduto, ad esempio, da trattamenti di lisi chimica e/o fisica dei fanghi.

Tabella 9 Caratteristiche dei surnatanti in linea fanghi di impianti di depurazione (Metcalf & Eddy,2014)

Characteristics of various sidestreams from the thickening, stabilization and dewatering of raw and digested solids

Operation	Flowrate, Percent of plant influent	Value, mg/L						
		TSS ^a	BOD ^a	TKN	NH ₄ -N	NO _x	TP	Ortho-P
Gravity thickening supernatant:								
Primary sludge	2-3	80-350	100-400	19-70	12-45	0	4-11	3-8 ^a
Primary sludge + waste activated sludge	3-5	100-350	60-400	20-70	8-45	0-8	4-15 ^b	2-7 ^{b,a}
Primary sludge fermentate, including elutriation water	3-4	700-900	2000-2500	80-120	60-100	0	10-20	5-15
Flotation thickening supernatant (waste activated sludge)								
	0.7-1	100-2500	50-1200	8-250	0-45	0-30	2-50	0.05-8
Centrifuge thickening centrate (waste activated sludge)								
	0.7-1	500-3000	170-3000	40-280	0-45	0-30	8-60	0.05-8
Screw press-filtrate + pressate (alkaline and heat stabilization for Class A) ^f								
	0.3-0.5	400-500	600-1300	120-250	10-20	0-5	6-14	< 1
Aerobic digestion supernatant (mesophilic; continuous and intermittent aeration)								
	0.1-0.5	100-10,000	100-1700	100-1200	20-400	0-400	200-350 ^{b,c}	200 ^{b,c}
Anaerobic digestion supernatant (two-stage, high-rate)								
	0.1-0.5	1000-11,500	500-5000	850-1800	800-1300	0	110-470 ^{b,c}	100-350 ^{b,c}
Centrifuge dewatering centrate:								
Two-stage, high rate anaerobic digestion	0.5-1	200-20,000	100-2000	810-2100	800-1300	0	100-550 ^{b,c}	100-350 ^{b,c}
Thermal hydrolysis + single stage mesophilic anaerobic digestion	0.2-0.5	1500-10,000	1500-3000	2200-3700	2000-3000	0	220-800 ^{b,c}	200-700 ^{b,c}
Belt-filter press filtrate: two-stage, high rate anaerobic digestion, including belt washwater								
	1-2	100-2000	50-500	410-730	400-650	0	50-200 ^{b,c}	50-180 ^{b,c}
Recessed-plate-filter press filtrate								
	0.5-1	50-1000	50-250		800-1300	0		100-350 ^{b,c}
Sludge lagoon supernatant								
		5-200	100-200					
Sludge drying bed underdrainage								
	0.3-0.5	20-500	100-200		0-400	0-400	2-210	2-200
Composting leachate								
		500	2000					

Le ceneri, provenienti dal fango incenerito, possono avere rilevanti percentuali di fosfati (circa 14% di P₂O₅ in peso), oltre che un alto contenuto di ferro e/o alluminio e/o calcio, nel caso in cui si utilizzano questi sali per la precipitazione chimica del fosforo in linea acque. L'alta percentuale di silice ed una parte del contenuto di alluminio nelle ceneri sono attribuibili, invece, al contributo delle acque di pioggia all'interno dell'impianto di depurazione nel caso di fognature miste (Merino et al.,2005).

Tabella 10 Caratteristiche delle ceneri ottenute dai fanghi di depurazione (Merino et al.,2005)

Oxides	wt%
SiO ₂	25.40
Al ₂ O ₃	7.64
Fe ₂ O ₃	20.00
CaO	21.05
P ₂ O ₅	14.20
MgO	1.63
Na ₂ O	0.48
K ₂ O	0.78
TiO ₂	0.29
MnO	0.03
Cr ₂ O ₃	0.02
LOI	8.36

3.1.2 Distribuzione del carico di massa di fosforo negli impianti convenzionali

In generale, il fosforo è presente nelle acque in forma organica ed inorganica, solubile e particolata in percentuali variabili in funzione dell'origine e del punto di campionamento. La partizione del fosforo nel refluo dipende da diversi fattori, solitamente la presenza di fosforo inorganico solubile è dovuta alla solubilizzazione dei minerali attraversati dalle acque sorgive, mentre i polifosfati derivano dall'uso di detersivi. Il fosforo organico inoltre può passare in soluzione e generare ortofosfati solubili (Metcalf and Eddy, 2014).

Il Fosforo particolato organico (circa 10% del P_{tot}) influente in un impianto di depurazione convenzionale viene rimosso principalmente attraverso i fanghi primari e la parte in soluzione (80-90%) attraverso processi biologici e/o di precipitazione chimica. Il Flusso di surnatanti che viene ricircolato in testa all'impianto di trattamento contiene, solitamente il 10-25% del carico di Fosforo influente (P-Rex, 2015) mentre oltre l'80% del carico è contenuto nei fanghi finali e/o in eventuali ceneri a valle di processi e impianti termici/termochimici.

Si evidenzia come la percentuale del 10-25% ricircolata alla linea acque dalla linea fanghi possa raggiungere percentuali superiori al 50% laddove vengano applicati trattamenti di lisi chimica e/o fisica dei fanghi (i.e. idrolisi/termoidrolisi nella linea fanghi) che comportano ulteriore dissoluzione del fosforo.

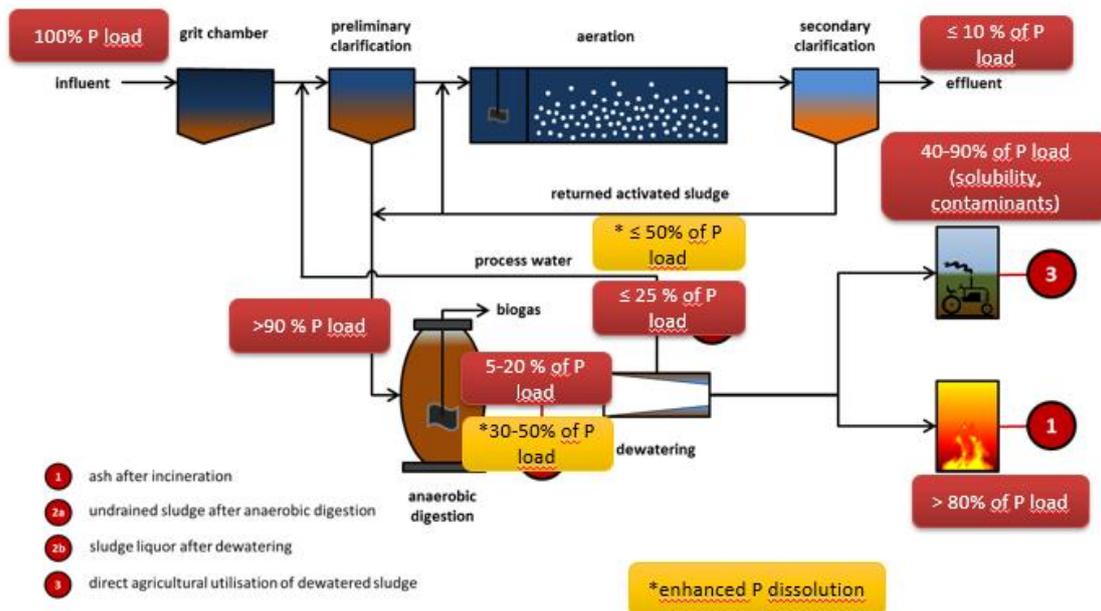


Figura 11 Distribuzione dei carichi di fosforo negli impianti di depurazione (P-Rex, 2015)

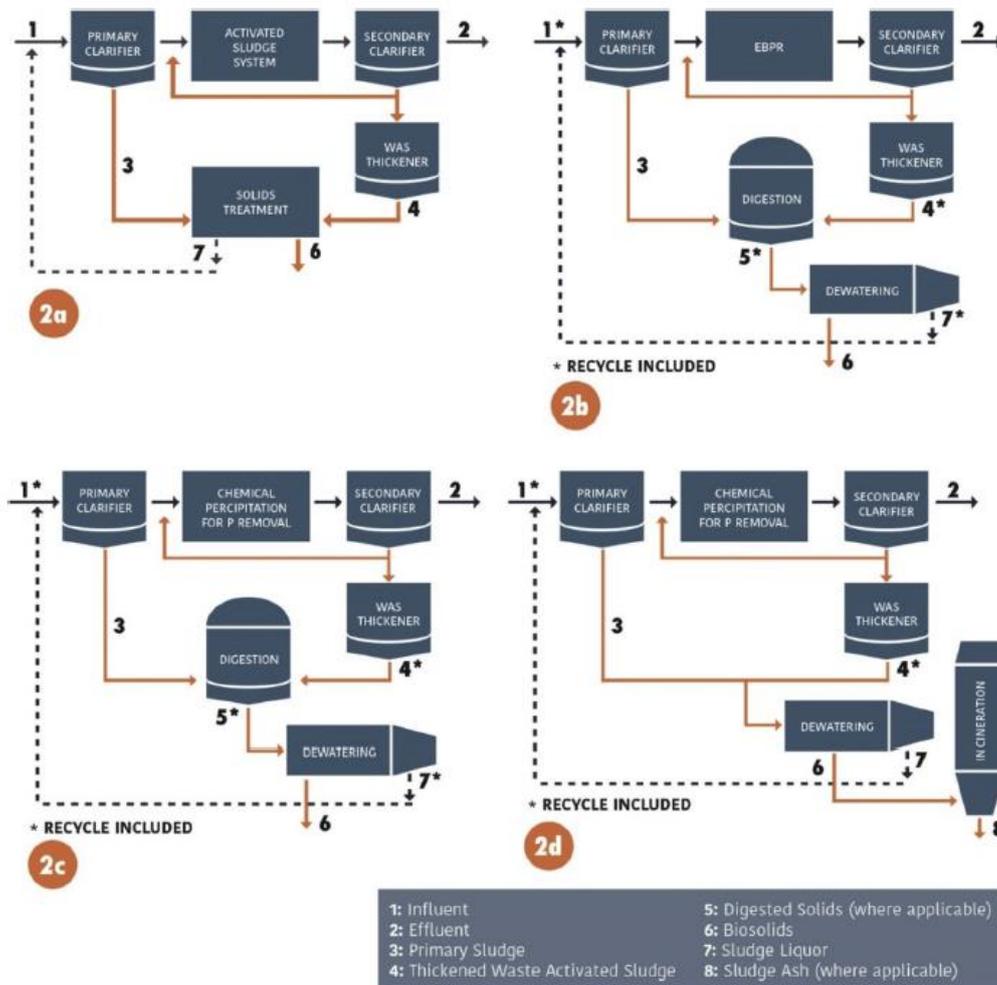
3.1.3 Processi convenzionali di rimozione del fosforo

Negli impianti convenzionali di trattamento delle acque reflue, il fosforo viene eliminato principalmente per precipitazione chimica (ChemP) e per rimozione biologica o per combinazione di entrambi. E' ovvio che per il recupero del fosforo dagli impianti di depurazione i processi applicati in linea acque e le possibilità di riportare in soluzione l'ortofosfato durante i processi in linea fanghi ricoprono un ruolo fondamentale.

In Figura 12 vengono riportati, semplificandoli, i principali schemi di trattamento per gli impianti di depurazione. Di essi, quello che supporta maggiormente il recupero di fosforo è lo scenario 2b, che prevede l'applicazione, in linea acque, dei processi avanzati di rimozione biologica del fosforo (Enhanced Biological Phosphorus Removal - EBPR-) e, nella linea fanghi, della digestione anaerobica.

Infatti, l'applicazione di processi avanzati di rimozione biologica dei nutrienti (azoto e fosforo) (sistemi BNR – Biological Nutrient Removal o EBPR- Enhanced Biological Phosphorus Removal) non utilizza precipitazione chimica (in forme insolubili in acqua), a vantaggio della fase di ri-solubilizzazione del fosforo nei surnatanti della linea fanghi dopo digestione anaerobica e del suo potenziale recupero. Nei processi BNR, il contenuto di P della fase solida può essere sostanzialmente mobilizzato nella fase liquida (ad es. mediante aggiunta di acidi grassi volatili, acidificazione o idrolisi termica)

in modo da raggiungere tassi di recupero di P fino al 50%. La precipitazione sotto forma di sali di fosfato senza tali pretrattamenti è essenzialmente applicabile agli impianti di trattamento delle acque reflue in cui viene utilizzato l'EBPR. Qui, i polifosfati immagazzinati nelle cellule batteriche vengono parzialmente rilasciati di nuovo in condizioni anaerobiche, aumentando così in modo significativo il contenuto di ortofosfato a livelli che supportano il recupero.



Flow diagrams for five P recovery scenarios: 2a – Baseline; 2b – EBPR with anaerobic digestion and EBPR with aerobic digestion; 2c – Chemical precipitation with anaerobic digestion and chemical precipitation with aerobic digestion, 2d – Chemical precipitation with incineration.

Figura 12 Schemi di flusso applicati negli impianti e scenari di recupero P (Law et Al., 2019)

Il processo BNR è applicato in configurazioni diverse a meno del 30% degli impianti europei (WERF, 2005). Il numero di BNR è aumentato nel tempo (IFAT, 2018) anche a seguito della crisi del prezzo delle rocce fosfatice e dell'incremento di tecnologie di

recupero di Sali di Fosforo. Guardando allo scenario nazionale ed Europeo, i processi EBPR in Italia non sono diffusi e ciò limita l'applicazione di tecnologie per il recupero del fosforo; in altri paesi UE come Germania, Olanda e Inghilterra il processo EBPR è più comunemente utilizzato, ma anche in questi ultimi prevale la via di precipitazione chimica. Come mostra la Tabella 11, mediamente più del 50% degli impianti utilizza la rimozione chimica.

Condizione necessaria per l'applicazione del processo biologico EBPR e per raggiungere i limiti di Fosforo allo scarico è la disponibilità di una sufficiente quantità di carbonio rapidamente degradabile influente. Nello specifico, si è stimato sperimentalmente che per raggiungere una concentrazione di 0.5 mgP/L effluenti, il rapporto COD:P in ingresso deve essere almeno pari a 60 (USEPA 2010), mentre è opportuno avere rapporto VFA/P almeno 8 e rbCOD/P almeno 30.

Tabella 11 Configurazioni dei processi per la rimozione del fosforo in alcuni paesi UE

Country	Type of weighting	No tertiary treatment	EBPR with			Reference
			Mostly EBPR	ChemP support	ChemP	
Germany	People equivalents	2%	6%	31%	61%	DWA, 2015
	Number of plants	20%	16%	21%	43%	
The Netherlands	Sludge production	4%	13%	51%	32%	Korving, 2012
United Kingdom	People equivalents	no data	5%	no data	95%	Carliell-Marquet and Cooper, 2014
	Number of plants	no data	23%	no data	77%	
Germany	Number of plants	no data	17%	36%	47%	Paul et al., 2001

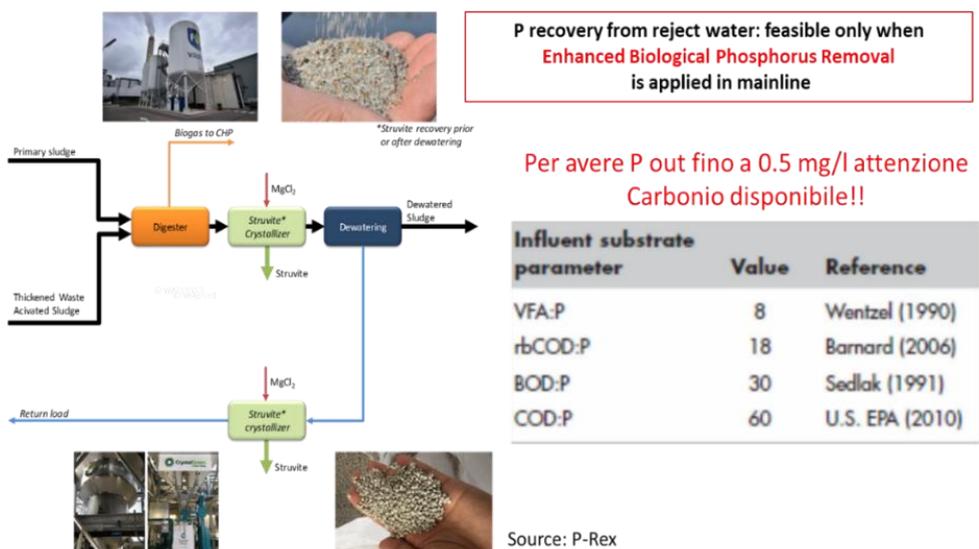


Figura 13 Sostanza organica e fosforo a supporto dei BNR

Quando tali condizioni non sono soddisfatte, è possibile operare con le seguenti possibili scelte impiantistiche, implementabili anche in molti impianti esistenti secondo gli schemi consolidati riportati in Figura 14. In linea acque è possibile applicare un processo di elutriazione con fermentazione a temperatura non controllata raggiungendo concentrazioni di VFAs relativamente basse, ma coerenti con le richieste della linea acque per la rimozione biologica del fosforo. In Linea fanghi, invece, è possibile applicare la fermentazione a temperatura controllata raggiungendo concentrazioni di VFAs elevate nel fermentato liquido separato e dosato opportunamente in linea acque.

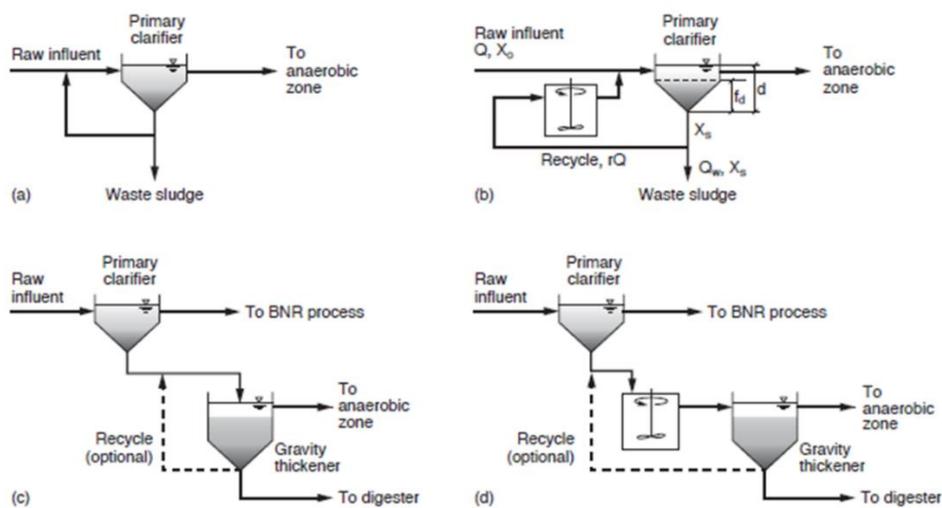


Figura 14 Configurazioni per la produzione di VFAs a supporto del processo biologico della linea acque (Metcalf and Eddy, 2014)

Inoltre, si specifica che producendo VFA in linea fanghi a temperatura controllata di 30-37°C si possono aumentare le rese di fermentazione e meglio controllare il tipo di VFA prodotti, ad esempio ottimizzando la produzione di acido propionico, il quale favorisce lo sviluppo dei batteri fosforo accumulanti (PAO) piuttosto che dei glicogeno accumulanti (GAO), come invece fa l'acido acetico.

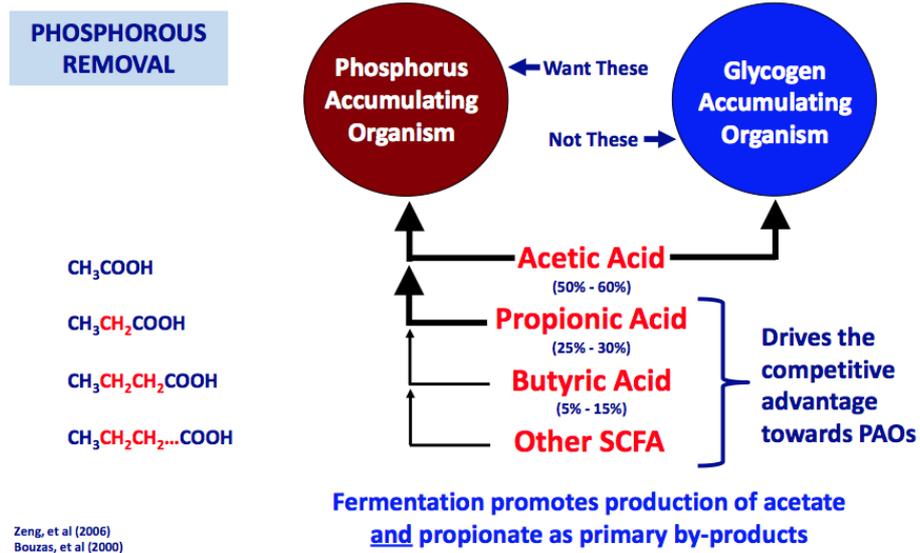


Figura 15 Effetti di diversi VFA sulla crescita di batteri PAO e/o GAO

Per quel che riguarda i livelli di maturità dei vari processi e tecnologie applicabili negli impianti di depurazione per il recupero del fosforo una sintesi viene mostrata in Figura 16. In particolare, si nota che i processi di tipo biologico per la rimozione del fosforo in linea acque (enhanced bio-P) mostrano un TRL pari a 9-10, di contro i processi di cristallizzazione biologica hanno un livello di maturità inferiore, in quanto ancora in via di sviluppo (TRL pari a 2-3).

I processi di tipo chimico-fisico, tra i quali lo scambio ionico, la precipitazione chimica e i processi di solubilizzazione seguiti da precipitazione (questi ultimi per il recupero di P dalle ceneri) hanno livelli di maturità elevati, in termini di TRL, e compresi tra 7 e 10.

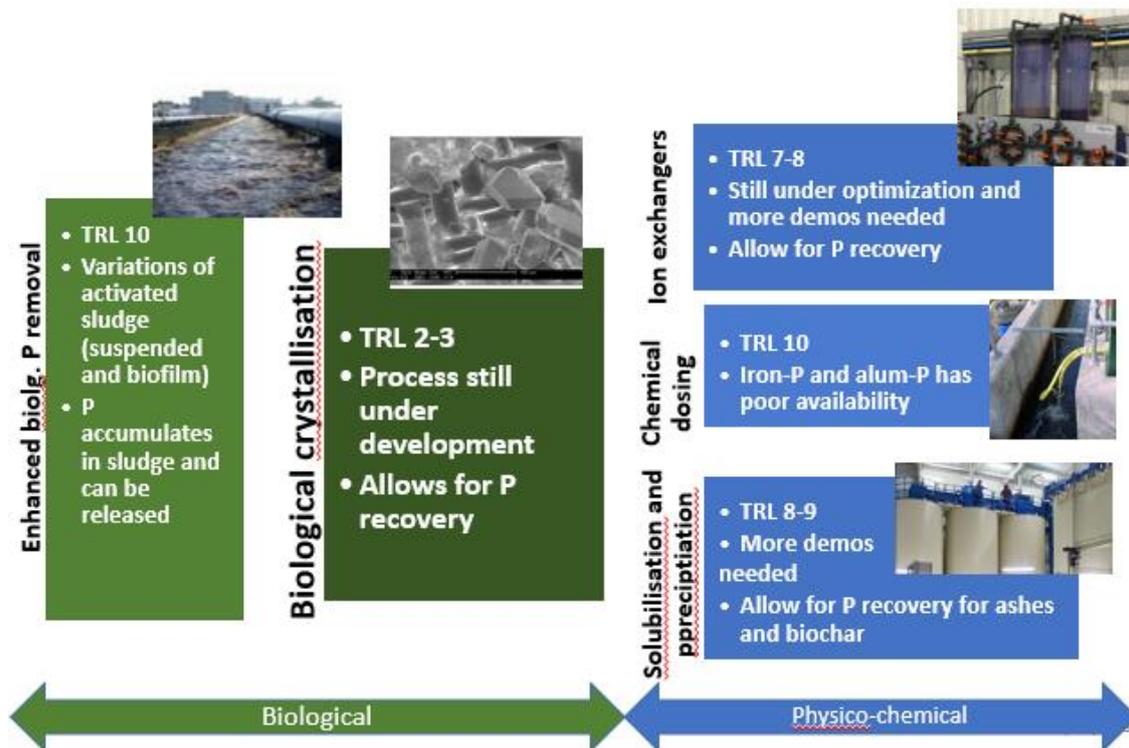


Figura 16 TRL e processi per la rimozione ed il recupero del fosforo (A. Soares, IWA Resource Recovery Conference, 2019)

3.1.4. Potenziali di recupero del Fosforo e indicazioni europee

Nell'UE sono prodotti ogni anno circa 10 Mt di sostanza secca da fanghi di depurazione contenenti 3,3 Mt di azoto e 0,3 Mt di fosforo. Il 42% dei fanghi di depurazione viene inviato, come destinazione ultima di conferimento, allo spandimento nei terreni agricoli dopo essere stato stabilizzato.

In Europa, il potenziale recupero di P dai fanghi provenienti dalle acque reflue è solo parzialmente sfruttato tramite processi di riciclo (115 kton di P per anno delle 297 kton stimate come prodotte dai fanghi) lasciando aperti ampi margini di incremento (circa 182 kton all'anno) a sostituzione dell'utilizzo della risorsa fossile (coprendo teoricamente circa il 30% dell'attuale richiesta europea).

Tabella 12 Potenziale recupero fosforo in Europa dai fanghi di depurazione (ESPP)

[kton P/year]	Total	Recycled	Potential
Sewage sludge	297	115	182
Biodegradable solid waste	130	38	92
Meat & bone meal	128	6	122
Total	427-555	153-160	274-396
Manure recycling =	1 736		
Mineral fertiliser use =	1 448		

Van Dijk & OeOverview of phosphorus flows in wastes in Europe*, 2013, Fertilisers Europe seminar, 6 Feb. 2013.
Updated Van Dijk et al. 2015nema *

L'indagine di UTILITALIA, 2019 mostra, nello scenario nazionale, che la produzione specifica dei fanghi urbani, varia da regione a regione. Il quantitativo di fanghi prodotti, infatti, oscilla da 10'000 ton/milione abitanti in Sicilia a 120'000 ton/milione di abitanti in Trentino Alto Adige (Figura 17). Il valore medio di produzione specifica di fango è in Italia pari a 50'658 t/milione di abitanti. Con una concentrazione di secco del fango tra il 20% ed il 25% (position paper UTILITALIA, 2019).

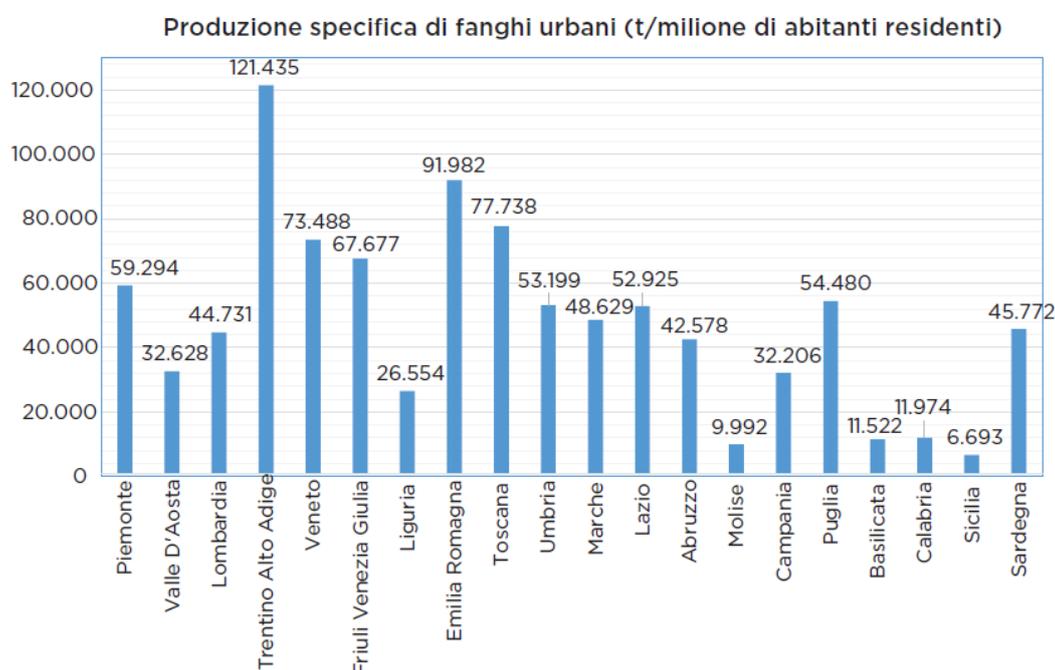


Figura 17 Produzione specifica fanghi in Italia nel 2015 (UTILITALIA,2019)

Considerando, in modo del tutto preliminare e semplificato, un contenuto in secco medio nei fanghi italiani del 22.5 %SS e un contenuto di P pari a 1.7 come P%TS, (corrispondente al 50° percentile dell'indagine statistica di UTILITALIA, 2019), si può grossolanamente stimare un carico di massa di fosforo nei fanghi di circa 193 ton P/milione di abitanti. Pertanto, ai fini di una valutazione del tutto sommaria del potenziale recuperabile, applicando un range di recupero percentuale tra il 10% e il 40% del fosforo totale (percentuali di recupero su processi applicati ai fanghi liquidi, P-rex, 2015), si otterrebbe un dato cautelativo annuo di carico di fosforo valorizzabile, a livello nazionale, tra 19 e 77 ton P/milione di abitante pari a 1-4 ktonP/anno.

La Piattaforma Europea del Fosforo aggiorna periodicamente le legislazioni degli Stati europei riguardanti il recupero e riuso del fosforo. Una sintesi dei regolamenti e dei principali criteri legislativi applicati è riportata in Tabella 13.

Tabella 13 Paesi Membri e Sintesi dei Regolamenti sul Recupero del Fosforo da reflui

PAESE/STATO MEMBRO	ANNO DI ADOZIONE	PRINCIPI GENERALI RISULTANTI dei PROCEDIMENTI NORMATIVI
SVIZZERA	2016	Obbligo Recupero Fosforo da ceneri di fanghi di depurazione entro il 2027
GERMANIA	2017	Obbligo Recupero Fosforo da depuratori con potenzialità > 100.000 AE dopo un periodo di transizione di 12 anni Recupero Fosforo da depuratori con potenzialità > 50.000 AE dopo un periodo di transizione di 15 anni Recupero fosforo quando la concentrazione è superiore al 2% su base secca Esenzione per depuratori < 50000 AE
FINLANDIA	2017	Obiettivo di trattare per recupero nutrienti circa il 50% dei reflui urbani e zootecnici
SVEZIA	Dal 2002 al 2015	Obiettivo di recupero del 60% del Fosforo in agricoltura considerando i fanghi (anno 2002); recupero di circa il 40% del Fosforo dei reflui (2015)
AUSTRIA	2019	Obiettivo di recupero del P in impianti di depurazione delle acque reflue con capacità >20000AE

3.2 Fonte non convenzionale: Rifiuti o sottoprodotti organici

Il recupero del fosforo dai reflui zootecnici, dai rifiuti organici solido urbani e da quelli prodotti dalla filiera alimentare rappresenta un enorme potenziale. In particolare, i processi e le tecnologie per il recupero di fosforo dai reflui agroalimentari hanno raggiunto la piena scala; i processi applicati, invece, su altre matrici, come ad esempio urine e letami, sono ad oggi sviluppati in scala dimostrativa e/o pilota e non hanno raggiunto, dal punto di vista tecnologico TRL elevati.

La Tabella 14 mostra come le biomasse di scarto di origine organica abbiano alti contenuti di fosforo; tra queste, quelle con la maggior concentrazione di ortofosfato sono i rifiuti provenienti dalle industrie lattiero-casearie e da altre industrie alimentari come quelle del lievito, della melassa, delle bibite gassate. Inoltre, le frazioni liquide del letame contengono considerevoli concentrazioni di P con potenziali di recupero compresi tra il 78 e il 100%.

In particolare, tra le biomasse di origine organica, i rifiuti delle industrie per la lavorazione delle patate sono particolarmente inclini al recupero del fosfato poiché le acque reflue ne contengono elevate quantità. Durante la preparazione del prodotto surgelato le patate subiscono un trattamento sbiancante con acido pirofosfato di sodio ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Il pirofosfato, infatti, impedisce al ferro nella patata di reagire con l'acido clorogenico durante i processi di riscaldamento/cottura. L'ossidazione dell'acido clorogenico provocherebbe altrimenti una sostanza di colore grigiastro che determinerebbe una colorazione grigiastra della patata dopo la cottura (Rossell, 2001). Il trattamento sbiancante applicato provoca la lisciviazione del fosfato contenuto nelle patate.

Un altro settore industriale con elevato potenziale di recupero del fosforo è ad esempio quello dell'estrazione dello zucchero dai tessuti vegetali; tale estrazione produce acque reflue e fanghi ad elevato contenuto di P (Hess et al., 2014). Considerando, infatti, l'alto contenuto di nutrienti della barbabietola, le acque reflue generate durante la loro lavorazione sono ricche di N, K e P con concentrazioni di quest'ultimo superiori a 100 mg/L.

Inoltre, durante la lavorazione e la fermentazione di melassa nei birrifici, i vinacci e le acque reflue che possono essere generate dalla pulizia dei reattori (utilizzati per ebollizione, distillazione, fermentazione e maturazione) hanno concentrazioni di P tanto elevate quanto le acque reflue lattiero-casearie generate nelle diverse fasi di lavorazione del latte (conservazione, pastorizzazione, omogeneizzazione, separazione/chiarificazione, ecc..).

Tabella 14 Settori con flussi ricchi di fosforo (Kataki et al., 2016)

#	Sources	Type of reactor	Total P/PO ₄ -P ("mg L ⁻¹)	TN/NH ₄ -N ("mg L ⁻¹)	Ca ("mg L ⁻¹)	Mg source	Additional chemical	pH	pH adjustment by	P recovery (%)	NH ₄ recovery (%)	Reference
Farm waste												
15	Poultry manure waste water	Manually stirred reactor	NR/572	NR	NR	MgCl ₂	-	9	NaOH	91	NR	Burns et al. (2001)
		Continuously stirred batch reactor	370/NR	1580/1318	NR	MgO, MgSO ₄ , MgCl ₂	NaHPO ₄ , KH ₂ PO ₄ , H ₂ PO ₄	9	NaOH	NR	85	Yetimzesoy and Sapci-Zengin (2009)
16	Dairy manure	Continuously stirred batch reactor	100-450/NR	NR/255-519	NR	MgCl ₂ , Mg	Na ₂ HPO ₄	8.5-9.2	NaOH	NR	95	Demirer et al. (2005)
		Fluidised bed reactor	275-317/NR	NR/NR	80	MgCl ₂	-	8.5	KOH/NH ₃	≤82%	NR	Zhao et al. (2010)
		Continuously stirred batch reactor	460/19	2845/1405	1735	MgCl ₂	-	7.2	NaOH	69	NR	Shen et al. (2011)
17	Cattle urine	Stirred batch reactor	305/NR	NR/7732	NR	Brine	-	9	NaOH	NR	NR	Prabhu and Matsuiri (2014)
18	Swine waste water	Demonstration crystallisation reactor	145/72	NR/532	255	Bittern	-	7.5-8.5	CO ₂ stripping	73	NR	Suzuki et al. (2007)
		Agitated bench scale reactor	NR/42	NR/234	61	MgCl ₂	KH ₂ PO ₄	9	NaOH	89	70	Peterson et al. (2007)
		Intermittently aerated reactors	105-222/10-56	959-1120/732-931	NR	MgCl ₂	KH ₂ PO ₄	9	NaOH	97	90	Ryu and Lee (2010)
		Jar test	182/161	1212/985	135	Struvite pyrolysate	H ₂ PO ₄	8-8.5	NaOH	96	80	Huang et al. (2011a,b)
	Stirred batch reactor	89-189/55-139	1381-2001/1013-1426	NR	MgCl ₂	Na ₂ PO ₄	10	NaOH	99	87	Zhang et al. (2012)	
19	Swine compost	Composting equipment	28,000 mg kg ⁻¹ DM/3000 mg kg ⁻¹ DM	26,400 mg kg ⁻¹ DM/1900 mg kg ⁻¹ DM	NR	MgCl ₂	H ₂ PO ₄	7.3	NR	NR	NR	Fukamoto et al. (2011)
Municipal waste												
20	Human Urine	Stirred glass batch reactor	NR/240	NR/6963	28	MgCl ₂	-	9	-	96	NR	Rontelap et al. (2007)
		Fluidised bed reactor	NR/460	NR/40	234	MgO, MgCl ₂	-	9.4	NaOH	95	NR	Wisnack et al. (2007)
		Stirred beaker	NR/206	NR/7220	NR	MgCl ₂	Na ₂ HPO ₄	8-11	NaOH	85	95	Liu et al. (2008)
		Manually stirred batch reactor	400/NR	300/NR	NR	MgO	-	9.2-9.5	-	95-100	50	Ganrot et al. (2007)
		Stirred single component reactor	NR/197	NR/2540	16	Mg anode	-	8.9	-	84	NR	Hug and Urdert (2013)
		Stirred tank reactor	NR/156-194	NR/3200-4990	NR	MgO	-	9.1-9.3	-	95	NR	Morales et al. (2013)
		Closed batch reactor	NR/416	NR/245	NR	MgO, MgCl ₂	-	9	NaOH	92	90	Latifan et al. (2013)
21	Landfill leachate	Stirred batch reactor	32/NR	NR/2750-2900	14520	MgCl ₂ , MgO, MgSO ₄	Na ₂ HPO ₄ , Ca (H ₂ PO ₄), H ₂ PO ₄	9	NaOH	≤92	NR	Li and Zhao (2003)
		Stirred Jar test apparatus	NR/10.5	NR/1795	NR	MgCl ₂	KH ₂ PO ₄	9	NaOH	99	87	Kim et al. (2006)
		Stirred batch reactor	27/NR	2700/2600	240	MgO	H ₂ PO ₄	9	NaOH	100	≤95	laouiet al. (2010)
Industrial waste												
1	Leather tanning wastewater	Closed stirred batch reactor	NR/123	2405	370	MgCl ₂	Na ₂ HPO ₄	9	NaOH	90	85	Tunay et al. (1997)
		Closed stirred batch reactor	NR/2.5-8	NR/119-1076	178-245	MgCl ₂	Na ₂ HPO ₄	9	NaOH	NR	≤89	Tunay and Kabadasi (2001)
2	Textile printing industry wastewater	Stirred reactor	NR/NR	30-1765/20-368	NR	MgCl ₂	KH ₂ PO ₄	8-9.5	NaOH/ H ₂ SO ₄	NR	84	Kabadasi et al. (2000)
3	Abattoir waste water/meat packing industry effluent	Closed stirred batch reactor	NR/5.5-10	NR/83-208	53-56	MgCl ₂	Na ₂ HPO ₄	9	NaOH	NR	≤78	Tunay and Kabadasi (2001)
		Closed stirred batch reactor	NR/6	250-260/210-220	71	MgCl ₂	NaH ₂ PO ₄	9.5	NaOH	NR	89.5	Kabadasi et al. (2009)
4	Cochineal insects processing wastewater (Carminic Dye industry)	Agitated batch reactor	NR/3490	NR/2320	42	MgO	Na ₂ HPO ₄	8.5-9	MgO	100	89	Chimeno et al. (2003)
5	AD effluent of molasses-based industrial wastewater	Stirred batch reactor	NR/24	NR/1400	21	MgCl ₂	-	8-9	NaOH/HCl	NR	78-95	Turker and Celen (2007)
6	Semiconductor wastewater	Jar test with paddle	NR/286	NR/100	5-12	MgCl ₂	-	9	NaOH	70	98	Kim et al., 2009
7	Anaerobic effluent from potato processing industries	Continuous aerated stirred reactor	NR/43-127	NR/208-426	36-65	MgCl ₂	-	8.5-8.7	NaOH	19-89	NR	Moerman et al. (2009)
8	Coking/coke oven wastewater	Stirred batch reactor	NR/NR	NR/520	NR	MgCl ₂	Na ₂ HPO ₄	9.5	NaOH	NR	84	Zhang et al. (2009)
		Continuous stirred reactor	NR/56	NR/3500	NR	MgCl ₂	Na ₂ HPO ₄ , Ca (H ₂ PO ₄)	9-9.5	NaOH/HCl	NR	95	Kanai and Pal (2013)
9	Rare-earth wastewater	Stirred jar apparatus	7.8/NR	NR/4535	0.7	Brucite	H ₂ PO ₄	8.5-9.5	NaOH	97	95	Huang et al. (2011a,b)
10	Nylon wastewater	Closed stirred jar test apparatus	0.2/NR	781/550	0.8	Brucite, MgSO ₄	H ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄	8.5	NaOH	≤94	≤88	Huang et al. (2012)
11	7 Aminocephalosporanic Acid Wastewater	Variable speed jar test apparatus	NR/36	NR/1128	NR	MgCl ₂ , MgO, MgSO ₄	H ₂ PO ₄ , Na ₂ PO ₄ , NaH ₂ PO ₄	9	NaOH	NR	≤74%	Li et al. (2012)
12	Fertilisers industry wastewater	Stirred batch reactor	NR/NR	NR/1197	NR	Struvite pyrolysate	-	9.5	NaOH	NR	97	Yu et al. (2012)
		Draft Tube Mixed type continuous crystalliser	NR/4.45%	NR	0.440%	MgCl ₂	NH ₄ Cl	9-11	NaOH	99.5	NR	Matyria et al. (2013)
13	Cola beverage	Agitated glass batch reactor	NR/415	NR/NR	NR	MgCl ₂	NH ₄ Cl	9.5	NaOH	97	NR	Foletto et al. (2013)
14	Yeast Industry Wastewater	Stirred batch reactor	22/17.4	354/161	25.6	MgCl ₂	Na ₂ HPO ₄	9.5	NaOH	83	81	Khai and Tang (2012)
		Stirred batch reactor	NR/10.8	595/528	258	MgSO ₄	H ₂ PO ₄	9	NR	NR	87.55	Uysal and Demir (2013)

Nel settore dei rifiuti, le frazioni di N e P sono contenute principalmente nei rifiuti solidi urbani e nei residui legnosi. La frazione organica biodegradabile rappresenta in media il 37% di tutti i rifiuti solidi urbani (RSU), sebbene vari ampiamente tra i paesi dell'UE (Commissione europea, 2010). Il recupero dei nutrienti dalla frazione biodegradabile è possibile attraverso processi di compostaggio o di digestione anaerobica. Le ceneri di solo RSU, invece, generalmente contengono quantità relativamente basse di P, con valori di circa 0,4%P in peso (Kalmykova e Fedje, 2013).

3.2.1. Caratteristiche chimico-fisiche: Rifiuti o sottoprodotti organici

In Tabella 15 vengono riportati i contenuti di fosforo delle diverse biomasse di scarto di origine organica. I letami provenienti dall'attività zootecnica hanno un contenuto di P mediamente dell'1.8%P su sostanza secca, i reflui provenienti dall'industria alimentare hanno concentrazioni di P da 20 a 450 mg/L e la FORSU (frazione organica dei rifiuti solidi urbani) mostra un contenuto pari a 1.7-4.2 g P/kg di rifiuto.

Tabella 15 Contenuto di fosforo nelle Biomasse/Acque di scarto di origine organica (elaborazione UNIVPM)

	Contenuto di P	Referenza
ZOOTECNIA	% su DM	
Letame suini	2.2	STRUBIAS, final report 2019
frazione solida	1.4	STRUBIAS, final report 2019
frazione liquida	3.2	STRUBIAS, final report 2019
Letame bestiame	1	STRUBIAS, final report 2019
frazione solida	0.7	STRUBIAS, final report 2019
frazione liquida	1	STRUBIAS, final report 2019
Letame pollame	2.3	STRUBIAS, final report 2019
	%P in peso	
Sterco bovino	0.04	Cordell et al., 2011
SILVICOLTURA	mgP/L	
acque di scarto	13-47	Bacelo et al.,2019
INDUSTRIA ALIMENTARE	gP ₂ O ₅ /kg secco	
scarti di carciofo	1-40	Pascual et al.,2018
scarti di pomodoro	4-25	Pascual et al.,2019
scarti di albicocche	9-34	Pascual et al.,2020
scarti di pesche	2-22	Pascual et al.,2021
scarti di agrumi	2-22	Pascual et al.,2022
scarti di fragole	5-31	Pascual et al.,2023
	%P in peso	
residui di colture	0.04-0.33	Cordell et al., 2010
carne	1.09	Cordell et al., 2011
ossa	8.73-10.9	Cordell et al., 2011
	mgP/L	
Acque lattiero-casearie	350-450	Bacelo et al.,2019
Acque di scarto del macello	25-200	Bacelo et al.,2019
Acque di scarto vinicole	3-188	Bacelo et al.,2019
Acque di scarto da frantoi	182	Bacelo et al.,2019
ALTRI SETTORI INDUSTRIALI		
Acque di cartiera	0.6-5.8	Bacelo et al.,2019
Acque industrie fertilizzanti	24	Bacelo et al.,2019
Acque industria tessile	0-15	Bacelo et al.,2019
RIFIUTI SOLIDI URBANI	gP/kg	
FORSU	1.7-4.2	Campunzano et Al.,2016

3.2.2. Potenziali di recupero del Fosforo e indicazioni europee

Secondo Van Dijk et al., il 55% del fosforo totale è usato come fertilizzante minerale e viene pertanto applicato al suolo, il 23% viene importato sotto forma di colture e prodotti alimentari, della restante parte un'aliquota rappresenta il mangime per animali e altri additivi (15%) e il 7% è usato per materiali e detergenti non alimentari. La Figura 18 mostra come il 70% del fosforo che entra nel sistema di produzione alimentare nell'UE-27 ne esce come rifiuto. Di quest'ultimo la porzione preponderante è quella dei rifiuti solidi e dei reflui di origine organica, che rappresentano circa il 55% dei rifiuti totali prodotti.

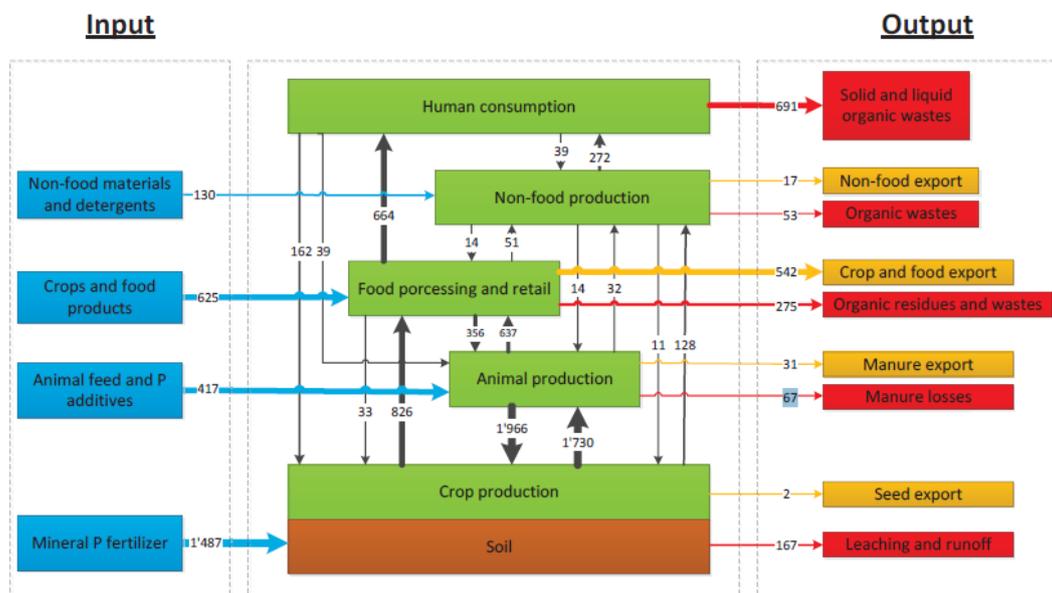


Figure 6: Phosphorus flows in EU-27 (2005) [in 1000 t] Source: Van Dijk (2013)

Figura 18 Distribuzione del fosforo dei diversi flussi organici (Van Dijk et al.,2016)

Infatti, circa 258 Mt di rifiuti solidi urbani (RSU) vengono prodotti ogni anno nell'UE-27 (Eurostat, 2016). In Europa, il potenziale recupero dai rifiuti solidi organici è solo parzialmente sfruttato tramite processi di riciclo (38 kton di P per anno delle 130 kton stimate come prodotte) lasciando aperti ampi margini di incremento (circa 92 kton all'anno). Il recupero da fonti come carni e ossa è invece solo minimamente sviluppato, con un riciclo di 6 kton di P all'anno contro le 128 kton di P potenzialmente prodotte.

Tabella 16 Potenziale di recupero del fosforo da matrici organiche (ESPP)
Relevant bio-based waste streams - in Europe

[kton P/year]	Total	Recycled	Potential
Sewage sludge	297	115	182
Biodegradable solid waste	130	38	92
Meat & bone meal	128	6	122
Total	427-555	153-160	274-396
Manure recycling =	1 736		
Mineral fertiliser use =	1 448		

Van Dijk & OeOverview of phosphorus flows in wastes in Europe*, 2013, Fertilisers Europe seminar, 6 Feb. 2013.
 Updated Van Dijk et al. 2015nema *

La sintesi dei regolamenti nazionali di diversi paesi Europei e dei principali obblighi sanciti per quel che riguarda il recupero di fosforo dai reflui zootecnici e/o dai reflui di industria alimentare è riportata in Tabella 17, in particolare in Italia con il Decreto Legislativo 29 Aprile 2010, n. 75 viene consentito l'utilizzo di sottoprodotti di origine animale o dell'industria agroalimentare per la produzione di concimi organici senza però sottoscrivere obblighi specifici e/o riferimenti volti al recupero del fosforo.

Tabella 17 Paesi Membri e Sintesi dei Regolamenti sul Recupero del Fosforo da reflui zootecnici e industriali (elaborazione UNIVPM)

PAESE/STATO MEMBRO	ANNO DI ADOZIONE	PRINCIPI GENERALI NORMATIVI	RISULTANTI dei PROCEDIMENTI
SVIZZERA	2016	Obbligo Recupero Fosforo da ceneri di rifiuti di origine animale entro il 2027 N.B.: uso agricolo del fango vietato dal 2006	
FINLANDIA	2017	Obiettivo di trattare per recupero nutrienti circa il 50% dei reflui zootecnici	
SVEZIA	Dal 2002 al 2015	Obiettivo di recupero del 60% del Fosforo in agricoltura considerando i fanghi (anno 2002); recupero di circa il 40% del Fosforo e il 10% dell'Azoto dei reflui zootecnici (2015)	
DANIMARCA	2018	Obiettivo di recupero dell'80% del Fosforo nei reflui nelle aziende agricole	
SCOZIA	2012	Obbligo di raccolta separata dei rifiuti alimentari e divieto di destinazione a discarica o incenerimento	
ITALIA	2010	Consentito utilizzo di sottoprodotti di origine animale o dell'industria agroalimentare per i concimi organici	

3.3. Fonti non convenzionali da altre attività industriali

Altri esempi di recupero del fosforo da fonti non-convenzionali, applicati in scala di laboratorio e/o in scala pilota sono descritti dettagliatamente di seguito; tra questi vengono riportati esempi legati al recupero di P dalle polveri esauste degli estintori, dalle batterie a litio, dalle scorie dell'industria metallurgica e dalle acque reflue farmaceutiche.

3.3.1 Polveri estinguenti

La polvere estinguente è un composto, o miscela di composti, atto ad agire su focolai di incendio allo scopo di estinguere l'incendio stesso. Considerando l'efficacia sui vari tipi di fuoco, le polveri si possono classificare in:

- Polveri BC, idonee a spegnere fuochi di combustibili liquidi e gas;
- Polveri ABC, idonee a spegnere fuochi di combustibili solidi e liquidi, e di gas;
- Polveri D, idonee a spegnere fuochi di metalli combustibili.

Vi è naturalmente molta varietà nelle composizioni, ma in linea di massima si usano:

- Polveri a base di bicarbonato di sodio per la classe BC
- Polveri a base fosfato di monoammonio per la classe ABC
- Polveri a base cloruro di sodio per la classe D

Dalle polveri esauste a base di fosfato, appartenenti alla classe ABC è pertanto possibile recuperare fosforo. Ad esempio, le polveri estinguenti prodotte della PHOSchemical hanno contenuti di Sali di P che variano dal 20% all'87%, come mostrato in Tabella 18.

Tabella 18 Caratteristiche e contenuto di Sali di fosforo nelle polveri degli estintori
(<http://prophoschemicals.com/products/polvere/>)

SCHEDA TECNICA PRO-TWENTY - 20% MAP		SCHEDA TECNICA PRO-NINETY - 90% MAP	
Componenti principali	monoammonio fosfati (20%) ammonio solfato (75%)	Componenti principali	monoammonio fosfati (87%)
Colori	azzurro	Colori	rosa
Umidità	< 0.25%	Umidità	< 0.25%
Densità apparente	0.90 +/- 0.07 g/ml	Densità apparente	0.90 +/- 0.07 g/ml
Capacità flusso	> 70 g/sec	Capacità flusso	> 70 g/sec
Formato particelle	<0.250 mm: 99% <0.125 mm: 75-95%	Formato particelle	<0.250 mm: 99% <0.125 mm: 75-95%
Stabilità termica (°C)	da -60 °C a +60 °C	Stabilità termica (°C)	da -60 °C a +60 °C
Compatibilità con schiumogeni	compatibile	Compatibilità con schiumogeni	compatibile
Abrasività	nessuna	Abrasività	nessuna
Capacità estinguente	standard	Capacità estinguente	massima
Imballaggio	Sacchi da 25 kg o Sacconi da 1000 kg	Imballaggio	25 kg, 1000 kg

Si stimano 10000 tonnellate di polveri esauste all'anno sul mercato italiano (di cui, attualmente ProPHOS copre il 20%) e si presuppongono 20'000 tonnellate di polveri all'anno sul mercato europeo entro il 2021, 50'000 dopo il 2021. Le polveri esauste degli estintori in Europa rappresentano un potenziale di recupero di 100'000 tonnellate annue di nutrienti, tra cui anche fosforo (15-27 ktonP/anno in Europa).

Il progetto Horizon2020 PHOSave prevede il recupero di fosforo da polveri esauste tramite step di trattamento che comprendono: setacciatura iniziale, omogeneizzazione del materiale e rimozione del silicone. Il progetto è attualmente operativo in scala pilota recuperando 5'000 tonnellate annue di fosfato monoammonio e solfato di ammonio dagli estintori per la possibile produzione di fertilizzanti (<http://phosave.com/#hero>).

3.3.2 RAEE e Batterie a litio

La produzione annuale di rifiuti elettrici e di apparecchiature elettroniche (RAEE) è stata di 43.8 milioni di tonnellate nel 2015, il che sottolinea fortemente la necessità di una corretta gestione di tali rifiuti. Batterie, circuiti (PCB), display a cristalli liquidi (LCD), tubi a raggi catodici (CRT), unità a disco rigido (HDD), frigoriferi e i telefoni cellulari sono le parti integranti dei RAEE. Questi rifiuti contengono metalli preziosi

come elementi di oro, argento, litio, cobalto, nichel, rame e terre rare (REEs) e a volte anche composti di fosforo (Akcil et al., 2015; Zhang et al., 2017).

Attualmente, le batterie agli ioni di litio (LIB) rappresentano lo 0,3-0,4 in % di peso di tutti i RAEE (Innocenzi et al., 2017). Le LIB convenzionali sono composte da un catodo, un anodo, un separatore, una soluzione elettrolitica e dei collettori (fogli di alluminio e rame) (Gratz et al., 2014).

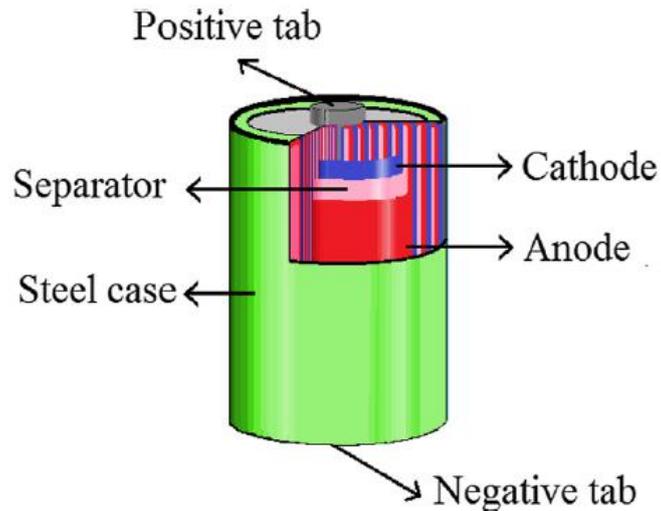


Figura 19 Componenti delle LIBs.

I materiali catodici attivi generalmente sono costituiti da composti come LiXPO_4 ($X = \text{Co, Mn, Fe}$), LiXO_2 ($X = \text{Co, Ni, Mn}$) e in alcuni casi LiV_3O_8 e $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (Golmohammadzadeh et al., 2018).

Le batterie LiFePO_4 (LFP) rappresentano circa il 15% delle batterie a litio (dati 2017). Il contenuto di fosforo nel materiale catodico di una batteria del tipo LiFePO_4 è pari al 16-20 % in peso (base secca). Il materiale catodico (LiFePO_4) è pari, a sua volta, al 14.50 % in peso della batteria. Quindi, il quantitativo di fosforo, rispetto all'intera batteria, è di 2.6%.

I quantitativi di batterie di tipo LiFePO_4 presenti in Italia nell'anno 2018 sono pari a 694 tonnellate (import + export) e il quantitativo di fosforo potenzialmente recuperabile risulta dunque essere pari a 18 tonnellate (come P elementare). Mediante processi di elettrodialisi o di lisciviazione per il recupero del litio, potenzialmente è recuperabile anche il fosforo (Figura 20). Le forme recuperabili sono Li_3PO_4 , LiFePO_4 e FePO_4 , come mostrato in

Tabella 19.

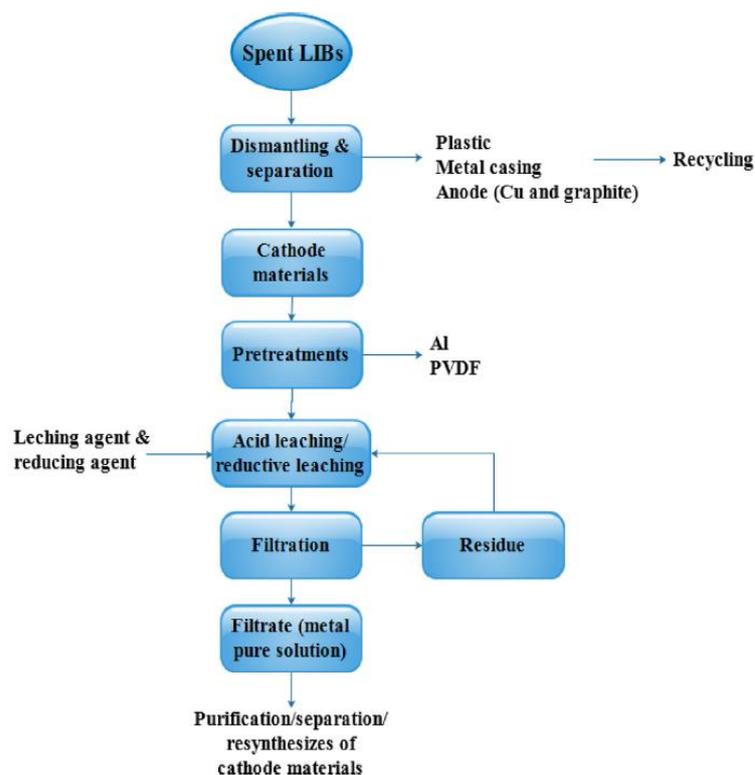


Figura 20 Processo idro-metallurgico per il recupero delle batterie esauste

Tabella 19 Recupero Fosforo da batterie in litio (Li et al.,2017)

Table 1. Reported Methods for the Recycling of Spent LiFePO₄ Batteries

recycling method	reagents/process	products
hydrometallurgical method	H ₂ SO ₄ and H ₂ O ₂ as leaching agents, NaOH as precipitant, with LiFePO ₄ /H ₂ SO ₄ /NaOH molar ratio of 1:8:15	Fe(OH) ₃ , FePO ₄ ·2H ₂ O, and Li ₃ PO ₄
	6 M HCl as leaching agent, 6.25% NH ₃ ·H ₂ O as precipitant	FePO ₄ ·2H ₂ O
	H ₃ PO ₄ as leaching agent with LiFePO ₄ /H ₃ PO ₄ molar ratio of 1:3.16	FePO ₄ ·2H ₂ O and LiH ₂ PO ₄
	2.5 M H ₂ SO ₄ as leaching agent, NH ₃ ·H ₂ O and Na ₂ CO ₃ as precipitants	FePO ₄ ·2H ₂ O and Li ₂ CO ₃
direct regeneration	heating cathode scraps at 400–600 °C for 30 min under N ₂	LiFePO ₄
	heating cathode powders at 650 °C for 1 h	LiFePO ₄
	soaking cathode plates in DMAC solvent at 30 °C for 30 min	LiFePO ₄

Si è valutato in esperienze in scala laboratorio che usando H₂SO₄ stechiometrico a bassa concentrazione e H₂O₂ come ossidante (Figura 21), il Litio può essere lisciviato selettivamente in soluzione, mentre il ferro e il fosforo rimangono come residui della lisciviazione (FePO₄). Sotto condizioni ottimali (0,3M di H₂SO₄, rapporto molare H₂O₂/Li di 2.07, rapporto molare H₂SO₄/Li di 0.57, temperatura di 60 ° C per 120 min), i tassi di lisciviazione registrati sono del 96.85% per Li, dello 0.027% per il ferro e

dell'1.95% per il fosforo. L' FePO_4 residuo dalla lisciviazione viene recuperato facendolo bruciare a 600°C per 4 ore per rimuovere le scorie di carbonio.

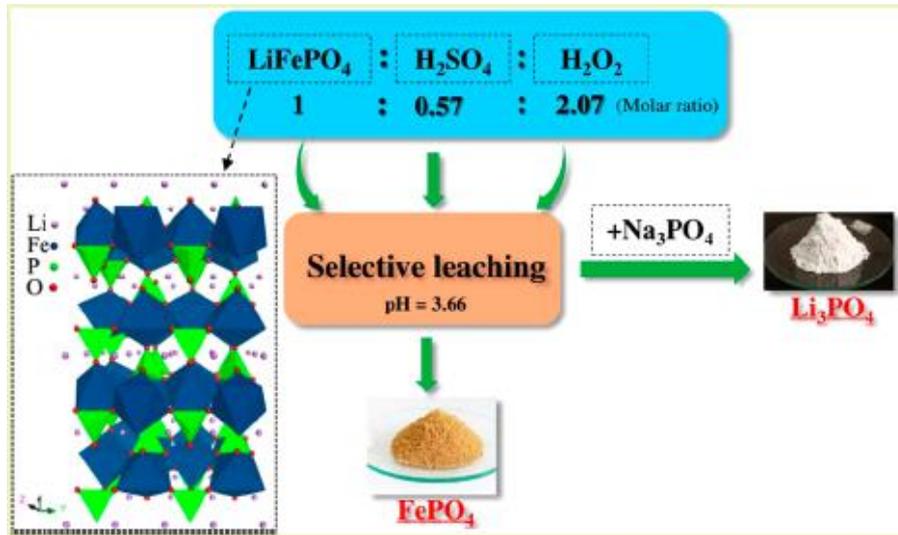


Figura 21 Recupero Fosforo da batterie in litio (Li et al.,2017)

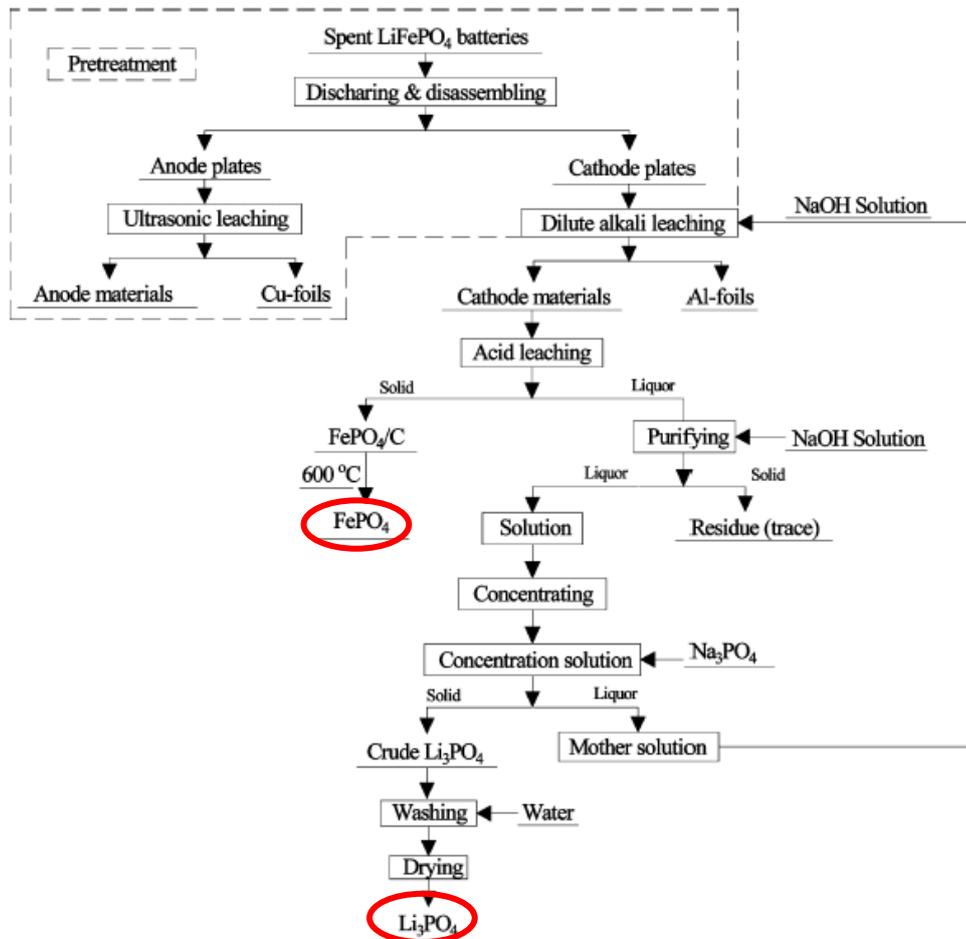


Figura 22 Schema di flusso per la lisciviazione e il recupero del fosforo dalle batterie a litio

3.3.3. Scorie dell'Industria siderurgica

Uno studio riportato da Morita et al. 2002 riguarda il trattamento delle scorie dall'industria siderurgica per riciclare e recuperare il ferro e il fosforo in esse contenuti. Infatti, il contenuto di fosforo in termini di P₂O₅ in questa matrice si attesta attorno al 4% in peso.

Tabella 20 Caratteristiche delle scorie della produzione dell'acciaio %w/w (Morita et al., 2002)

T.Fe	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
11.7	41.9	26.6	5.80	5.20	4.00	3.20

In particolare, in questo settore industriale è stato indagato il comportamento di riduzione carbo-termica e l'effetto delle radiazioni microonde. Uno schema di flusso del trattamento per il recupero di Fe e P dalle scorie è riportato in Figura 23.

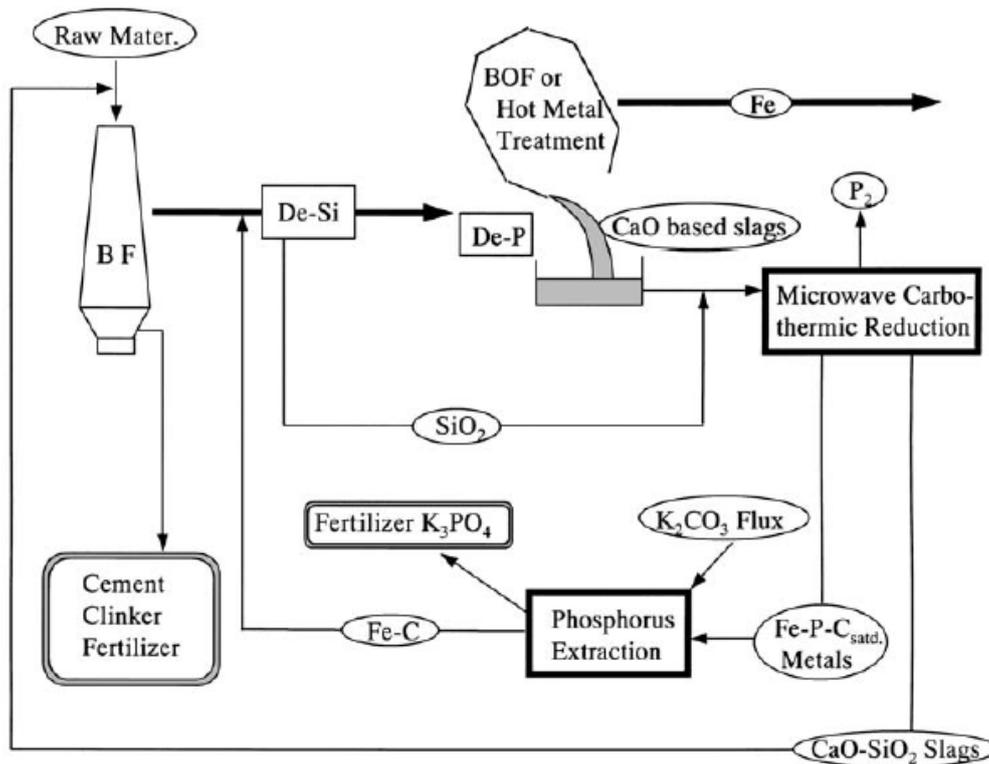


Figura 23 Schema di flusso per il recupero di P da scorie (Morita et al.,2002)

Sebbene alcune scorie vengano riciclate per essere riutilizzate nei processi per la produzione di altri metalli, la quantità è limitata a causa del loro alto contenuto di fosforo. Inoltre, grazie all'uso di fornaci più efficienti, la quantità di scorie generata nel processo di fabbricazione dell'acciaio è ridotta, con conseguente aumento della concentrazione di fosforo nelle scorie stesse. Molta ricerca è stata effettuata sui possibili trattamenti applicabili e i risultati dimostrano un recupero di P fino al 70%, usando leghe Fe-Si come agenti riducenti.

Il fosforo recuperato dalle scorie di produzione dell'acciaio, attraverso l'estrazione dalle particelle Fe-C-P può essere usato come risorsa per la produzione di fertilizzanti, tuttavia quest'ultimo aspetto è stato esplorato solo in piccola parte.

Tabella 21 Recupero P da scorie di produzione dell'acciaio (Morita et al., 2002)

No	Heating time (min)	Carbon equivalent	Content (% w/w) in slag								Content (% w/w) in metal				W_{metal} (g)	Recovery ratio of iron	Recovery ratio of phosphorus
			T.Fe	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	C	C	P	Si				
1-1	2.0	1.5	9.91	3.28	25.9	42.6	5.12	5.58	3.12	6.60	3.76	2.65	1.49	0.18	0.14	0.03	
1-2	4.0	1.5	5.33	2.36	26.9	41.5	5.19	5.92	4.02	4.20	4.02	7.58	1.02	0.59	0.44	0.26	
1-3	5.5	1.5	5.61	2.04	24.7	43.0	5.09	6.01	3.96	3.11	3.32	8.06	1.95	0.68	0.51	0.31	
1-4	7.0	1.5	4.25	1.91	28.9	42.2	5.09	5.33	3.78	2.31	3.65	8.34	1.89	0.79	0.58	0.37	
1-5	9.0	1.5	3.94	1.72	28.0	43.9	5.28	4.98	3.97	1.88	3.57	8.56	1.78	0.78	0.58	0.38	
2-1	7.0	0.5	7.81	2.48	26.2	41.4	5.07	5.33	3.24	1.16	2.32	8.51	1.57	0.41	0.29	0.19	
2-2	7.0	1.0	6.95	2.28	25.5	42.4	5.35	4.99	3.88	1.34	3.86	6.57	1.87	0.58	0.43	0.21	
2-3	7.0	2.0	3.78	1.55	25.2	46.2	5.28	5.56	3.54	2.31	3.17	9.62	1.57	0.85	0.62	0.46	
2-4	7.0	2.5	3.58	1.16	27.5	46.3	4.97	5.69	4.22	3.97	3.26	9.70	1.98	0.91	0.67	0.51	
3-1 ^a	7.0	1.5	3.01	0.38	36.1	44.4	5.33	5.48	4.06	2.89	2.48	13.30	2.83	0.97	0.68	0.74	

^aWith extra 10% (w/w) SiO₂ addition



Figura 24 Particelle di Fe-C-P prodotte da scorie siderurgiche

3.3.4. Acque reflue di industrie farmaceutiche

Le acque reflue provenienti dagli impianti farmaceutici che trattano composti come la fosfomicina sono potenzialmente ricche di fosforo. La fosfomicina appartiene a una nuova classe di farmaci antibatterici con una struttura chimica non correlata ad altri antibiotici noti. Si tratta di un farmaco battericida che interrompe la sintesi della parete cellulare inibendo la sintesi del fosfoenolpiruvato e che interferisce con la produzione di peptidoglicano. Le acque reflue farmaceutiche in questione possiedono un contenuto di COD di 60–80 g/L, un contenuto totale di fosforo di 8–10 g/L, mentre il P-PO₄ è circa di 0.8-1.2 g/L. (Qui et Al.,2011). È stato sperimentato un processo di ossidazione umida ad aria e successiva cristallizzazione del fosforo per il recupero di P dai reflui farmaceutici. Tramite l'applicazione di un processo a 20 °C, 1 MPa e pH 11.2,

il 99% di fosforo totale viene trasformato in fosforo inorganico e il 58% di COD viene ossidato. Successivamente, l'effluente è sottoposto al processo di cristallizzazione. Con rapporto molare Ca/P pari a 2: 1 o rapporto molare Mg/N/P pari a 1.1:1:1, la rimozione del fosfato è di circa 99.9% e i precipitati recuperati sono idrossiapatite e struvite, rispettivamente.

3.4. Sintesi delle fonti non convenzionali

Riassumendo quanto descritto nel capitolo 2, le fonti non convenzionali per il recupero del fosforo sono molteplici. I parametri guida per selezionare quelle più promettenti possono essere rappresentate dal contenuto caratteristico di P nelle diverse matrici, dai relativi potenziali di recupero di massa e dai diversi livelli di maturità dei processi e delle tecnologie applicate per il recupero del fosforo. Una sintesi qualitativa, organizzata in ordine decrescente, viene riportata in Tabella 22. Si evidenzia che le matrici con più alto contenuto di fosforo sono: i fanghi di depurazione, la frazione organica dei rifiuti solidi urbani e i rifiuti agroalimentari. Di questi è possibile anche evidenziare un livello di maturità che spesso raggiunge la piena scala. Letame e urine hanno quantitativi di fosforo sufficientemente elevate e potrebbero rendere tecnicamente sostenibile il recupero, ma i processi sono più complessi per tali matrici e sviluppati, ad oggi, principalmente su scala pilota/dimostrativa. Poco fattibile risulta essere, invece, ad oggi il recupero di P nel campo dell'industria siderurgica, farmaceutica e nel settore delle batterie a litio. Sebbene i contenuti di fosforo nelle matrici di scarto siano elevati, i quantitativi in massa dei flussi sono proporzionalmente agli altri flussi più limitati e, soprattutto, i TRL delle tecnologie applicate risultano, principalmente, a scala di laboratorio/pilota.

Tabella 22 Fonti non-convenzionali: Contenuto di fosforo, potenziali di recupero e livello di maturità

MATRICI	CONTENUTO DI P	POTENZIALE DI RECUPERO	LIVELLO DI MATURITA'
FANGHI DI DEPURAZIONE/REFLUI	0.2-3.5 P%DM	+++	+++
URINE	0.02-0.07 P%DM	++	+
FORSU	0.17-0.42 P% FORSU tq	++	++
RIFIUTI AGROALIMENTARI	25-450 mgP/L	++	++
LETAME	1-3 P%DM	+	+-
POLVERI ESTINGUENTI	4.3-19 P%DM	-	--
BATTERIE A LITIO	2.6 P%DM	--	--
SCORIE SIDERURGICHE	0.9 P%DM	--	--
ACQUE FARMACEUTICHE	0.8-1.2 gP/L	-	+-

4. Teoria di base e tipologie di processi per il recupero del Fosforo

Le principali tipologie di processi utilizzati per il recupero del fosforo e applicate alle diverse matrici (acqua, fango e cenere) sono riassunte nella Tabella 23 e discusse dettagliatamente nei paragrafi successivi.

Tabella 23 Principali processi applicati per il recupero del fosforo (Canziani et al., 2018)

Fase acquosa	Fanghi	Ceneri
Processo	Processo	Processo
Precipitazione	Lisciviazione chimica a umido	Termo-chimico a base di cloruri (es: $MgCl_2$)
Scambio ionico	Ossidazione a umido	Termo-chimico a base di sali di sodio (es: Na_2SO_4)
Precipitazione/ Cristallizzazione	Ossidazione a umido super critica	Estrazione chimica, per lisciviazione acida delle ceneri
Cristallizzazione	Gassificazione con fusione dei fanghi	
	Carbonizzazione idro-termica	

4.1. Processi di Precipitazione Chimica/Cristallizzazione

Il recupero in fase acquosa da soluzioni ricche di fosforo viene effettuato principalmente con processi di precipitazione chimica e/o cristallizzazione. Il fosforo recuperato sotto forma di Sale può essere nella forma di struvite (MAP, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), o idrossiapatite (HAP, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Il processo di formazione della struvite (rapporto stechiometrico Mg:N:P = 1:1:1) è favorito da condizioni alcaline (pH compreso tra 8.5 e 9.5). Dopo una prima fase di nucleazione dell'embrione, la formazione del cristallo può essere favorita da un dosaggio opportuno di sali magnesiaci come $MgCl_2$ e $Mg(OH)_2$ (Le Corre et al., 2009). Battistoni (1997) e Bird (2015) propongono lo stripping di CO_2 per aumentare il pH fino a valori favorevoli alla crescita dei cristalli. I vantaggi della cristallizzazione sono l'elevata purezza del prodotto finale, che può raggiungere il 97.5% (Bird, 2015).

Il pH è un parametro fondamentale da cui dipende la precipitazione dei Sali di fosforo, in particolare per quel che riguarda la struvite la speciazione degli elementi utili alla reazione (Mg, N e P) è governata dallo stesso (Rahman et al., 2014; Pastor et al., 2008; Nelson et al., 2003). L'azoto è presente per la maggior parte sottoforma di NH_4^+ per pH

inferiori a 9, mentre all'aumentare del pH la specie di N più abbondante diventa NH_3 , così da rendere NH_4^+ un fattore limitante per la produzione di struvite, causando una diminuzione della purezza di quest'ultima, dal momento che un eccesso stechiometrico di NH_4^+ tende a produrre una struvite con un grado di purezza maggiore (Wang et al., 2005). Anche l'abbondanza di Mg^{2+} , specie principale del magnesio per pH inferiori a 8.5 (Buchanan et al., 1994), tende a diminuire con l'aumentare del pH, mentre, per quanto riguarda il fosforo, l'abbondanza degli ioni PO_3^{2-} aumenta per pH superiori a 10. L'aumento del pH comporta anche una diminuzione della solubilità della struvite (Bhuiyan et al., 2007), ossia una maggior tendenza alla precipitazione; tuttavia un pH troppo elevato ($\text{pH} > 10$) può comportare la formazione di precipitati amorfi, diminuendo notevolmente la purezza della struvite (Huchzermeier et al., 2012). Il pH ideale per la precipitazione si attesta, quindi, attorno a 8.5 e 9.0 arrivando fino a valori di 9.3.

Per aumentare il pH della soluzione al fine di raggiungere l'intervallo desiderato si può scegliere di aerare il refluo sfruttando processi di stripping del diossido di carbonio (CO_2), oppure si ricorre a soluzioni acquose di soda caustica (NaOH) o idrossido di magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (Fattah et al., 2015); quest'ultimo, sebbene l'inferiore solubilità in acqua, non solo contribuisce all'aumento di pH, ma fornisce anche un apporto di magnesio alla soluzione.

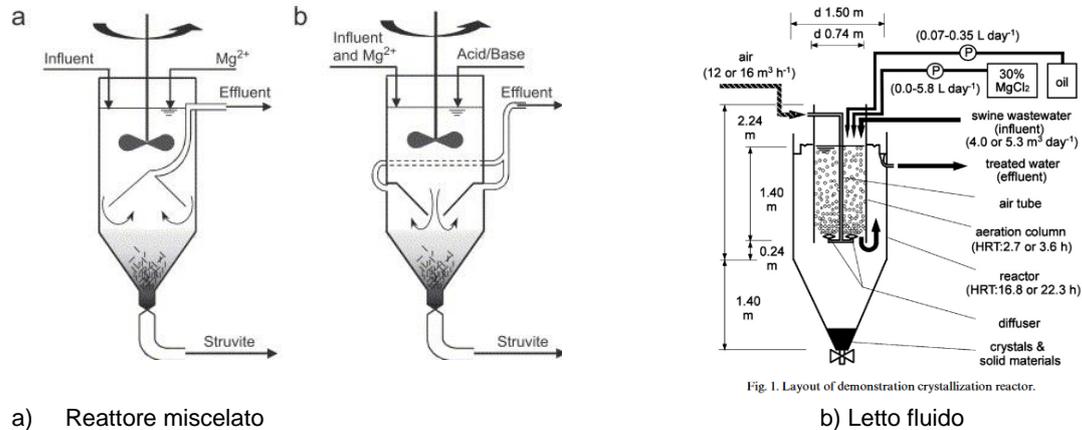
Si stanno facendo una serie di studi circa metodi alternativi per innalzare il pH, al fine di ridurre i costi dell'operazione; il principale tra essi consiste nell'utilizzo delle scorie di fusione delle industrie metallurgiche, ricche di ossidi di Ca, Si, Fe, Mg, Al e Mn, i quali, a seguito di idrolisi, liberano ioni OH^- , provocando quindi un aumento di pH, senza contaminare la soluzione con metalli pesanti tossici, quali Cu, As, Cd, Pb e Cr (Wen et al., 2013).

Altro parametro che influenza la precipitazione è la temperatura. Essa influisce sulla solubilità dei prodotti, pertanto all'aumentare della stessa ad esempio la formazione della struvite risulta sfavorita (Le Corre et al., 2009). L'effetto della temperatura incide anche sulla velocità di formazione, sulla grandezza e sulla conformazione dei cristalli (Le Corre et al., 2009).

Le configurazioni reattoristiche per il recupero di Sali di fosforo possono essere principalmente di 2 tipi:

1. Reattore miscelato; in questo processo la precipitazione avviene all'interno del reattore a seguito dell'aggiunta di reagenti quali MgCl_2 o MgO per raggiungere il minimo rapporto molare. Il pH richiesto per consentire la nucleazione è ottenuto con l'aggiunta di NaOH , mentre un sistema di miscelazione viene usato per agitare la soluzione e favorire la precipitazione dei cristalli di struvite;
2. Reattore a letto fluido; in questo secondo caso la sospensione delle particelle è controllata mediante una portata liquida oppure da una corrente ascensionale

di aria, di modo che le particelle siano in continuo movimento nel reattore e si comportino come un fluido denso.



a) Reattore miscelato

b) Letto fluido

Figura 25 Tipologie di reattori per la formazione e la precipitazione di Sali di fosforo

Riassumendo, le rese di recupero e la fattibilità dell'applicazione di tali processi sono strettamente correlate ai parametri che influenzano la formazione del composto quali, in ordine indicativo di priorità, il carico di massa di fosforo disponibile come ortofosfato (fosforo in soluzione - PO_4^{-3}); il pH della matrice; la quantità di Magnesio da aggiungere; la presenza di altri ioni interferenti (i.e. Calcio) e/o di impurità; la temperatura e la modalità di dosaggio dei reagenti chimici. Per la disponibilità del carico di massa in Fosforo si specifica che nonostante la più grande quantità del carico influente nella depurazione (circa 80%) si concentri nei fanghi finali e/o in eventuali ceneri a valle di processi di tipo termico, la maggior parte delle implementazioni mature a livello tecnologico è quella applicata su flussi liquidi, ossia sui surnatanti e/o sui fanghi in fase liquida, che contengono circa il 20-25% del carico di Fosforo in ingresso.

4.2. Processi di separazione selettiva (Scambio Ionico)

Il processo consiste in tre stadi combinati di scambio ionico spesso applicati ad effluenti finali della linea acque. Gli effluenti di un trattamento secondario entrano in un sistema a colonna composto da resine combinate sia cationiche che anioniche. Gli ioni NH_4^+ vengono scambiati con gli ioni Na^+ della colonna in uno scambiatore cationico a base zeolitica, mentre gli ioni PO_4^{3-} vengono scambiati con gli ioni Cl^- della colonna in uno scambiatore anionico a base carbossilica. Le reazioni chimiche sono riportate di seguito:

- $R_cNa + NH_4^+ \rightarrow R_cNH_4 + Na^+$
- $2R_cCl + HPO_4^{2-} \rightarrow R_{a2}HPO + 2Cl$

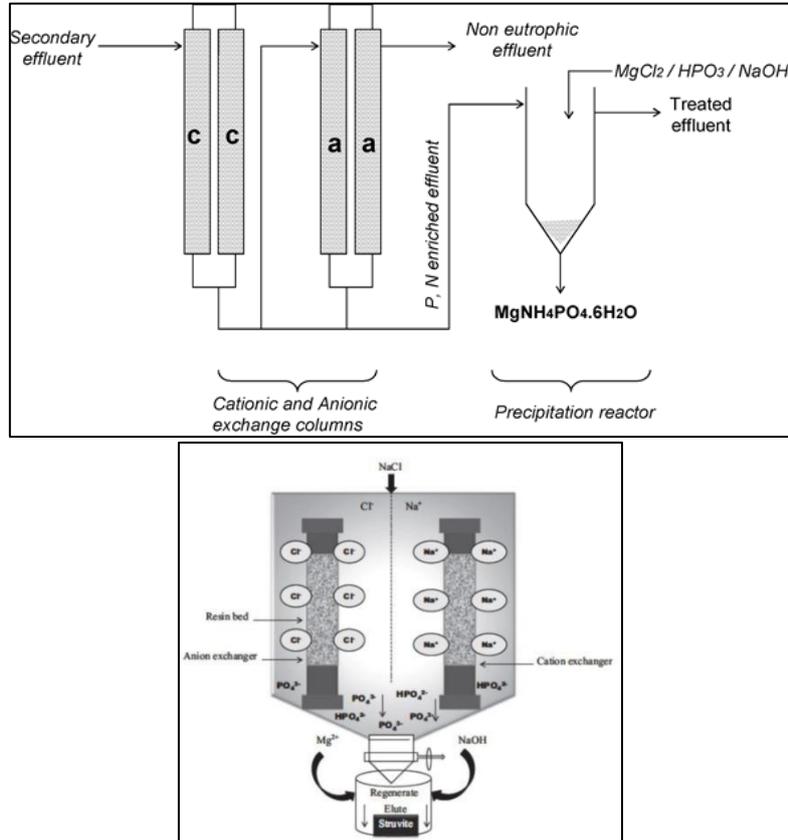


Figura 26 Schema scambio ionico selettivo

Gli effluenti arricchiti di fosfato e di ammonio e mescolati all'interno di un reattore permettono, quindi, alla struvite e/o ai Sali di Fosforo di precipitare con eventuale necessario controllo e aggiustamento dei rapporti molari tramite aggiunta di reagenti esterni (NaOH, MgCl₂ e H₃PO₄). La matrice ricca di ioni Mg²⁺, NH₄⁺ e PO₄³⁻ viene messa a contatto con una colonna di scambio ionico contenente una soluzione di cloruro di sodio (NaCl) che funge da rigenerante; il vantaggio di questo processo consiste nella rimozione di circa il 90% del fosforo effluente. D'altra parte, manca il controllo sulla selettività dello ione fosfato da parte della resina anionica e anche nella competitività con altri anioni come NO₃⁻, HCO₃⁻ e SO₄⁻.

Nella depurazione, laddove si utilizzano trattamenti di precipitazione chimica del P, le concentrazioni di fosfati residue nei flussi uscenti dai trattamenti biologici o terziari sono solitamente comprese tra 0.2 e 2 mg/L, in funzione dei limiti allo scarico.

Nell'attività di Midorikawa et al., (2008) si è sperimentato l'utilizzo di materiale adsorbente di perle ceramiche sviluppato da AKC (Asahi Kasei Chemicals Corporation)

con alta specificità per il fosforo. Il sistema è stato utilizzato in scala pilota in un impianto giapponese per trattare 600 m³/d di refluo in uscita da processi biologici convenzionali e affinamento con filtri a sabbia. Il processo è costituito da 3 reattori a colonna di cui due in funzione e uno attivo in fase di lavaggio quando la concentrazione di P adsorbito raggiunge i 2 g/l. Raggiunta tale soglia il P viene recuperato aggiungendo Ca(OH)₂ con rapporto Ca/P di circa 2.5. Il prodotto recuperato contiene circa il 16% di fosfati (su base secca). Ulteriori tipologie di materiale adsorbente sono l'aggregato cementizio idrato con acqua (Iizuka et al., 2012) e l'idrato calcico silicico amorfo (A-CSHs) originariamente chiamato CSH-lime. Quest'ultimo è stato studiato anche per la capacità di rimuovere il colore da reflui suinicoli (Yamashita et al., 2012) ed è applicazione a valle di un processo di carbonizzazione idrotermica denominato Terranova® Ultra (Terranova energy, 2017)

4.3. Processi Elettrochimici

Il metodo elettrochimico si basa sull'induzione della precipitazione della struvite da parte di una reazione chimica sviluppata all'interno di una cella elettrochimica, composta da un anodo di materiale inerte (platino o grafite) e un catodo di nichel o ferro. La deposizione della struvite avviene nei pressi del catodo, dove la riduzione elettrochimica dell'acqua (o dell'ossigeno) genera ioni OH⁻, rilasciando idrogeno gassoso (H₂) (Moussa et al., 2006) e innalzando così il pH in prossimità del catodo, dove avviene la reazione di precipitazione. L'energia necessaria alla reazione è fornita dall'esterno sotto forma di energia elettrica (è necessaria una tensione di circa 1,23 V), ma non è prevista l'aggiunta di alcuna sostanza chimica per garantire il pH ottimale (Wang et al., 2010). Il principale vantaggio di questo metodo è l'elevata purezza della struvite che ne risulta (97 % circa, con un'efficienza di recupero di P del 96 % (Wang et al., 2010)), tuttavia sono necessari elevati costi in termini sia energetici che di materiali, dal momento che i metalli utilizzati, come il platino, sono tutt'altro che economici e inoltre, con il passare del tempo e il progressivo depositarsi dei cristalli di struvite sul catodo, esso tende ad usurarsi e necessita, quindi, di essere sostituito spesso.

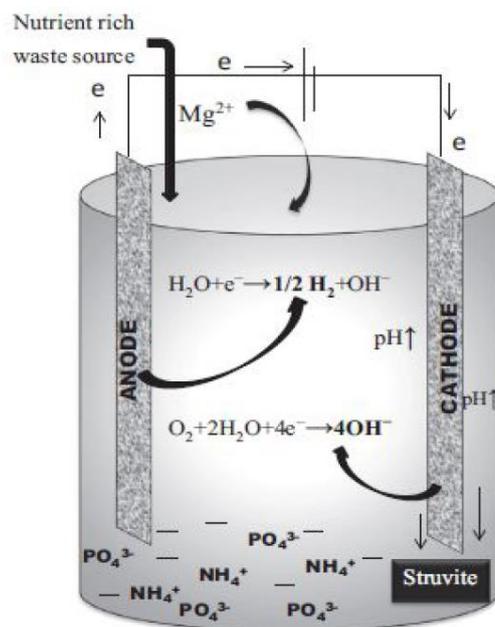


Figura 27 Rappresentazione schematica del metodo elettrochimico

4.4. Pretrattamenti per la dissoluzione e/o estrazione del fosforo

4.4.1. Lisciviazione acida

La lisciviazione acida effettuata mediante dosaggio di acido solforico era originariamente prevista a pH 2-3. Per ridurre il consumo di reagenti il processo modificato prevede la lisciviazione a pH nel range 4.5-5, che, richiede un dosaggio medio di 4.5 L di acido solforico /m³ trattato. Dopo circa due ore di tempo di contatto, la parte insolubile viene separata per centrifugazione. I residui possono essere inviati a essiccazione o incenerimento, anche in funzione della concentrazione di metalli pesanti presenti. Nel range di pH considerato, il flusso liquido, contenente circa il 50% del fosforo totale in forma disciolta, viene inviato ad un processo di precipitazione dei metalli pesanti mediante dosaggio di solfuro di sodio. La frazione solida viene separata in una filtropressa e inviata a smaltimento in discarica. Infine si effettua il processo di precipitazione della struvite in cui si aggiunge NaOH per incrementare il pH fino a 8.7-9 e Mg(OH)₂ come fonte esterna di magnesio.

Altri tipi di processi, in modo analogo, prevedono una prima lisciviazione acida con successiva filtro-pressatura per ottenere un filtrato ricco di fosfati che viene in seguito inviato a uno step con aggiunta di acido citrico (in rapporto 1-1.5 con i fosfati metallici presenti). Nel reattore si aggiunge anche ossido di magnesio e idrossido di sodio per incrementare il pH, per la successiva agglomerazione e cristallizzazione della struvite in un reattore non miscelato con tempo di contatto di 24 ore.

4.4.2. Ossidazione chimica a umido

L'ossidazione a umido può avvenire in due modalità: in maniera classica o in condizioni super-critiche. Il primo tipo combina l'ossidazione a umido a bassa pressione e la nano-filtrazione dei fanghi di depurazione. Il fango viene ossidato a pH 2, a temperatura di 200 °C e a pressione di 20 bar. I solidi vengono poi separati dall'eluato mediante nano-filtrazione. Circa il 54% del fosforo è recuperabile come acido fosforico. Il tasso di recupero diminuisce all'aumentare del ferro presente nei fanghi. Il processo è quindi consigliato per impianti con rimozione biologica del fosforo (EBPR). L'ossidazione a umido supercritica avviene ad una pressione maggiore (221 bar) e una temperatura notevolmente superiore pari a 374 °C. In un reattore, poste queste condizioni, si aggiunge ossigeno per ottenere l'ossidazione completa in un tempo di reazione di circa 60 secondi e tempo di contatto complessivo di 5 minuti. Il 99% della sostanza organica si decompone in CO₂, l'azoto organico ed inorganico si ossida a N₂ e il fosforo in P₂O₅. Il recupero di quest'ultimo è effettuato mediante una serie di processi batch di ispessimento e filtrazione in cui il fosforo viene estratto in condizioni alcaline dosando calce.

4.4.3. Carbonizzazione idro-termica

Il processo di carbonizzazione idro-termica è costituito da un processo di deidratazione del fango alla temperatura di 180°C-250°C e alla pressione di 10-20 bar. Contestualmente a tale processo può essere effettuata una lisciviazione acida a pH inferiore a 2 per ottenere una dissoluzione completa del fosforo biologico. A valle del reattore di carbonizzazione è presente una fase di separazione (filtropressa) che disidrata il flusso di fango fino al 65% di sostanza secca e lascia nel filtrato una concentrazione di P nel range di 8-10 g/l. Infine un processo di precipitazione permette di recuperare fosfato di calcio idrato, direttamente utilizzabile in agricoltura. Tale processo è attualmente in esercizio presso l'impianto di Jining (Cina) e tratta 14.000 t/a di fango con tenore di secco inferiore al 30%.

4.4.4. Processo Termo-chimico

Il processo termochimico è costituito da un dosaggio di cloruro e da un trattamento termico tra gli 850 e i 1000°C in grado di rimuovere i metalli pesanti. Nel forno rotativo le ceneri dei fanghi reagiscono con Na₂SO₄ o MgCl₂ lasciando evaporare i metalli

pesanti e facendo precipitare le ceneri contenenti fosfati. Le scorie prodotte hanno un quantitativo di P_2O_5 medio del 20% in peso (Lema e Suarez, 2017).

4.4.5. Gassificazione

La gassificazione è un processo che converte le materie prime organiche in monossido di carbonio, idrogeno e anidride carbonica. Il materiale viene trattato ad alte temperature ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$), con una quantità controllata di ossigeno e/ o vapore. I fanghi disidratati (25% – 30% SS) vengono essiccati fino a un contenuto di sostanza secca dell'80%, poi miscelati con calce e ceneri di fanghi inceneriti e infine compattati in "mattonelle" che vengono alimentate ad una fornace di gassificazione a una temperatura superiore a 1450°C . I prodotti finali del processo sono: una lega di ferro fusa, scorie granulari in una matrice a base acquosa con basso contenuto di metalli e un gas riutilizzabile per usi energetici dopo opportuna purificazione (Grüner et al. 2017). Le scorie del processo sono ricche di Ca-Si-PO_4 (contenuto di P_2O_5 del 10-25%).

4.5. Schemi e combinazioni di processi

Spesso i processi sopra descritti sono combinati in configurazioni più complesse. Ad esempio, la lisciviazione acida e l'ossidazione a umido sono sempre seguite da un processo di precipitazione e/o cristallizzazione, così come la carbonizzazione ed altri processi termici richiedono poi sia la lisciviazione acida, sia la precipitazione chimica. Alcuni schemi convenzionali e combinati di processi per il recupero del fosforo sono riportati di seguito.

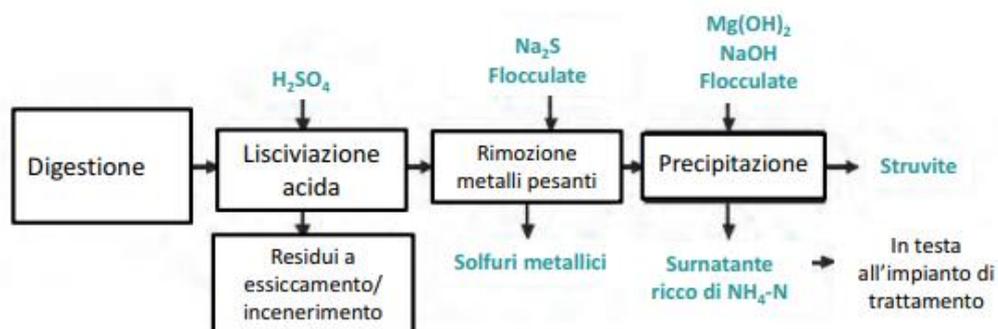


Figura 28 Schema di flusso della lisciviazione acida seguita da precipitazione

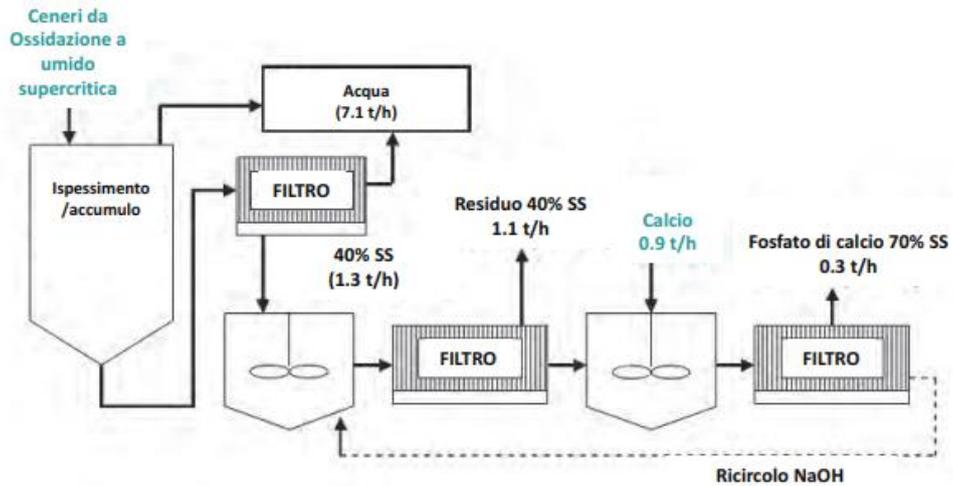


Figura 29 Schema di flusso di ossidazione a umido seguita da precipitazione

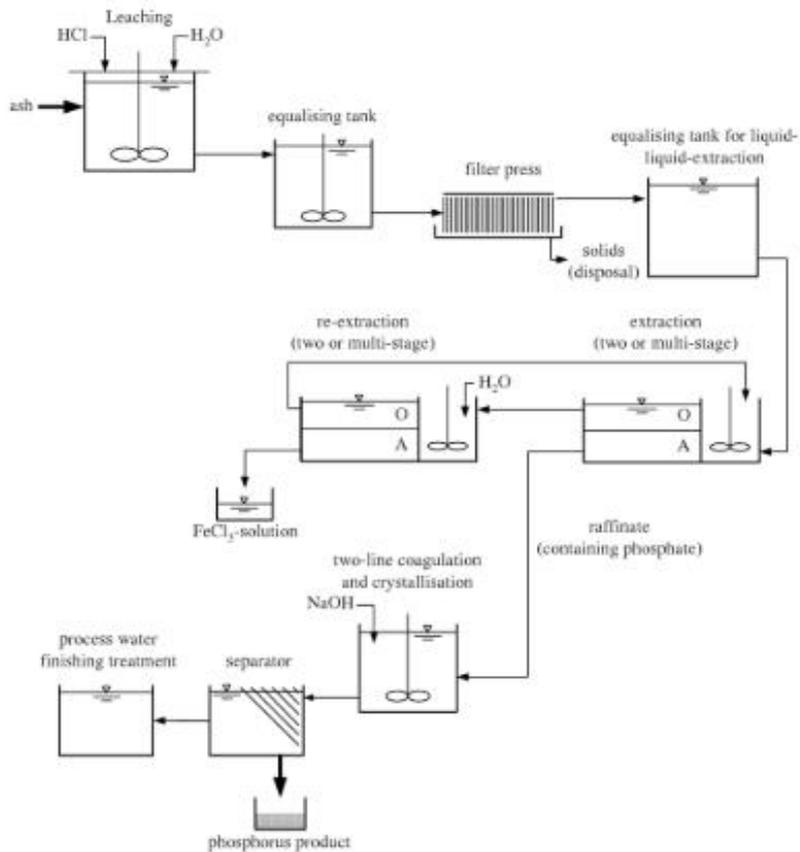


Figura 30 Combinazione di lisciviazione, estrazione e precipitazione

5. Tecnologie disponibili o in fase di studio e casi applicativi per il recupero del fosforo

Di seguito si riportano nel dettaglio le diverse tecnologie per il recupero del fosforo, suddivise in “Tecnologie applicate ai flussi liquidi” e “Tecnologie applicate alle ceneri”. Per ogni tecnologia sono state sintetizzate, laddove possibile, le modalità di funzionamento, lo schema di flusso, le rese di recupero, il consumo energetico e di reagenti e i casi applicativi reali alle diverse scale di sviluppo.

5.1. Tecnologie applicate ai flussi liquidi

Pearl Ostara

La tecnologia Pearl di Ostara può essere applicata sul flusso in uscita dalla digestione anaerobica o sul surnatante della disidratazione. La rimozione del fosforo avviene mediante cristallizzazione, grazie all’aggiunta di magnesio a pH controllato in un reattore a letto fluido a due fasi con flusso ascensionale. La tecnologia Pearl può essere implementata con l’unità WASSTRIP (Waste Activated Sludge Stripping to Remove Internal Phosphorus), che permette il rilascio del fosforo a monte del digestore, incrementando le efficienze di rimozione dei nutrienti, proteggendo le apparecchiature da intasamenti, migliorando la disidratabilità del fango e riducendone la quantità. Il consumo di elettricità necessario per essiccare i granuli recuperati varia in base alla disponibilità di calore residuo. Le sostanze chimiche utilizzate per la precipitazione e l’aggiustamento del pH sono rispettivamente $MgCl_2$ e $NaOH$. Il quantitativo di struvite prodotta è di 500 kg/d; il prodotto finale è commercializzato, con il nome Crystal Green, con una formula nutriente N-P 5-28, contenente anche il 10% di magnesio.

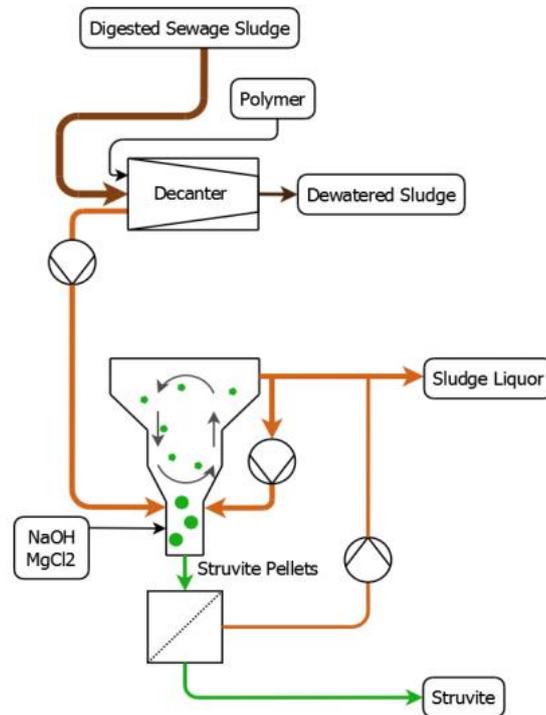


Figura 31 Schema di flusso Pearl di Ostara

Le caratteristiche tipiche dimensionali del reattore sono tali da evidenziare un diametro superiore del reattore maggiore verso l'alto; la parte più bassa ha un diametro standard di 0.8 m e la zona di sedimentazione (parte superiore) ha un diametro standard di 4.2 m. Ad ogni modo sono disponibili diversi tipi di reattore a seconda della quantità di fosforo alimentata.

Customized Solution: Range of Pearl Offerings

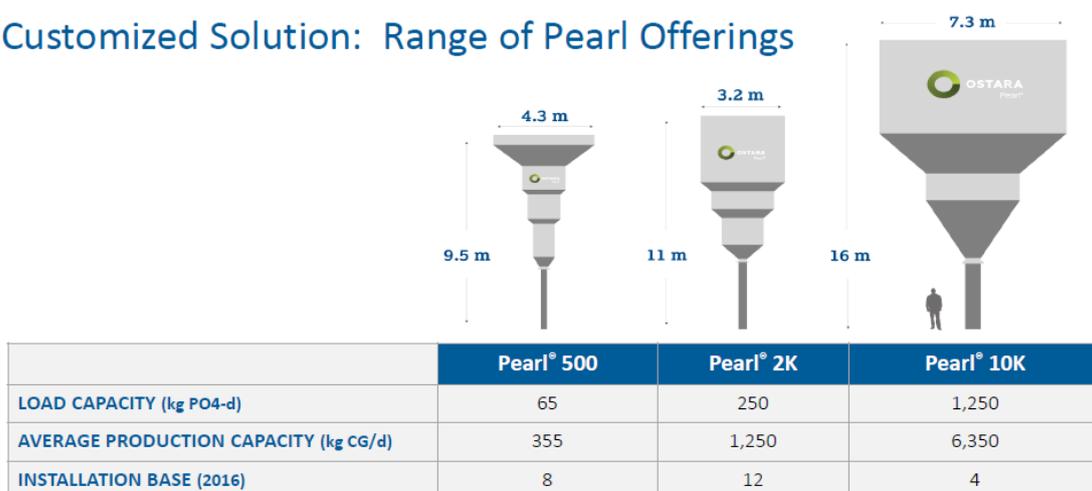


Figura 32 Dimensioni del reattore PEARL di OSTARA

Le prestazioni e i consumi specifici, di energia e di reagenti chimici, per massa di fosforo recuperato sono riportati nella tabella seguente. In particolare, la tecnologia prevede oltre al consumo elettrico anche uno termico (rispettivamente di 2.2 e 1.8 kWh/kgPrecuperato).

Tabella 24 Caratteristiche tecnologia PEARL OSTARA

	PEARL OSTARA (ref. P-rex 2015)
Processo	Cristallizzazione
Tipo reattore	Reattore di cristallizzazione
Matrice trattata	surnatanti anaerobici
Prodotto	struvite
Concentrazione P	28% P ₂ O ₅ di DM
Recupero P	12% del P nel fango in input
Consumo elettrico medio	2.2 kWh/kgPrecuperato
Consumo termico medio	1.8 kWh/kgPrecuperato
Consumo di gas naturale	-
Reagenti	3.1kgMgCL ₂ /kgPrecuper, 0.2 kgNaOH/kgPrecuper
Vantaggi	applicabile a valle della centrifugazione, prevenzione di struvite incontrollata, purezza della struvite recuperata e dimensioni dei cristalli, riduzione del carico di N e P nei surnatanti
Licenza/brevetto	Ostara Nutrient

La tecnologia Pearl di Ostara è applicata in piena scala in 22 impianti nel mondo, di cui 4 in Europa.

In generale, ad oggi, 14 impianti sono operativi in USA, Canada, UK, Spagna e Olanda con una capacità produttiva totale di 20.000 t/y di struvite. Recentemente è stato inaugurato un impianto da 8200-9100 t/y a servizio del WWTP di Stickney (Illinois) gestito dal Metropolitan Water Reclamation District of Greater Chicago (MWRD) che è alimentato con 5.5 milioni di m³/anno di acque reflue e serve 4.5 milioni di residenti.

Tabella 25: Referenze Pearl Ostara

IMPIANTO	CAPACITÀ IMPIANTO (MGD)	ANNO	REATTORE	WASSSTRIP
Durham AWWTP Tigard, OR	20	2009	2 Pearl 500 1 Pearl 2K	Sì
Nansemond WWTP Suffolk, VA	20	2010	3 Pearl 500	In programma
York WWTP York	20	2010	2 Pearl 500	No
Rock Creek AWWTP Hillsboro, OR	30	2012	2 Pearl 2K	Sì
Slough STW, UK	15	2012	1 Pearl 500	In programma
Yakima Regional WWF, WA	40	2010	2 Pearl Fx	No
H.M. Weir WWTP Saskatoon, SK	20	2013	1 Pearl 2K	Sì
Nine Springs WWTP Madison, WI	40	2014	2 Pearl 2K	Sì
F. Wayne Hill WRC Burford, GA	50	2015	2 Pearl 2K	Sì
Amersfoort, Netherlands	15	2015	1 Pearl 2K	Sì
Gold Bar/Clover Bar Edmonton, AB	80	2015	1 Pearl 10K	In programma
West Boise WWTP, ID	110	2015	4 Pearl Fx	No
Stickney WRP, IL	1200	2016	3 Pearl 10K	Sì
Truckee Meadows WRF Reno, NV	40	2016	1 Pearl 2K	No
Madrid Sur, Spain	110	2016	1 Pearl 2K	In programma
Opequon WRF Winchester, VA	8	2016	1 Pearl 2K	In programma
St. Cloud WWTF, MN	18	2018	1 Pearl 2K	Sì
RM Clayton WRC Atlanta, GA	70	2018	2 Pearl 2K	No
Cielcza STP Jarocin, Poland	10	2019	1 Pearl 500	Sì
Paso Robles, CA	10	2019	1 Pearl Fx	No
New Water Green Bay, WI	140	2019	4 Pearl Fx	No
Shafdan WWTP Tel Aviv, Israel	125	2020	2 Pearl 10K	Sì

NuReSys

La tecnologia di Nutrient Recycle System prevede il recupero del fosforo attraverso la cristallizzazione di struvite. In generale il processo si applica al flusso effluente dalla digestione anaerobica tal quale oppure alla fase liquida separata a valle della centrifugazione. Esso si distingue in due fasi che avvengono in due reattori separati. La prima prevede lo stripping di CO₂ e il conseguente aumento del pH. Nella seconda fase invece, viene dosato MgCl₂ al refluo nel reattore di cristallizzazione, dove avviene la precipitazione della struvite. Nel reattore, oltre alla fonte di magnesio viene aggiunta una soluzione di NaOH per il controllo del pH, in un range tra 8 e 8.5, per mantenere le condizioni favorevoli di cristallizzazione. Il processo avviene in modalità

continua e il reattore è equipaggiato con un rotore a lama singola per la raccolta di cristalli sul fondo, dal quale vengono rimossi in maniera discontinua. La struvite ricavata è stata identificata come pura al 100% mediante analisi XRD. La raccolta è abbastanza semplice perché avendo densità specifica di 1.7 t/m³, può essere facilmente separata dall'effluente. Il prodotto che prende il nome di BIOSTRU può essere utilizzato come fertilizzante o come ammendante (Desmidt, 2015). L'applicazione classica in piena scala di questa tecnologia è all'uscita di reattori UASB in impianti industriali.

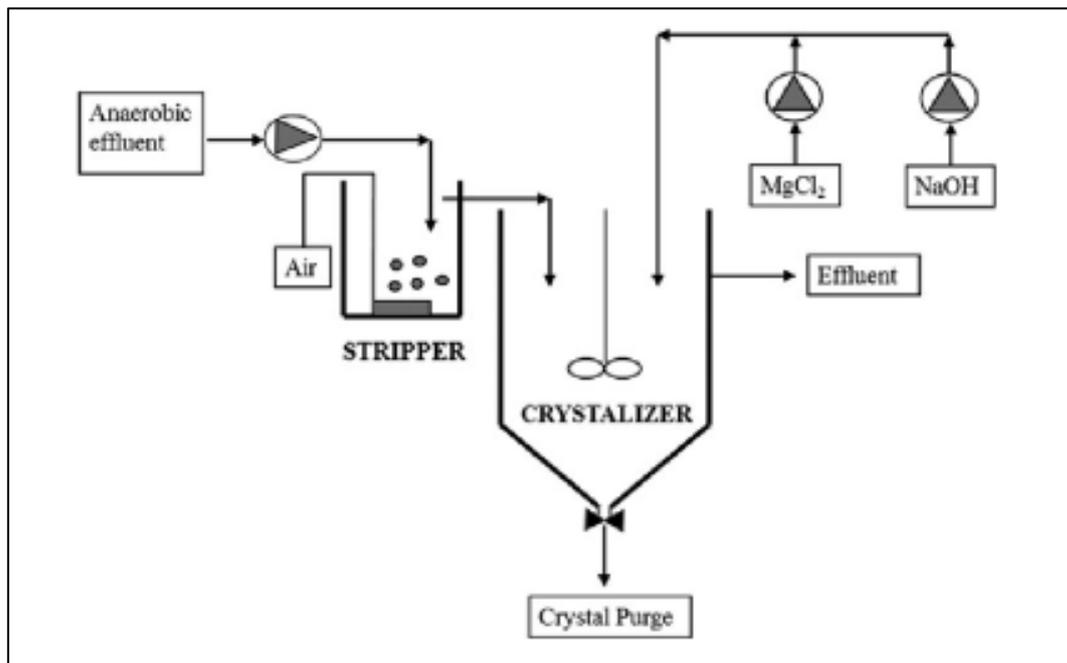


Figura 33 Schema di flusso di NuReSys

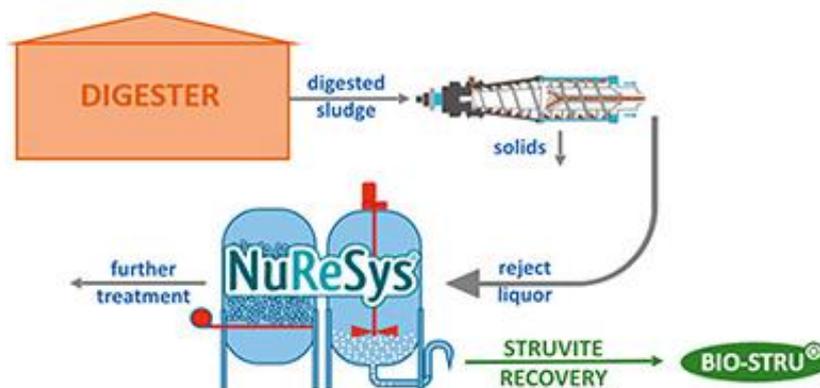


Figura 34 Schema dell'approccio con fango concentrato

Tuttavia, NuReSys può essere applicato sul fango digerito adottando due approcci diversi.

Il primo prevede un semplice stripping del digestato, mostrato in Figura 35. In questo caso, non vengono aggiunti prodotti chimici viene effettuato un semplice strippaggio dell'ammoniaca sul flusso in uscita dal digestore.

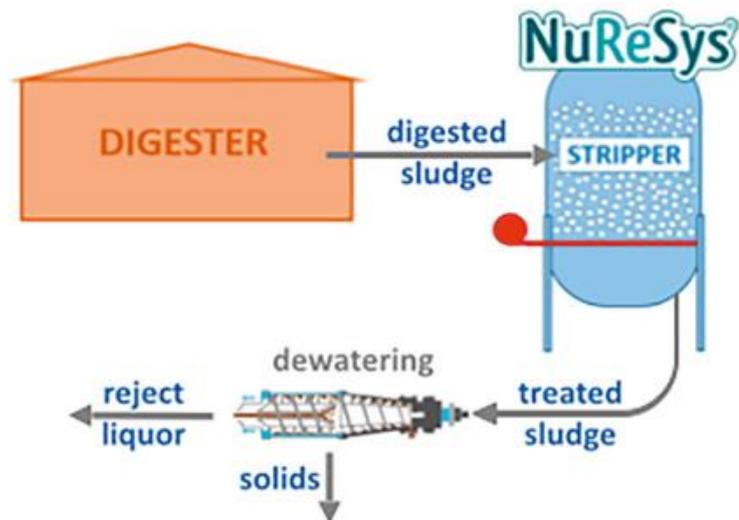


Figura 35 Schema approccio fango digerito (semplice stripping)

Il secondo approccio applicato direttamente sul fango digerito è illustrato in Figura 36. Questa è l'opzione completa della tecnologia NuReSys: in questo caso è presente un reattore con serbatoio miscelato e con aggiunta di $MgCl_2$.

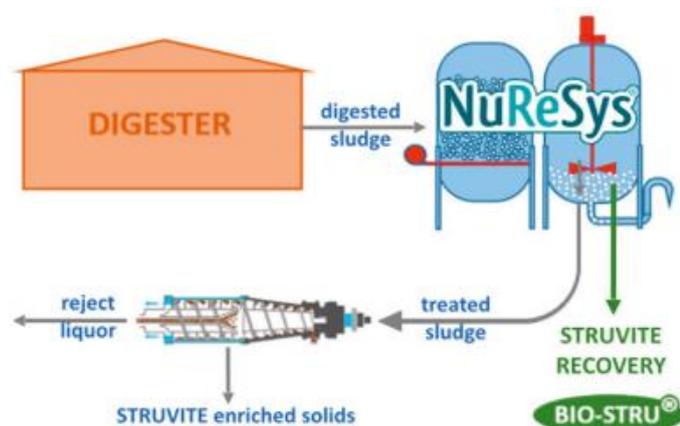


Figura 36 Schema approccio fango digerito

Un approccio combinato è quello che prevede un trattamento sia del fango digerito che del concentrato. Tale approccio è stato implementato con il NuReSys-HYBRID rappresentato in Figura 37.

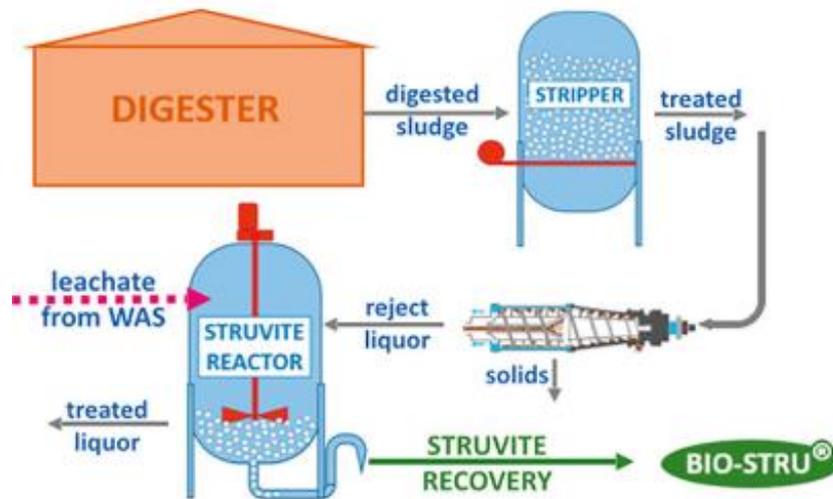


Figura 37 Schema NuReSys-Hybrid

Le prestazioni e i consumi specifici di energia e di reagenti chimici sono riportati nella tabella seguente. Si specifica che il consumo energetico è pari a 1.15 kWh/kgPrecuperato.

La tecnologia NuReSys è applicata in piena scala in 10 impianti, principalmente per il trattamento dei reflui caseari e farmaceutici in Belgio e Olanda.

Tabella 26 Caratteristiche tecnologia Nuresys

	NURESYS
Processo	Cristallizzazione
Tipo reattore	Reattore di cristallizzazione
Matrice trattata	surnatanti anaerobici
Prodotto	struvite
Concentrazione P	>60mgP-PO4/L
Recupero P	80-90%
Consumo elettrico medio	1.15 kWh/kgPrecuperato
Consumo termico medio	-
Consumo di gas naturale	-
Reagenti	NaOH, MgCl2
Vantaggi	-
Licenza/brevetto	University of Ghent

Tabella 27: Referenze NuReSys

IMPIANTO	ANNO	FLUSSO TRATTATO	Q in [m ³ /h]	P-PO ₄ influente [mgP/l]	P-PO ₄ effluente [mgP/l]	Produzione Struvite kg/d
Humana Milchunion, Everswinkel (Germania)	2006	Effluente UASB	125	60-65	20-15	600
Agristo, Harelbeke-Hulste (Belgio)	2008	Effluente UASB	60	100	20-15	600-800
Clarebout Potatoes, Nieuwkerke (Belgio)	2011	Effluente UASB	120	150	20-15	1800
Clarebout Potatoes, Nieuwkerke (Belgio)	2012	Effluente UASB	120	130-175	20-15	1700-2000
Aquafin WWTP, Aartselaar (Belgio)	2013	DIGESTATO	8	100	15	75
Land Van Cuijck WWTP (Paesi Bassi)	2015	SURNATANTE	5	650	88	400
Apeldoorn WWTP (Paesi Bassi)	2016	IBRIDO	140	450	40	1500
Geel, Genzyme (Belgio)	2014	Applicazioni pilota				
Schiphol Airport, Evides (Paesi Bassi)	2014					
Braunschweig Steinhof (Germania)	2018					

I casi applicativi più significativi vengono più dettagliatamente descritti di seguito.

- Milchunion è una filiale del gruppo aziendale Humana a Everswinkel, nota per i prodotti lattiero-caseari e gli alimenti per l'infanzia. A Altentreptow vengono prodotti latte e formaggi vari. Nel 2006 NuReSys ha realizzato il "sistema di recupero del fosfato" come subappaltatore di Biotim (ora gruppo Waterleau).

Tabella 28 Tecnologia NuReSys applicata ai prodotti lattiero-caseari

DESIGN FLOW m ³ /h	PO ₄ -P INFLUENT mg P/l	PO ₄ -P EFFLUENT mg P/l	STRUVITE PRODUCTION kg/day
125 UASB	60 - 65	20 - 15	600 (estimate)

- Ad Agristo, l'effluente dalla produzione di patatine fritte viene inizialmente trattato in un reattore UASB. L'effluente UASB viene ulteriormente trattato con un trattamento biologico aerobico per l'ulteriore riduzione di P e N. Il fosfato era precedentemente precipitato con l'aggiunta di FeCl₃. Dal 2006 il volume totale di effluente UASB è bypassato all'impianto NuReSys-P dove la concentrazione di PO₄-P è ridotta da 120 ppm a una media di 20 ppm.

Tabella 29 Tecnologia NuReSys applicata all'effluente dalla produzione di patatine fritte

DESIGN FLOW m ³ /h	PO ₄ -P INFLUENT mg P/l	PO ₄ -P EFFLUENT mg P/l	STRUVITE PRODUCTION kg/day
60 UASB	100	20 - 15	600/800

- Anche a Clarebout Potatoes, l'effluente dalla produzione di patatine fritte viene inizialmente trattato in un reattore UASB.

Tabella 30 Tecnologia NuReSys applicata all'effluente dalla produzione di patatine fritte

DESIGN FLOW m ³ /h	PO ₄ -P INFLUENT mg P/l	PO ₄ -P EFFLUENT mg P/l	STRUVITE PRODUCTION kg/day
120 UASB	150	20 - 15	1.800

- Dopo aver sperimentato i risultati con la tecnologia NuReSys-P nel loro sito di Nieuwkerke, nel 2012 Clarebout Potatoes ha deciso di dotare anche lo stabilimento Warneton della tecnologia di recupero del fosfato di NuReSys.

Tabella 31 Tecnologia NuReSys applicata all'industria di produzione di patate

DESIGN FLOW m ³ /h	PO ₄ -P INFLUENT mg P/l	PO ₄ -P EFFLUENT mg P/l	STRUVITE PRODUCTION kg/day
120 UASB	130/175	20	1.700/2000

- La tecnologia NuReSys viene applicata anche a reflui farmaceutici come nel caso di Genzyme in Belgio, con un recupero di Struvite di circa 220 kg/d.

Tabella 32 NuReSys e Recupero P da reflui farmaceutici

	Technical Data
Start-up	2011
Volume	30m³/h
PO₄-P in	55mg PO₄-P/l
PO₄-P out	15 – 20 mg PO₄-P/l
Struvite	220 Kg/day

Crystalactor

La metodologia Crystalactor è stata sviluppata nel 1970 dalla compagnia olandese DHV Water B.V. A partire dagli anni '80 il processo è stato applicato al trattamento per l'addolcimento delle acque potabili mediante produzione di calcare (CaCO₃) e al recupero del fosforo nel trattamento delle acque reflue. Prima di tali applicazioni, il processo è stato utilizzato in altri settori industriali come l'industria chimica per il recupero di zinco, nichel e alluminio, e nell'industria alimentare per il recupero di fosfati e ammonio.

E' un processo di cristallizzazione che recupera il fosforo come fosfato di calcio (Ca₃(PO₄)₂) da un flusso concentrato. La cristallizzazione di altri composti, come fosfato di zinco o struvite, è possibile cambiando il tipo di composti chimici aggiunti. La tecnologia consta di un reattore a letto fluidizzato cilindrico riempito con materiale fine, come sabbia o minerali.

Il flusso di alimentazione è ricco di fosfato con una concentrazione di 60-80 mg/l di PO₄P ed entra nel reattore dal basso e scorre verso l'alto con una velocità di 40-100 m/h, mantenendo il letto del reattore in fase fluida. Il tasso di recupero può raggiungere il 70-80% di PO₄P.

La superficie di reazione è di circa 5000-10000 m²/ m³, rendendo efficiente la cristallizzazione. La reazione inizia dopo l'aggiustamento del pH con un dosaggio di NaOH e il fosfato di calcio cristallizza sulla superficie del materiale fine. Man mano che i pellet crescono in dimensioni e massa, precipitano sul fondo del reattore da dove vengono periodicamente rimossi, in genere una volta al giorno. I grani rimossi vengono sostituiti con grani più piccoli per mantenere costante il loro numero.

Si ha la possibilità di far circolare il flusso, rendendo così il reattore più flessibile, in quanto le acque reflue ad alta concentrazione possono essere diluite adattando il rapporto di circolazione. L'intervallo di concentrazione nel flusso di ingresso è ampio, infatti l'acqua trattata può contenere da 10 a 100.000 mg/l di sostanza da rimuovere. Per evitare l'aumento del contenuto di carbonato di calcio nel prodotto finale, il materiale di alimentazione viene prima degassato dalla CO₂ diminuendo il pH. Le informazioni sul contenuto del prodotto finale variano: secondo Stratful (1999), i pellet contengono fosfati di calcio al 40-50%, sabbia fine al 30-40%, CaCO₃ al 10% e materiale organico al 10%, mentre secondo Gaanstra et al. (1998) si hanno concentrazioni dell'11% di fosforo (pari al 25% di P₂O₅) e per Schipper et al. (2001) del 10,5% (pari al 26% di P₂O₅). La produzione di pellet stimata è pari circa a 7-14 kg/p.e./a.

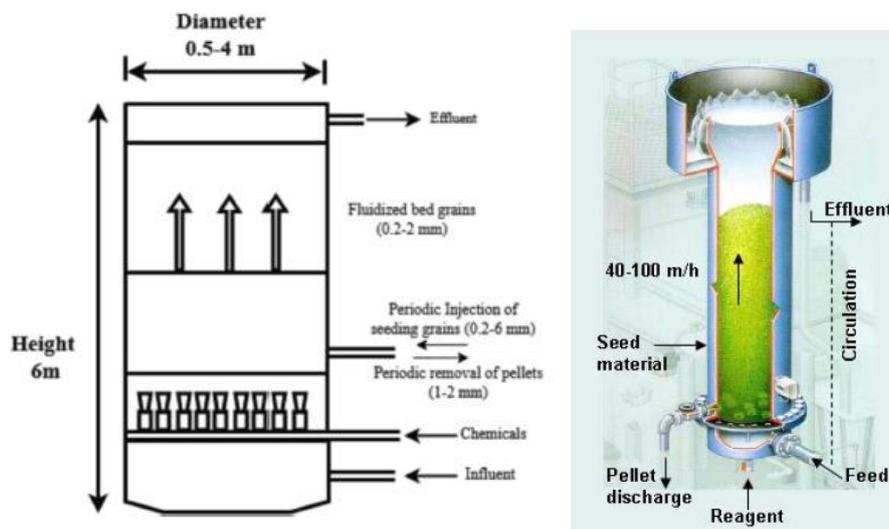


Figura 38 Reattore Crystalactor

Le prestazioni e i consumi specifici di energia e di reagenti chimici sono riportati nella Tabella 33.

Alcuni casi applicativi industriali sono riportati in Tabella 34 e localizzati in Cina e negli Stati Uniti.

Tabella 33 Caratteristiche tecnologia CRYSTALACTOR

	CRYSTALACTOR
Processo	Cristallizzazione
Tipo reattore	Reattore di cristallizzazione
Matrice trattata	surnatanti anaerobici
Prodotto	Calcio fosfato, fosfato di zinco, struvite
Concentrazione P	60-80 mgP-PO ₄ /L
Recupero P	70-80%
Consumo elettrico medio	0.5-0.11 kWh/kgPrecuperato
Consumo termico medio	-
Consumo di gas naturale	-
Reagenti	6.8 kgCaOH ₂ /kgPrecuper, 0.9 kgNaOH/kgPrecuper, 1 kg Acido acetico/kgPrec, 1.3 kgH ₂ SO ₄ /kg Prec
Vantaggi	-
Licenza/brevetto	DHV Water B.V.

Tabella 34: Referenze Crystalactor

IMPIANTO	SETTORE	CAPACITÀ [m³/d]	ANNO
Nanjing, Cina	Industria chimica	3600-4800	2010
Waupun (Wisconsin), USA	Industria casearia	3000	2005

Phosphogreen

La tecnologia Phosphogreen è commercializzata da Suez e recupera struvite da impianti con rimozione biologica del fosforo in linea acque e da digestione anaerobica in linea fanghi. Il sistema prevede il dosaggio di Magnesio Cloruro in modo automatico tramite una misura online di controllo del fosforo. Per il controllo del pH è aggiunto Idrossido di Sodio. Un Airlift interno assicura il ricircolo e lo strippaggio della CO₂, anche a vantaggio del controllo del pH. La struvite recuperata prende il nome di PhosCare ed è venduta ad un prezzo di mercato di 250€ - 300€ /tonnellata; in Danimarca invece, è commercializzata con il nome di Phosphorcure dalla società di fertilizzanti Kongerslev ed è un fertilizzante a lento rilascio rispetto a quello chimico, è stato approvato dall'EPA danese e ha raggiunto la registrazione REACH nel 2014.

Process control

- **Magnesium chloride** is dosed flow proportional into the reactor inlet together with inlet reject water, dosing is regulated based on analysis of PO₄ weekly
- **NaOH** is dosed into the reactor controlled by pH measurement – to keep pH value around 7.5,
- **Air lift pump** secures internal recirculation as well as CO₂ stripping
- **Internal recirculation pump** secures up-flow velocity

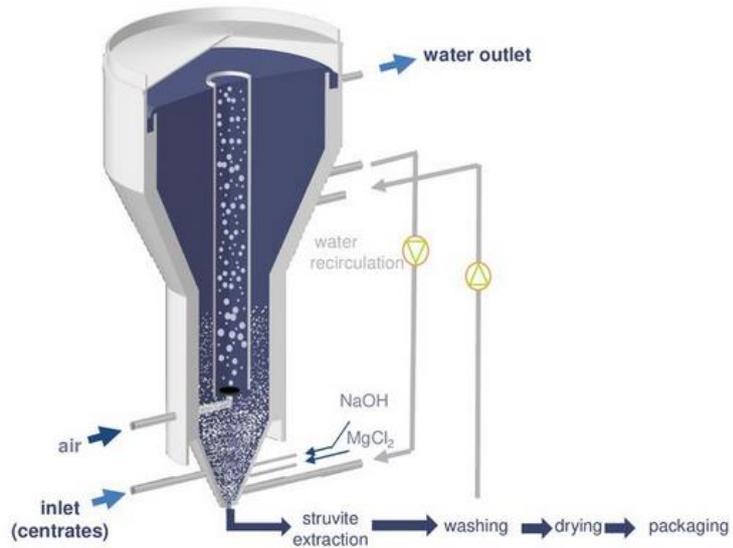


Figura 39 Reattore Phosphogreen

Le caratteristiche dei prodotti finali di tale tecnologia, in termini di metalli, sono riportate in Tabella 35.

Tabella 35 Caratteristiche della struvite prodotta mediante la tecnologia PHOSPHORGREEN

	Aaby (DK, Phosphogreen)	Phosphorcare analysis (from Phosphogreen Aaby plant)	Herning, DK, Phosphogreen)
Chemical use	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂
As (mg/kgP)	0,6	< 0,4	< 0,4
Cd (mg/kgP)	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Hg (mg/kgP)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Pb (mg/kgP)	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Ni (mg/kgP)	< 0,1	0,3	< 0,1
Cr (mg/kg)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zn (mg/kg)	2,6	2,5	2,4
Cu (mg/kg)	0.6	0,8	0,8
TOC		<1,5 g/ kg	2,1 g/kg

Tre principali impianti risultano ad oggi attivi, quali Aaby WWTP (Aarhus, 84000 AE dal 2013), Herning e Marselisborg WWTPs (Danimarca e Scandinavia, rispettivamente, 150000 AE dal 2015 e 200000 AE dal 2017) e altri due impianti in Francia in via di start-up tra il 2019 e il 2020.

Tabella 36 Referenze PHOSPHORGREEN

APPLICAZIONE	Tipo di refluo	Carichi di ingresso	in Recupero P	Produzione STRUVITE	ANNO
Aby (Aarhus, Danimarca)	Municipale (84000AE)	450 kgN/d 105kgP/d	35% di P in ingresso impianto	300kg/d	2013
Herning (Danimarca)	Municipale (150000AE)	1200 kgN/d 240 kgP/d	15% di P in ingresso impianto	240kg/d	2015
Marselisborg (Danimarca)	Municipale (200000AE)		45% di P in ingresso impianto	828 kg/d	2018
Villiers-Saint-Frederic (Francia)	Municipale (40000AE)			118 kg/d	2019
Sausheim/Mulhouse (Francia)	Municipale (490000AE)			241 kg/d	2020

STRUVIA

STRUVIA™ è una modifica della tecnologia Phostrip, originariamente sviluppata dall'Azienda giapponese Showo Kankyo Systems K.K. (SKS). La tecnologia ha come finalità principale il recupero di struvite da flussi concentrati di fosforo quali, ad esempio, i surnatanti dalla disidratazione a valle della digestione anaerobica. Il flusso di alimentazione viene inviato ad un reattore completamente miscelato brevettato Turbomix™. La precipitazione di struvite viene indotta incrementando il pH mediante il dosaggio di NaOH e aggiungendo sali di magnesio. Un sedimentatore a pacchi lamellari assicura la separazione della struvite prodotta dall'effluente trattato, che viene ricircolato all'impianto principale. La struvite viene quindi inviata ad un impianto di lavaggio e stoccaggio prima di essere destinata all'unità di imballaggio. Essa può anche essere essiccata a bassa temperatura (40-50°) per la sua conservazione nel tempo.

Negli impianti municipali il sistema opera in combinazione con la rimozione biologica del fosforo in linea acque. La tecnologia risulta estremamente compatta in termini di spazi di ingombro.

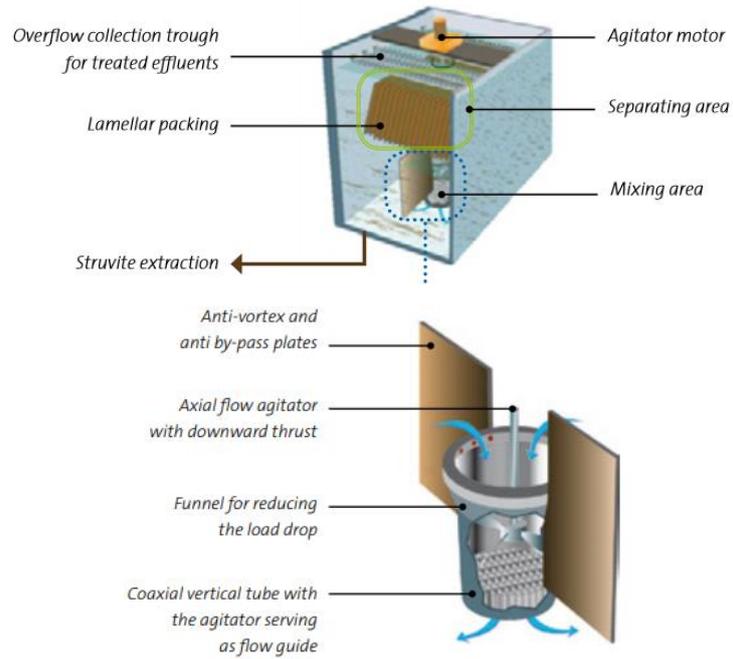


Figura 40 Reattori STRUVIA

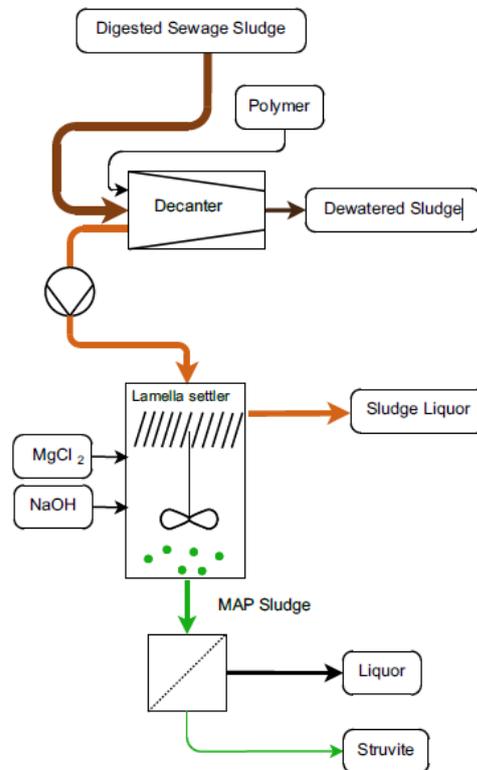


Figura 41 Schema di flusso STRUVIA

Le prestazioni e i consumi specifici di energia e di reagenti chimici per massa di fosforo recuperato sono riportati nella tabella seguente. In particolare, si evidenzia che il consumo di reagenti è rispettivamente pari a 3.2kg di MgCL₂ e a 0.2 kg di NaOH per kg di fosforo recuperato.

Tabella 37 Caratteristiche tecnologia STRUVIA

	STRUVIA (ref. P-rex 2015)
Processo	Cristallizzazione
Tipo reattore	Reattore di cristallizzazione
Matrice trattata	surnatanti anaerobici
Prodotto	struvite
Concentrazione P	29% P ₂ O ₅ di DM
Recupero P	11% del P nel fango in input
Consumo elettrico medio	1.3 kWh/kgPrecuperato
Consumo termico medio	0.9 kWh/kgPrecuperato
Consumo di gas naturale	-
Reagenti	3.2kgMgCL ₂ /kgPrecup, 0.2kgNaOH/kgPrecup.
Vantaggi	applicabile a valle della centrifugazione, prevenzione di struvite incontrollata, purezza della struvite recuperata, riduzione del carico di N e P nei surnatanti
Licenza/brevetto	Veolia

STRUVIA, oltre alle applicazioni sui surnatanti anaerobici di acque reflue municipali può essere installata anche in settori agro-industriali, tra i quali:

- Agricoltura, per il trattamento degli effluenti del bestiame;
- Industria alimentare (distillerie, caseifici, birrifici, macelli, lavorazione delle patate);
- Industria chimica (produzione di fertilizzanti e biocarburanti).

La tecnologia è applicata nell'impianto di Helsingor in Danimarca dal 2016 (70 000 A.E.) su un flusso di 60 m³/d di surnatante anaerobico dopo disidratazione, producendo circa 36 t/a di struvite.

ANPHOS

ANPHOS è sviluppato da Colsen in Olanda ed è simile al processo AirPrex. Infatti, entrambi utilizzano lo stripping di CO₂ per aumentare il pH e far precipitare la struvite. Il processo è gestito in due reattori separati: il primo reattore viene utilizzato per l'aerazione e l'aumento del pH mediante stripping di CO₂; il secondo prevede invece il dosaggio di MgO /Mg(OH)₂ come fonte di Mg per permettere la cristallizzazione della struvite (Lodder e Meulenkamp 2011). Le concentrazioni di fosforo totale in ingresso al sistema ANPHOS® devono essere superiori a 40 mg/l. I pellet raccolti sono cristalli fini simili alla sabbia con una dimensione media di circa 0.7 mm e necessitano di ulteriori lavorazioni per applicarli come fertilizzante (Desmidt et al. 2015).

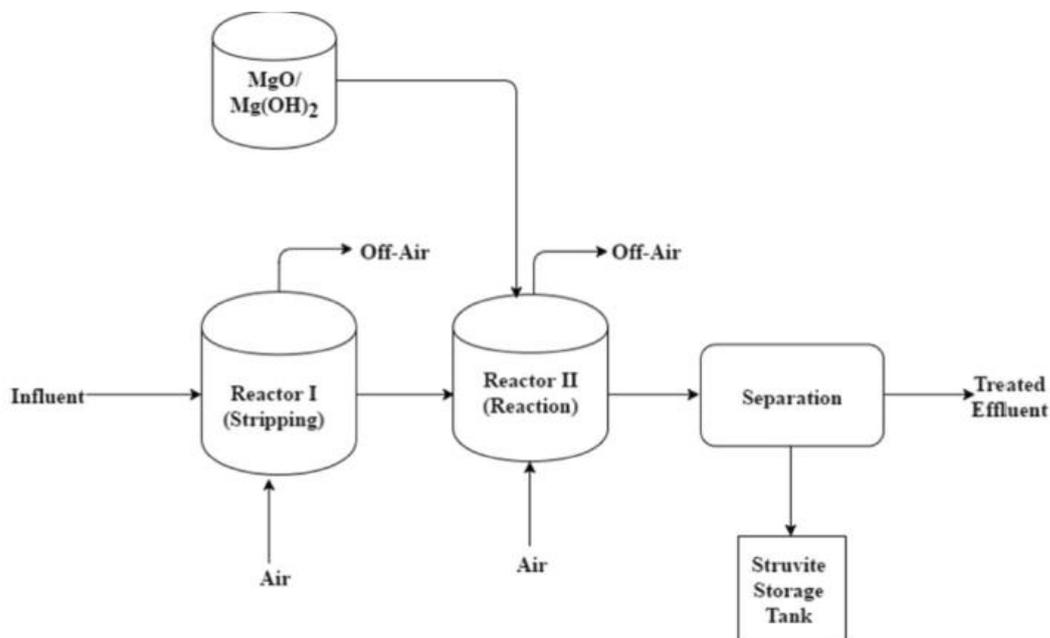


Figura 42 Schema di flusso ANPHOS

Le applicazioni in scala reale del processo ANPHOS sono 5, localizzate principalmente nei Paesi Bassi. Lamb-Weston/Meijer (LWM 2004) è stata la prima azienda a manifestare interesse per la tecnologia, che è inoltre applicata al settore dell'industria agroalimentare, ad esempio in Pizzoli Spa, attiva nella lavorazione delle patate.

Tabella 38 Referenze tecnologia ANPHOS

APPLICAZIONE	SCALA	LOCAZIONE	PRODOTTO	QUANTITA'	ANNO
LWM Kruiningen	Piena scala	Paesi Bassi	Struvite	1.8 tonn/d	2004
Peka Kroef, Odiliapeel	Piena scala	Paesi Bassi	Struvite	1.1 tonn/d	2005
EcoFuels, Well	Piena scala	Paesi Bassi	Struvite		2006
LWM Bergen op Zoom	Piena scala	Paesi Bassi	Struvite	0.8 tonn/d	2007
Pizzoli, Budrio	Piena scala	Italia	Struvite	0.4 tonn/d	2010
STP Land van Cuijk	Pilota	Paesi Bassi	Struvite	0.45 tonn/d	2012

PRISA

Il primo step del processo PRISA è l'acidificazione dei fanghi estratti da un processo di rimozione biologica del fosforo (EBPR) per dissolvere i fosfati prima della digestione anaerobica. Il rilascio del fosfato avviene nel pre-ispessitore in condizioni acidogeniche, che si ottengono con l'estensione del tempo di ritenzione idraulica e un'attenta agitazione periodica dei fanghi. Il fango ispessito è separato e la frazione liquida contiene enormi quantità di fosfato, che prima era biologicamente legato. Successivamente, il fango viene post-ispessito e disidratato meccanicamente. Infine, il flusso liquido viene miscelato in un serbatoio di compensazione e i solidi sono eliminati da un filtro in tessuto. Dosando ossido di magnesio (MgO) e dopo aggiustamento del pH con aggiunta di soda acustica (NaOH), fosfato e ammoniaca precipitano come struvite (magnesio-fosfato di ammonio - MAP) nel reattore di cristallizzazione. La tecnologia è sviluppata in scala pilota.

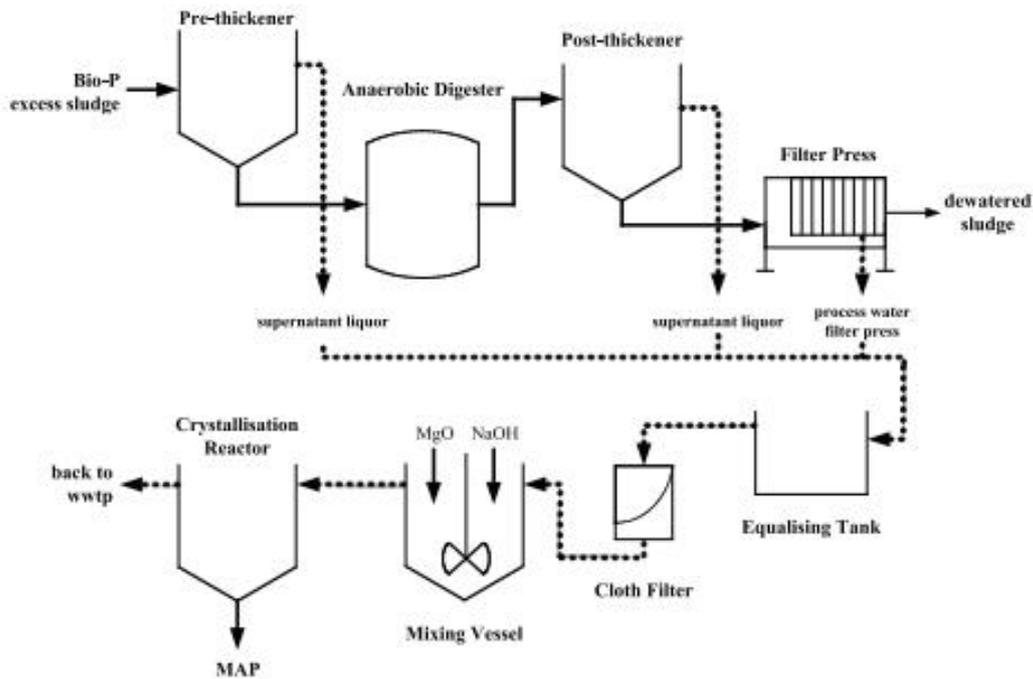


Figura 43 Schema di flusso Tecnologia PRISA (Montag et Al., 2009)

P-Roc

Il processo P-RoC prevede il recupero del fosforo dalle acque reflue mediante cristallizzazione ed è stato sviluppato in Germania, presso Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, ITC-WGT (Institute of Technical Chemistry Water and Geotechnology Division) in collaborazione con le Università di Karlsruhe e Darmstadt e Leibniz University Hannover. Il P-RoC utilizza calcio silicato idrato (CSH) per produrre fosfati di calcio da un flusso concentrato di P. Il potenziale massimo di recupero è stimato pari al 45% del fosforo in ingresso. Anche questa tecnologia è attualmente in scala pilota.

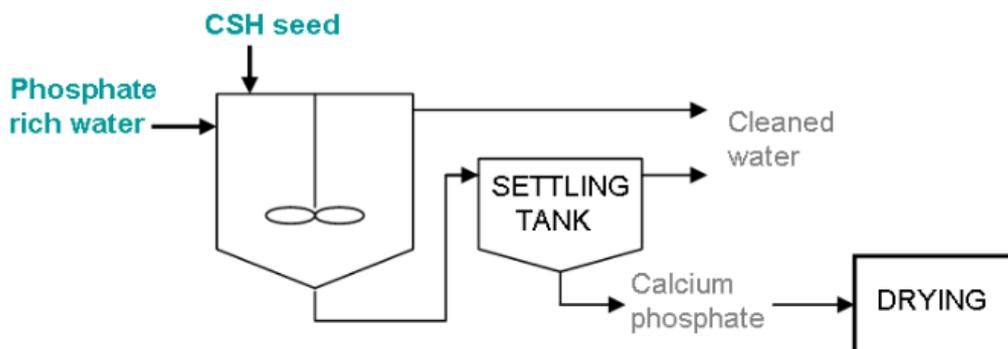


Figura 44 Schema di flusso P-Roc

AirPrex®/CalPrex®

La tecnologia AirPrex® di CNP Cycles viene applicata al fango digerito anaerobicamente e si installa tra il digestore e l'unità di disidratazione. La formazione di struvite avviene mediante stripping della CO₂ per aumentare il pH e dosaggio di MgCl₂ per favorire la precipitazione del fosforo nel reattore. Una diversa tecnologia, proposta da CNP Cycles, è costituita dal reattore CalPrex®, che si installa tra un pre-digestore a fase acida e uno per la produzione di biogas. Il digestore a fase acida garantisce un ambiente a basso contenuto di ossigeno e a basso pH, per facilitare il rilascio di ortofosfati in forma solubile. Il fango in uscita attraversa un'unità di disidratazione e il surnatante viene inviato al reattore Calprex®. Vengono aggiunti idrossido di Calcio e Cloruro di Calcio, per favorire la precipitazione di cristalli di bruscite (CaHPO₄· 2H₂O). Le due varianti possono anche essere installate simultaneamente per ottimizzare la rimozione fino a un recupero del 50% rispetto al fosforo totale in ingresso. Le diverse configurazioni di processo, anche accoppiate a soluzioni idrolitiche di incremento delle forme solubili del fosforo sono riportate in Figura 45.

§	Technologies	Application of CNP Technologies in Sludge Treatment Line	Achievements
< 20 g P per kg DS in sludge	AirPrex® Macro Post-Digestion Struvite (MAP)		<ul style="list-style-type: none"> Improved dewatering Reduced scaling 95% reduced P in centrate 50% MAP recovery
> 50% P recovery from sludge	CalPrex® Pre-Digestion Brushite (DCP)		<ul style="list-style-type: none"> Improved dewatering Reduced scaling 95% reduced P load in centrate >50% P recovery
> 80% P recovery from dry ash	AirPrex® Micro Post-Digestion Struvite (MAP)		<ul style="list-style-type: none"> All AirPrex® advantages above P recovery from ash High plant availability (no FeCl₃ dosing)

§ = German legislation for sludge disposal

Figura 45 Possibili punti di applicazione di Airprex® nelle filiere

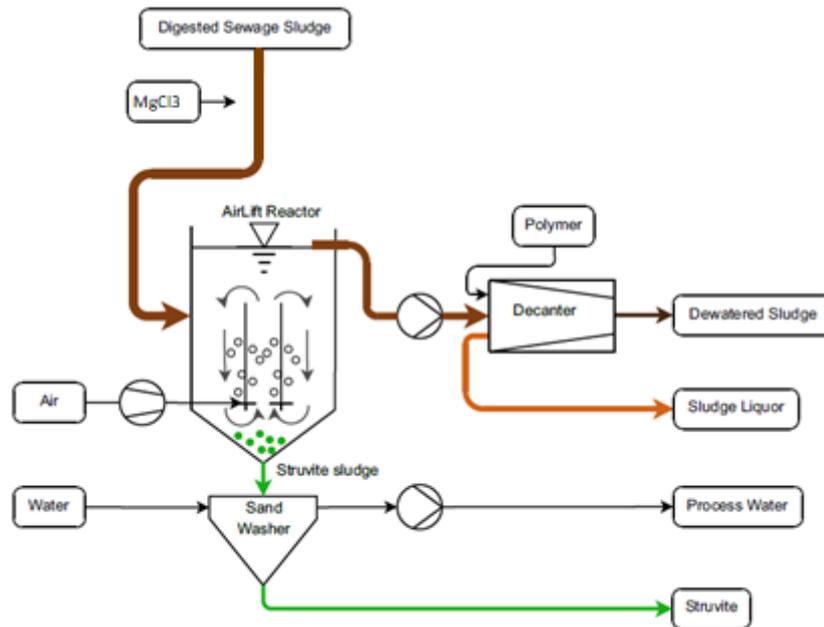


Figura 46 Schema di flusso Airprex® (Ref. P-Rex, 2015)

Le prestazioni e i consumi energetici e di reagenti chimici sono riportati nella tabella seguente. Si noti che il consumo elettrico è di 10.3 kWh/kgPrecuperato, contro una media di 3-5 kWh/kgPrecuperato riscontrati nelle altre tecnologie più diffuse (P-Rex, 2015).

Tabella 39 Caratteristiche tecnologia AIRPREX®

	AIRPREX® (ref. P-rex 2015; *CNP Cycle)
Processo	cristallizzazione
Tipo reattore	reattore loop reactor
Matrice trattata	fango digerito
Prodotto	struvite
Concentrazione P	21% P ₂ O ₅ di DM (Dry Matter)
Recupero P	7%P nel fango di ingresso
Consumo elettrico medio	10.3 kWh/kgPrecuperato
Consumo termico medio	-
Consumo di gas natural	-
Reagenti	14.5 kgMgCl ₂ /KgPrecuperato; 3 L MgCl ₃ /m ³ sludge*
Vantaggi	aumenta la disidratabilità del fango +2%-5%TS, risparmio del polielettrolita del 25%, prevenzione della precipitazione spontanea di struvite, riduzione del carico di N e P nei surnatanti
Licenza/brevetto	CNP-Technology Water e Biosolids GmbH

Il punto di forza di AIRPREX®/CALPREX® è l'applicazione sul fango digestato, prima della separazione solido-liquido, salvaguardando dunque dalla precipitazione incontrollata di struvite il piping a valle.

La tecnologia AirPrex® è applicata (o in costruzione) in 10 impianti in piena scala, situati per lo più nei Paesi Bassi e in Germania.

Tabella 40:Referenze AirPrex®

IMPIANTO	CAPACITÀ REATTORE [GPM]	Flusso Fango digerito [m³/d]	ANNO	PRODUZIONE STRUVITE [kg/d]
Berlin-Wassmannsdorf WWTP (Germania)	367	2000	2011	1500-2500
MG-Neuwerk WWTP Niersverband, (Germania)	275	1500	2010	1500
RWZI Echten WWTP (Paesi Bassi)	75	400	2013	500
RWZI Amsterdam-West WWTP (Paesi Bassi)	460	2500	2014	3000-5000
Uelzen SE (Paesi Bassi)		120	2015	
ASG Salzgitter Nord ASG (Germania)		240	2015	140
Wolfsburg SE (Germania)		280	2017	150
Pirmasens WWTP, (Germania)		50	2019	
Tianjin CEPG (CINA)		155	2018	
Liverpool WWTP, USA		155	2018	
Little patuxent WRP, USA		800	2018	
Göppingen		200	2019	
Denver Metro, USA		4000	In costruzione	

PHOSPAQ

PHOSPAQ™ è stato sviluppato da Paques come soluzione commerciale per recuperare il fosfato e prevenire la precipitazione incontrollata di struvite. Con l'areazione a bolle grosse, il COD viene convertito biologicamente in nuova biomassa e CO₂, mentre con l'aggiunta di ossido di magnesio (MgO) il fosfato e l'ammonio precipitano come struvite (MgNH₄PO₄·6H₂O). Il dosaggio di MgO in alternativa al MgCl₂ elimina la necessità di un ulteriore dosaggio di soda caustica (NaOH) per tenere il pH compreso tra 8.2 e 8.3. La tecnologia è applicabile per un Carico di fosforo maggiore di 100 kg P/d, di 50 mg PO₄-P/L e di 200 mg NH₄-N/L. I granuli di struvite vengono rimossi dalla fase acquosa per mezzo di un idrociclone, seguito da una pressa a vite e trasferiti in un contenitore. I cristalli hanno una dimensione media di circa 0.7 mm e rispettano le richieste della normativa europea sui fertilizzanti. I vantaggi di PHOSPAQ™ sono,

quindi, la rimozione combinata di fosfato e di COD in un unico reattore; l'aerazione, che fornisce condizioni ottimali per la formazione di struvite; lo stripping di anidride carbonica, che aumenta il pH e stimola la precipitazione della struvite e, infine, una buona qualità dei cristalli. L'efficienza di rimozione di P è di circa il 70-95%.

Tabella 41 Struvite prodotta dalla tecnologia PHOSPAQ a confronto con i limiti per i fertilizzanti

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	As
EU standard (mg/kg P)	31	1875	1875	19	750	2500	7500	375
struvite product (mg/kg P)	0.9	17	42	<0.3	26	6.6	336	<6
Content compared to EU standard	3%	1%	2%	<2%	3%	<1%	4%	<2%

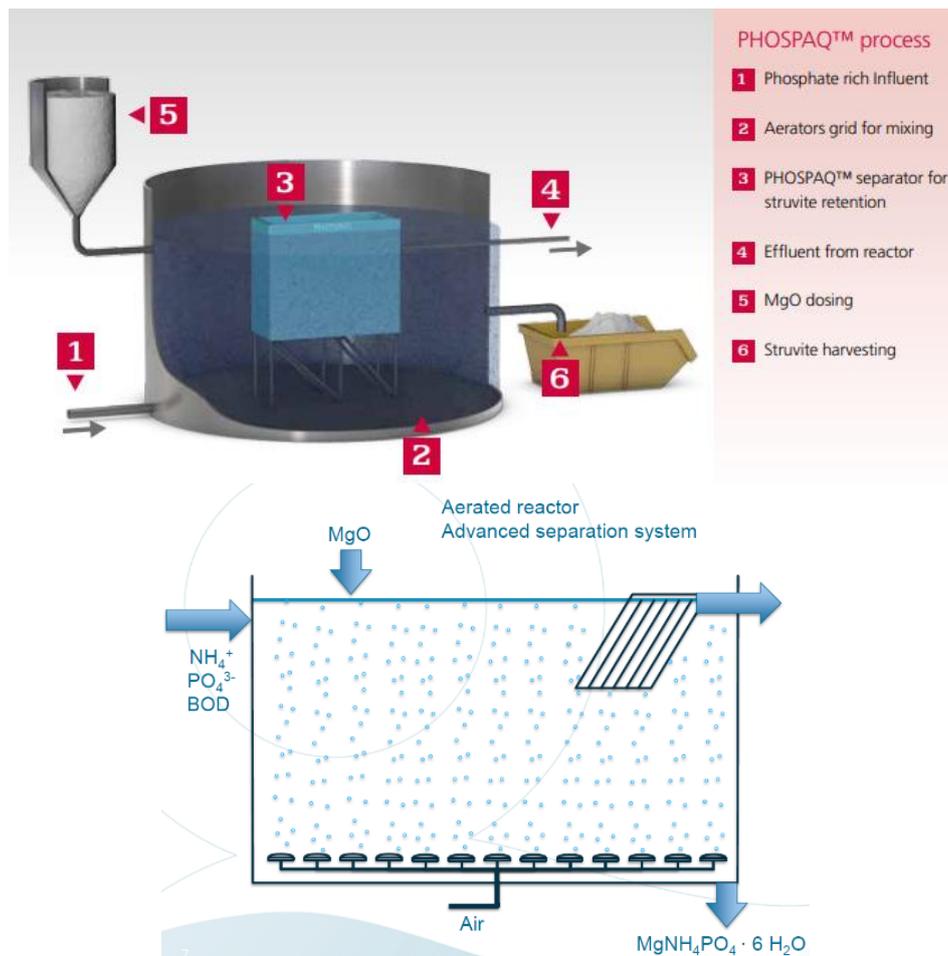


Figura 47 Schema di flusso e reattore PHOSPAQ

Le applicazioni di questa tecnologia vedono in primo luogo l'Industria alimentare, quella dei biocarburanti, le distillerie e i reflui della depurazione, con installazioni in piena scala.

Da decenni, le acque reflue dell'impianto di trasformazione delle patate AVIKO a Steenderen, nei Paesi Bassi, vengono trattate dal WWTP municipale di Olburgen, basato sulla tecnologia anaerobica di tipo UASB. Le acque reflue contengono molte proteine, amido e fosfato. Poiché l'effluente dei reattori UASB contiene ancora notevoli quantità di COD, NH₄ e PO₄ e poiché sono state implementate nuove normative più restrittive, Aviko ha cercato un processo adeguato per rimuovere le elevate quantità di macronutrienti negli effluenti. Uno studio di fattibilità ha portato alla selezione del processo PHOSPAQ combinato con il processo ANAMMOX per raggiungere questi obiettivi.

Tabella 42 Referenze PHOSPAQ

CASO	SCALA	Applicazione	Processo	Contenuto di P	Recupero	Tipologia Prodotto	Quantità Prodotto
LOMM, NL	Piena scala	Industria alimentare	UASB	125 kg/d	75% P 19% N	Struvite	720 kg/d
OLBURGEN, NL	Piena scala	Industria alimentare	UASB	200 kg/d	82% P 92% N	Struvite	1200 kg/d
SEVERN TRENT, UK	Piena scala	Distilleria	UASB	550 kg/d		Struvite	
DE DOMMEL, NL	Piena scala		THP (Cambi process) +DIGESTION E ANAEROBIC A	110 kg/d		Struvite	

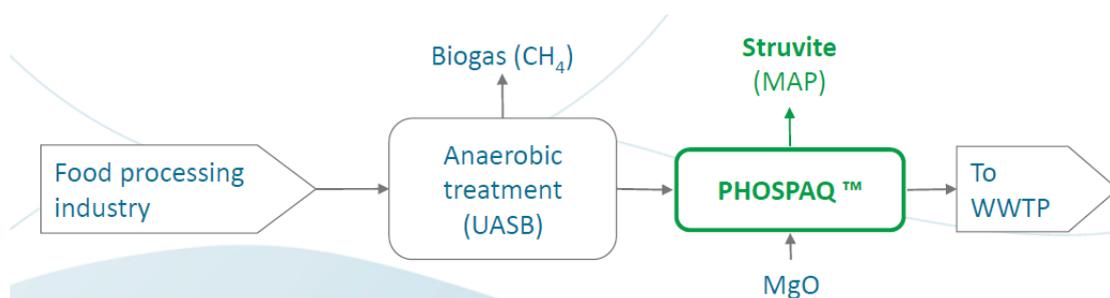


Figura 48 Caso studio di LOMM, NL

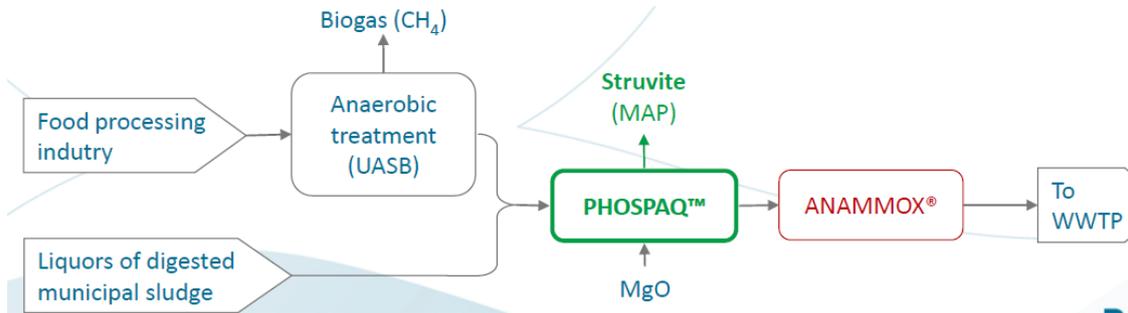


Figura 49 Caso studio di Olburgen; NL

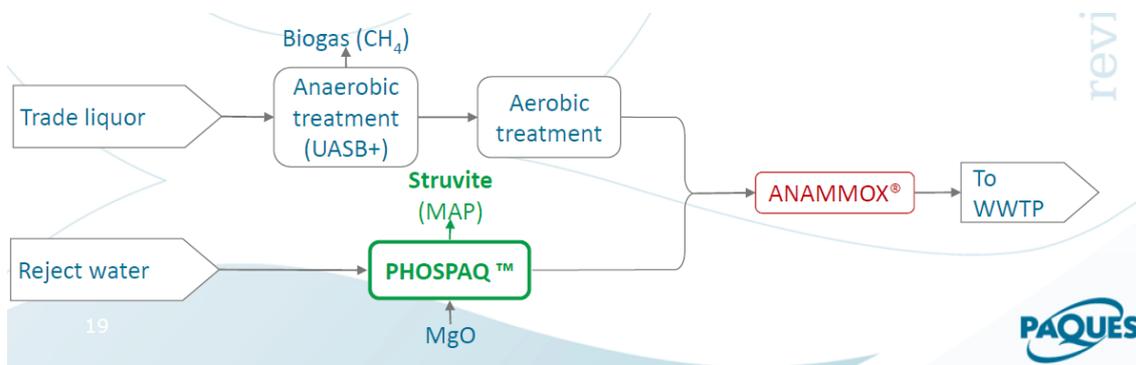


Figura 50 Caso studio di Severn Trent UK

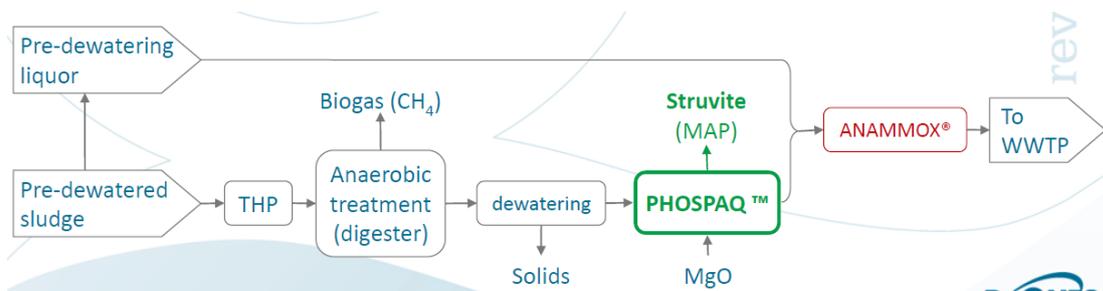


Figura 51 Caso studio di De Dommel, NL

Phosnix

La tecnologia Phosnix è applicata ai flussi di surnatante derivanti dalla digestione anaerobica di fanghi municipali ed industriali. Il reattore è di tipo a letto fluido ad aria miscelata, con il flusso di surnatante che attraversa il reattore dal basso verso l'alto. Il mezzo di accrescimento del letto è la struvite creata in situ. Vengono dosati idrossido di sodio e $Mg(OH)_2$ per favorire la precipitazione e correggere il pH. Phosnix può

trattare flussi con concentrazioni di 100 - 150 mg P-PO₄/l, recuperando 80 - 90% di P-PO₄ sottoforma di struvite.

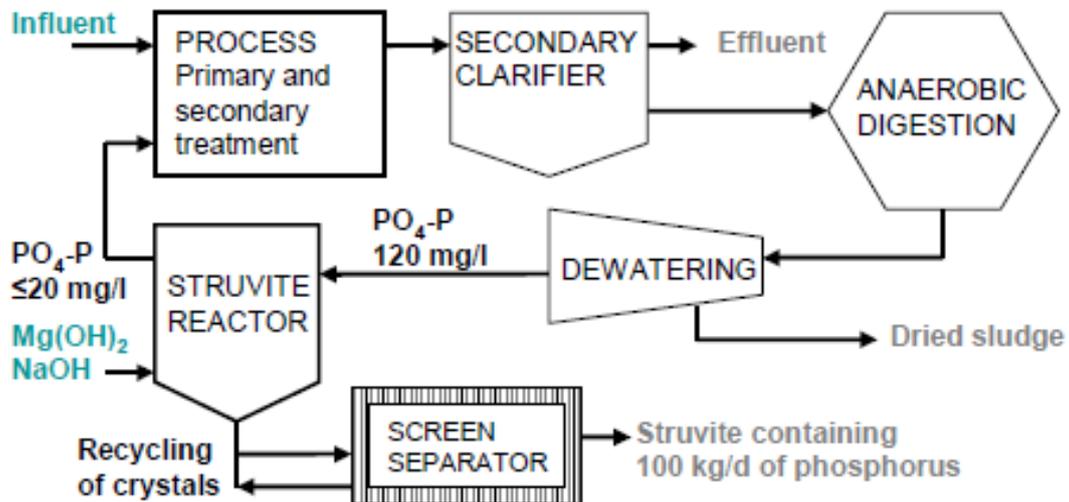


Figura 52 Schema di flusso della tecnologia Phosnix

La tecnologia Phosnix è applicata in piena scala in Giappone negli impianti di Shinji Eastern Clarification Center della Prefettura di Shimane e di Osaka South Ace Centre.

Tabella 43 Referenze Phosnix

IMPIANTO	CAPCITÀ REATTORE [m ³ /d]	ANNO
Shinji Eastern Clarification Center, Giappone	500	1998
Shinji Eastern Clarification Center, Giappone	150	1998
Osaka South Ace Centre, Giappone	500	2000

REM-NUT

REM NUT® si basa sul processo di scambio ionico costituito dall'accoppiamento di una resina anionica e una cationica, seguite da precipitazione. Le specie nutritive scambiate sono recuperate nella fase di rigenerazione delle resine sotto forma di ammonio e fosfato. Il processo non ha mai raggiunto l'applicazione in scala reale a causa delle seguenti limitazioni: indisponibilità di scambiatori selettivi per trattenere ioni fosfato da effluenti secondari della depurazione e squilibrio del rapporto molare

N/P (10/1 negli effluenti urbani) necessario per la precipitazione della struvite. Attraverso l'adozione dello schema modificato "P-driven" le quantità stechiometriche 1: 1 di P-PO₄ e N-NH₄ garantiscono un maggior recupero delle forme fosfatice e, mediante l'aggiunta di Mg nell'eluato di rigenerazione, la struvite è in grado di precipitare.

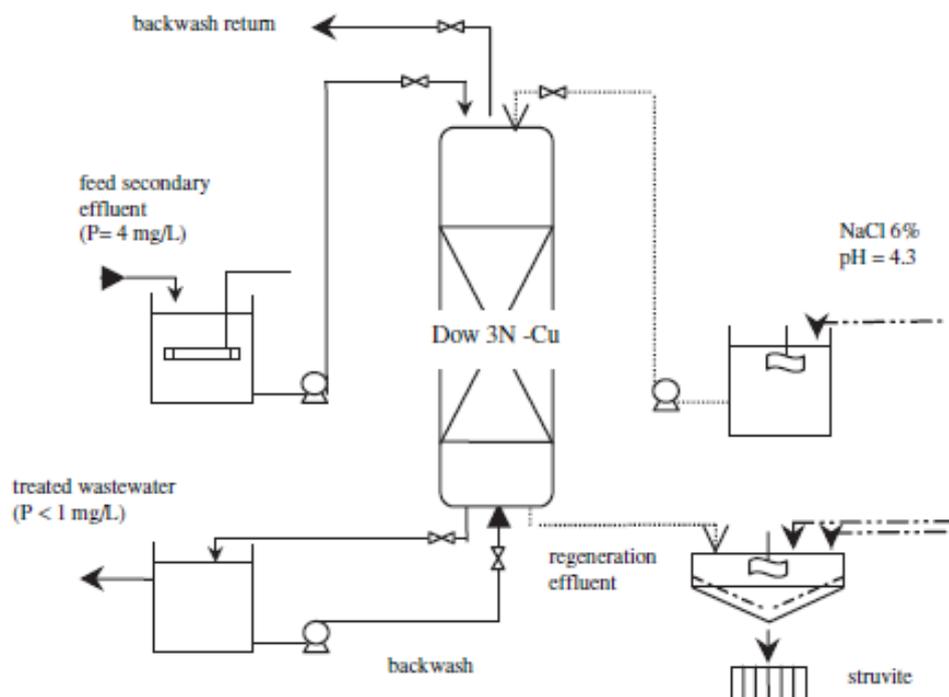


Figura 53 Schema di flusso REM-NUT

L'applicazione in scala pilota di questa tecnologia, le cui principali caratteristiche di progetto sono riportate nelle tabelle successive, è stata installata presso la stazione di trattamento delle acque reflue di Grottaglie-Monteiasi, in Italia.

Tabella 44 Dati di progetto REM-NUT applicazione in scala pilota

Plant potentiality	0.1 m ³ /d
Operative retention capacity of the resin	15 gP/Lr
Column flow rates	10 BV/h (exh.); 2.5 BV/h (reg.)
Column height	1.2 m
Resin volume	0.5 L
Throughput volume (leakage <0.1 mgP/L)	400 BV
P-regenerant concentration factor	130

Tabella 45 Performance e costi dei reagenti- REM-NUT
2. Design data for P-removal from municipal sewage (mg l⁻¹) and unit cost of chemicals (€t⁻¹).

Parameter	Influent	Effluent	
		Chemical Precipitation	P-driven REM NUT
P-PO ₄	10	1	1
N-NH ₃	50	40-45	5
BOD	25	10-20	10
SS	80	10-15	5-10
Flow-rate	11,000 m ³ d ⁻¹		

Product	Cost	Revenue
Ferric chloride	250	
Cationic polyelectrolyte (°)	3,370	
NaCl	200	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	500	
Sodium hydroxide	650	
Struvite		500

(°) type Nymco Dryfloc 652

Seaborne

Il Seaborne Process è una complessa rete di operazioni unitarie, adatte al recupero di nutrienti da varie matrici, come i fanghi prodotti dagli impianti di trattamento delle acque reflue, dal letame e dai rifiuti agricoli. È stato sviluppato e brevettato da una società tedesca, la Seaborne Environmental Research Laboratory (EPM AG). Il processo consiste in tre fasi principali: lisciviazione acida, rimozione dei metalli pesanti e precipitazione della struvite. Oltre a questi passaggi, il processo consta di un'unità di stripping per il recupero dell'ammonio. A causa di problemi con la precipitazione del calcio, l'unità di stripping non è al momento operativa e il flusso ricco di ammonio ritorna all'inizio del processo. Le concentrazioni di progetto di azoto e fosforo nell'influente sono rispettivamente di 1800 mg/l e 1000 mg/l. Nella fase di lisciviazione con acido, il fango digerito viene miscelato con H₂SO₄ e un agente ossidante (H₂O₂) per abbassare il pH a valori inferiore a 3.5. L'agente ossidante è facoltativo ma migliora la dissoluzione dei metalli pesanti e dei fosfati. Se incluso nel processo, può essere aggiunto contemporaneamente all'acido o dopo di esso. La miscela viene fatta circolare in un altro serbatoio di lisciviazione con pH 1.1 per una diluizione completa. Dopo circa due ore, la parte insolubile viene separata con l'ausilio di una centrifuga. Per migliorare la separazione, si aggiunge del flocculante. Le opzioni

per il trattamento del residuo sono l'incenerimento, l'essiccazione termica e il compostaggio. La maggior parte dei metalli pesanti viene rimossa con la parte non disciolta dalla fase di lisciviazione acida.

Il terzo step è la precipitazione della struvite. Il pH viene aumentato a 8.7-9 usando NaOH e $Mg(OH)_2$, per indurre la precipitazione. Il dosaggio del magnesio è controllato osservando giornalmente l'effluente del reattore di precipitazione. Il flusso in uscita dal processo contiene circa 5-6 mg/l di fosforo e 250 mg/l di azoto. Il prodotto precipitato è disidratato nelle centrifughe.

L'ultima fase del processo è la rimozione dell'ammonio in eccesso. Il metodo brevettato prevede di aumentare il valore del pH a valori di 8.5-10.5 aggiungendo una base (NaOH), dopo di che la temperatura viene portata a 50 ° C in uno scambiatore di calore. Il liquido caldo entra nell'unità di desorbimento dove, grazie all'ausilio di una superficie specifica elevata, il flusso di gas in controcorrente trasferisce l' NH_3 dalla fase liquida alla fase gassosa. Il gas proveniente dal desorbimento viene inviato all'unità di adsorbimento dove l' NH_3 viene lavato in controcorrente con una soluzione acida (acqua e H_2SO_4). La reazione tra ammoniacale e acido produce NH_4^+ trasferito alla fase liquida, che viene ricircolata nella colonna di adsorbimento. Le concentrazioni di NH_4-N e PO_4-P nell'effluente di stripping sono state stimate rispettivamente minori di 40 mg/l e di 6 mg/l.

Il prodotto finale contiene $MgNH_4PO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $(NH_4)_3PO_4$, $MgHPO_4 \times 3H_2O$ $CaHPO_4 \times nH_2O$ e $(NH_4)_2HPO_4$ e non è cristallino; infatti circa il 90% è amorfo.

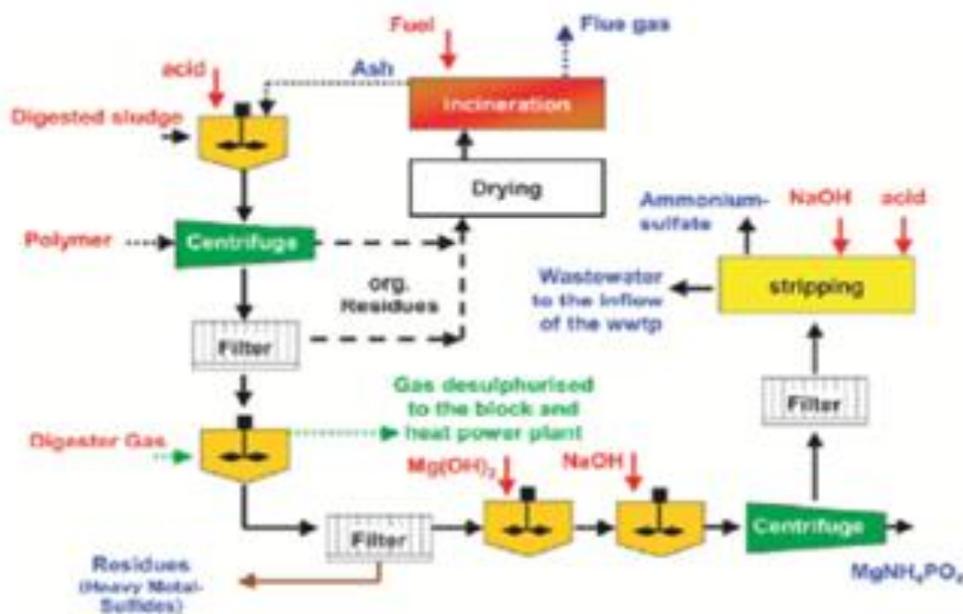


Figura 54 Schema di flusso della tecnologia Seaborne

Le prestazioni e i consumi specifici per massa di fosforo recuperato sono riportati nella tabella seguente. Si specifica che la tecnologia prevede quantitativi di reagenti pari a 17.4 kg di H₂SO₄, 2.5 kg di Na₂S, 2 kg di Mg(OH)₂ e 8.9 kg di NaOH, con un consumo pari a 7.1 kWh per ogni kg di P recuperato.

La tecnologia Seaborne è stata successivamente modificata e ha preso il nome di GIFHORN.

Tabella 46 Caratteristiche tecnologia SEABORNE

	SEABORNE
Processo	Cristallizzazione
Tipo reattore	Reattore di cristallizzazione
Matrice trattata	surnatanti anaerobici
Prodotto	struvite
Concentrazione P	1000 mg/L
Recupero P	90%
Consumo elettrico medio	7.1 kWh/kgPrecuperato
Consumo termico medio	-
Consumo di gas naturale	-
Reagenti	17.4kgH ₂ SO ₄ /kgPrec, 2.5kgNa ₂ S/kgPrec, 2kgMg(OH) ₂ /kgPrec, 8.9kgNaOH/kgPrec
Vantaggi	-
Licenza/brevetto	Seaborne EPM AG

GIFHORN

Questo processo è stato originariamente sviluppato nel 2000 da Seaborne Environmental Laboratory AG (Germania) per recuperare i nutrienti dal letame. Da allora è stato modificato, ottimizzato e implementato in scala reale presso l'impianto di Gifhorn, da cui il nome del processo. Rispetto alla tecnologia precedente, che prevedeva un pH di 1.1, viene aggiunto acido solforico, per ottenere un pH pari a 4.5. In un secondo step, i metalli pesanti disciolti vengono precipitati come solfuri (dosaggio di Na₂S) a pH 5.6, che viene regolato con il dosaggio di NaOH. Dopo la lisciviazione dei fanghi segue una separazione solido-liquido con un decantatore e sul flusso liquido vengono dosati Mg(OH)₂ e NaOH per raggiungere pH 9. Il magnesio viene dosato al di sotto del rapporto stechiometrico per provocare la completa precipitazione del calcio. Questo fa sì che venga prodotta una frazione significativa di idrossiapatite accanto alla struvite. Il prodotto precipitato viene separato da una seconda separazione solido/liquido. Il processo Gifhorn può anche essere esteso con una fase opzionale di recupero dell'azoto (stripping dell'aria a pH = 10.5, recupero di NH₃ in acido solforico sotto forma di diammonio solfato).

Le prestazioni e i consumi specifici di energia e di reagenti chimici sono riportati nella tabella seguente. Si nota un consumo di reagenti pari a 8.2 kg di H₂SO₄, 2.9 kg di NaOH e 0.2kgMg(OH)₂, con un consumo energetico di 6.9 kWh per ogni kg di P recuperato.

Il processo è applicato in piena scala nell'impianto di Gifhorn con una produzione di struvite di 270 kg/d.

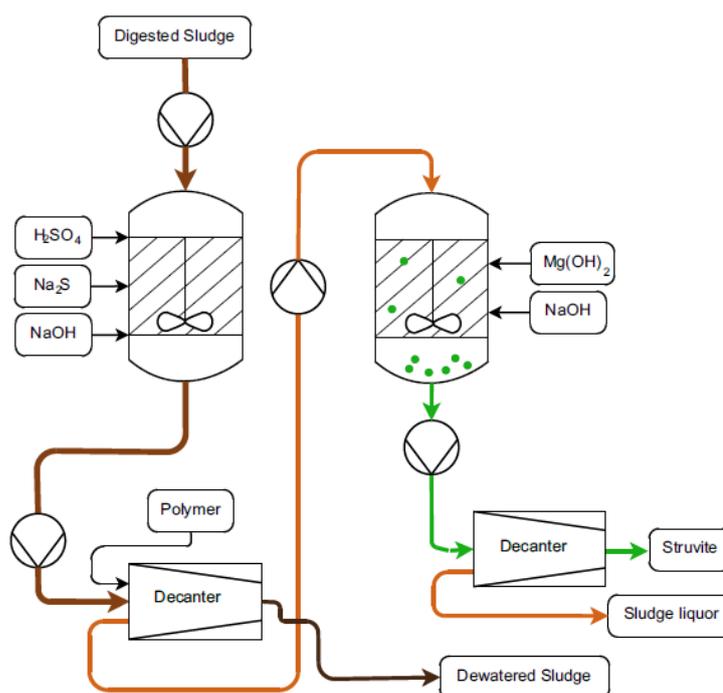


Figura 55 Schema di flusso Gifhorn

Tabella 47 caratteristiche tecnologia GIFHORN

	GIFHORN (ref. P-rex 2015)
Processo	dissoluzione acida e precipitazione
Tipo reattore	reattore di precipitazione
Matrice trattata	fango digerito
Prodotto	struvite e idrossiapatite
Concentrazione P	28% P ₂ O ₅ di DM
Recupero P	49%P nel fango di input
Consumo elettrico medio	6.9 kWh/kgPrecuperato
Consumo termico medio	-
Consumo di gas naturale	-
Reagenti	8.2 kgH ₂ SO ₄ /kgPrecup, 2.9kgNaOH/kgPrecup, 0.2kgMg(OH) ₂ /kgPrecup
Vantaggi	applicabile a WWTP con rimozione chimica o biologica del fosforo, separazione di metalli, riduzione del carico di N e P nei surnatanti, possibile recupero a valle di azoto come solfato diammonio
Licenza/brevetto	Seaborne EPM AG

Tabella 48 Referenze Gifhorn

APPLICAZIONE	SCALA	AE	LOCAZIONE	PRODOTTO	QUANTITA'
Owschlag	PILOTA	10'000	Germania	STRUVITE	50 kg/d
Gifhorn	PIENA SCALA	50'000	Germania	STRUVITE	270 kg/d

STUTTART

Il primo step del processo STUTTART è la dissoluzione dei fosfati dai fanghi di depurazione stabilizzati anaerobicamente (2.5% in peso di sostanza secca); la fase successiva prevede la precipitazione di magnesio-ammonio-fosfato (struvite). I fanghi digeriti contengono alte concentrazioni di P sotto forma di fosfati di ferro o/e alluminio. Nel primo reattore viene aggiunto l'acido solforico (H₂SO₄) per dissolvere questi fosfati metallici attraverso lisciviazione acida. Nel secondo reattore avviene la precipitazione. I metalli sono assenti nel prodotto finale perché rimossi grazie all'acido citrico (C₆H₈O₇). L'ossido di magnesio (MgO) è usato come agente precipitante. Infine, il pH viene aumentato a 8.0 mediante aggiunta di soda (NaOH) e la MAP prodotta è raccolta usando dei setacci. Questo processo è stato sviluppato, studiato e ottimizzato in scala pilota per un lungo tempo. La qualità del prodotto in termini di nutrienti, metalli e inquinanti organici sono stati studiati e si è dimostrato che la MAP prodotta è di alta qualità ed è molto simile al triplosuperfosfato (TSP).

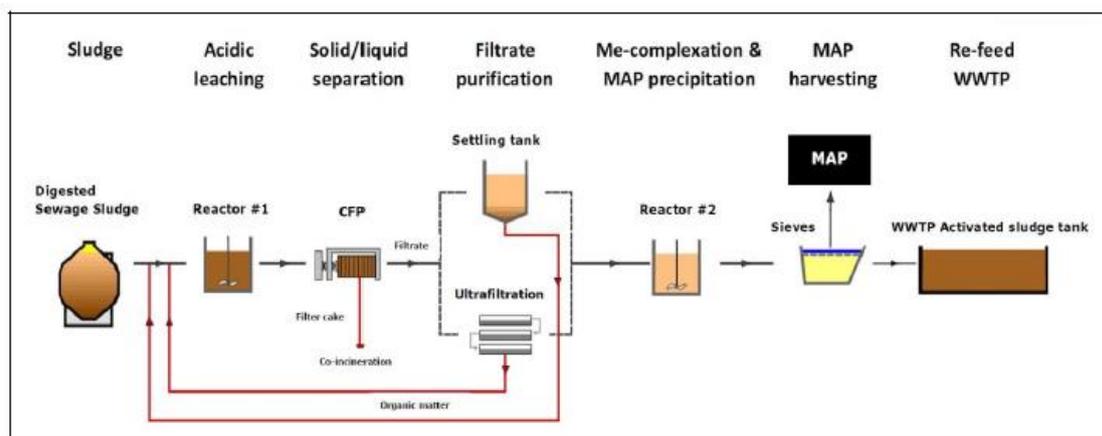


Figura 56 Schema di flusso STUTTART

Le prestazioni e i consumi specifici di energia e di reagenti chimici sono riportati nella tabella seguente. Si evidenzia un consumo di energia pari a 4.8 kWh per kg di fosforo recuperato.

Tabella 49 Caratteristiche tecnologia STUTTGART

	STUTTGART (ref. P-rex 2015)
Processo	dissoluzione acida e precipitazione
Tipo reattore	reattore di estrazione e precipitazione
Matrice trattata	fango
Prodotto	struvite
Concentrazione P	27% P ₂ O ₅ di DM
Recupero P	45% del P nel fango in input
Consumo elettrico medio	4.8 kWh/kgPrecuperato
Consumo termico medio	-
Consumo di gas naturale	-
Reagenti	11.9 kgH ₂ SO ₄ /kgPrecup, 1.5kgMgO/kgPrecup, 2.7 kgNaOH/kgPrecup, 3.9 kgC ₆ H ₈ O ₇ /kgPrecup
Vantaggi	applicabile a WWTP con rimozione chimica o biologica di P, complessazione di Fe e metalli pesanti con acido citrico, riduzione del carico di N e P nei surnatanti
Licenza/brevetto	Universität Stuttgart ISWA

Dopo aver raggiunto risultati promettenti la tecnologia è stata installata in un impianto municipale (Abwasserzweckverband Raum Offenburg) nel sud-ovest della Germania, che tratta le acque reflue di 160000 AE. La rimozione del fosforo su questo impianto è effettuata tramite l'utilizzo di sali di ferro. STUTTGART è stato progettato per 8000 AE, corrispondente al 5% della capacità dell'impianto, con l'opzione di estensione.



Figura 57 Caso applicativo di STUTTGART, Offenburg, Germany

RAVITA

Il processo RAVITA si basa sulla post-precipitazione del fosforo dalla fase acquosa al termine dell'intero processo di trattamento delle acque reflue. Il potenziale di recupero di P è elevato, > 70% del P influente.

La prima fase del processo è la post-precipitazione dell'elevato contenuto di P e la separazione dei fanghi chimici formati attraverso, ad esempio, sedimentazione, flottazione o filtrazione. La seconda fase del processo è la dissoluzione dei fanghi chimici formati con acido fosforico (H_3PO_4). In condizioni acide, il fosforo e il sale metallico (alluminio, Al o ferro, Fe) utilizzati nella coagulazione si trovano in una forma disciolta e possono essere separati l'uno dall'altro. La separazione può essere fatta con scambio ionico o un'estrazione con solvente, per esempio. Quando il sale metallico viene separato dalla soluzione, può essere riciclato nuovamente nella fase di post-precipitazione, aumentando il potenziale di recupero del processo. Il prodotto finale, H_3PO_4 , viene parzialmente riciclato nella fase di dissoluzione. L' H_3PO_4 recuperato può

essere utilizzato come materia prima nell'industria dei fertilizzanti, ad esempio, o in molti altri settori, quindi è più sfruttabile rispetto ad altri nutrienti riciclati.

Il processo RAVITA può anche essere combinato con il recupero di azoto dalle acque reflue. L' NH_4 viene recuperato utilizzando un processo di stripping. L'aspetto importante nel processo RAVITA è che l' H_3PO_4 ottenuto nella parte di recupero P può essere utilizzato nell'unità di lavaggio dell'aria, in questo caso il prodotto formato sarà $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, che ha un potere fertilizzante combinato azoto e fosforo.

Tra i vantaggi del processo RAVITA primo tra tutti è la possibilità di integrazione della tecnologia con gli impianti di depurazione esistenti senza necessità di avere processi EBPR o digestione anaerobica. Il processo massimizza il potenziale di recupero di P ed inoltre, è possibile separare fasi di processo diverse l'una dall'altra, quindi il recupero è possibile anche in impianti di trattamento di piccole e medie dimensioni e l'ulteriore lavorazione dei fanghi chimici può essere centralizzata in grandi unità (L. Rossi et al., 2018).

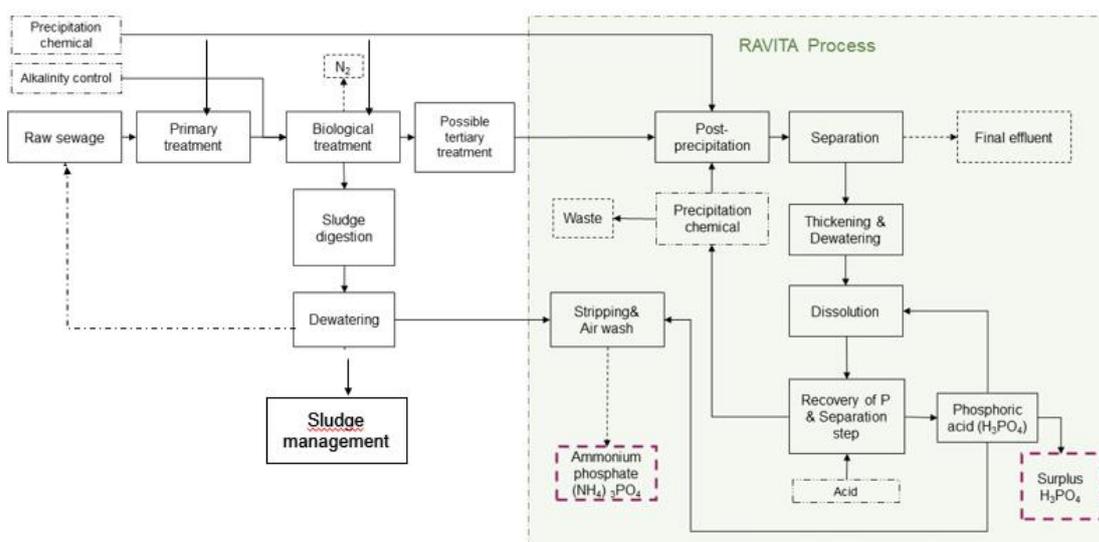


Figura 58 Schema di flusso RAVITA (L. Rossi, IWA Conference, Venezia 2019)

L'impianto RAVITA è stato applicato in scala pilota presso il WWTP di Viikinmäki nel 2016 ed è equivalente a 1'000 PE. L'ingresso dell'impianto pilota è l'acqua effluente del WWTP di Viikinmäki (TSS medio 4,9 mg/L e P medio 0,22 mg/L). Le principali caratteristiche in termini di contenuto di metalli pesanti dei fanghi di RAVITA rispetto ai fanghi di depurazione di Viikinmäki WWTP e i limiti legislativi della Finlandia sono riportati in Figura 60 (L. Rossi et al., 2018).



Figura 59 Scala pilota di RAVITA presso il WWTP di Viikinmäki (L. Rossi, IWA Conference, Venezia 2019)

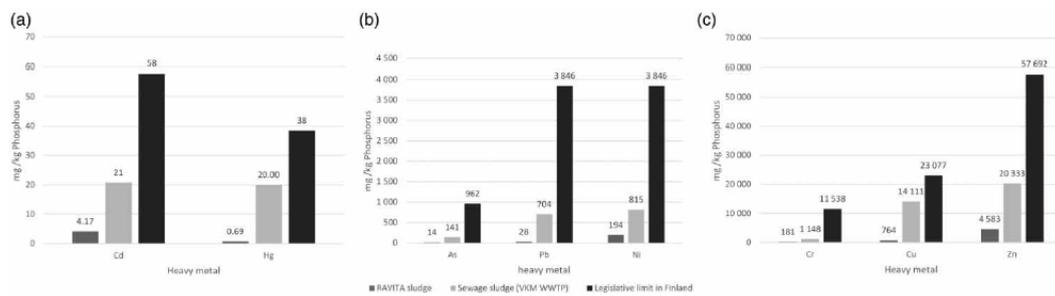


Figure 4 | Heavy metal content of the RAVITA sludge compared to sewage sludge from Viikinmäki WWTP and Finland's legislative limit: (a) cadmium and mercury, (b) arsenic, lead and nickel, (c) chromium, copper and zinc.

Figura 60 Contenuto di metalli pesanti dei fanghi di RAVITA rispetto ai fanghi di depurazione di Viikinmäki WWTP e limite legislativo della Finlandia: (a) cadmio e mercurio, (b) arsenico, piombo e nichel, (c) cromo, rame e zinco (L. Rossi et al., 2018)

SaNiPhos

GMB BioEnergie ha sviluppato SaNiPhos, una tecnologia per recuperare fosforo e azoto dalle urine. L'azoto viene trasformato in solfato di ammonio, mentre il fosforo si lega al magnesio e viene prodotta struvite. Con questa tecnologia innovativa non solo vengono recuperate risorse, ma è anche l'applicazione determina anche un'ottimizzazione del sistema depurativo. Raccogliendo e trattando separatamente l'urina, infatti, gli impianti di trattamento centralizzati delle acque reflue sono notevolmente meno carichi. L'installazione SaNiPhos di GMB è in grado di trattare 5000 m³ di urina all'anno, il che equivale a oltre 13 milioni di usi delle toilette. L'installazione è operativa dal 2010 e recupera nutrienti che possono essere riutilizzati come fertilizzanti. Il sistema può anche essere utilizzato per il recupero di nutrienti dalle acque reflue industriali (<https://www.nutrientplatform.org/en>).

SaNiPhos® è installato appena a monte dell'impianto Zutphen (GMB, Paesi Bassi). Il processo comprende 8 unità di trattamento:

1. Serbatoio di accumulo;
2. Idrolisi controllata dell'urea a pH 6-7 con dosaggio di acido;
3. Filtrazione per la rimozione di particelle indesiderate più grandi;
4. Strippaggio di CO₂;
5. Precipitazione di struvite (dosaggio di Mg (OH)₂ e NaOH);
6. NH₃-stripping e rimozione di NH₃ a pH di 10-11 mediante dosaggio di soda caustica e a temperatura di 60 ° C;
7. Scambiatore di calore;
8. Adsorbimento di ammoniaca (l'NH₃ viene recuperata dall'aria strippata).

5.2. Tecnologie applicate alle ceneri

ASH DEC

La ASH DEC Umwelt AG ha sviluppato e brevettato un processo termochimico per eliminare metalli pesanti dal fango incenerito e contemporaneamente rendere disponibili i nutrienti. Il primo step consiste nel mono-incenerimento del fango, col fine di distruggere completamente gli inquinanti organici. Le ceneri residue presentano un alto contenuto di fosforo, ma contengono ancora composti di metalli pesanti. Il secondo step è di tipo termochimico, difatti la cenere è miscelata con cloruro di magnesio e calcio ed è esposta per 20-30 minuti a una temperatura di 800-1000°C, alla quale i metalli pesanti come mercurio, cadmio, rame, zinco e piombo, reagiscono con i

sali, divengono gassosi e quindi evaporano. Si aggiunge una quantità di cloro proporzionale alla concentrazione di metalli e al tasso di rimozione richiesto. Le ceneri finali sono mischiate con altri nutrienti e pellettizzate. Il fertilizzante ASH DEC NPK è commercializzato col marchio 'PhosKraft'. Quest'ultimo contiene due ordini di grandezza in meno di cadmio e uno in meno di uranio rispetto alla maggior parte dei fertilizzanti a base di fosfato e il suo uso in agricoltura è paragonabile ai fertilizzanti tradizionali, in termini di rendimento e di biodisponibilità per i raccolti. Il prodotto viene dichiarato come applicabile in agricoltura biologica. Il principio di funzionamento e lo schema di flusso sono riportati di seguito.

Le prestazioni e i consumi specifici per massa di fosforo recuperato sono riportati nella Tabella 50. Si nota un consumo di energia elettrica, pari a 0.8-0.9 kWh/kgPrecuperato, e uno termico di 3.5-5.2 kWh/kgPrecuperato.

Why do sewage sludge ashes need to be treated with a P-Recovery technology?

- Low plant availability of Phosphorus compounds and eventually
- Heavy metal content

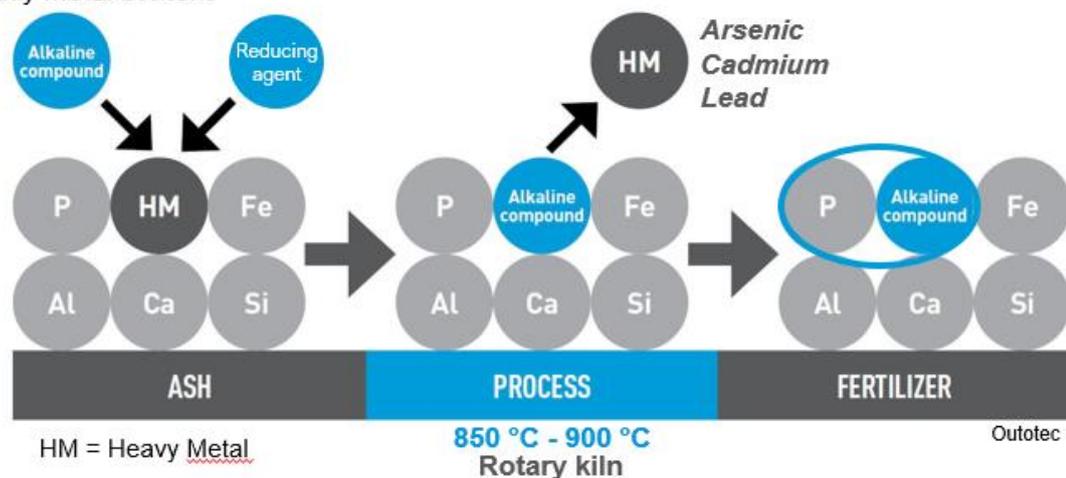


Figura 61 Principio di funzionamento di ASH-DEC (J. Ulbrich et al., IWA conference,2019)

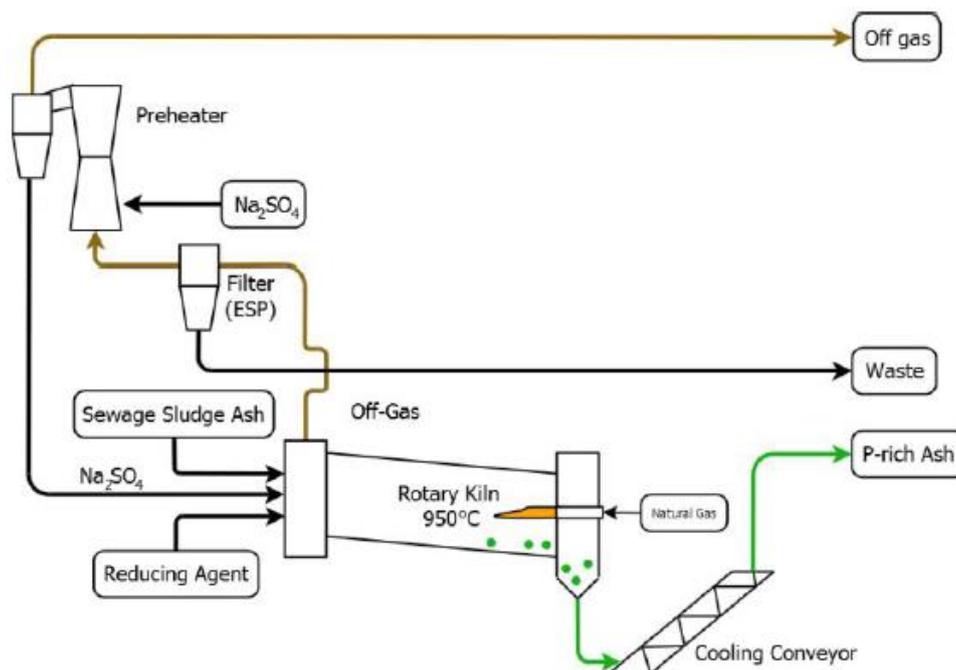


Figura 62 Schema di processo ASH DEC

Tabella 50 caratteristiche tecnologia ASHDEC

	ASHDEC (ref. P-rex 2015)
Processo	termochimico
Tipo reattore	forno rotante
Matrice trattata	ceneri
Prodotto	ceneri CaNaPO ₄
Concentrazione P	15-25% P ₂ O ₅ di DM
Recupero P	98%P nelle ceneri
Consumo elettrico medio	0.8-0.9 kWh/kgPrecuperato
Consumo termico medio	-
Consumo di gas natural	3.5-5.2 kWh/kgPrecuperato
Reagenti	3.3 kgNaSo ₄ /kgPrecup, 0.1kgCaOH ₂ /kgPrecuperato, 0.1 kgNaOH/kgPrecuperato
Vantaggi	applicabile a impianti con rimozione chimica o biologica del fosforo, produzione di fosfato altamente disponibile per la pianta con aggiunta di Na ₂ SO ₄ *, rimozione di metalli dalle ceneri, bassa produzione di rifiuti da smaltire
Licenza/brevetto	Outotec, BAM

*Fonte P-Rex (Factsheet della tecnologia ASHDEC)

Tabella 51 Referenze ASHDEC

APPLICAZIONE	SCALA	TIPOLOGIA PRODOTTO	QUANTITA' PRODOTTO	ANNO
P_REX	PILOTA	Ceneri ricche di P	1500 ton Ash	2008-2010
P_REX	PILOTA	Ceneri ricche di P	4 ton Ash	2014

Ash2Phos

Il processo Ash2Phos consiste in 3 fasi: una prima fase acida, una seconda fase alcalina e infine una fase di conversione in cui i prodotti intermedi vengono trasformati in prodotti finali. Il processo consiste in diverse reazioni chimiche successive effettuate a temperatura ambiente. Non è necessario utilizzare reattori pressurizzati o materiali particolari per l'apparecchiatura. Il bilancio di massa del processo è favorevole, poiché tutti i reagenti chimici di input diventano parte dei prodotti finali. I flussi principali in ingresso al processo sono: le ceneri provenienti da fanghi di depurazione inceneriti, Acido cloridrico (HCl) e calce. Si possono recuperare Sali di Fosforo, preferibilmente in forma di fosfato di ammonio o di fosfato di calcio (additivo per mangimi), o produrre acido fosforico.

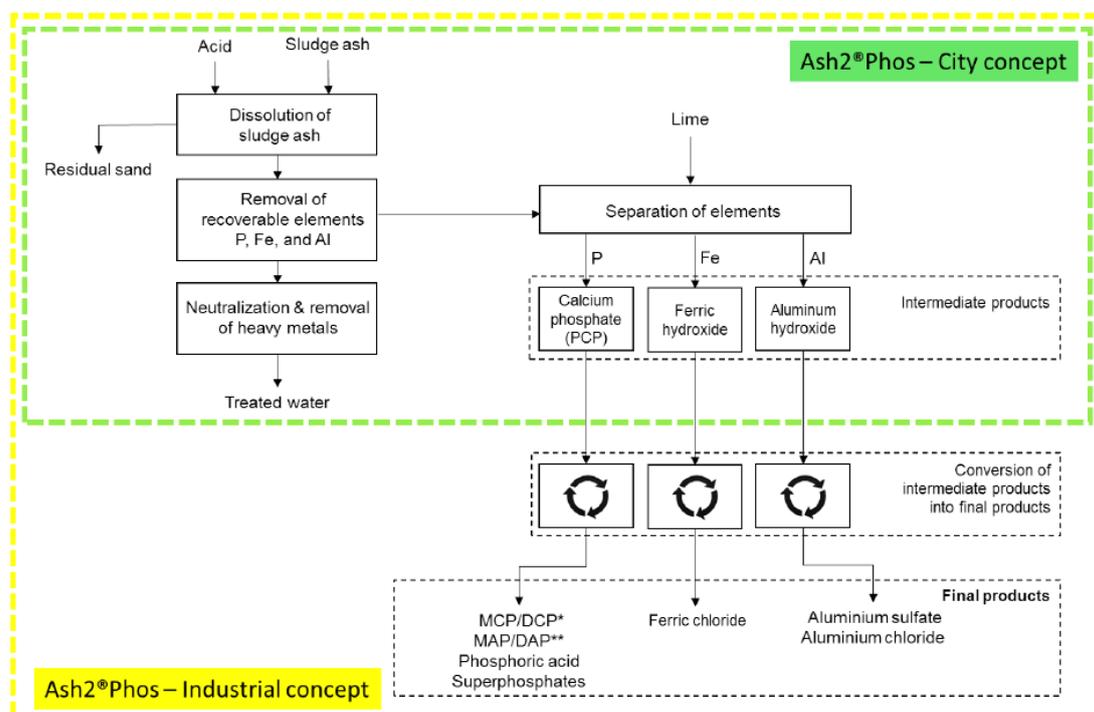


Figura 63 Schema del processo Ash2Phos

Un caso applicativo è Kemira in Svezia, attualmente in scala pilota, il cui prodotto recuperato ha le caratteristiche riportate in Tabella 52.



Figura 64 Caso applicativo KEMIRA, Svezia

Tabella 52 Caratteristiche prodotto recuperato da Ash2PhoS

P	169000	mg/kg
Ca	355000	mg/kg
F	0,014	%
Cd	<0.09	mg/kg
Co	1,19	mg/kg
Cr	14,6	mg/kg
Cu	29	mg/kg
Hg	<0.2	mg/kg
Ni	5,38	mg/kg
Pb	1,74	mg/kg

ECOPhos

Il processo Ecophos si basa sulla digestione chimica delle ceneri con un elevato contenuto di H₃PO₄. Dopo la digestione, i residui insolubili vengono rimossi mediante filtrazione e smaltiti come materiale inerte. Il filtrato contiene un'alta concentrazione di H₃PO₄ e impurità disciolte. Questa soluzione viene purificata mediante un processo di scambio ionico (IEX). Le resine a scambio ionico sono rigenerate con acido cloridrico, che introduce nel processo l'acidità necessaria per la digestione delle ceneri. Dopo la purificazione, parte dell'acido fosforico viene riciclata nuovamente per la digestione, mentre un'altra viene ulteriormente concentrata utilizzando il vapore.

Il processo EcoPhos è già implementato in piena scala. Recentemente, è stato modificato e testato per le ceneri da mono-incenerimento. A Dunquerque (FR) è in costruzione un impianto su vasta scala in grado di trattare le ceneri con l'acido solforico.

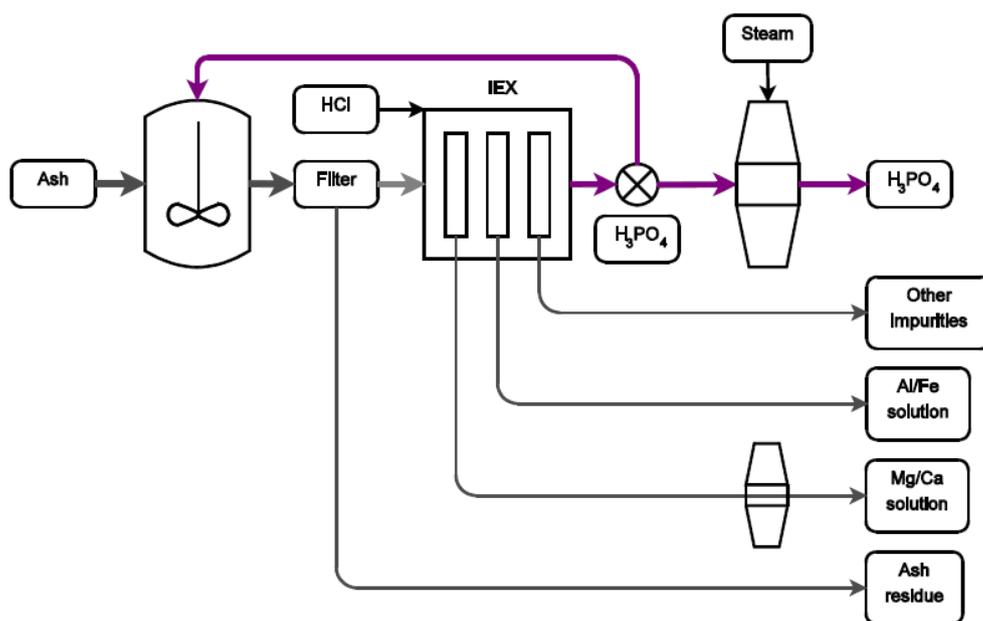


Figura 65 Schema di flusso ECOPHOS

Tabella 53 Referenze ECOPHOS

APPLICAZIONE	SCALA	PRODOTTO	QUANTITA'
Dunkerque (Francia)	Piena scala	Dicalcio fosfato	220000 ton/y
Varna (Bulgaria)	Scala demo	-	-

LeachPhos

In questo processo il fosforo viene estratto dalle ceneri dei fanghi di depurazione mediante aggiunta di acido solforico. L'80-95% di P viene trasferito nel lisciviato e successivamente il pH viene aumentato attraverso aggiunta di idrossido di sodio o calce. I metalli pesanti come cadmio, rame e zinco sono solo parzialmente disciolti e precipitati. E' possibile il recupero di struvite, di alluminio, ferro e calcio fosfato.

Le prestazioni e i consumi specifici di energia e di reagenti chimici per massa di fosforo recuperato sono riportati nella tabella seguente. Si noti che è possibile recuperare anche Sali di calcio fosfato, oltre alla struvite, con consumi energetici di 1.6 kWh per kg di P recuperato.

Attualmente il processo è sviluppato in scala pilota, in Svizzera.

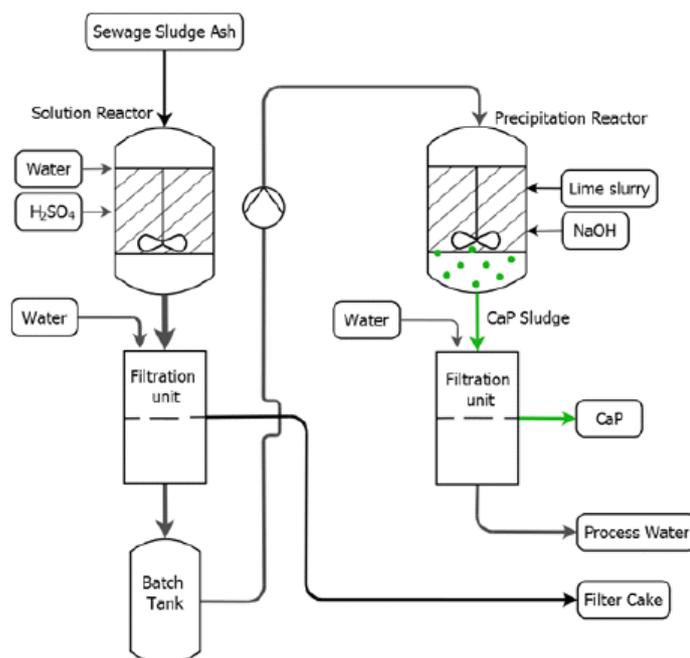


Figura 66 Schema di Flusso LEACHPHOS

Tabella 54 Caratteristiche tecnologia LEACHPHOS

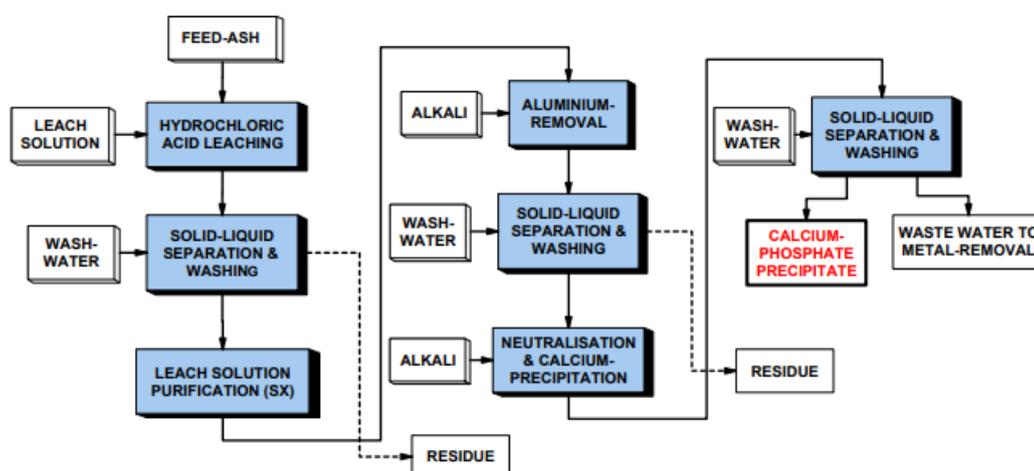
	LEACHPHOS (ref. P-rex 2015)
Processo	ossidazione chimica umida
Tipo reattore	reattore di lisciviazione e cristallizzazione
Matrice trattata	ceneri
Prodotto	CaP o struvite
Concentrazione P	20-40% P ₂ O ₅ di DM
Recupero P	70%P nelle ceneri
Consumo elettrico medio	1.6 kWh/kgPrecuperato
Consumo termico medio	-
Consumo di gas natural	-
Reagenti	5.6 kgH ₂ SO ₄ /kgPrecup, 0.6 kgNaOH/kgPrecup, 3.9 kgCaOH ₂ /kgPrecup
Vantaggi	materiale prodotto comparabile con dicalciofosfato, riduzione dei metalli pesanti, flessibilità del processo
Licenza/brevetto	BSH Umweltservice AG

Tabella 55 Referenze LeachPhos

APPLICAZIONE	SITO	SCALA	TIPOLOGIA PROCESSO	PRODOTTO	QUANTITA'
BSH company	Svizzera	Pilota	Continuo	CENERI	2 ton/h
FHNW company	Svizzera	Pilota	Batch	CENERI	50 kg

PASH

Il recupero di fosforo avviene con una prima fase di lisciviazione della cenere con acido cloridrico a temperatura ambiente. La soluzione lisciviata viene filtrata e la torta depositata sul filtro viene lavata con acqua e poi disidratata. Il filtrato liquido, contenente fosforo, composti di calcio e altri metalli, viene trattato mediante un processo di recupero selettivo dei metalli seguito dalla precipitazione del fosfato. Se il contenuto di alluminio nel liquido finale è troppo alto, il pH viene prima regolato attorno a 2. Alla fine, viene dosata calce per la precipitazione di calcio fosfato. Se necessario precipitare fosfato di magnesio, viene aggiunto solfato di magnesio. Il potenziale di recupero di P è del 90%.



The conceptual flow sheet of the described process is shown below

Figura 67 Schema di flusso concettuale PASH

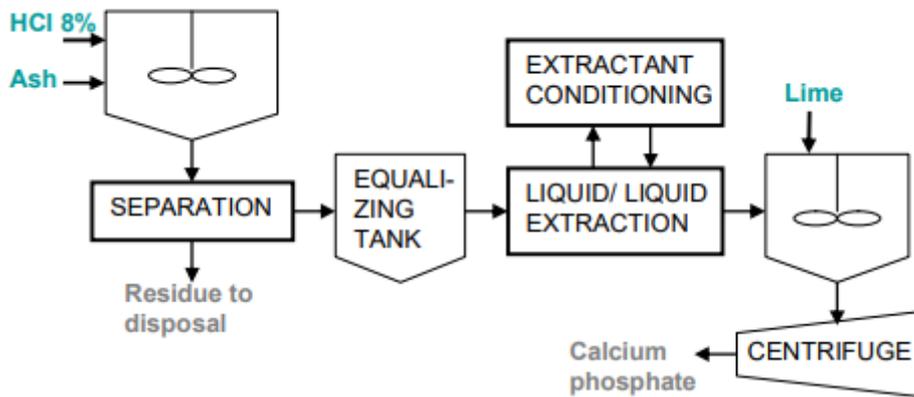


Figura 68 Schema di flusso PASH (Nieminen, 2010)

RECOPhos

RecoPhos è un processo termochimico che comporta l'estrazione di fosforo e metalli pesanti da ceneri di fanghi di depurazione ad alte temperature. Il processo utilizza il reattore InduCarb, che prevede la fusione di ceneri dei fanghi di depurazione in un letto impaccato riscaldato induttivamente. I sistemi di riscaldamento a induzione servono campi magnetici alternati con elevata densità di energia e quindi forniscono le condizioni di reazione richieste affinché la cenere fusa reagisca con il carbonio. I processi riduttivi che avvengono all'interno del reattore si basano sulla reazione di Woehler, producendo fosforo elementare di alta qualità, che può essere successivamente ossidato e convertito in acido fosforico.

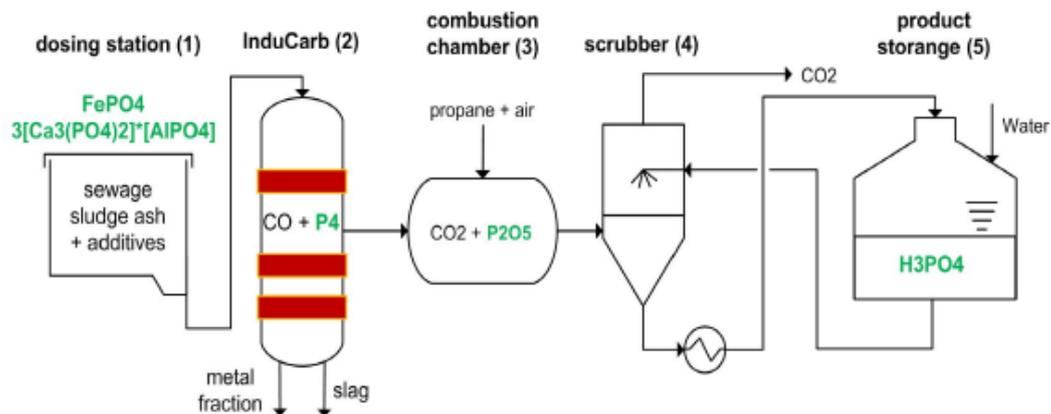


Figura 69 Schema di flusso RECOPHOS

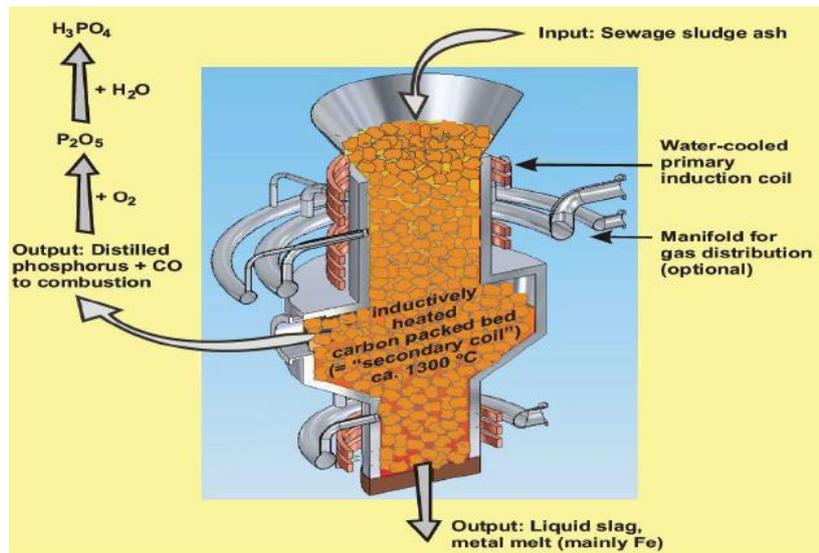


Figura 70 Reattore RECOPhos

L' Israel Chemicals (ICL), azienda produttrice di fertilizzanti, ha studiato in scala pilota le possibilità di riciclare dai fanghi e ceneri di carne e ossa, il fosforo elementare (P4) e derivati (acido fosforico). L'impianto è stato avviato per raccogliere i dati necessari al fine di scalare il reattore fino alle dimensioni commerciali. Il P4 recuperato era rivolto al riutilizzo in ritardanti di fiamma e additivi lubrificanti.

Il Gruppo ITALMATCH CHEMICALS (azienda leader del mercato del fosforo elementare) ha recentemente acquisito da ICL la tecnologia del processo RecoPhos per contribuire alle attività del Gruppo con lo sviluppo di un processo per la produzione di fosforo elementare (P4) da materie prime secondarie "di scarto".

ThermPhos

Thermphos International, con sede a Vlissingen (Paesi Bassi), è una dei maggiori produttori mondiali di fosforo, acido fosforico, fosfati e derivati del fosforo. La società ha deciso nel tempo di sostituire una parte del loro apporto di fosforo (17500 tonnellate P) con materiali recuperati. Perciò Thermphos ha concluso una collaborazione con l'impianto di Noord-Brabant (BNS) e utilizza la cenere che deriva dall'incenerimento di fanghi di depurazione nel suo processo di produzione. È importante che il rapporto molare di Fe/P sia inferiore a 0.3 (Geeraats e Reitsma, 2007) perché durante il processo il ferro potrebbe reagire e formare un sottoprodotto di ferro-fosforo.

TETRAPHOS/REPHOS

Il processo TETRAPHOS prevede l'incenerimento dei fanghi di depurazione. Le ceneri vengono miscelate e tenute a contatto con l'acido fosforico. L'acido fosforico arricchito anche del contenuto di P presente nelle ceneri non contiene metalli pesanti ed è quindi adatto alla produzione di fertilizzanti di qualità. Il recupero si attesta attorno all'80% del fosforo in input. Inoltre, il prodotto recuperato può essere riutilizzato per applicazioni industriali, ad esempio come agente protettivo dalla corrosione.

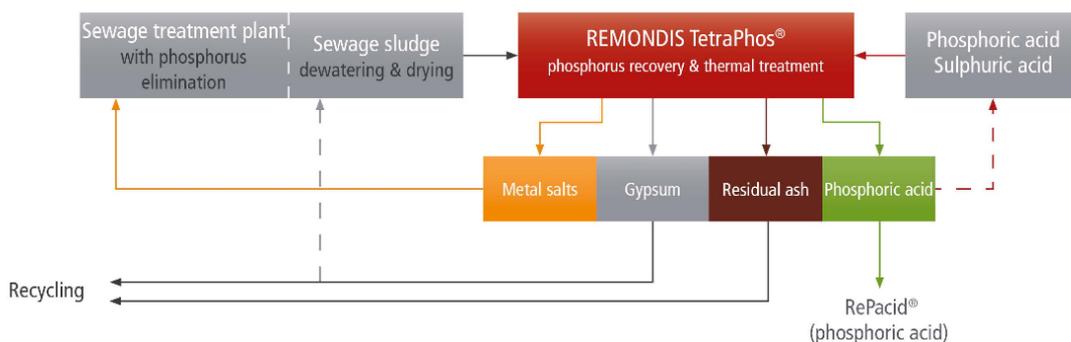


Figura 71 Schema di flusso TETRAPHOS

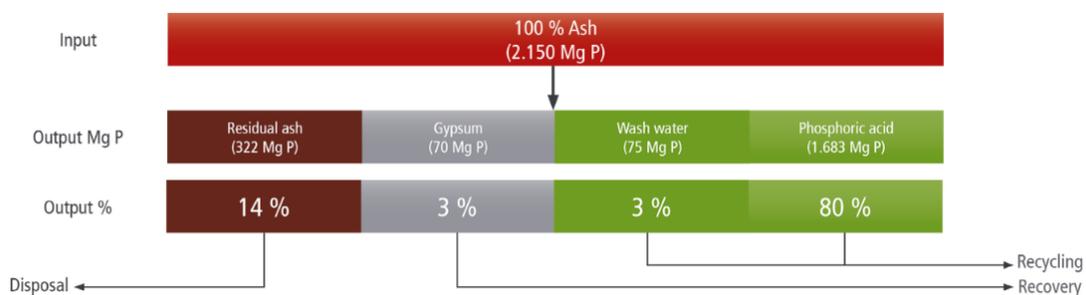


Figura 72 Bilancio di massa TETRAPHOS

La società REMONDIS (www.remondis-sustainability.com/en/acting/phosphorus-recovery/) ha testato questo nuovo processo in un impianto pilota ad Amburgo dal luglio 2015. Le rese sono di quattro chilogrammi di acido fosforico prodotto da 10 chilogrammi di ceneri di fanghi di depurazione, riducendo la domanda di materia prima e la CO₂ di 1.2 milioni di tonnellate.

REMONDIS ha sviluppato inoltre altri sistemi per il recupero del fosforo, come il sistema brevettato REPHOS®, sviluppato per trattare le acque reflue industriali e recuperare magnesio-ammonio-fosfato (MAP). Il MAP recuperato da REPHOS può essere utilizzato sui campi come fertilizzante senza ulteriori trattamenti.

MEPHREC

Il processo Mephrec è stato sviluppato dalla società tedesca Ingitec per il recupero del fosforo dai fanghi e/o dalle ceneri. I fanghi di depurazione disidratati, con contenuto in secco superiore al 25%, vengono essiccati fino a raggiungere l'80% di secco e dopodiché vengono pressati. Le bricchette di ceneri sono trattate termicamente (processo di gassificazione) in una fornace a temperature superiori a 1450 °C. A queste condizioni operative i composti di metalli pesanti sono ridotti nella loro forma elementare. I metalli volatili (Cd, Hg, Pb, Zn) vengono evaporati e separati dalla fase gassosa mentre i metalli pesanti non volatili vengono trasferiti in fase liquida. I fosfati presenti nei fanghi di depurazione si trasformano in silicofosfati (prodotto paragonabile a "thomas phosphate" di STRUBIAS).

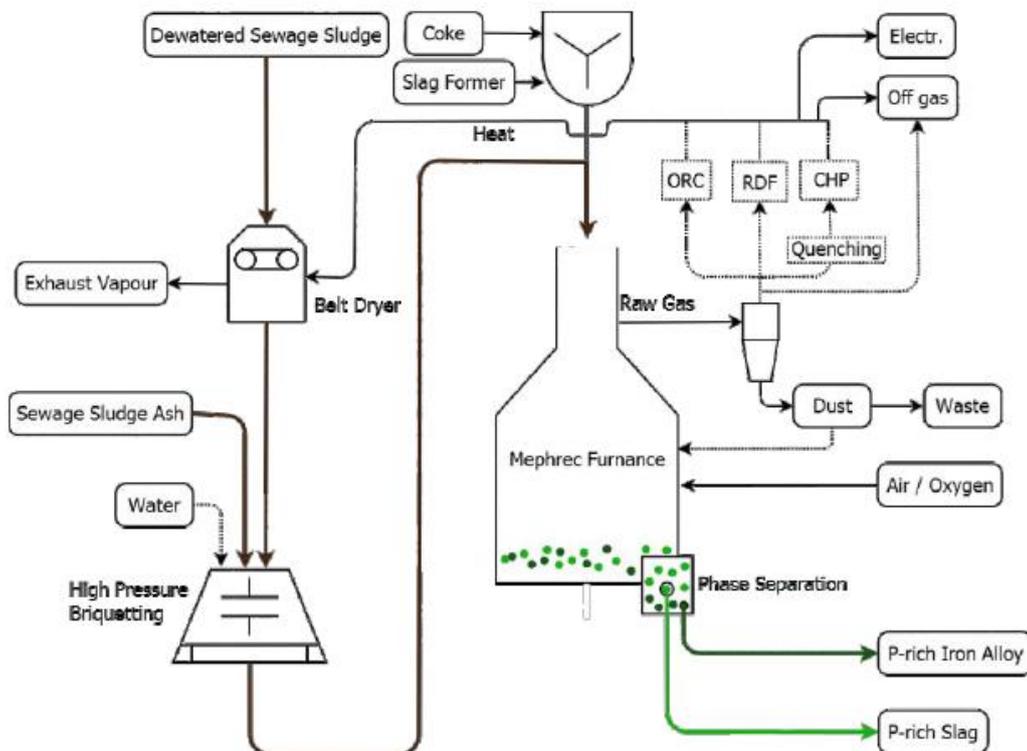


Figura 73 Schema di flusso MEHPREC

Le prestazioni e i consumi specifici di energia e di reagenti chimici per massa di fosforo recuperato sono riportati di seguito. In particolare, si distinguono i consumi specifici per il trattamento dei fanghi, pari a 12kWh/kgPrecuperato, da quelli necessari per il processamento delle ceneri, ridotti a 1.2 kWh/kgPrecuperato.

La tecnologia è applicata in scala pilota in Germania, con una capacità di produzione di 0.5 tonnellate/ora di ceneri ricche di fosforo.

Tabella 56 Caratteristiche tecnologia MEPHREC

	MEPHREC (ref. P-rex 2015)
Processo	Gassificazione
Tipo reattore	-
Matrice trattata	fango o ceneri
Prodotto	scorie
Concentrazione P	10-15% P ₂ O ₅
Recupero P	81% P in input
Consumo elettrico medio	1.2 kWh/kgPrecuperato per ceneri, 12kWh/kgPrecuperato per fanghi
Consumo termico medio	-
Consumo di gas naturale	-
Reagenti	2.3-2.7 kg carbone/kgPrecuper, 0.4-0.8 kgO ₂ /kgPrecup, 1.3 kgdolomite/kgPrecuperato, 0.1 kgCaOH ₂ /kgPrecup
Vantaggi	applicabile a fanghi e ceneri o rifiuti ricchi di P, recupero di energia nel caso di input di fanghi, output sono residui ricchi di fosforo e leghe di ferro e P
Licenza/brevetto	Ingitec

Tabella 57 Referenze MEPHREC

APPLICAZIONE	SCALA	LOCAZIONE	QUANTITA' PRODOTTO	ANNO
P-REX	Pilota	NURNBERG, GERMANY	0.5 ton/h	2016-2017

5.3. Altre Tecnologie/Casi Studio applicati a fonti non convenzionali

SELCO-Ecopurin

Un'alternativa tecnologica per il trattamento del letame si basa sulla separazione tecnologica nominata SELCO-Ecopurin®, con esperienze negli ultimi cinque anni in 12 allevamenti in Spagna, Italia e Stati Uniti.

Il processo SELCO-Ecopurin® utilizza il polimero di poliacrilammide (PAM) ed è stato progettato per migliorare la rimozione dei solidi dal letame liquido. I solidi separati possono essere stabilizzati e commercializzati come prodotto a valore aggiunto o trasformati mediante digestione anaerobica. Il modulo principale di Ecopurin è costituito da:

- 1) una sezione di miscelazione in cui il polimero secco viene attivato con acqua;
- 2) un reattore con trasferimento ionico in cui il polimero viene miscelato con acque reflue;
- 3) una filtrazione rotante con aperture da 0.2 mm per separare i solidi flocculati;
- 4) un filtro per disidratare il letame;
- 5) una piccola unità di flottazione ad aria disciolta per separare ulteriormente i residui solidi nel flusso liquido.

In quest'ultimo flusso vengono dosati calce idrata e polimeri per la precipitazione del fosforo sotto forma di fosfato di calcio. Il prodotto contiene circa dal 23 al 29% di P₂O₅ e viene disidratato fino a un contenuto in solidi superiore al 50%, che rende il materiale facilmente commercializzabile e trasportabile.

REPHATER

Un altro progetto dal nome "Electrochemical water treatment pilot plant in the dairy industry with phosphate recovery", anche detto REPHATER, consiste nello sviluppo di un impianto pilota per il trattamento delle acque basato sulla combinazione sequenziale di due prototipi innovativi di tecnologie esistenti: elettrocoagulazione (EC) ed elettroossidazione (EO), con l'inclusione di un'unità di recupero dei fosfati a scala pilota. La soluzione REPHATER recupera il fosfato dai fanghi prodotti tramite EC mediante il miglioramento del metodo di lisciviazione acida "a umido" e co-precipitazione come fosfato di calcio/ferro. Il recupero massimo è del 90%.

5.4. Altre Tecnologie/Casi Studio in impianti di trattamento acque reflue e rifiuti

Piattaforma integrata di Sesto San Giovanni

Il Gruppo CAP che gestisce l'impianto di trattamento di Sesto San Giovanni ha progettato la riconversione del termovalorizzatore e del depuratore in una biopiattaforma per il recupero di energia e nutrienti, applicando i principi dell'economia circolare. La materia verrà valorizzata al 75% per la produzione di energia e al 25% come fertilizzante. La struttura valorizzerà 65000 tonnellate/anno di fanghi umidi, generando 11120 MWh/anno di calore per il teleriscaldamento e fosforo come fertilizzante. Nel progetto sono previste due linee produttive: la prima dedicata al trattamento termico dei fanghi derivanti dalla depurazione delle acque per la produzione di energia termica e recupero fosforo dalle ceneri; la seconda di digestione anaerobica per il trattamento dei rifiuti umidi (FORSU) per la produzione di biometano. Nell'impianto sono prodotti VFA per favorire il bioaccumulo del fosforo, massimizzando poi il recupero di struvite. Inoltre, ha predisposto il recupero sia dalla fase liquida che dalle ceneri, massimizzando la produzione di fosforo. Il progetto è stato avviato nel 2016 e terminerà nel 2023.

Trattamento tramite HTC

La carbonizzazione idrotermale (Hydro Thermal Carbonization - HTC) è un processo termochimico per la conversione di biomasse a condizioni relativamente basse di temperatura (circa 200°C) e pressione (circa 20 bar) in presenza di acqua in fase liquida.

In Italia la tecnologia è in fase di studio da parte di alcune università (ad esempio Enna e Trento). In Europa la tecnologia è proposta da Ingelia (Spagna) che ha realizzato impianti in Spagna e UK per trattare per lo più biomasse e potature (Tabella 58).

In Italia, la società Acea Ambiente Srl ha valutato l'opportunità per la realizzazione di un impianto di trattamento dei fanghi dei reflui di depurazione su progetto di Ingelia. Questo sarebbe il più grande impianto progettato da Ingelia, la cui tecnologia, come detto, è applicata in Spagna e Regno Unito (TRL 9) ma su matrici differenti (si veda Tabella 58). I ricavi dichiarati dai proponenti il progetto non provengono solamente dal conferimento dei fanghi all'impianto, ma deriverebbero dalla vendita dei prodotti, predisponendo la possibilità di commercializzare il biofertilizzante in forma liquida, concentrata o granulare. Secondo i proponenti, possono essere trattamenti fanghi digeriti e non digeriti, aventi un contenuto d'acqua medio in ingresso pari all'80%. Il

biocombustibile prodotto avrebbe un contenuto d'acqua inferiore al 10% e sarebbe caratterizzato da un potere calorifico superiore a 20 MJ/kg. Il fosforo e il calcio lisciviati durante il processo, sono miscelati insieme all'azoto e al potassio estratti dall'acqua di trattamento, per la produzione di biofertilizzante. Nella tabella seguente i dati reperibili sul sito di Ingelia (<http://www.ingelia.it>) per gli impianti di applicazione HTC.

Tabella 58: Referenze Ingelia (<http://www.ingelia.it>)

LOCALITÀ	CAPACITÀ IMPIANTO	PRODOTTI	LIVELLO APPLICATIVO	MATRICE DI TRATTAMENTO
Naquera (Valencia), Spain	14000 t/y	3500 ton Biocarbone, 750 ton Concentrato Fertilizzante	Operativo (2010)	Biomasse
Immingham, UK	7000 t/year	<i>i. Produzione: 1700 ton Biocarbone, 3000 ton Biofertilizzante</i>	Operativo (2018)	Scarti di potatura/ giardinaggio e FORSU
Oostende, Belgium	-	Biocarbone	Progetto	Rifiuti solidi urbani non separati

5.5. Confronto delle prestazioni e dei consumi delle diverse tecnologie per il recupero del fosforo

Una sintesi commentata delle tecnologie disponibili ad oggi sul mercato, e descritte nel dettaglio nei paragrafi precedenti, è riportata in Tabella 59. Qui è possibile per ogni soluzione tecnologica individuare il principio di funzionamento, il flusso su cui è applicata, la scala raggiunta (TLR) e i prodotti recuperati. Si noti che le rese di recupero, in termini di percentuale di P recuperato, non sempre sono comparabili tra di loro, in quanto talvolta calcolate rispetto a contenuti di fosforo relativi a flussi differenti.

Si introducono pertanto, per chiarezza metodologica, tre diverse modalità di resa:

1. **Recupero di P rispetto al P influente dell'impianto di depurazione:** è il recupero percentuale, in termini di P, relativo al fosforo influente all'impianto di depurazione (WWTP);

$$RESA\% = (P \text{ recuperato} / P \text{ influente WWTP}) * 100$$

2. **Recupero di P rispetto al P influente al processo di recupero:** è il recupero percentuale, in termini di P, relativo al fosforo presente nella matrice che direttamente è inviata al processo di recupero;

$$RESA\% = (P \text{ recuperato} / P \text{ influente al processo di recupero}) * 100$$

3. **Recupero di P rispetto al P contenuto nei fanghi liquidi o nelle ceneri destinati al recupero:** è il recupero percentuale, in termini di P, relativo al fosforo presente nei fanghi liquidi, inviati tal quali o dopo separazione solido-liquida o altri tipi di processi, al trattamento di recupero (punto 3.1) oppure relativo al fosforo presente nelle ceneri, inviate tal quali o dopo altri processi, al trattamento di recupero (punto 3.2).

$$3.1 \text{ RESA}\% = (P \text{ recuperato} / P \text{ contenuto nei fanghi liquidi}) * 100$$

$$3.2 \text{ RESA}\% = (P \text{ recuperato} / P \text{ contenuto nelle ceneri}) * 100$$

Dall'analisi della Tabella 59 comparativa di sintesi riportata è possibile definire che:

- a) nonostante la maggior parte del carico di massa di fosforo si concentri nei fanghi finali, è chiaramente delineato e già evidenziato dal Progetto P-Rex che la maggiore maturità delle tecnologie è, ad oggi, quella relativa ed applicata sui flussi liquidi (principalmente surnatanti) e/o sui fanghi in fase liquida, anche sottoposti a processi idrolitici preventivi che permettono di incrementare la quantità di Fosforo in soluzione. Tali processi per i flussi liquidi sono applicati in piena scala con TRL compresi tra 7 e 9;
- b) le applicazioni su fanghi finali disidratati e/o su ceneri prevedono, ad oggi, un'ampia complessità impiantistica e le fasi di ri-solubilizzazione del fosforo sono, ancora, in fase di ottimizzazione in termini di utilizzo di reagenti e di controllo dei processi; le scale di applicazione sono principalmente pilota, con qualche caso in piena scala;
- c) il contenuto in fosforo nei processi tecnologici applicati ai surnatanti o nelle frazioni liquide di fango è un parametro importante ai fini del raggiungimento di prestazioni più elevate di recupero e varia generalmente tra 50 e 150 mgP/L con minimi contenuti di 25 mgP/L;
- d) diverse sono le matrici inviate al trattamento per il recupero di fosforo e pertanto diversi sono i prodotti secondari recuperabili; il sale più comunemente recuperato dai processi che si applicano ai flussi liquidi è la struvite, mentre sali di calcio, (es. calcio fosfato) e diversi tipi di acido (es. acido fosforico) vengono recuperati principalmente dai trattamenti delle ceneri.

- e) le prestazioni di recupero di P sui flussi liquidi (surnatanti e fanghi liquidi) variano mediamente tra il 10% e il 40% se consideriamo le rese relative al P influente all'impianto di depurazione; oscillano invece tra il 70 e il 90% se consideriamo le rese relative al P influente al processo di recupero stesso e si attestano attorno a 10% se consideriamo la resa in relazione al P contenuto nei fanghi liquidi;

- f) le prestazioni dei trattamenti applicati alle ceneri sono invece tendenzialmente superiori al 70% fino a un massimo del 100%, espresse come $P \text{ recuperato} / P \text{ contenuto nelle ceneri in ingresso al processo}$.

Tabella 59 Tabella riassuntiva delle tecnologie disponibili per il recupero del fosforo (elaborazione UNIVPM)

TECH	PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO	SCALA/TRL	MATRICE	P-INFLUENTE	PRODOTTO RECUPERATO	RECUPERO di P	APPLICAZIONI
-	tipo di processo	-	tipologia	mgP/L	tipologia	%	
OSTARA PEARL	crystallizzazione	piena scala	surnatante anaerobico	100-900	struvite	10-30	USA, Inghilterra, Canada, Spagna, Olanda
NuReSys	crystallizzazione	piena scala	surnatante anaerobico	60-175	struvite	80-90	Germania, Belgio
DHV crystallactor	crystallizzazione	piena scala	surnatante anaerobico	>25	CaP, fosfato di magnesio, struvite	10-40	Cina, Germania
Multiform Harvest	crystallizzazione	piena scala	surnatante anaerobico		struvite	80	USA
Phosphogreen	precipitazione/crystallizzazione	piena scala	surnatante anaerobico	70	struvite	fino a 90	Danimarca, Francia
Struvia	crystallizzazione	piena scala	surnatante anaerobico	>50	struvite, CaP	11	Danimarca
ANPHOS	crystallizzazione	piena scala	surnatante anaerobico	>50	struvite	80-90	Olanda
AIRPREX	precipitazione/crystallizzazione	piena scala	surnatante anaerobico	150-250	struvite	10-25	Germania, Olanda, Cina
PHOSPAQ	crystallizzazione	piena scala	surnatante anaerobico	50-65	struvite	70-95	Olanda, Inghilterra
PHOSNIX	crystallizzazione	piena scala	surnatante anaerobico	100-150	struvite	80-90	Giappone
REM-NUT	scambio ionico+precipitazione	scala pilota	effluente secondario		struvite, CaP	45-60	Italia
PRISA	precipitazione/crystallizzazione	scala pilota	surnatante anaerobico		struvite	10-25	Germania
P-Roc	crystallizzazione	scala pilota	surnatante anaerobico		struvite; CaP	10-30	Germania
AIRPREX	precipitazione/crystallizzazione	9	fango anaerobico		struvite	7	
PHOSPAQ	crystallizzazione	9	fango anaerobico		struvite	70-95	
SEABORNE		7	fango anaerobico		struvite	>90	
GIFHORN	lisciviazione chimica umida+precipitazione	piena scala	fango anaerobico		struvite	49	Germania
STUTT GART	lisciviazione chimica umida+precipitazione	piena scala	fango anaerobico		struvite	45	Germania
RAVITA	post-precipitazione, dissoluzione	scala pilota	fango/ceneri		ammonio fosfato	95	Finlandia
ASHDEC	termo-chimico	7	ceneri		calcined ash with CaNaPO phase	98	
ASH2PHOS	processo chimico umido (lisciviazione acida)+precipitazione	scala pilota	ceneri		calcio fosfato, dicalcio fosfato, ammonio fosfato, diammonio fosfato	90	Svezia
ECOPHOS	processo chimico umido (lisciviazione acida)	piena scala	ceneri		dicalcio fosfato, acido fosforico	95	Bulgaria, Francia
LEACHPHOS	processo chimico umido (lisciviazione acida)+precipitazione	scala pilota	ceneri		CaP o Wet Struvite	70-80	Svizzera
SEPHOS	processo chimico umido (lisciviazione acida)+precipitazione	scala laboratorio	ceneri		CaPO4, AIP, CaP	90	Germania
PASCH	processo chimico umido (lisciviazione acida)	scala pilota	ceneri		CaPO4, AIP, CaP	70-80	Svizzera
RecoPhos	processo chimico umido (lisciviazione acida)	scala pilota	ceneri		H3PO4, P4	100	Germania, Belgio, Austria
ThermPhos	processo termoelettrico	piena scala	ceneri	0.09 ton P/ton ash	P4	95	Olanda
TetraPhos	estrazione chimica acida	scala pilota	ceneri		H3PO4	n.d.	Germania
Mephrec	gasificazione	scala pilota	fango anaerobico		10-25%P rich slag	80	Germania

LEGENDA:

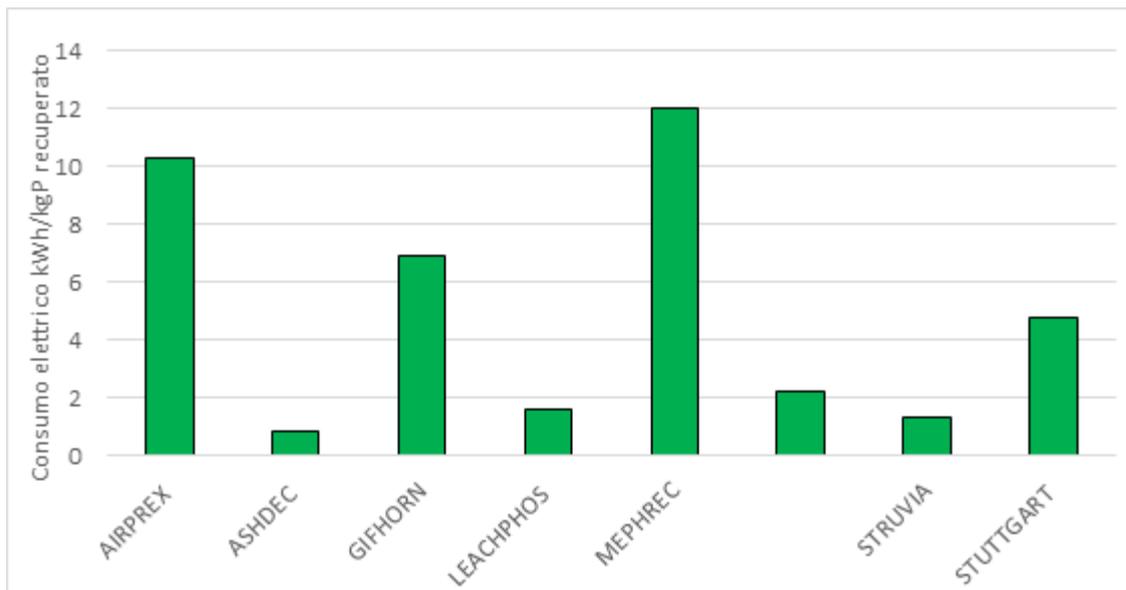
ROSSO %recupero di P rispetto al fosforo in ingresso all'impianto di depurazione

BLU %recupero di P rispetto al fosforo in ingresso al processo di recupero

VERDE %recupero di P rispetto al fosforo contenuto nel fango e/o ceneri in ingresso al trattamento per il recupero

I consumi elettrici delle tecnologie generalmente variano tra 0.5 e 12 kWh/kg P recuperato come mostrato in Figura 74a (P-Rex, 2015) e solo le tecnologie Pearl Ostara e Struvia hanno dei consumi termici, rispettivamente di 1.8 e di 0.9 kWh/kg P recuperato (in Figura 74b).

a)



b)

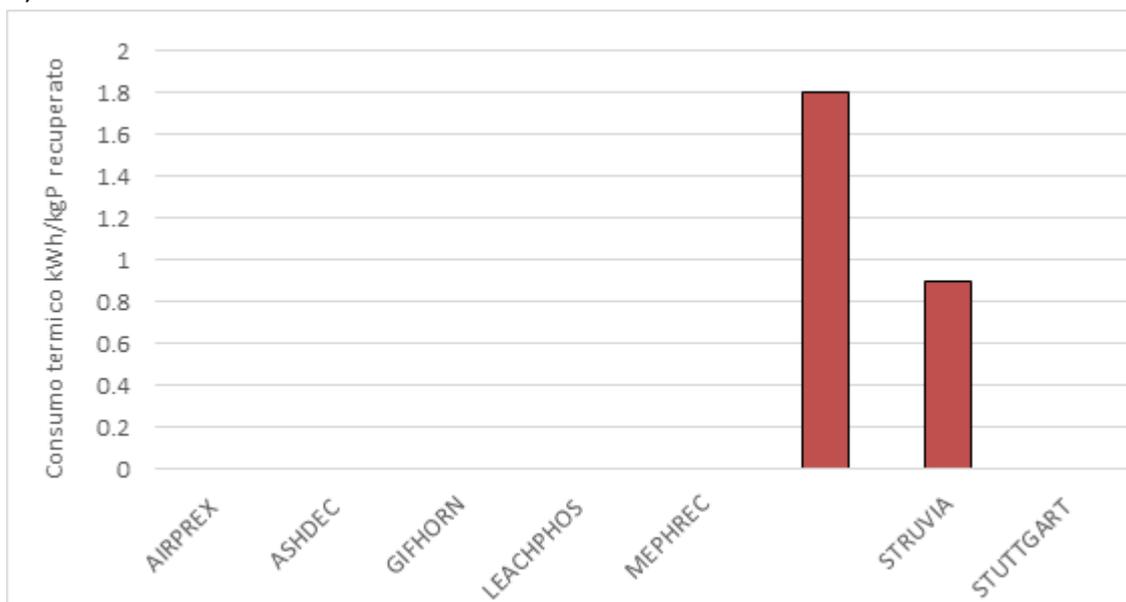
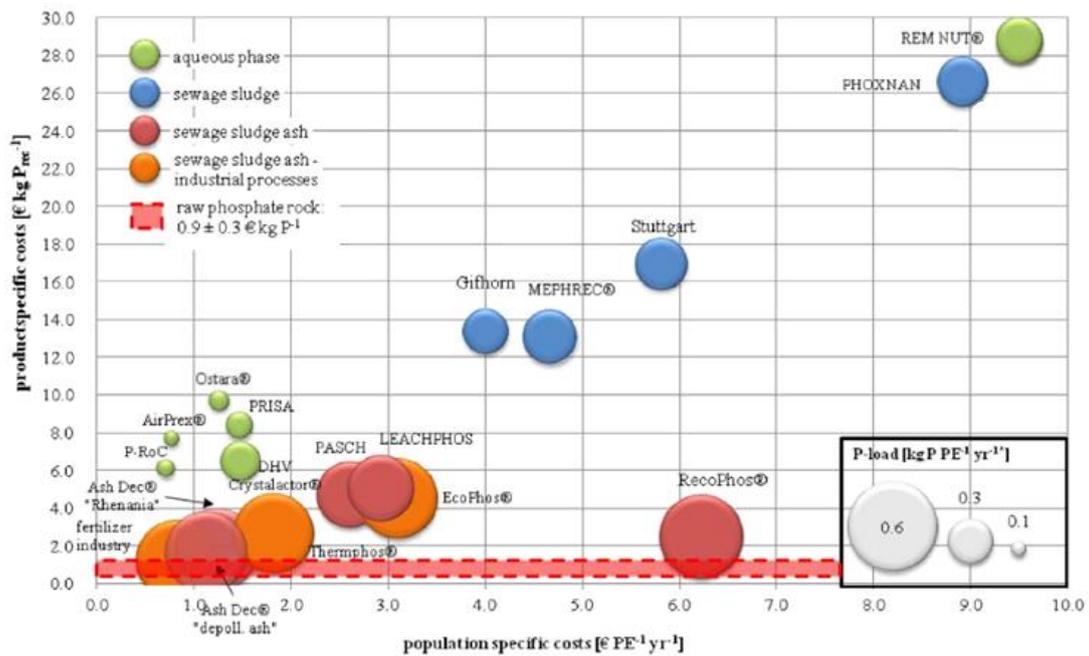


Figura 74 Consumi elettrici (a) e termici (b) specifici per kg P recuperato (P-Rex, 2015)

Una sintesi relativa al costo specifico sia per persona che per quantità di P recuperato, in relazione al carico di P recuperabile delle diverse tecnologie è mostrata in Figura 75; in particolare, le tecnologie che recuperano P dalle ceneri sono quelle con costi specifici più moderati (1-3 €/persona/anno ovvero 3-6 €/kg P recuperato/anno); quelle applicate ai flussi liquidi (surnatanti) hanno rispettivamente costi pari a 1-2 €/persona/anno e 6-10 €/kg P recuperato/anno; di contro le tecnologie applicate ai flussi di fango non separati presentano costi notevolmente superiori (Egle et al.,2016).



* Bubble size indicates the recoverable P load in kg P per population equivalent per year. The maximum annual recoverable load of P is 0.66 kg PE⁻¹ yr⁻¹ or 65,700 kg (reference WWTP).

Figura 75 Tecnologie e Costi specifici (Egle et al., 2016)

Il numero di reagenti e le relative quantità necessari per le diverse tecnologie di recupero dipendono molto dal processo applicato. Una sintesi dei consumi in termini di kg reagente/kg P recuperato è riportata in Figura 76.

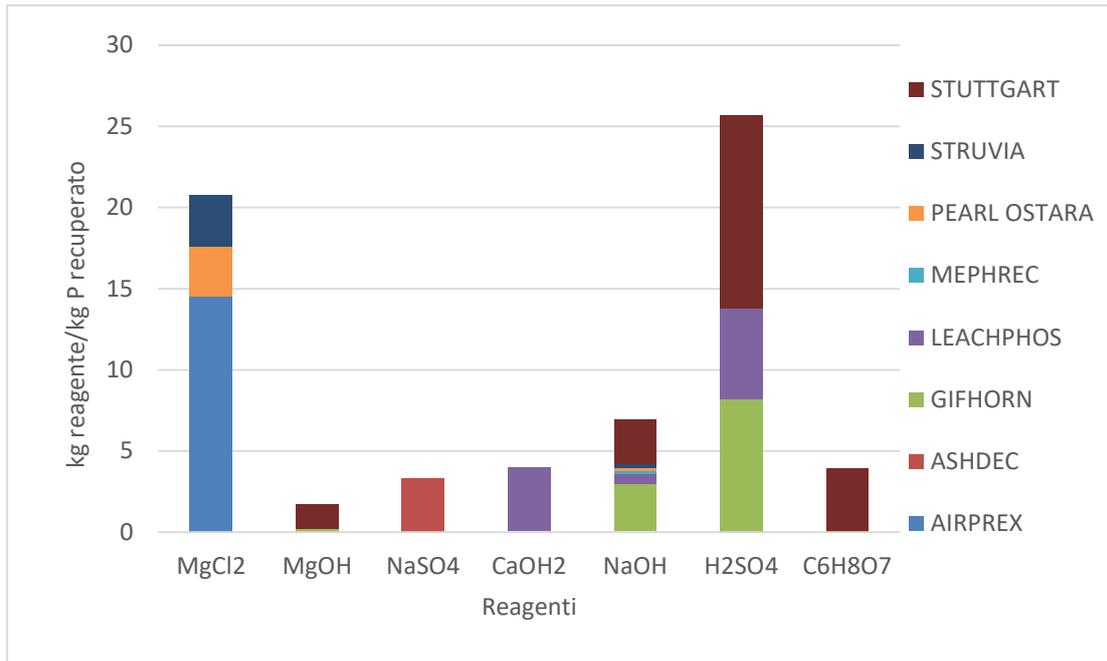


Figura 76 Consumo specifico dei diversi reagenti (P-Rex, 2015)

6. Caratteristiche dei prodotti

Tra i Sali fertilizzanti inclusi nel nuovo regolamento CE n. 1907/2006 (REACH) sono stati inclusi la struvite, i fosfati di calcio e i fosfati di magnesio di origine fossile, a sottolineare che il potenziale recupero di Sali di fosforo non deve attenersi solamente al recupero di struvite (anche se attualmente è il sale più comunemente recuperato), ma anche ad altre forme precipitate ricche di calcio e magnesio.

Tabella 60 Sali di Fosforo fossili riconosciuti come fertilizzanti dal Regolamento 1907/2006

Table 1: Examples of phosphate salts as registered pursuant to Regulation EC No 1907/2006 (REACH) as fertilisers

EC / List number	regulatory REACH process names	alternative IUPAC names (selected)	CAS number	molecular formula
232-075-2	ammonium magnesium orthophosphate	struvite	7785-21-9	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O (hydrate)
231-826-1	calcium hydrogenorthophosphate	dicalcium phosphate, calcium dihydrogen phosphate	7757-93-9	CaHPO ₄ (anhydrous); CaHPO ₄ ·2H ₂ O (dihydrate)
231-823-5	magnesium hydrogenorthophosphate	dimagnesium phosphate	7757-86-0	MgHPO ₄
235-330-6	pentacalcium hydroxide tris(orthophosphate)	hydroxylapatite, bone ash	12167-74-7	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
231-837-1	calcium bis(dihydrogenorthophosphate)	monocalcium phosphate	7758-23-8	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (anhydrous); Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O (hydrate)
236-004-6	magnesium bis(dihydrogenorthophosphate)	-	13092-66-5	Mg(H ₂ PO ₄) ₂ (anhydrous); Mg(H ₂ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O (quadhydrate)
231-840-8	tricalcium bis(orthophosphate)	tricalcium diphosphate, tricalcium phosphate	7758-87-4	Ca ₃ (PO ₄) ₂
231-824-0	trimagnesium bis(orthophosphate)	trimagnesium diphosphate, trimagnesium phosphate, tribasic magnesium phosphate	7757-87-1	Mg ₃ (PO ₄) ₂

In questo contesto, il progetto STRUBIAS ha avuto l'obiettivo di fornire indicazioni tecnico-scientifiche relative a diversi tipi di prodotti utilizzabili come alternativa ai concimi fosfatici tradizionali. Tra i prodotti recuperati e indicati nel progetto STRUBIAS, tra cui Sali precipitati, Ceneri e Biochar alcuni sono ammessi come risorsa per la produzione di fertilizzanti, altri invece no. Ad esempio, possono essere utilizzati per i fertilizzanti i Sali di fosforo recuperati da fanghi, letame, rifiuti organici o provenienti da industria alimentari, ma non i sottoprodotti di origine animale di categoria 1, secondo il Regolamento CE n. 1069 del 2009. Il biochar non è inoltre ammesso come risorsa per la produzione dei fertilizzanti, se recuperato da acque reflue e da scarti di industrie alimentari, pertanto ad oggi risulta quello con minor potenziale applicativo (Tabella 61).

Tabella 61 Fattibilità di riutilizzo del fosforo contenuto nei prodotti STRUBIAS (ESPP)

<i>in? or out?</i>		Sewage	Manure	Animal By-Products		Food waste / biowaste	Food industry
				Cat 2&3	Cat 1		
STRUBIAS P-salts	<i>Including when used as fertiliser production ingredient</i>	✓	✓(sterilised ?)	✓(sterilised ?)	X	✓	✓
STRUBIAS ashes		✓	✓	✓	X	✓	✓
STRUBIAS biochars etc		X	✓	✓	X	✓	X

6.1. Tipologie di prodotti recuperabili

I Sali di fosforo precipitati sono la prima categoria di prodotti recuperabili. Senza dubbio, ad oggi, la struvite è quella più comunemente commercializzata, perché è possibile ottenere una purezza dei cristalli molto elevata, così come un elevato contenuto di P. Inoltre, è stato dimostrato il suo potere fertilizzante. A volte l'equilibrio debole della struvite in soluzione e/o le condizioni di esercizio non controllate possono portare a prodotti finali cristallini amorfi (Andrade e Schuiling, 2001; Bhuiyan et al., 2008). La formazione di altri fosfati di magnesio come $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (dittmarite), $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (newberyite), $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (K-struvite) e di un'ampia varietà di calcio fosfati ad es. $CaNH_4PO_4 \cdot 7H_2O$ (calcio ammonio fosfato), calcio amorfo fosfati, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (brushite) avvengono nei processi di precipitazione qualora non adeguatamente controllati.

Una seconda categoria di prodotti proviene da processi di incenerimento e/o combustione. Le ceneri, generalmente, sono classificate in base alla tipologia di fosforo prodotto. In media, i composti delle ceneri da mono-incenerimento di fanghi sono: SiO_2 (35-40%), Al_2O_3 (15-20%), Fe_2O_3 (10-20%), CaO (15-25%) e P_2O_5 (9-27%) (Petzet e Cornel, 2013). Esse possono avere proprietà molto diverse a seconda del contenuto di carbonio organico, che dipende principalmente dal grado di combustione. Si riporta la classificazione dei prodotti finali proposta da STRUBIAS in funzione della tipologia di processo applicato:

- HTC based fertilizer
- Char based fertilizer (processo di pirolisi)
- Struvite e altri Sali di fosforo (da estrazione chimica)
- Ash based fertilizer
- Rhenania phosphate
- Thomas phosphate

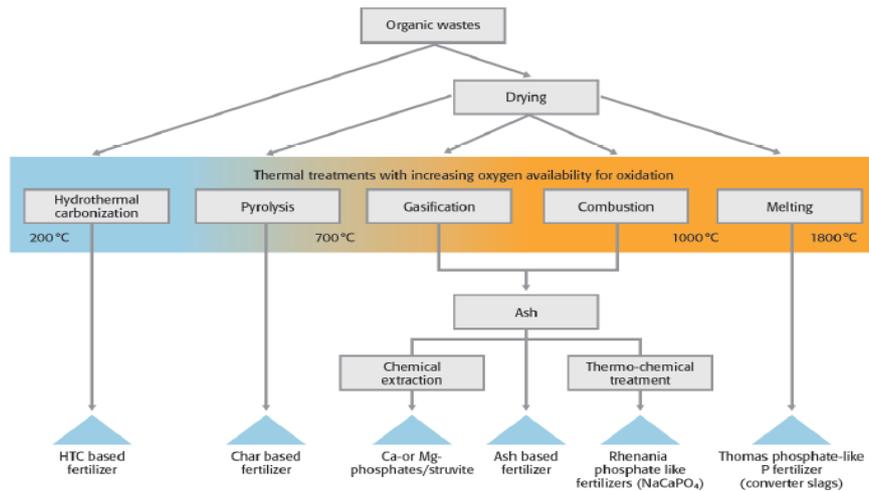


Figura 77 Suddivisione del sottoprodotto in funzione del processo applicato (STRUBIAS Project, final report)

6.1.1. Proprietà chimico-fisiche finali, caratteristiche agronomiche e biodisponibilità

La qualità e la purezza dei prodotti recuperati variano in funzione delle tecnologie applicate per il recupero. I Sali di fosforo precipitati possono contenere impurità fisiche tra cui ghiaie e sostanze organiche come semi e ramoscelli (STOWA,2015). Inoltre, l'elevato contenuto di acqua nei Sali recuperati può indurre la ricontaminazione biologica durante la conservazione degli stessi prima dell'applicazione sul terreno. Nel progetto STRUBIAS inizialmente erano state prese misure riguardo il contenuto minimo di sostanza secca per impedire la ricontaminazione biologica, ma tale criterio era piuttosto obsoleto perché: (i) il limite di Carbonio organico del 3% riduce efficacemente la presenza di agenti patogeni biologici nel precipitato e (ii) i sali precipitati possono essere usati umidi come risorsa nei processi di produzione di fertilizzanti minerali. Pertanto, nessun criterio sul contenuto di sostanza secca è stato proposto nel report finale STRUBIAS.

La purezza e la qualità del prodotto possono incidere anche sulle proprietà agronomiche dello stesso, rappresentando un criterio importante nella scelta ed individuazione delle più appropriate tecnologie di recupero. In quest'ottica risulta estremamente esaustiva la tabella di sintesi riassunta in

Tabella 62 (Fonte P-Rex), dove è possibile trovare le varie caratteristiche chimico-fisiche e il contenuto di metalli dei vari prodotti. La

Tabella 62 evidenzia che i processi applicati su flussi liquidi (fanghi o surnatanti anaerobici) sono caratterizzati da un contenuto di sostanza organica sempre molto basso, e non necessitano di specifici trattamenti per la riduzione del contenuto di metalli nella matrice recuperata. Diversa appare la sintesi per i processi e per le tecnologie che usano le ceneri come matrici iniziali da cui recuperare la struvite.

Tabella 62 Caratteristiche dei prodotti recuperati tramite differenti tecnologie (P-rex,2013)

Technology	Recovery potential		TRL	Depollution technology and potential										Recovered material: solubility, relative fertilizer efficiency, pollution potential, handling								
	Recovery process	Related to WWTP influent		heavy metals	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	OM	Recovered material	Solubility			Relative fertilizer efficiency		Pollution		Handling
															H ₂ O	CA	NAC	acidic soil	alkaline soil	DU _p	RSM (yr)	
REM-NUT®	90%	50-60%	5-6/-	ion exchange									(+) ¹	MAP	<1%	90-100%	90-100%	100%	75%	0.010	50,502	+
AirPrex®	85-90%	10-max. 25%	9/9	not necessary									(+) ¹	MAP	<1%	90-100%	90-100%	100%	75%	0.015	21,510	++
DHV Crystalactor®	85-90%	10-max. 25%	9/9	not necessary									(+) ¹	CaP	<1%	90-100%	90-100%	75%	50%	0.018	13,681	++
Ostara Pearl Reactor®	85-90%	10-max. 25%	9/9	not necessary									(+) ¹	MAP	<1%	90-100%	90-100%	100%	75%	0.011	14,514	++
P-RoC®	85-90%	10-max. 25%	5-6/8	not necessary									(+) ¹	CaP/MAP	<1%	80-100%	80-100%	100%	75%	0.007	20,434	+
PRISA	90%	10-max. 25%	5-6/-	not necessary									(+) ¹	MAP	<1%	90-100%	90-100%	100%	75%	0.072	9,058	+
Sewage sludge	100%	90%	-	no									(-)	sludge	<1%	85%	80-90%	50-90%	70%	0.499	832	-
AquaReci®	~70%	~60%	5-6/7-9	caustic leaching									(+) ²	CaP/FeP	<1%	90%	-	75%	50%	0.016	26,875	+
MEPHREC®	~80%	~70%	5-6/7-9	iron slag									(+) ³	P-rich slag	<1%	80-90%	25%	0%	75%	0.105	1,419	++
PHOXNAN	~60%	~40-50%	5-6/-	(ultra/nano-) filtration									(o) ²	MAP	<1%	90-100%	-	100%	75%	0.004	80,613	+
Gilhorn	max. 50%	35-50%	9/9	precipitation									(o)	MAP/CaP/FeP	<1%	50-90%	95%	100%	75%	0.004	71,057	+
Stuttgart	max. 50%	35-50%	5-6/9	complexation									(o)	MAP/CaP/FeP	<1%	60%	50%	100%	75%	0.033	18,363	+
Sewage sludge ash	100%	87%	-	no									(+) ³	ash	<1%	30-50%	30-40%	25-50%	20%	0.352	1,103	o
AshDec® depoll.	98%	~90%	5-6/9	thermo-chemical									(+) ³	depolluted ash	<1%	30-60%	85%	90%	0%	0.052	2,776	o
AshDec® Rhenania	98%	~90%	5-6/9	thermo-chemical									(+) ³	partly depoll. Ash	<1%	80-90%	-	90%	75%	0.206	762	+
LEACHPHOS®	~70-80%	~60-70%	5-6/7-9	leaching									(+) ³	CaP	<1%	40-90%	90-100%	100%	75%	0.131	878	+
PASCH	~70-80%	~60-70%	5-6/7-9	leaching + organic agent									(+) ³	CaP	<1%	80-90%	90-100%	75%	50%	0.025	14,965	+
EcoPhos®	95%	~85%	9/9	leaching + ion exchange									(+) ³	Phosphoric acid	100%	100%	100%	100%	100%	0.002	-	++
RecoPhos®	100%	87%	9/9	no									(+) ³	Mineral fertilizer	75%	100%	75%	100%	100%	0.158	3,408	++
Fertilizer Industry	100%	87%	9/9	no									(+) ³	Mineral fertilizer	40-50%	80-90%	20-40%	100%	75%	0.352	1,103	++
Thermphos®	95%	~85%	9/-	silica slag									(+) ³	P ₄	-	-	-	-	-	-	-	++
Single Superphosphate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Mineral fertilizer	80%	100%	100%	100%	100%	0.225	1,450	++

Depollution related to the input flow	
	no data
	<20%
	20-40%
	41-59%
	60-80%
	>80%

Organic Micropollutants (OM)	
+	total destruction of OM
o	OM significantly reduced
-	no OM destruction/depollution
¹ no incorporation of OM during crystallisation process	
² OM (partly) destruction due to oxidation process	
³ OM destruction due to sludge incineration	

Handling	
++	Direct use in agriculture/industry
+	Processing as e.g. granulation necessary
o	Extraction/Mixing and granulation
-	reactive, high water content

Inoltre, nella Tabella 63 e nella Tabella 64 vengono riportate le caratteristiche, in termini di sostanza secca, il contenuto dei macronutrienti e la presenza di metalli, dei prodotti recuperati. I dati sono riportati nel progetto STRUBIAS e relativi a diverse fonti a partire dalle acque reflue, ai fanghi di depurazione e all'industria alimentare (casearia e di lavorazione delle patate).

Tabella 63 Caratteristiche principali dei prodotti recuperati (STRUBIAS report)

input material	dry matter content (%, dried at 105°C)	P	N	Mg	Ca	K	organic C	Reference
				(% , dried at 40°C)				
urban wastewater - Pearl		13.4	5.7					(Kraus and Seis, 2015)
urban wastewater - Airpex		11.7	4.7					(Kraus and Seis, 2015)
urban wastewater - Stuttgart		10.1	5					(Kraus and Seis, 2015)
urban wastewater - Gifhorn								(Kraus and Seis, 2015)
urban wastewater	58.3	10.0	2.1	7.3	6.7		3.7	(STOWA, 2015)
urban wastewater	77.3	7.5	3.0	5.9	4.3		0.3	(STOWA, 2015)
urban wastewater	52.1	12.1	2.0	8.6	1.6		0.3	(STOWA, 2015)
urban wastewater	52.8	13.5	5.5	10.8	1.0		0.3	(STOWA, 2015)
urban wastewater		12.9	5.7	9.8				(Ueno and Fujii, 2001)
urban wastewater		12.4	5.1	9.1				(Münch and Barr, 2001)
urban wastewater		12.1	4.2	9.3	0.49	0.06		(Vogel et al., 2015)
urban wastewater	69.7	9.5	6.0	8.3	0.5	0.14		STRUBIAS - confidential data provider
urban wastewater	61.8	10.5	4.7	7.7	5.6	0.47		STRUBIAS - confidential data provider
urban wastewater	57.1	11.0	5.0	9.5			6.2	(ADEME - Naskeo Ritmo Timab, 2016)
urban wastewater	61.2	10.9	4.7				6.2	(ADEME - Naskeo Ritmo Timab, 2016)
manure (Stichting Mestverwerking Gelderland)		5.9	0.8	8.0	1.5	4.8	3.2	(Ehlert et al., 2016a)
manure		10.1	5.8	6.4			3.7	(Katanda et al., 2016)
urban wastewater		10.4	4.4	13.1	1.2	0.08		(Plaza et al., 2007)
dairy industry		11.3	3.3	8.64		0.73		(Uysal and Kuru, 2015)
dairy industry		12.4		4.2	17.9			(Massey et al., 2009)
potato industry		92	9.4	5.2			4.8	(Sigumjak et al., 2016)
				373				
potato industry - Nuresys	56.1	12.8	5.1	9.7			0.25	(Vanhoof and Tirez, 2014)
food processing (vegetable oil) - Nuresys	55.9	12.6	5.2	9.7			0.1	(Vanhoof and Tirez, 2014)
urban wastewater - Nuresys	58.4	12.2	5.1	9.1			0.3	(Vanhoof and Tirez, 2014)
potato industry - Crustell	13.6	10.7	4.7	9.2			3.3	(Vanhoof and Tirez, 2014)
urban wastewater - Aquafin	56.8	11.5	5.4	9.2			0.4	(Vanhoof and Tirez, 2014)

Tabella 64 Contenuto di metalli nei prodotti recuperati (STRUBIAS report)

input material	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Reference
	(mg kg ⁻¹ , dry matter)								
urban wastewater - Pearl	3	0.1	3	3	0	3	1	15	(Kraus and Seis, 2015)
urban wastewater - Airpex	1	0.3	42	16	0	16	13	90	(Kraus and Seis, 2015)
urban wastewater - Stuttgart	2	0.4	30	4	0	5	7	47	(Kraus and Seis, 2015)
urban wastewater - Gifhorn		0.2	12	2	0	2	1	24	(Kraus and Seis, 2015)
urban wastewater	<0.05	<0.01		<dl	<dl	<dl	<dl		(Ueno and Fujii, 2001)
urban wastewater		<0.4			0			5	(Münch and Barr, 2001)
urban wastewater		<0.4	2	2	0	<0.4	0		(Antakyal et al., 2011)
urban wastewater (unwashed product)	0	0	12	6	0	6	10	42	(STOWA, 2015)
urban wastewater (unwashed product)	0	0	5	12	0	6	2	16	(STOWA, 2015)
urban wastewater (unwashed product)	0	<0.03	2	3	0	<0.6	1	12	(STOWA, 2015)
urban wastewater (unwashed product)	<0.05	<0.6	<1.1	3	<0.01	2	<0.5	2	(STOWA, 2015)
urban wastewater	<1	<0.3	48	8	0	5	11	90	STRUBIAS - confidential data provider
urban wastewater	<0.6	<0.3	30	<0.3 (VI)	<0.06	2	6	67	STRUBIAS - confidential data provider
urban wastewater		<0.5	2	9	0	1	<0.5	5	(Weideler et al., 2005)
manure			16					81	(Liu et al., 2011)
manure (Stichting Mestverwerking Gelderland)	<2	<1	5	2	0	<2	<0.1	59	(Ehlert et al., 2016a)
urban wastewater		<0.2	7	4		11	<0.2	19	(Plaza et al., 2007)
dairy industry		<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	(Uysal and Kuru, 2015)
urine	<11	<1.6	89	<1.6		2	<21	224	(Gell et al., 2011)
wastewater	<6	<1.1	36	<1	<0.1	<0.5	<16	<15	(Gell et al., 2011)
potato industry	<6	1	42	17		26	7	336	(Abma et al., 2009)
potato industry			2					9	(Sigumjak et al., 2016)

I materiali fosfatici ferrici recuperati (contenuto di 24-29% di Ferro) hanno mostrato, nel caso di STRUBIAS, un alto contenuto di C organico (6-29%), un contenuto di P da basso a moderato (6.6 - 30.6%, espresso come P₂O₅) e rapporti molari Fe/P nell'intervallo 1.3-5.1.

STRUBIAS propone, infatti, nel report finale (2019), di includere i fosfati di ferro recuperati nella categoria dei Sali fertilizzanti, quindi identificarli nella categoria dei materiali CMC, che possono essere incorporati nel regolamento EU come prodotto fertilizzante.

6.1.2. Parametri di Efficienza Agronomica di «Utilizzo del Fosforo»

I contenuti dei nutrienti nei prodotti recuperati con le diverse tecnologie e la loro efficacia di fertilizzante per le piante (in termini di P disponibile) sono riportati in Figura 78.

Tutti i precipitati mostrano un contenuto di fosforo su sostanza secca dall' 8 al 15 %kgSS⁻¹, paragonabile a quello presente nei fertilizzanti minerali, come ad esempio il superfosfato singolo; tale contenuto di P, per la maggior parte dei prodotti recuperati, risulta essere quasi totalmente disponibile per l'assimilazione da parte delle piante. Le ceneri, nonostante presentino contenuti simili di fosforo, hanno un basso contenuto di altri macronutrienti tra cui azoto e magnesio (Egle et al.,2016). Da notare la notevole differenza tra i prodotti recuperati e i fanghi tal quali; questi ultimi hanno un contenuto di P bio-disponibile pressoché nullo.

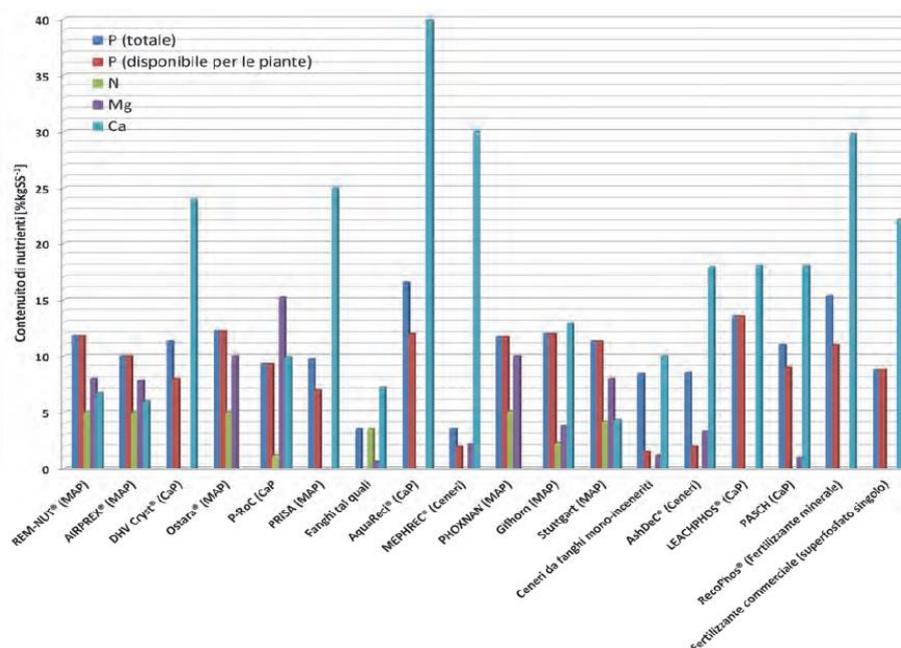


Figura 78 Quantità di fosforo biodisponibile per le piante (Egle et al., 2016)

E' da chiarire, tuttavia, che il valore fertilizzante dei diversi prodotti recuperati dipende da molteplici indici agronomici. Il confronto tra le prestazioni dei vari fertilizzanti secondari non è di semplice comparazione, in quanto in letteratura sono riportate definizioni diverse dei vari parametri agronomici e i loro valori dipendono fortemente dalle modalità di applicazione dei prodotti testati, dalle caratteristiche dei suoli e dalle peculiarità delle colture. Inoltre, gli indici di efficienza non sono univocamente definiti e vengono utilizzate modalità differenti nel rapportare tra loro i diversi indicatori.

A chiarimento dei confronti di seguito riportati, si definiscono quindi i seguenti parametri e/o indicatori delle proprietà agronomiche:

1. **Dry matter yield (DMY)**, è il parametro di risposta più comunemente utilizzato in campo agronomico e fornisce informazioni precise sulle risposte della biomassa vegetale. Questo parametro è espresso in kg/m² o g/pot;
2. **P uptake (PU)**, è il fosforo assorbito dalla pianta espresso come mgP/kg di terreno oppure mgP/pot;
3. **Phosphorus use efficiency (PUE%)**, è l'efficienza di assorbimento di P ed è calcolata come differenza dell'assorbimento di fosforo tra piante fertilizzate e non fertilizzate, espresso in relazione alla quantità di fertilizzante applicata. Questo valore dipende fortemente dalle condizioni sito-specifiche dei suoli;

$$\frac{P_{\text{uptake (fertilized treatment)}} - P_{\text{uptake (zero P)}}}{\text{Fertilizer applied as P}} * 100;$$

4. **Relative agronomic efficiency (RAE%)** è l'assorbimento di Fosforo percentuale (P uptake) rispetto al Fosforo aggiunto (P added), questo parametro utilizza come riferimento un fertilizzante minerale (FM) ricco di P solubile in acqua. La rappresentazione grafica di questo concetto è riportata in Figura 79; questo parametro viene dettagliato, come di seguito, in diverse forme percentuali che utilizzano come indicatore assoluto il DMY (punto 4.1), il PU (punto 4.2) e il PUE (punto 4.3):

- 4.1 **RAE_DMY% = (DMY₂/DMY_{FM})** è l'efficienza di assorbimento calcolata come rapporto tra il DMY del prodotto secondario (DMY₂) e il DMY ottenuto dal FM (Fertilizzante Minerale di Riferimento) (DMY_{FM});

4.2 **RAE_PU%** = (PU_2/PU_{FM}) è l'efficienza di assorbimento calcolata come rapporto tra il P uptake del prodotto secondario (PU_2) e il P uptake ottenuto con il FM (Fertilizzante Minerale di Riferimento) (PU_{FM});

4.3 **RAE_PUE%** = (PUE_2/PUE_{FM}) è l'efficienza di assorbimento calcolata come rapporto tra il PUE del prodotto secondario (PUE_2) e il PUE ottenuto dal fertilizzante minerale (PUE_{FM}).

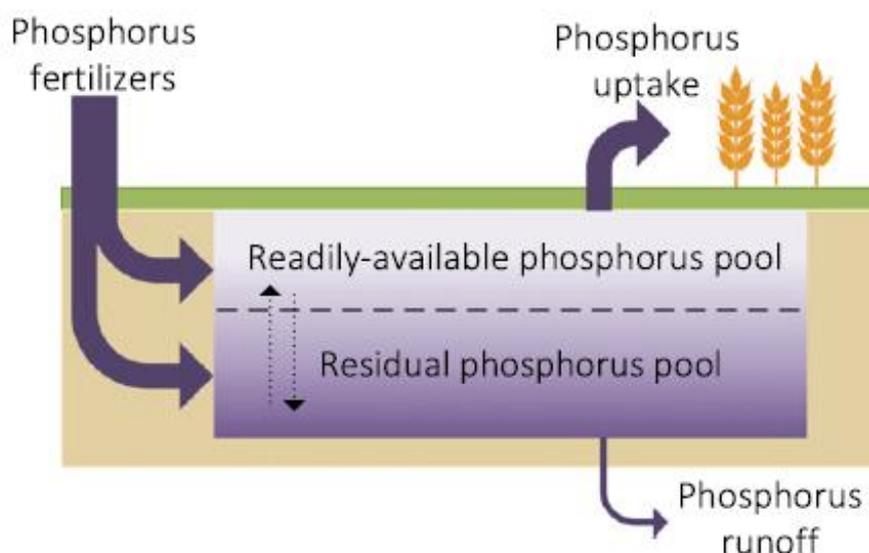


Figura 79 Fosforo disponibile e assimilabile dalle piante, il concetto di RAE (Hamilton et al.,2017)

I risultati dei diversi indicatori assoluti e dei parametri agronomici relativi vengono discussi di seguito; in particolare, vengono riassunti in Tabella 65 gli indicatori agronomici assoluti DMY, PU, PUE e in Tabella 66 il parametro agronomico relativo (RAE) dettagliato nelle sue diverse forme, come sopra specificato.

Come riportato precedentemente, sebbene i valori facciano riferimento allo stesso indice agronomico, le condizioni di esercizio dei test in campo, mediante i quali tali valori sono stati ricavati, influiscono sul risultato finale; inoltre, il fertilizzante minerale di riferimento (triplo superfosfato e/o superfosfato singolo), utilizzato nel calcolo degli indicatori relativi, cambia come tipologia di caso in caso; pertanto i valori delle tabelle non risultano essere sempre del tutto confrontabili.

Tabella 65 Indicatori di Efficienza Agronomica di «Utilizzo del Fosforo»

INDICATORE AGRONOMICO		MATRICE INVIATA A SPANDIMENTO			SALI/PRODOTTI RECUPERATI				Referenze
		Fanghi Chimici (da Precipitazione di P)	Fanghi Biologici da Rimozione Biologica di P)	Ceneri	Calcio Fosfato	Struvite	Prodotti da processi pirolitici	Sali/Prodotti da processi di trattamento delle ceneri	
DMY	gDM/pot			1.8	3	3-4	2		Wollmann et al.,2018
	gDM/plant	25-40*	35-48*	22-25*	19-40*	30-48*		8-45*	P-Rex,2015
PU	mgP/pot				4.5	4.2-7	3	1.8	Wollmann et al.,2018
PUE	PUE%	8.8%		3.4%		6%			Lemming et al., 2017

*il range dei valori è dovuto al pH del suolo

Tabella 66 Parametri relativi di Efficienza Agronomica di «Utilizzo del Fosforo» (elaborazione UNIVPM)

PARAMETRO AGRONOMICO RELATIVO		Matrice Inviata a Spandimento							SALI/PRODOTTI RECUPERATI		Referenza	
		Fanghi convenzionali (WAS)	Fanghi Chimici (da Precipitazione di P)	Fanghi Biologici da Rimozione Biologica di P)	Reflui Zootecnici	Digestato FORSU	Urine	Ind. WW	Ceneri	Calcio Fosfato		Struvite
RAE	RAE% _{DMY}	-78%**	11%								120%	<i>Plaza et al.,2007</i>
			95%		98%	108%*	105%	102%	-	90%	100%	<i>STRUBIAS, 2019</i>
											80-100%	<i>P-Rex, 2015</i>
	RAE% _{PU}	35%	71%								94%	<i>Plaza et al.,2007</i>
			20-37%	75-125%	82-112%	55-86%	-	-				<i>Hamilton et al.,2017</i>
	RAE% _{PUE}		100%		100%	105%*	120%	110%	-	60%	105%	<i>STRUBIAS, 2019</i>
		69%						27%		47%	<i>Lemming, 2017</i>	

LEGENDA

*Co-digestato

**Il dato di riduzione relative del parametro di RAE è giustificato nel documento dalla non sufficiente stabilità della matrice utilizzata nello spandimento (Fanghi Convenzionali WAS) e dalla possibile presenza di composti organici fitotossici che determinano, entrambi gli aspetti, immobilizzazione microbica

Valore Rosso: fertilizzante minerale di riferimento= Triplo Super Fosfato (TSP)

Valore Nero: fertilizzante minerale di riferimento= Super Fosfato Singolo (SUP)

Valore Blu: fertilizzante minerale di riferimento= non definito

In termini di DM (gDM/pot) i prodotti a base di struvite hanno le stesse rese di crescita del TSP (triplo superfosfato, fertilizzante minerale di riferimento), di contro i prodotti recuperati dalle ceneri hanno rese inferiori e mostrano risultati molto disomogenei (P-Rex 2015). Le ceneri trattate con $MgCl_2$ hanno buoni risultati sui terreni acidi, mentre quelle trattate con Na_2CO_3 hanno rese confrontabili con quelle della struvite e del TSP su tutti i tipi di suoli (P-rex, 2015).

In termini di P-uptake (PU), Wollmann riporta un'efficienza di uptake molto simile tra calcio fosfato e struvite, mentre valori minori sono mostrati per i prodotti derivati da ceneri.

L'efficienza agronomica dei prodotti recuperati è valutata anche dal progetto STRUBIAS attraverso i rapporti agronomici: RAE_{DMY} e RAE_{PUE} . In generale i sali fosfatici di Ca e Mg mostrano una buona disponibilità per le piante in generale, con risposte alla fertilizzazione molto simili ai fertilizzanti sintetici attualmente sul mercato. La struvite ha un indice $RAE_{DMY}\%$ pari a 100 e un $RAE_{PUE}\%$ pari a 110, mentre il calcio fosfato ha rispettivamente 85 e 70. Da notare che, le matrici provenienti da zootecnia, rifiuti organici urbani e urine presentano valori elevati di efficienza sia in termini di $RAE_{DMY}\%$ che di $RAE_{PUE}\%$ (STRUBIAS, 2019). Si noti inoltre che, il valore dell'indice di efficienza agronomica relativa, in termini di DMY, è riportato per i fanghi convenzionali da Plaza et al., 2007 pari al -78%, in quanto lo spandimento diretto su suolo comporta, all'aumentare della quantità applicata, effetti negativi sulla crescita della pianta, giustificati con una non completa stabilità della matrice utilizzata e con un elevato fenomeno di immobilizzazione microbica. Hamilton et al., 2017 riporta inoltre che l'efficienza, espressa come RAE_{PU} è maggiore nel caso di fanghi derivanti da processi di rimozione biologica del fosforo rispetto quella relativa a quelli ottenuti mediante precipitazione chimica, rispettivamente 75-125% e 20-37%.

Lemming et al., 2017, infine, evidenzia i valori di PUE e RAE_{PUE} per le diverse matrici: i fanghi ricchi di P organico, la struvite e le ceneri, testate in un unico tipo di suolo. In questo caso studio, l'efficienza agronomica delle ceneri è inferiore rispetto alle altre matrici (in linea con le altre referenze), mentre tra struvite e fanghi risultano essere più efficienti questi ultimi, rispettivamente con un RAE del 47% e del 69%. Tali valori, come concluso anche dallo steso autore, potrebbero cambiare sensibilmente a seconda del tipo di suolo e del suo pH.

6.1.3. Settori di applicazione e costi di vendita

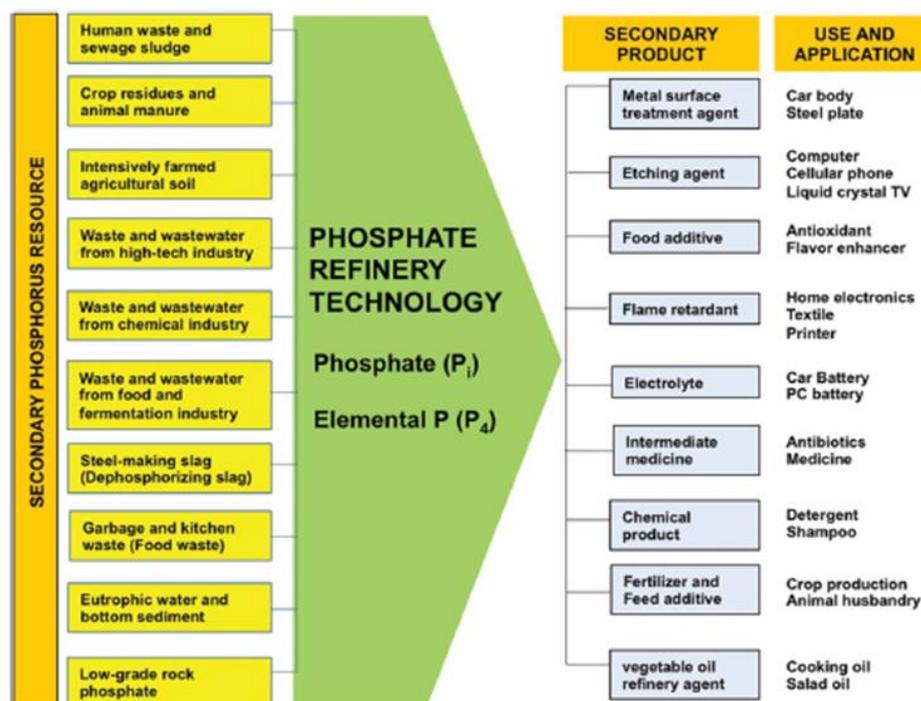
Il mercato dei prodotti recuperati contenenti fosforo si concentra principalmente nel settore della produzione di materie minerali, come ad esempio i fertilizzanti minerali e altri prodotti chimici industriali e di consumo. In tutto il mondo, circa il 90% del fosforo è utilizzato per la produzione di fertilizzanti (Kongshaug, et al., 2012). Il fertilizzante

minerale è un complemento dei fertilizzanti organici (tra i quali i letami di fattoria) che fornisce i principali componenti nutritivi alla pianta. Secondo il sondaggio effettuato da P-Rex, 5 stabilimenti produttivi stanno già utilizzando o sono molto interessati all'uso del fosforo riciclato. Queste società si trovano in Germania, Paesi Bassi, Francia e Regno Unito. Sono stati identificati inoltre altri 13 siti che sono interessati, ma in attesa di quantità maggiori o di un cambiamento nella qualità dei materiali recuperati (P-Rex).

Tabella 67 stabilimenti produttivi di fertilizzanti interessati all'uso di fosforo recuperato (P-rex, 2013)

Country	Location	Company	Using or prepared to use recycled materials today
Belgium	Marchienne-au-Pont	Roullier Groupe	
Belgium	Doetinchem	Triferto	
France	Vireux-Molhain	France Champagne Appro - Fertilisants	x
France	Le Treport	Roullier Group	
France	Nantes	Roullier Group	
France	Bayonne Tarnos	Roullier Group	
France	Saint-Malo	Roullier Group	
France	Plan d'Orgon	Roullier Group	
France	CFPR St. Malo	Roullier Group	
France	Sète	Roullier Group	
France	Ribecourt	SECO Fertilisants SA	x
Germany	Ludwigshafen	ICL Fertilizers Deutschland GmbH	x
Italy	Ripalta	Roullier Group	
Italy	Barletta (BA)	Roullier Groupe	
Netherlands	Amsterdam	ICL Fertilizers Europe C.V.	x
Spain	Lodosa	Roullier Group	
Spain	Lodosa	Roullier Groupe	
UK	Suffolk	John Hatcher & Co Ltd	x

Altri usi e applicazioni del prodotto recuperato sono mostrati in Figura 80; tra questi si evidenziano i settori dei detersivi, degli elettroliti, dei ritardanti di fiamma, degli agenti protettivi per le superfici metalliche e di alcuni medicinali.



The Phosphate Refinery for production of renewable secondary P sources in agriculture and industry. After Ohtake.^{18,54}

Figura 80 Settori di applicazione e usi del fosforo recuperato (Withers et Al. 2015)

In generale, dal punto di vista economico e della commercializzazione, deve essere effettuata, una distinzione nei prezzi di vendita tra i prodotti venduti come materie prime e quelli direttamente come fertilizzanti. È importante sottolineare che, generalmente, non è possibile isolare i prezzi per ogni uso finale specifico quando lo stesso prodotto può essere utilizzato in vari modi. I fertilizzanti da materie prime seconde pronti all'immissione sul mercato sono, ad esempio, il diammonio fosfato (DAP), struvite (MAP) o triplosuperfosfato (TSP) e nella maggior parte dei casi, non sono necessari ulteriori trattamenti, il che significa che si avranno prezzi più alti per tonnellata di prodotto ricco di fosforo; il prezzo di vendita previsto deve includere i costi di produzione già sostenuti lungo tutta la catena del valore, oltre ad alcuni margini di profitto di tutti gli attori coinvolti nella catena di processo. Qualità fisiche come la dimensione delle particelle, la durezza e il contenuto di impurità, possono svolgere un ruolo importante nel prezzo. I composti di tipo secondario a volte devono subire dei post-trattamenti come la riduzione in particelle più piccole o la ri-granulazione in una miscela di diverse particelle per ottenere un prodotto contenente vari gradi nutritivi. Poiché le materie prime in quest'ultimo caso devono essere miscelate, una condizione necessaria è che i materiali recuperati abbiano caratteristiche che li rendono adatti alla fase produttiva di miscelazione.

Gli attuali prezzi di mercato per il diammonio fosfato (DAP) e per la roccia fosfatica, espressi in euro per tonnellata di P contenuti nel materiale, sono forniti in Tabella 68

per diversi Stati membri dell'UE. Il primo ha un valore economico medio di circa 1200 euro/tonP e il secondo di circa 650 euro/ton P.

Tabella 68 Valore del fosforo presente nelle rocce fosfatice (STRUBIAS, 2019)

Table 17: Value of P present in DAP and phosphate rock from Morocco (32% P₂O₅, EUR per tonne P, CFR Morocco) assessed for different EU Member States for the year 2017 based on import prices (Source: Fertecon; exchange rate of EUR 1.2/USD applied by JRC)

	France	Germany	Italy	UK	Poland	Romania	Average
DAP	1213	1397	1213	1234	1198	1256	1252
phosphate rock	558	685	594	852	539	665	649

Per i prodotti STRUBIAS i prezzi finali proposti sono riportati in Tabella 69.

Il prezzo è stimato in base al contenuto di fosforo e dovrebbe essere modificato mediante incrementi e/o riduzioni dovuti alle diverse caratteristiche del prodotto ottenuto.

Gli incrementi di prezzo potrebbero eventualmente applicarsi ai materiali a basso contenuto di metalli. L'uso di Sali di fosforo precipitati e derivati nelle miscele di fertilizzanti può ridurre efficacemente il contenuto di Cadmio, ed evitare la necessità di decontaminazione, la quale ha un costo stimato di circa 27-68 EUR per tonnellata.

Un valore aggiuntivo viene proposto da STRUBIAS come prezzo aggiuntivo a quello finale per i materiali contenenti magnesio (ad es. struvite). Il prezzo del magnesio è stimato di 130 EUR per tonnellata. L'azoto ha un valore di circa 320 EUR per tonnellata negli Stati membri dell'UE e anche in questo caso verrà sommato per i prodotti STRUBIAS contenenti anche azoto.

Sono previste, invece, riduzioni sui prezzi per i prodotti che: i) hanno una bassa efficienza agronomica relativa rispetto alla roccia fosfatica, ii) non sono granulati, iii) hanno un basso contenuto di P, iv) sono poco idonei al loro uso in miscele di fertilizzanti e v) sono generalmente associate a un ridotto grado di fiducia dei consumatori.

I prezzi di vendita, da letteratura tecnico-scientifica, delle diverse forme recuperabili contenenti fosforo sono sintetizzate in Tabella 70, dove vengono evidenziate oscillazioni considerevoli dovute alla recente immissione sul mercato; la struvite esaidrata ad esempio si attesta mediamente attorno ai 435 euro/ton.

Tabella 69 Prezzi stimati per i prodotti STRUBIAS in euro/tonnellata di materiale (STRUBIAS, 2019)

material	basic price		price premium	price discount
	P _{inter-} mediate	P _{final}		
granulated struvite (12.6% P, 9.9% Mg, 5.7% N)	-	158	low in metals, N & Mg value of 28 Euro/t, granulated material	not applicable
powdered struvite (12.6% P, 9.9% Mg, 5.7% N)	-	158	low in metals, N & Mg value of 28 Euro/t	not granulated
sewage sludge ashes (9% P, low in Al/Fe content)	58	-	not applicable	not applicable
poultry litter ashes (5.5% P,)	-	69	PK fertiliser	low nutrient density, agronomic efficiency tested on limited soil and plant types
TSP derived from sewage sludge ash (20% P)	-	250	low in metals, granulated material	not applicable
Thomasphosphate-like ashes (e.g. AshDec, 7.5% P)	-	94	low in Cd	low nutrient density, agronomic efficiency tested on limited soil and plant types

Tabella 70 Prezzi di vendita dei Sali di fosforo da letteratura tecnico-scientifica (elaborazione UNIVPM)

Prodotto	€/ton	REFERENZA
Struvite (MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O)	250	Ueno and Fujii, 2001
	300	Prodotto PhosCare, SUEZ company
	188-314	Münch and Barr, 2001
	464	Shu et al., 2006
	763	Dockhorn et al., 2009
	390	Nieminem et al., 2010
	489	Desmidt et al., 2014
MEDIA	435	
K-Struvite	Non disponibile	
Idrossiapatite/Calcio Fosfato		
Ca ₃ (PO ₄) ₂	729	Gaanstra et al. 1998
CaHPO ₄ ·2(H ₂ O) (Brushite)	290	Montag and Pinnekamp 2009
MEDIA	510	
Fosfato di magnesio Mg ₃ (PO ₄) ₂ *	PRINCIPALMENTE USATO PER INDUSTRIA FARMACEUTICA/ALIMENTARE NON DISPONIBILE DATO DA PRODOTTO RIUTILIZZATO. (Costo del prodotto puro circa 190-360 €/tonn)	
Vivianite Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	10	Yang Wu et al., 2019

7. Considerazioni conclusive sulle tecnologie per il recupero di fosforo da fonti non convenzionali

Sulla base della manualistica e letteratura tecnico-scientifica analizzata e commentata nel presente report, riassumendo si può concludere quanto segue:

- tra le fonti non convenzionali per il recupero del fosforo sono comprese le acque reflue e i fanghi di depurazione, i rifiuti e/o sottoprodotti organici e altre matrici industriali, anche inorganiche, che riguardano principalmente il settore siderurgico, farmaceutico e dei RAEE. Per quanto riguarda le prime e le seconde, sono stati riscontrati ed analizzati casi applicativi consolidati ed in piena scala. In tali casi, i flussi di massa da cui è tecnicamente sostenibile il recupero sono rilevanti. Tuttavia, essi sono, ad oggi, molto parzialmente valorizzati. Nel caso di matrici industriali inorganiche le applicazioni sono sporadiche, e indagate in scala di laboratorio o pilota, non sono pertanto fattibili considerazioni solide sull'attuale sostenibilità tecnica ed economica.
- La maggior parte delle tecniche/tecnologie recuperano fosforo sotto forma di Sali, principalmente Struvite, e sono applicate ai flussi liquidi provenienti dal settore della depurazione delle acque reflue. Tuttavia, le tecniche di recupero mediante precipitazione possono applicarsi, in linea di principio, a tutti i reflui e/o matrici di scarto ricchi di fosforo;
- Con riferimento al trattamento delle acque reflue urbane, le percentuali di recupero di P sui flussi liquidi (surnatanti e flussi fangosi) variano mediamente tra il 10% e il 40%, riferendosi al P influente all'impianto di depurazione, oscillano invece tra il 70 e il 90% riferendosi al P influente al processo/impianto di recupero stesso, e si attestano attorno a 10% se consideriamo la resa in relazione al P contenuto nei fanghi liquidi. Riguardo alle ceneri, invece, le rese di recupero possono potenzialmente essere superiori al 70% fino a oltre 90%, espresse in relazione al P contenuto nelle ceneri in ingresso al processo/impianto.
- I consumi elettrici variano da 0.5 a 12 kWh/kg P recuperato e una sintesi relativa al costo specifico, sia per persona che per quantità di P recuperato, in relazione al carico di P recuperabile delle diverse tecnologie, è riportata in Figura 75. In particolare, le tecnologie che recuperano P dalle ceneri, seppure non ancora applicate per lungo termine in piena scala, sembrano permettere costi specifici paragonabili o inferiori, se rapportati alle rese di recupero raggiunte, rispetto alle tecnologie applicate ai flussi liquidi (surnatanti).
- I prodotti finali recuperati hanno un contenuto di fosforo, in peso su peso secco, nel range 8-15 P%. Tale contenuto, per la maggior parte dei prodotti, è risultato avere buona biodisponibilità per l'assimilazione delle piante. Diversamente, per il

fango di depurazione, risultante molto spesso anche dalla precipitazione chimica per la rimozione del fosforo, sono state evidenziate peggiori prestazioni di biodisponibilità (Egle et al, 2016). Le ceneri, nonostante presentino contenuti di fosforo disponibile paragonabili a quelli dei Sali precipitati, hanno talvolta un basso contenuto di altri macronutrienti come azoto e magnesio (Figura 78);

- I diversi indicatori che dimostrano l'efficienza agronomica del prodotto recuperato sono sintetizzati in riferimento ad indicatori assoluti (tra i quali DMY, PU, PUE) in Tabella 65 e per quel che riguarda gli indicatori relativi (RAE) in Tabella 66. Si è osservato che le prestazioni dei vari fertilizzanti secondari non sono di diretta comparazione, in quanto essi dipendono fortemente dalle modalità di applicazione, dalle caratteristiche dei suoli e dalle peculiarità delle colture.
- I settori di riutilizzo del fosforo recuperato sono diversi: come ingrediente nella produzione di fertilizzanti, principalmente minerali, di additivi e di mangimi. Altre applicazioni riguardano il settore dei detersivi, la produzione dei ritardanti di fiamma, gli agenti protettivi per le superfici metalliche e il campo dei medicinali.
- I prezzi ed il mercato dei prodotti finali sono legati principalmente alla purezza (presenza di forme amorfe o inerti), alla qualità (contenuto di P e di metalli) e alla loro capacità fertilizzante (biodisponibilità del fosforo per le piante).

Parte III

Risultati della consultazione delle tecnologie a disposizione, delle esperienze e casi studio condotti dai partecipanti al Tavolo tecnico della Piattaforma Italiana del Fosforo

8. Piattaforma Italiana del Fosforo: indagine delle tecnologie disponibili

Analizzando i documenti disponibili a livello internazionale appare una mancanza di conoscenza della disponibilità di applicazioni per il recupero del fosforo in Italia. A tale proposito, è interessante notare che l'indagine condotta all'interno del progetto europeo P-REX (P-Rex, 2015) aveva fatto emergere, al 2017, la mancanza totale di esperienze di recupero del fosforo in Italia (o almeno non ne riportava alcuna). Al contrario, un lavoro di analisi dello stato dell'arte delle tecnologie per il recupero del fosforo condotto solo poco dopo (Canziani e Di Cosmo, 2018) aveva riportato almeno un esempio in piena scala di recupero fosforo in una importante azienda agro-alimentare italiana. Allo stesso modo, è ben conosciuto a livello nazionale ed internazionale (anche a seguito delle diverse pubblicazioni scientifiche prodotte) l'esperienza condotta a Treviso sui fanghi di depurazione (Cecchi et al., 2003).

Per verificare la presenza di esperienze a livello nazionale, quindi, è stato distribuito un questionario tra i partecipanti alla Piattaforma Italiana del Fosforo (PIF).

A seguito della somministrazione dei questionari, ad oggi, sono state ricevute 19 schede compilate, più altri documenti descrittivi (articoli, flyers, link a pagine web, ecc.). Le schede fanno riferimento a tecnologie condotte a diverso livello di maturità tecnologica (per una definizione del grado di maturità di una tecnologia, TRL, si veda in appendice). Alcune esperienze fanno riferimento alla piena scala (TRL paria 9), mentre altre descrivono studi condotti in laboratorio o a livello pilota.

Altre schede ricevute fanno riferimento all'utilizzo di fanghi e di digestati del settore agricolo in agricoltura. Due, ancora, all'ottimizzazione della gestione dei digestati agrozootecnici in agricoltura. Due schede fanno riferimento ad una piattaforma integrata (simbiosi industriale) che prevede diversi trattamenti dei fanghi per il possibile recupero del P. Una scheda riguarda la riduzione dell'uso in agricoltura di fertilizzanti minerali contenenti P tramite lo sviluppo di prodotti in grado di migliorare l'efficienza di strategie di fertilizzazione alternative. A queste, occorre aggiungere una scheda che fa riferimento all'utilizzo di inoculo di batteri in grado di solubilizzare il fosforo insolubile accumulato nel terreno.

Come atteso, la maggioranza delle schede fa riferimento a fanghi e digestati a ragione dell'attuale interesse per tali matrici per interventi di recupero del fosforo.

Inoltre, l'incertezza normativa è da più parti indicata come maggiore criticità al recupero del fosforo.

Di seguito le tecnologie e le esperienze così come riportate nei questionari sono brevemente descritte.

9. Elenco di risultati dell'indagine sulle Tecnologie disponibili e delle esperienze condotte emerse dalla consultazione della Piattaforma Italiana del Fosforo

Di seguito sono descritte le tecnologie ed esperienze così come presentate dai singoli partecipanti al Tavolo tematico. Le tecnologie e le esperienze che seguono sono state presentate dai partecipanti al Tavolo Tematico. Il Gruppo di Lavoro del Tavolo Tematico non si assume alcuna responsabilità per informazioni riportate nei questionari (che, come appena detto, sono il frutto della compilazione dei singoli partecipanti alla piattaforma) nei cui contenuti il Tavolo tematico non ha avuto modo di entrare per effettuare una valutazione tecnico-scientifica. **Per questa ragione, per ogni tecnologia ed esperienza è riportato chi l'ha proposta.** Non si può, quindi, ritenere che la PIF attraverso questa prima versione del rapporto abbia avallato o selezionato alcune tecnologie a discapito di altre eventualmente non ancora intercettate, citate o descritte nel presente documento. **Ne consegue, inoltre, che i contenuti indicati nei questionari e di seguito riassunti non possono essere considerati come "certificati" dalla PIF.**

Lo scopo della presentazione di queste esperienze all'interno della presente indagine è di dimostrare che anche in Italia c'è un significativo interesse per le tematiche del recupero del fosforo da fonti non convenzionali, e della sua gestione come materia critica in accordo con gli emergenti principi di economia circolare.

9.1. Defosfatazione acque reflue industria agroalimentare: (Pizzoli SpA)

La realizzazione dell'impianto in piena scala (TRL9) ha avuto inizio nel 2010 presso Budrio (BO).

Il recupero del fosforo è effettuato tramite applicazione del Sistema ANPHOS® basato sulla defosfatazione per precipitazione del fosforo e della frazione ammoniacale dell'azoto con applicazione di magnesio idrossido allo scopo di ottenere struvite. Sistema ANPHOS® è stato sviluppato e distribuito in Italia da Hydroitalia — Colsen s.r.l. Nello specifico, il sistema di recupero del fosforo è disposto in coda ad un UASB (Upflow ANaerobic Sludge Blanket) per la produzione di biogas attraverso il trattamento dei reflui agro-industriali aziendali. Il sistema, tratta un flusso di circa 490 m³/giorno con concentrazioni di fosforo in ingresso ed uscita pari rispettivamente a circa 134 e 20 mg/l P_{totale}, raggiungendo una capacità di produzione di struvite di circa 0.4 ton/giorno.

Le condizioni di replicabilità prevedono una concentrazione di fosforo totale in ingresso maggiore di 40 mgP/L.

Le criticità evidenziate fanno riferimento alla carenza di armonizzazione della legislazione dell'UE.

9.2. Polo Tecnologico di Sesto San Giovanni - biopiattaforma integrata: (Gruppo CAP)

L'impianto oggetto dell'intervento è localizzato a Sesto San Giovanni (MI) in Lombardia.

Promosso da Gruppo CAP, la BioPiattaforma di Sesto San Giovanni è il progetto di simbiosi industriale che ha l'obiettivo di trasformare l'attuale termovalorizzatore e l'adiacente depuratore in una biopiattaforma dedicata all'economia circolare carbon neutral, a zero emissioni di CO₂ di origine fossile. La simbiosi tra il termovalorizzatore e il depuratore che già è dotato di 2 biodigestori, permetterà di convertire l'area, situata in via Manin a Sesto San Giovanni, in un polo green e altamente innovativo, unico in Italia. La Figura 81 illustra il rendering previsto per il Polo Tecnologico.

La nuova struttura prevede due linee produttive: la prima dedicata al trattamento termico di 65.000 ton/anno di fanghi derivanti dalla depurazione delle acque per la produzione di energia termica e il successivo recupero di fosforo dalle ceneri; la seconda dedicata alla digestione anaerobica per il trattamento di 30.000 ton/anno di rifiuti umidi (FORSU) per la produzione di biometano. La frazione liquida del digestato sarà trattata nel depuratore con il recupero di struvite. E' inoltre prevista una sezione di fermentazione con produzione VFA (acidi grassi volatili) da fanghi e bioaccumulo del fosforo (processo SCENA).

In sintesi gli aspetti significativi del nuovo impianto:

E' stata effettuata un Life Cycle Assessment (valutazione del ciclo di vita) dal Politecnico di Milano da cui è emerso uno scenario migliorativo rispetto a quello esistente;

E' garantito il mantenimento dell'occupazione (43 persone) oltre all'indotto di oltre 500 persone;

Netta è anche la riduzione delle emissioni rispetto a quelle esistenti;

Positivo anche l'impatto sulla tariffa del servizio idrico integrato (grazie all'internalizzazione dei costi dello smaltimento fanghi);

Impatto positivo su costi smaltimento/recupero della FORSU per i Comuni soci.

E' stato avviato un percorso partecipativo con i cittadini (www.biopiattaformalab.it) culminato con l'insediamento di un RAB (Residential Advisory Board) che seguirà tutte le fasi del progetto. Attualmente è stata conclusa la progettazione definitiva ed è stata

avviata l'istruttoria autorizzativa. Si prevede la messa in esercizio della linea FORSU nel 2022 e della linea fanghi nel 2023.

La sfida per il recupero del fosforo è aperta e dovrà affrontare numerosi ostacoli tra i quali vale la pena citare il quadro normativo incerto (end of waste), una filiera del valore ancora da creare sul territorio nazionale, e la necessità di identificare le tecnologie più adatte sia dal punto di vista del processo che delle economie di scala. Gruppo CAP è interessata a collaborare con altre aziende italiane allo sviluppo del primo polo italiano per l'estrazione del fosforo dalle ceneri del trattamento termico dei fanghi.



Figura 81. Rendering del Polo Tecnologico di Sesto San Giovanni (MI)

9.3. Impianto di recupero del Fosforo (Struvite) da surnatanti anaerobici: Università Politecnica delle Marche, Università Verona e Università Venezia con Alto Trevigiano Servizi (al tempo con Comune di Treviso)

Il sistema dimostrativo (TRL7) di recupero del fosforo è stato realizzato nell'impianto di trattamento integrato di reflui e della FORSU (frazione organica rifiuti solidi urbani) di Treviso che deve rispettare i limiti imposti dalla normativa CEE/91/271 per le aree sensibili.

L'impianto dimostrativo aveva l'obiettivo di recuperare il fosforo dai surnatanti provenienti dalla sezione di disidratazione alimentata da fanghi e FORSU

precedentemente trattati tramite co-digestione anaerobica. L'impianto di co-digestione era alimentato con fanghi di supero, provenienti dal processo fanghi attivi della linea acque, e FORSU. Il flusso di surnatanti da digestione anaerobica e la presenza dell'aliquota di frazione organica determinavano concentrazioni più elevate di ortofosfato nella frazione liquida (fino a 100 mgP-PO₄/l) dopo la disidratazione da sottoporre alla successiva fase di recupero sotto forma di struvite.

L'impianto dimostrativo per il recupero del fosforo è costituito da tre sezioni principali, pre-trattamento, strippaggio e reattore a letto fluido (FBR, fluidized bed reactor)(Cecchi et al., 2003). Lo schema di flusso è riportato in Figura 82.

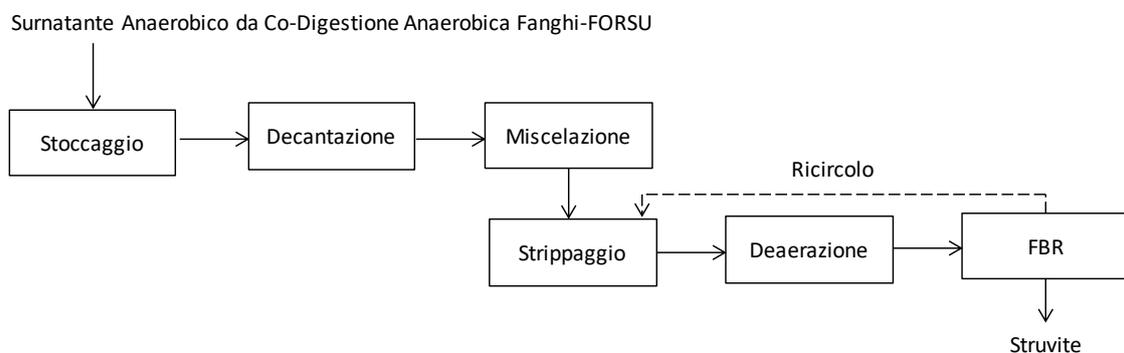


Figura 82. Schema a Blocchi Semplificato - Impianto FBR-Treviso

La sezione di pretrattamento è costituita da una vasca di stoccaggio, un decantatore e una vasca di miscelazione, anche per il dosaggio di eventuali reagenti esterni (fonte esterna di magnesio). Il surnatante anaerobico è inviato dalla disidratazione, alla vasca stoccaggio, per raggiungere la vasca di miscelazione dopo una fase di decantazione per la rimozione dei solidi sedimentabili.

Nella colonna di strippaggio, l'anidride carbonica viene rimossa grazie alla presenza di soffianti determinando il relativo innalzamento del pH senza aggiunta di reagenti chimici

Attraverso la vasca di deaerazione, che crea condizioni di maggiore quiete, il flusso idrico è inviato all'unità di precipitazione (FBR) per il processo di cristallizzazione della struvite (Cecchi et al., 2003). In Tabella 71 sono riportati i volumi delle vasche dell'impianto di recupero.

Il sistema ha la capacità di trattare un flusso continuo di surnatante da 1 a 1.5 m³/h proveniente dalla disidratazione del fango dopo co-digestione con recuperi di fosforo, sotto forma di struvite, nel range dal 50 all'80% del Fosforo trattato.

Tabella 71. Volumi delle vasche de sistema dimostrativo di recupero fosforo presso l'impianto municipalizzato di Treviso (si noti che alcune vasche possono lavorare a volumi differenti) (Dati in Cecchi et al., 2003).

Sezione	Volumi (m ³)
Stoccaggio	48
Decantatore	4,7
Vasca di miscelazione	1,3
Stripper	1,33/1,73/2,12
Deaerazione	0,33/0,43/0,53
FBR	0,85/0,28*

*Utilizzato anche differente materiale di riempimento

Il costo operativo e gestionale è stato individuato tra 0.2 e 0.4 euro/m³.

Maggiori dettagli della fase di dimensionamento e del successivo periodo di esercizio, assieme ai risultati sono disponibili in Cecchi et al. (2003).

La Figura 83 e la Figura 84 riportano immagini rispettivamente dell'impianto e della struvite prodotta.

Le criticità individuate al momento della sperimentazione sono state imputate alla mancanza di apposita "regolamentazione circolare".



Figura 83. Immagine dell'Impianto FBR-Treviso

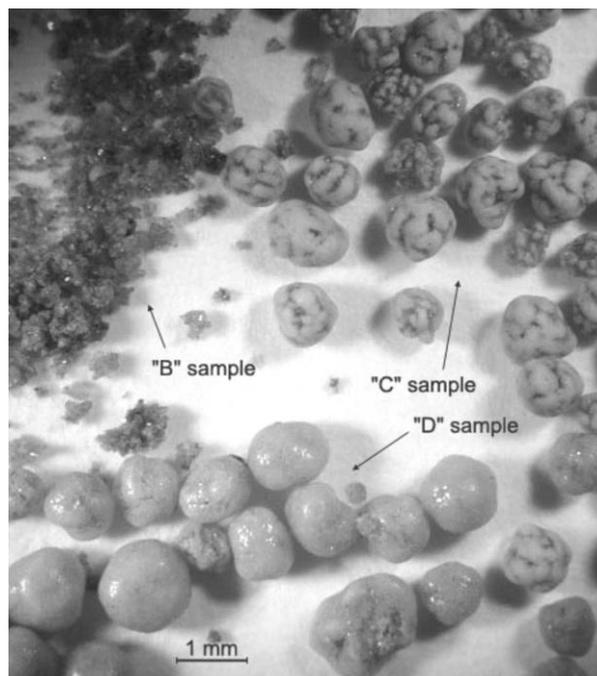


Figura 84. Immagine della struvite prodotta nell'Impianto FBR-Treviso

9.4. Recupero di P da fanghi tramite carbonizzazione idrotermica (HTC): (Acea e Ingelia)

La tecnologia è basata sul processo di carbonizzazione idrotermica (HTC), integrato con un sistema di lisciviazione dei componenti a base di fosforo. Fosforo viene precipitato sotto forma di fosfati (dopo carbonizzazione dei fanghi).

La carbonizzazione idrotermale (Hydro Thermal Carbonization – HTC) è un processo termochimico per la conversione di biomasse che avviene a circa 200°C di temperatura e 20 bar di pressione. Durante questo processo la componente organica viene trasformata in solido carbonioso. A valle del processo, il fango è quindi trasformato in una sospensione di acqua e carbone. In queste condizioni, grazie anche alla caratteristica idrofobica delle particelle di carbone, è agevole effettuare una lisciviazione acida, solubilizzando il fosforo presente, trasferendolo dalla parte solida a quella acquosa, da cui poi risulta facilmente precipitabile sotto forma di fosfato.

L'applicazione della tecnologia HTC per fanghi biologici oltre a dare concreta soluzione ambientalmente sostenibile al problema della gestione dei fanghi prodotti dai depuratori urbani permette di valorizzare i prodotti che derivano da tale processo (bio-lignite e fertilizzanti) e di recuperare il fosforo come sopra descritto, il tutto rispettando i principi dell'economia circolare. Inoltre, un impianto in piena scala ragionevolmente prevedrebbe la copertura occupazionale di circa 20 addetti, un business plan che ha nei punti di maggior rilievo i ricavi non solo dal conferimento dei fanghi in ingresso, ma soprattutto dalla vendita dei prodotti il cui alto valore viene ulteriormente accresciuto dal processo di recupero del fosforo oltre ai risvolti di carattere ambientale in linea con le direttive comunitarie.

La tecnologia risulta replicabile con qualsiasi tipologia di materiale residuale biologico, sia liquido che solido, come fanghi di depurazione e frazione organica dei rifiuti solidi urbani. L'unica condizione è che il fosfato presente nel materiale in ingresso presenti in una concentrazione sufficiente tale da renderne conveniente l'applicazione della tecnologia.

Le criticità sono da ricondurre al riconoscimento sottoprodotti e armonizzazione legislazione EU (autorizzazione per prodotti End of Waste).

9.5. Rimozione fosforo dalle acque reflue tramite processo Phostrip® (IRETI)

L'impianto di trattamento acque reflue civili in piena scala (TRL9) è localizzato nella frazione di Roncocesi del Comune di Reggio Emilia (RE), in Emilia Romagna. L'impianto ha la capacità di circa 100.00 abitanti equivalenti e tratta una portata media giornaliera di circa 21.300 m³/giorno. La realizzazione è avvenuta nel 1990 su progettazione e realizzazione di Degremont.

L'impianto prevede la rimozione combinata chimico-biologica del fosforo tramite processo Phostrip®. L'alternanza aerobiosi/anaerobiosi stimola la crescita dei batteri fosforo-accumulanti in grado di accumulare P in presenza di ossigeno e rilasciarlo in condizioni anaerobiche e in presenza di substrato carbonioso (rimozione biologica del fosforo).

Il Phostrip® è costituito da un sistema side-stream in cui una parte di fango di ricircolo è posta in condizioni anaerobiche per alcune ore (stripper). Una frazione di refluo in ingresso favorisce il rilascio del P dal fango nel surnatante. Il fango sedimentato nello stripper è reimmesso nelle vasca di aerazione per alimentare il processo biologico. Il surnatante in uscita dallo stripper, ricco di fosforo, passa nel chiariflocculatore dove un dosaggio di calce permette di ottenere un fango chimico ricco di P (Figura 85).

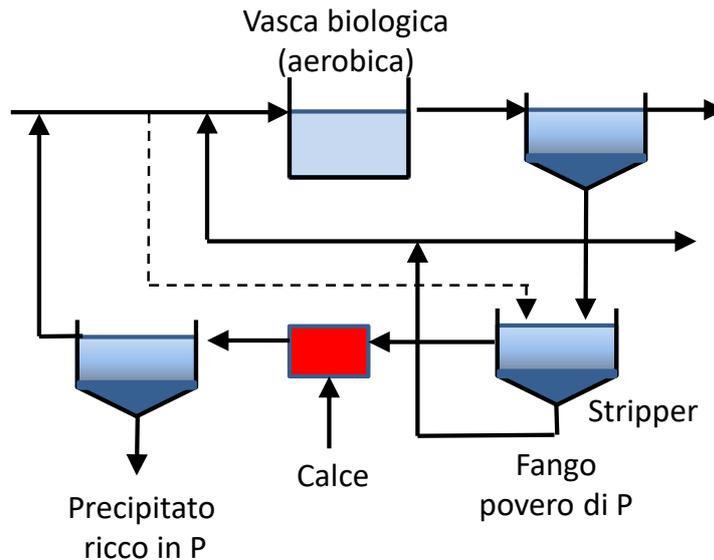


Figura 85. Schema di processo del Phostrip per la rimozione del fosforo dalle acque reflue (Modificato da Metcalf and Eddy, 2014).

Il sistema è attualmente utilizzato per diminuire drasticamente il fosforo nell'effluente dell'impianto di depurazione (rimozione dell'80% circa). La Figura 86 riporta uno schema di flusso dell'impianto di trattamento reflui di Roncocesi.

La maggiore criticità è legata alla qualità di precipitato ottenuto. Infatti, per arrivare ad un significativo recupero di P sarebbero necessarie modifiche gestionali e/o strutturali per permettere un miglioramento della qualità del precipitato ottenute nel chiariflocculatore. Infatti, il processo Phostrip fu pensato per la rimozione del fosforo senza considerare un suo eventuale recupero. Per tale ragione, il processo di separazione nello stripper non è stato ottimizzato per ottenere un surnatante limpido. Nonostante il processo Phostrip non sia stato progettato per il recupero del fosforo (ma per la sola rimozione dalla linea acque), genera un flusso di precipitato chimico ricco in fosforo ben separato dalla linea fanghi. Proprio per la presenza di una linea dedicata per la separazione di un flusso ricco di fosforo la presenza del processo Phostrip in impianti in piena scala è stata indicata come una promettente opportunità per il tentativo di rapida riconversione dalla rimozione al recupero del fosforo

(Heinzmann, 2005; Levin and Hultman, 2003; Thornton, 1998). Allo stesso modo, il processo Phostrip è stato recentemente rivalutato per l'eventuale possibilità di recupero del fosforo (Salehi et al., 2018). Ancora, alcune aziende propongono la tecnologia per il recupero di fosforo (Multi Umwelttechnologie AG; Veolia).

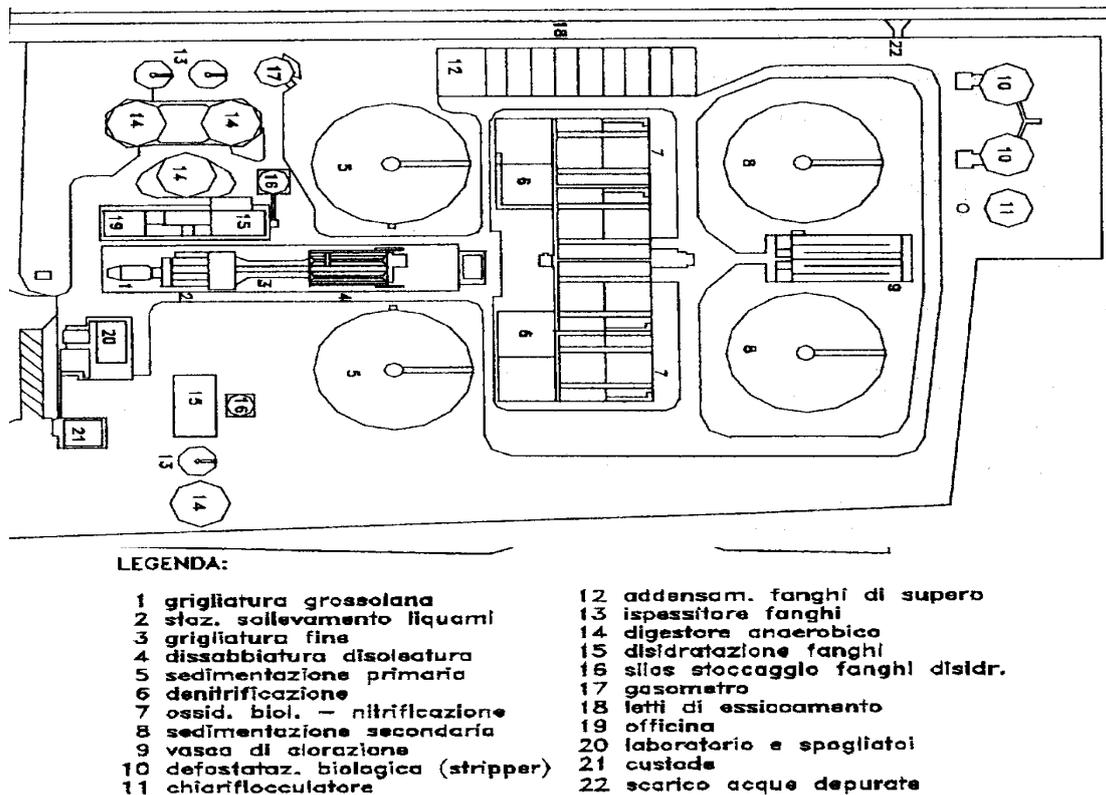


Figura 86. Schema di flusso dell'impianto di trattamento reflui di Roncesesi.

9.6. Struvia™ (Veolia)

La tecnologia proposta da Veolia, ed ora sul mercato, è stata applicata (TRL9) in Helsingor (Danimarca) e testata in Brussels (Belgio) e Braunschweig (Germania).

La tecnologia può essere applicata a tutte le acque reflue municipali ed industriali che presentano problemi di precipitazione della struvite e/o necessitano di recuperare il fosforo.

La tecnologia Struvia è stata sviluppata da Veolia Water Technologies per facilitare il recupero, la valorizzazione ed il riuso del fosforo contenuto nelle acque reflue ed in acque industriali concentrate.

La tecnologia permette il recupero del fosforo come cristalli di struvite (sostanza minerale composto da magnesio ammonio fosfato). Questo permette di aprire la strada del riuso del fosforo, specie in agricoltura.

La tecnologia può permettere un recupero di oltre 100 kg struvite /giorno (a seconda delle dimensioni dell'impianto); inoltre permette il controllo della precipitazione incontrollata della struvite all'interno dell'impianto di trattamento reflui.

Le criticità sono da imputare alla carenza di armonizzazione della legislazione dell'UE.

9.7. Conversione Termochimica di biomasse residuali. Università di Enna Kore, Università di Trento. (Carborem srl)

Il gruppo Energia e Ambiente afferente all'Università di Enna Kore ha sviluppato tecnologie termochimiche di conversione (pirolisi, a secco ed a umido, Gassificazione e liquefazione idrotermica) per la valorizzazione di biomasse residuali ivi comprese fanghi di depurazione e e digestato. Questi residui possono essere valorizzati con il recupero di nutrienti, tra cui il fosforo che può essere recuperato per lisciviazione acida dei residui trattati e poi purificato tramite cristallizzazione con la formazione di struvite e/o idroxiapatite.

Lo smaltimento di rifiuti organici ed in particolare di fanghi di depurazione e digestato rappresenta sempre più una maggiore criticità per i gestori degli impianti, a causa degli elevati volumi generati e l'elevato costo di smaltimento degli stessi. La tecnologia in studio permetterebbe da una parte la riduzione dei volumi dall'altra il recupero di nutrienti, tra cui il fosforo sotto forma di composti ad alto valore aggiunto come la struvite.

La tecnologia ha raggiunto una maturità pari a TRL 4.

Le criticità individuate fanno riferimento al riconoscimento dei sottoprodotti.

9.8. Recupero P da digestato sotto forma di struvite a mezzo di cristallizzazione: (Gruppo Ricicla, Università di Milano)

La struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) è un fosfato di magnesio e ammonio esaidrato alternativo ai comuni fertilizzanti fosfatici e ammoniacali. La sua precipitazione è facilmente ottenibile nei digestati, ricchi sia di P che di azoto in forma ammoniacale, aggiungendo una fonte di magnesio. In questo lavoro la struvite è stata ottenuta mediante un cristallizzatore in plexyglass (volume 6,8 L) aggiungendo quale fonte di magnesio Seawater bittern un sottoprodotto della lavorazione del sale marino,

riducendo i costi del processo di abbattimento del P e consentendo il recupero di P in un'ottica di circular economy.

La tecnologia è stata indicata con maturità pari al valore di TRL4.

9.9. [Analisi critica di fattibilità tecnico-economica sull'applicazione di tecnologie per il recupero di struvite in impianti di depurazione delle acque reflue urbane \(Hera e Università Politecnica delle Marche\)](#)

L'analisi è stata condotta presso l'impianto in piena scala (TRL9) di S. Giustina localizzato nella città di Rimini, in Emilia Romagna.

Studio di fattibilità del recupero di fosforo post digestione anaerobica da due dei principali e più grandi impianti del gruppo. Verifica della fattibilità tecnico economica (analisi delle quantità di P disponibile, utilizzo di modelli di simulazione di processo per linea acqua e fanghi, utilizzo di modelli per bilanci di massa) analisi dei costi di investimento (realizzazione reattore) e dei costi di esercizio (utilizzo chemicals, manutenzione e risparmi nel dosaggio chemicals per precipitazione chimica).

La studio evidenzia la fattibilità per uno dei due impianti studiati con una stima del tempo di ritorno dell'investimento di 5-8 anni, un costo di gestione di 6-9 €/Kg P recuperato ed un range di percentuali di recupero del 50-86% in funzione delle condizioni operative. Una produzione media pari a 960 kgStruvite/d è stata determinata e quantificata da bilanci di massa e simulazioni specifiche considerando il 70% di P recuperato rispetto al P in ingresso all'unità di recupero.

Il tempo di ritorno è previsto in 5-8 anni alle diverse condizioni di esercizio e rese di recupero (Costo specifico da 1.5-3.3 €/AE).

Le criticità rilevate fanno riferimento ad un quadro normativo incerto, Riconoscimento sottoprodotti, Mancanza infrastrutture circolari, Mancanza incentivi.

9.10. [Aumento dell'efficienza di assimilazione vegetale di fosforo ammendando il suolo con scarti agricoli compostati con e senza microorganismi selezionati \(Cozzolino V., Piccolo A., Università di Napoli Federico II\)](#)



L'obiettivo della pratica consiste nel ridurre gli input di fosforo minerale in agricoltura attraverso lo sviluppo di compost e prodotti umici da residui agricoli e agroindustriali con e senza bio-effettori microbici specificamente adattati per migliorare l'efficienza di strategie alternative di fertilizzazione con fosforo. Sono stati anche testati, in diverse combinazioni, prodotti estratti naturalmente quali sostanze umiche attive con

potenziali protettive nei confronti di stress biotici ed abiotici. Questi prodotti offrono prospettive per una migliorata efficienza di utilizzo del fosforo attraverso una combinazione strategica con altri metodi di fertilizzazioni.

Le attività sono state condotte con un numero considerevole di partner: P 01: University of Hohenheim (UHOH); P 02: Julius Kuehn-Institute Federal Research Centre for Cultivated Plants (JKI); P 03: Czech University of Life Sciences (CULS); P 04: Banat's University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine from Timisoara (BUAS) ; P 05: Corvinus University Budapest, Hungary (CUB); P 06: WUR Plant Research International (DLO); P 07: University of Naples, Department of Agricultural Engineering and Agronomy (DIAAT-UNINA7a) & The Università of Napoli Federico II (CERMANU-UNINA7b); P 08: University of Copenhagen (UCPH) ; P 09: Agri-Food Biosciences Institute (AFBI); P 10: Bioatlantis Ltd. (BIAT); P 11: Anhalt University of Applied Sciences (AUAS); P 12: Research Institute of Organic Farming (FiBL); P 13: DR. RAUPP E. K. & madora gmbh (madora) ; P 14: ABitep GmbH (ABI); P 15: Arbeitsgemeinschaft Huettenkalk e.V. (HKKalke) ; P 17: Bayer Crop Science Biologics former Prophyta GmbH (PROPH); P 18: Sourcon Padena GmbH & Co. KG (SP) ; P 19: FiBL Projekte GmbH (FiBL-Projekte); P 20: The Agricultural Research Organisation of Israel the Volcani Centre (ARO); P 21: Agriges s.r.l (AGRIGES); P 26: CMAST-MODIS.

I risultati hanno portato allo sviluppo di pratiche alternative per la fertilizzazione con fosforo in modo da migliorare la gestione delle risorse non rinnovabili, allo stesso tempo conservando la fertilità del terreno di fosforo e contrastando gli effetti negativi sull'ambiente dovuti alle produzioni agricole intensive.

Il livello di maturità della proposta è TRL5.

9.11. Produzione di bioti microbici , tra cui alcuni capaci di migliorare le capacità della pianta di assimilare il fosforo e come conseguenza poter diminuire l'apporto di fosforo per le coltivazioni agrarie (CCS AOSTA SRL)

L'utilizzo di bioti microbici capaci di migliorare le capacità della pianta di assimilare il fosforo e come conseguenza poter diminuire l'apporto di fosforo per le coltivazioni agrarie è applicata in diversi località del Pianeta, distribuite in Europa , Centro America, Africa e Medio Oriente.

Con l'utilizzo di un biota microbico , inoculato alle colture agrarie è possibile ridurre considerevolmente l'apporto annuale di fosforo, ad esempio nella pianura padana si potrebbe azzerare. E' possibile calcolare il valore della riduzione se viene presa in considerazione la pianta coltivata dato che ogni pianta ha un esigenza particolare.

9.12. Promozione delle interazioni rizosferiche (micorrizzazione) attraverso pratiche agronomiche conservative per la riduzione degli input esterni in orticoltura biologica: (Trincherà A., CREA)

Utilizzazione della pacciamatura vivente (living mulch) in sistemi orticoli biologici per la riduzione d'uso degli input chimici (fertilizzanti e pesticidi), favorendo la riduzione della lisciviazione del P dal suolo attraverso il potenziamento delle interazioni simbiotiche radice-endomicorrize.

Risultati quantificati come intensità di micorrizzazione degli apparati radicali di carciofo (M%) e quota di P disponibile nel suolo (Pav), confrontando il sistema orticolo a conduzione biologica (con pacciamatura verde) e quello senza pacciamatura (business as usual). L'uso della pacciamatura aumenta la micorrizzazione, favorisce l'assorbimento radicale di P da parte del carciofo e riduce significativamente il P lisciviabile dal suolo

9.13. Poultry manure based bioactivator for better soil management through bioremediation (Dall'Ara A., ENEA)

L'esperienza è stata condotta a Faenza e Cesena in Emilia Romagna, a Limbadi in Calabria e a Murcia in Spagna.

L'attività è condotta all'interno un progetto LIFE (POREM LIFE17 ENV/IT/333 POREM, 01/10/2018 - 30/09/2021) finanziato dall'Unione Europea che vede come partecipanti: Gruppo Soldano S.R.L. (SOLDANO) IT, COORDINATORE, ENEA TEMA F IT, ASTRA Innovazione e sviluppo - agenzia per la sperimentazione tecnologica e la ricerca agroambientale srl (ASTRA), CENTRO DE EDAFOLOGIA Y BIOLOGIA APLICADA DEL SEGURA (CEBAS- CSIC) ES, MICRONADIR SL (MICRONADIR) ES, EPS biotechnology, s.r.o. (EPS) cz.

La tecnologia POREM ha l'obiettivo di sviluppare e dimostrare l'applicabilità di nuovi materiali (bioattivatori) ottenuti a partire sottoprodotti agroindustriali (pollina), per il recupero dei suoli degradati, poveri di sostanza organica o sfruttati, che stanno perdendo la capacità produttiva (cfr POREM DOC.)

L'attività proposta intende dimostrare l'efficienza dell'applicazione di tecnologie innovative e a basso costo per il ripristino di suoli a basso contenuto di materia organica, anche nelle aree semiaride. In particolare, si vuole dimostrare l'applicabilità del letame di pollame (trattato secondo EP 1314710 *) per il ripristino/biorisanamento del suolo, frenare il degrado, fissare il carbonio nel suolo, aggiungere fosforo (come struvite), aumentare la qualità biologica (fertilità edafica), in termini di contenuto di azoto, biodiversità totale e resa delle piante.

Questa è una nuova tecnica che va oltre la fertilizzazione del suolo e la sua modifica, cercando uno strumento per rigenerare e aumentare la produttività. È anche

indirizzato ai microrganismi del suolo, con fornitura di enzimi che possono aiutare la rigenerazione dei suoli degradati.

Nel frattempo, questa applicazione può trovare una nuova collocazione per il letame di pollame, molto spesso prodotto in aree ristrette, con difficoltà per il loro corretto smaltimento, come sottoprodotto agroindustriale. Il trattamento permette di ottenere un fertilizzante organico dalla pollina con ridotto impatto odorigeno, ridotte emissioni di ammoniaca (80% rispetto al liquame fresco), con contenuto di fosforo (40%) come struvite. Allo stesso tempo, miglioramento della fertilità del suolo dopo due anni, misurato come contenuto di sostanza organica.

Le criticità individuate è legate alla mancanza di standard perché si sta tentando di definire una nuova categoria di prodotto (rigeneratore del suolo, oltre fertilizzante, oltre ammendante - fertilizzante edafico che mentre da nutriente alla pianta da quello che serve ai suoli soprattutto in aree semiaride o con scarsa sostanza organica).

9.14. Utilizzo del digestato come fertilizzante NPK rinnovabile (progetti SYSTEMIC and NUTRI2CYCLE) (Gruppo Ricicla, Università di Milano)

Le attività sono condotte con partenariato a livello europeo: EU, UNIMI, UNI GENT, WAGENINGEN UNIV, + ALTRE UNIVERSITA' E AZIENDE PRIVATE. Prevedono l'utilizzo del digestato in pieno campo come fertilizzante NPK rinnovabile in sostituzione dei comuni concimi minerali per la coltivazione di mais, frumento e riso

Le barriere individuate sono legate alla carenza di armonizzazione della legislazione dell'UE.

9.15. Recupero di fosforo mediante recupero agricolo del digestato proveniente da co-digestione di fanghi di depurazione civile ed altri rifiuti organici (Acqua & Sole)

La buona implementa la co-digestione di fanghi ed altri rifiuti organici (es. agroalimentari, ecc) in impianto termofilo (TRL9) propedeutico al recupero a beneficio dell'agricoltura e produzione secondaria di solfato ammonico, un fertilizzante End of waste (registrato SIAN e REACH) derivante dalla gestione del contenuto di ammoniaca durante il processo di biodegradazione.

Nel 2018 l'utilizzo di circa 90.000 tonnellate di digestato ha consentito il recupero di: 570 t di fosforo, 71 t di potassio e 715 t di azoto corrispondenti ad un risparmio per il mondo agricolo di circa 1.150.000 €. La fertilizzazione attuata col digestato (al contrario di quella tipicamente chimica) apporta sostanza organica contribuendo così

al miglioramento della struttura del suolo e della sua fertilità. Nel 2018 sono state apportate 2.800 t di carbonio. Inoltre l'impianto su scala industriale ha consentito di verificare l'effettiva sostenibilità economica dell'iniziativa, che presenta una redditività positiva.

Le maggiori criticità individuate fanno riferimento all'incertezza normativa.

9.16. Utilizzo di fanghi biologici in agricoltura: IRETI

Allo scopo di favorire la riduzione del consumo dei concimi chimici, arricchimento dei terreni (sono state fatte numerose pubblicazioni a sostegno della pratica), i fanghi prodotti dagli impianti di depurazione gestiti dall'azienda che risultano idonei vengono raccolti e stoccati tutto l'anno per essere poi conferiti in agricoltura nel periodo estivo. Una parte di questi, prima del riutilizzo in agricoltura, subisce un processo di compostaggio.

Nel 2018 sono stati conferiti in agricoltura circa 36700 ton di fango con un secco medio del 21,7 %

Il quantitativo di fango che complessivamente viene mandato al compostaggio (e successivamente in agricoltura) è pari a 22000 ton circa all'anno.

9.17. Valorizzazione fanghi in agricoltura (Evergreen Italia S.r.l.)

Le attività prevedono il recupero agricolo di fanghi biologici e gessi di defecazione.

Nel 2018 l'utilizzo di circa 166.000 tonnellate di fanghi e gessi di defecazione ha consentito il recupero di circa 1.051 t di fosforo, 131 t di potassio e 1.319 t di azoto corrispondenti ad un risparmio per il mondo agricolo di circa 2,121 mio di euro.

9.18. Separazione solido-liquido di liquami zootecnici e digestati per ottimizzare la distribuzione del fosforo sui terreni agricoli (CRPA, Centro Ricerche Produzioni Animali)

Le tecniche per la separazione solido-liquido dei liquami zootecnici e dei digestati permettono di concentrare il fosforo nella frazione solida, che rispetto ai materiali di partenza può essere trasferita più agevolmente nei terreni a ridotto contenuto del nutriente.

Anche le tecniche di separazione più semplici (ad es. compressione elicoidale o rulli contrapposti), permettono di raggiungere delle efficienze di separazione del fosforo attorno al 40% nella frazione solida, dove quest'ultima rappresenta all'incirca il 10% in peso del liquame o digestato inviato al trattamento.

Negli impianti di digestione anaerobica queste frazioni solide possono essere sottoposte ad essiccazione, sfruttando il calore residuo del cogeneratore, così concentrando ancor di più il fosforo.

Il rapporto tra azoto e anidride fosforica (N/P_2O_5) nelle biomasse delle colture più tradizionali come mais, frumento e prati, varia generalmente tra valori di 2 e 3. Lo stesso rapporto in alcuni effluenti zootecnici è più sbilanciato a favore del fosforo, con rapporti N/P_2O_5 che per i liquami suini o la pollina possono essere vicini o inferiori all'unità. Ciò significa che dosando i quantitativi di effluenti zootecnici in funzione del fabbisogno azotato delle colture, come peraltro richiede la normativa, è quasi inevitabile eccedere negli apporti di fosforo.

Un rapporto tra azoto e anidride fosforica superiore a 2,5 è raggiungibile per i liquami suini attraverso il trattamento di separazione solido/liquido, che concentrando il fosforo nella frazione solida permette di ottenere il rapporto desiderato in quella chiarificata. Senza dover ricorrere alle centrifughe, che presentano costi di investimento e gestione elevati, le attrezzature da utilizzare possono essere i separatori a compressione elicoidale o quelli a rulli contrapposti.

Le frazioni solide derivanti da liquami zootecnici oppure dai digestati, tal quali oppure ulteriormente essiccate, possono essere delocalizzate con maggiore facilità su terreni della stessa azienda agricola oppure di altre aziende agricole per ripristinare dei normali valori di concentrazione del fosforo. Le frazioni chiarificate impoverite del nutriente fosforo potranno invece essere impiegate su terreni non carenti dell'elemento, rispettando come da normativa il bilancio dell'azoto e comunque non eccedendo negli apporti di fosforo.

L'attività è stata condotta all'interno di un progetto finanziato dall'Unione Europea nell'ambito del Programma Life Plus Ambiente, il progetto AQUA (Achieving good water quality status in intensive animal production areas) ha voluto dimostrare come ridurre l'inquinamento delle acque sotterranee e superficiali quando dovuto alla dispersione di nutrienti di origine agricola (azoto e fosforo), ottimizzando il loro utilizzo nelle aziende zootecniche.

Hanno partecipato i partner: Fondazione CRPA Studi Ricerche, CRA, IPLA Piemonte, ERSAF Lombardia, Veneto Agricoltura ed ERSA Friuli Venezia Giulia. Le attività riportate nella scheda sono state condotte dal Centro Ricerche Produzioni Animali - CRPA (coordinatore del progetto), in collaborazione con ERSAF Lombardia.

Conclusioni e attività future

Il presente report costituisce un primo lavoro di inquadramento delle tecnologie disponibili a livello internazionale. Inoltre, rappresenta una prima indagine di quanto è potenzialmente disponibile a livello nazionale come riportato dalla compilazione dei questionari da parte dei partecipanti alla piattaforma.

La nutrita partecipazione ai gruppi di lavoro della PIF è la conferma dell'interesse del recupero del fosforo da fonti non convenzionali, come della sua gestione per un uso sostenibile della risorsa.

I risultati dell'indagine confermano la presenza di una serie di tecnologie in grado di recuperare fosforo da fonti non convenzionali. Sono state censite un totale di 29 diverse tecnologie (Tabella 59) che utilizzano diverse matrici come prodotti di partenza, così ripartite:

- surnatante anaerobico: 12
- ceneri: 9
- effluente secondario: 6
- fanghi anaerobici: 1
- fanghi e ceneri: 1

Tra le matrici, i fanghi e i rifiuti zootecnici sono, ad oggi, quelli maggiormente promettenti e con maturità tecnologica al momento più elevata (Tabella 22e Figura 7).

Tra i prodotti recuperati contenenti fosforo, **la maggior parte delle tecnologie valutate produce struvite**, anche se sono numerosi i casi di produzione di altri sali (Tabella 59).

Per quanto riguarda le percentuali di recupero riportate in letteratura, si sottolineano importanti variazioni anche all'interno della stessa tecnologia (Tabella 59). Infatti, le efficienze riportate variano dal 10 al 100%. Occorre notare che le efficienze di recupero riportate in letteratura fanno spesso riferimento a diverse frazioni del processo di recupero (cioè rispetto al P in ingresso all'impianto di depurazione, in ingresso al processo di recupero o rispetto al contenuto della matrice), **per cui un confronto diretto delle efficienze risulta difficile.** Se si considera il contenuto di fosforo della matrice di origine prima di qualsiasi eventuale pretrattamento, **le efficienze di recupero maggiori sono generalmente ottenute dopo incenerimento: occorre però sottolineare che è stato censito un unico caso di tecnologia in piena scala disponibile a livello internazionale (in Olanda) che utilizza ceneri come matrice di origine (Tabella 59).**

L'indagine però evidenzia che **le applicazioni di tecnologie per il recupero di fosforo in Italia sono ancora molto limitate.**

Nonostante le diverse esperienze raccolte all'interno dei partecipanti alla piattaforma, emerge che **in Italia al momento sia presente un solo un caso in piena scala di**

impianto per il recupero di fosforo, il quale è effettuato partendo da scarti agroindustriali. Diversi invece, in Italia, i casi studio di recupero di fosforo da diverse matrici condotte a livello pilota, soprattutto all'interno delle Università e Centri di Ricerca. Alcuni di questi hanno già dimostrato la maturità della tecnologia, con TRL più elevati, mentre per altri sono ancora significativi gli approfondimenti e le implementazioni necessarie da adottare per arrivare alla applicazione su scala industriale.

La maggior parte delle esperienze sul del fosforo emerse dalla consultazione del tavolo tematico fanno riferimento all'utilizzo agronomico di fanghi e liquami agro-zootecnici. **Nonostante lo spandimento di fanghi e di reflui zootecnici su terreni agricoli costituisca una frazione importante del possibile recupero del fosforo, la quantità di fosforo che è disponibile all'assimilazione da parte delle piante a seguito di tali pratiche è piuttosto modesta.** Questo può causare un accumulo di fosforo nel suolo determinando una perdita della disponibilità della risorsa, e contribuisce ad incrementare i rischi dei fenomeni di eutrofizzazione delle acque interne. L'applicazione di tecnologie di gestione del fosforo in ambito agricolo sembrano quindi indispensabili per la corretta salvaguardia delle risorse, ma il processo di riconoscimento di queste tecnologie come buone pratiche è ancora da realizzare (come meglio esplicitato nel rapporto P5/2019 della PIF). A tale proposito è da sottolineare la presenza di studi e tecnologie, disponibili anche a livello nazionale, che possono agire favorendo l'assimilazione di fosforo da parte delle piante.

Le tecnologie qui descritte sono il frutto di ricerca bibliografica e di indagine conoscitiva tra i partecipanti alla PIF. Nonostante sia stato compiuto ampio sforzo per raccogliere "tutte" le tecnologie di recupero del fosforo da fonti non convenzionali, è possibile che alcune possano essere sfuggite alla prima fase dell'indagine durante il primo anno di attività della PIF (anno 2019). Questo, pertanto, non significa che la PIF avvalli alcune tecnologie a discapito di altre che eventualmente non sono state ancora intercettate e neppure che le tecnologie descritte nel presente rapporto possano considerarsi buone pratiche per le quali possano essere riconosciuti degli incentivi pubblici o delle agevolazioni e premialità in fase autorizzativa da parte delle autorità locali (Regioni, Province, Comuni). Il presente documento è pertanto da considerarsi come un "open file" soggetto a modifiche e integrazioni derivanti da approfondimenti successivi e da ulteriori studi da parte del gruppo di lavoro.

Riferimenti bibliografici

- Antakyalia D., Meyera C., Preyla V., Maierb W., Steinmetza H., 2013. Large-scale application of nutrient recovery from digested sludge as struvite, *Water Practice & Technology* 8,2, doi: 10.2166/wpt.2013.027.
- Bacelo H., Pintor A.M.A., Santos S.C.R., Boaventura R.A.R., Botelho C.M.S., 2020. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water, *Chemical Engineering Journal* 381, 122566
- Bonari E., Ercoli L., Barresi F., Lanz A.M., 2007. Acque reflue dei caseifici. In *Linee guida per l'utilizzazione agronomica delle acque di vegetazione e delle acque reflue da aziende agroalimentari*. APAT - Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici. Disponibile a <http://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00004100/4161-aziende-agroalimentari.pdf/> (Ultimo accesso 22/12/2019).
- Campuzano R., González-Martínez S., 2016. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review, *Waste Management* 54, 3-12.
- Canziani R., Di Cosmo R., 2018. Stato dell'arte e potenzialità delle tecnologie di recupero del fosforo dai fanghi di depurazione. *Ingegneria dell'Ambiente* 5(3): 149-170. doi.org/10.32024/ida.v5i3.p01.
- Cecchi F., Battistoni P., Boccadoro R., 2003. Phosphate crystallisation process for P recovery applied at Treviso municipal wastewater treatment plant [Italy]. Università degli Studi di Verona, Dipartimento Scientifico e Tecnologico. Report 64 pagg. Disponibile a <https://phosphorusplatform.eu/images/download/Cecchi-Battistoni-Boccadoro-P-cristillisation-Treviso-2003.pdf> (Ultimo accesso 11 dicembre 2019)
- CE, 2013. Comunicazione consultiva sull'uso sostenibile del fosforo. COM(2013) 517 Commissione Europea
- Chrispim M.C., Scholz M., Nolasco M.A., 2019. Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries, *Journal of Environmental Management* 248, 109268
- Commissione Europea, 2014. Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni Concernente la revisione dell'elenco delle materie prime essenziali per l'UE e l'attuazione dell'iniziativa "materie prime". Bruxelles, 26.5.2014 Com(2014) 297 final.
- Commissione Europea, 2017. Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni Concernente l'elenco 2017 delle materie prime essenziali per l'UE. Bruxelles, 13.9.2017 Com(2017) 490 final.
- Cordell D., Rosemarin A., Schröder J.J., Smit A.L., 2011. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options, *Chemosphere* 84 747–758.
- Desmidt E., Ghyselbrecht K., Zhang Y., Pinoy L., Van der Bruggen B., Verstraete W., Rabaey K., Meesschaert B., 2015. Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45:336–384.
- EC, 2014. Summary of the responses to the Consultative Communication on the Sustainable Use of Phosphorus. European Commission, 2014 SWD.
- Egle L., Rechberger H., Zessner M., 2015. Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling* , 2015: 325-346. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.09.016>.
- Egle L., Rechberger H., Kramp J., Zessner M., 2016. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies, *Science of the Total Environment*, 571, 522-542.
- El-Didamony H., Gado H.S., Awwad N.S., Fawzy M.M., Attallah M.F., 2013. Treatment of phosphogypsum waste using suitable organic extractants. *Journal of Hazardous Materials* 244–245, 596–602.
- ESPP, 2014. <https://www.phosphorusplatform.eu/images/download/WETSUS%20P-recovery%20inventories%202014-06-25.pdf>
- EU, 2010. EU Preparatory Study on food waste in EU 27 (Studio preparatorio dell'UE sui rifiuti alimentari nell'UE 27); BIO IS, ottobre 2010.

- Gherghel A., Teodosiu C., De Gisi S., 2019. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy, *Journal of Cleaner Production* 228, 244-263
- Golmohammadzadeh R., Faraji F., Rashchi F., 2018. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review, *Resources, Conservation & Recycling* 136, 418-435
- Gören A., Costa C. M., Silva M. M., Lanceros-Mendez S., 2016. *Solid State Ionics* 295, 57–64.
- Hamilton H.A., Brod E., Hanserud O., Müller D.B., Brattek H., Haraldsen T.K., 2018. Recycling potential of secondary phosphorus resources as assessed by integrating substance flow analysis and plant-availability, *Science of the Total Environment* 575 1546–1555.
- Hanna A.A., Akarish A.I.M., Ahmed S.M., 1999. Phosphogypsum, Part 1: Mineralogical, Thermogravimetric, Chemical and Infrared Characterization. *Journal of Materials Science and Technology* 15, 431–434.
- Heinzmann B., 2005. Phosphorus recycling in sewage treatment plants with biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 52(10-11): 543-548.
- Htfmarketreport, 2018. <https://www.htfmarketreport.com/reports/966145-united-states-li-ion-battery-market-2>
- Huang Y., Han G., Liu J., Chai W., Wang W., Yang S., Su S., 2016. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process. *Journal of Power Sources* 325, 555–564.
- Hukari S, Nättorp A, Kabbe C (eds) (2015) Phosphorus recycling-now! Building on full-scale practical experiences to tap the potential in European municipal wastewater. P-REX Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency. European Commission no. 308645, P-REX. (2017, February 13). Main P-REX deliverables. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.242550>
- Huygens D., Saveyn H.G.M., Tonini D., Eder P., Delgado Sancho L., 2019. Technical proposals for selected new fertilising materials under the Fertilising Products Regulation (Regulation (EU) 2019/1009) Process and quality criteria, and assessment of environmental and market impacts for precipitated phosphate salts & derivatives, thermal oxidation materials & derivatives and pyrolysis & gasification materials.
- Indian Ministry of Environment & Forests, 2012. Guidelines for Management and Handling of Phosphogypsum Generated from Phosphoric Acid Plants. Central Pollution Control Board.
- ISMEA, 2016. Ricognizione preliminare sui rifiuti agricoli e sui sottoprodotti dell'agroindustria - Dicembre 2016 – ISMEA per il Programma Rete Rurale Nazionale.
- Kataki S., West H., Clarke M., Baruah D.C., 2016. Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments, *Waste Management* 49, 437–454.
- Kretschmer K., Sun B., Xie X., Chen S., Wang G., 2016. *Green Chemistry* 18, 2691–2698.
- Laga, 2015. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall. LAGA Ad-hoc-AG (Joint Ad Hoc Working Group of the Federal Government and the Länder on Waste). Resource conservation through phosphorus recovery. Final Report, July 2015. 47 pagg.
- La Marca F., Ferrini M., Scoppettuolo A., 2015. Pre-trattamento delle batterie litio-ione in scala di laboratorio con particolare riferimento alle modalità di apertura delle celle. Report RdS/PAR2014/187.
- Langeveld C.P., ten Wolde K.W., 2016. Phosphate recycling in mineral fertilizer production, Kongress: Phosphor - Ein kritischer Rohstoff mit Zukunft - am 26. und 27. Oktober 2016 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt.
- Law K.P., Pagilla K.R., 2019. Reclaimed phosphorus commodity reserve from water resource recovery facilities—A strategic regional concept towards phosphorus recovery, *Resources, Conservation & Recycling* 150, 104429.
- Lemming C., Sander Bruun S., Stoumann Jensen L., Magid J., 2017. Plant availability of phosphorus from dewatered sewage sludge, untreated incineration ashes, and other products recovered from a wastewater treatment system, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 180, 779–787.
- Leng L., Bogush A.A., Roy A., Julia A. Stegemann J.A., 2019. Characterisation of ashes from waste biomass power plants and phosphorus recovery, *Science of the Total Environment* 690, 573–583.

- Levlin E., Hultman B., 2003. Phosphorus recovery from phosphate rich side-streams in wastewater treatment plants. Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Gdansk Polen, Mars 23-25, 2003, Report No 10. Joint Polish - Swedish Reports, TRITA.LWR REPORT 3004, ISBN 91-7283-471-4, 47-56.
- Li B., Udugamal A., Mansouri S.S., Yu W., Baroutian S., Gernaey K.V., Young B.R., 2019. An exploration of barriers for commercializing phosphorus recovery technologies, *Journal of Cleaner Production* 229, 1342-1354.
- Li L., Bian Y., Zhang X., Yao Y., Xue Q., Fan E., Wu F., Chen R., 2019. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries. *Waste Management* 85, 437-444.
- Li L., Lu J., Zhai L., Zhang X., Curtiss L., Jin Y., Wu F., Chen R., Amine K., 2018. A Facile Recovery Process for Cathodes from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries by Using Oxalic Acid. *CSEE Journal Of Power And Energy Systems* 4, 219-225.
- Li H., Xing S., Liu Y., Li F., Guo H., Kuang G., 2017. Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5, 8017-8024.
- Li X., Zhang J., Song D., Song J., Zhang L., 2017. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries. *Journal of Power Sources* 345, 78-84.
- Liberti L., Petruzzelli D., De Florio L., 2001. REM NUT Ion Exchange Plus Struvite Precipitation Process, *Environmental Technology*, 22:11, 1313-1324.
- Lopez R., Valero A., Nieto J., 2007. Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. *Journal of Hazardous Materials* 148, 745-750.
- Merino I., Arevalo L.F., Romero F., 2005. Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants, *Waste Management* 25 1046-1054.
- Metcalf and Eddy, 2014. *Wastewater Engineering, treatment and resource recovery*. Fifth edition, 2 vol. McGraw-Hill Ed. 2018pagg.
- Mihalca G.L., Tita O., Tita M., Mihalca A., 2010. Determination of phosphorus fractions in animal protein ingredients. *Acta Universitatis Cibiniensis Series E: Food Technology Vol. XIV (2010), no.1*. Disponibile a: <https://pdfs.semanticscholar.org/83e2/7b8350c5663e6c8a040119d2f9fe4d83f763.pdf> (ultimo accesso 22/12/2019).
- Montag D., Gethke K., Pinnekamp J. 2009. Different strategies for recovering Phosphorus: Technologies and costs. In: Ashley K. Mavinic D., Koch F. Eds, *International Conference on Nutrient Recovery From Wastewater Streams*, IWA Publishing.
- Morita K., Guo M., Oka N., Sano N., 2002. Resurrection of the iron and phosphorus resource in steel-making slag, *J Mater Cycles Waste Manag.* 4, 93-101
- Mtnez-Almela J., Muñoz Luna A., Barrera Marzá J., 2005. SELCO-ECOPURÍN® pig slurry treatment system, *Bioresource Technologies*, 96 0960-8524.
- Multi Umwelttechnologie AG. MULTI PHOSTRIP Biological phosphorus removal from municipal wastewater in the sidestream process. Pagina web: https://sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/MUTAG%20ny%20Multi%20Phostrip.pdf?iframeView=true. Ultimo accesso 10 dicembre 2019.
- Nätörp A., Kabbe C., Matsubae K., Ohtake H., 2019. Development of Phosphorus Recycling in Europe and Japan. In Ohtake H., Tsuneda S. eds. *Phosphorus recovery and recycling*. Springer.
- Naji F., Drenkova-Tuhtan A., Rapf M., Meyer C., Steinmetz H., Kranert M., 2016. Phosphorus recovery from wastewater, sewage sludge and sewage sludge ash, Conference Paper, Indo-German Conference on Sustainability At: Indian Institute of Technology Madras, Chennai, India. Volume: Exploring planetary boundaries and their challenges and opportunities, February 2016, DOI: 10.13140/RG.2.1.3427.8166.
- Ordoñez J., Gago E.J., Girard A., 2016. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60, 195-205.
- Ott C., Rechberger H., 2012. The European phosphorus balance. *Resource, Conservation and Recycling*, 60: 159-172.
- Pascual J.A., Morales A.B., Ayuso L.M., Segura P., Ros M., 2018. Characterisation of sludge produced by the agri-food industry and recycling options for its agricultural uses in a typical Mediterranean area, the Segura River basin (Spain), *Waste Management* 82, 118-128.

- P-REX, 2015. Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency. P-REX Project Final Report. ENV.2012.6.5-2. Report, 66 pagg.
- Petruzzelli D., De Florio L., Dell'Erba A., Liberti L., Notarnicola M., Sengupta A.K., 2003. A new phosphate-selective sorbent for the Rem Nut® process. Laboratory investigation and field experience at a medium size wastewater treatment plant, *Water Science and Technology* 48, 179–18.
- Plaza C., Sanz R., Clemente C., Fernández J.M., González R., Polo A., Colmenarejo M. F., 2007. Greenhouse Evaluation of Struvite and Sludges from Municipal Wastewater Treatment Works as Phosphorus Sources for Plants. *J. Agric. Food Chem.* 55, 8206–8212.
- Qi G., Song Y., Zen P., Xiao S., Duan L., 2011. Phosphorus recovery from fosfomycin pharmaceutical wastewater by wet air oxidation and phosphate crystallization, *Chemosphere* 84 241–246.
- Rahman S., Chowdhury R.B., D'Costa N.G., Milne N., Bhuiyan M., Sujaudin M., 2019. Determining the potential role of the waste sector in decoupling of phosphorus: A comprehensive review of national scale substance flow analyses, *Resources, Conservation & Recycling* 144, 144–157
- Rossi L., Reuna S., Fred T., Heinonen M., 2018. RAVITA Technology – new innovation for combined phosphorus and nitrogen recovery, *Water Science & Technology*, 78, 12.
- Salehi S., Cheng K.Y., Heitz A., Ginige M.P., 2018. Re-visiting the Phostrip process to recover phosphorus from municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal* 343: 390-398. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.074
- Schröder J., Cordell D., Smit A.L., Rosemarin A., 2010. Sustainable Use of Phosphorus. EU Tender ENV.B.1/ETU/2009/0025. Disponibile a https://ec.europa.eu/environment/natres/pdf/phosphorus/sustainable_use_phosphorus.pdf (Ultimo accesso 22/12/2019).
- Song Y, Zhao Z., 2018. Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electrodialysis techniques, *Separation and Purification Technology* 206 335–342.
- Tayibi H., Choura M., Lopez F., Alguacil F., Delgado A., 2009. Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management* 90, 2377–2386.
- Thornton C., 1998. International conference on phosphorus recovery from sewage and animal wastes, Warwick University, UK. 6th & 7th May 1998, Summary of conclusions and discussions. Disponibile on line: <https://www.phosphorusplatform.eu/images/download/Warwick-1998-1st-P-Recovery-and-Recycling-conference-summary--papers.pdf>. Ultimo accesso 10/12/2019.
- Tsybina A., Wuensch C., 2015. Analysis of sewage sludge thermal treatment methods in the context of circular economy, *Detritus*.
- UN Comtrade Database, 2019. <https://comtrade.un.org> (Ultimo accesso 22/12/2019)
- Utilitalia, 2019. Gestione dei fanghi di depurazione, position paper Utilitalia.
- Van Dijk K.C., Lesschen J.P., Oenema O., 2016. Phosphorus flows and balance of the European Union member states. *Science of Total Environment*, 542: 1078-1093.
- Veolia. Phosphorous recovery (Phostrip). Pagina web: <https://www.veolia.jp/en/shiyeneirong/chanyexiangke/epc/phosphorous-recovery-phostrip>. Ultimo accesso 10 dicembre 2019.
- Wang W., Wu Y., 2017. An overview of recycling and treatment of spent LiFePO₄ batteries in China. *Resources, Conservation & Recycling* 127, 233–243.
- Withers P.J.A., Elser J.J., Hilton J., Ohtake H., Schipper W.J., van Dijk K.C., 2015. Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability, *Green Chemistry* 17, 2087.
- Wollmann I., Gauro A., Muller T., Moller K., 2018. Phosphorus bioavailability of sewage sludge-based recycled fertilizers, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 181, 158–166
- Wu Y., Luo J., Zhang Q., Aleem M., Fang F., Xue Z., Cao J., 2019. Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review, *Chemosphere*, 226 246-258
- Yang Y., Zheng X., Cao H., Zhao C., Lin X., Ning P., Zhang Y., Jin W., Sun Z., 2017. A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5, 9972–9980.
- Yang Y., Meng X., Cao H., Lin X., Liu C., Sun Y., Zhanga Y., Sun Z., 2018. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process. *Green Chemistry* 20, 3121–3133.

Zhou K., Barjenbruch M., Kabbe C., Inial G., Remy C., 2017. Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective, Journal of Environmental Sciences 52, 151-159

Sitografia

<http://prophoschemicals.com/products/polvere/>

<http://phosave.com/#hero>

P-Rex deliverables <https://zenodo.org/record/242550>

<https://www.remondis-sustainability.com/en/acting/phosphorus-recovery/>

<https://www.nutrientplatform.org/en>

Appendice A – TRL

HORIZON 2020 – WORK PROGRAMME 2018-2020

General Annexes Page 1 of 1 Extract from Part 19 – Commission Decision C(2017)7124

G. Technology readiness levels (TRL)

Where a topic description refers to a TRL, the following definitions apply, unless otherwise specified:

- TRL 1 – basic principles observed
- TRL 2 – technology concept formulated
- TRL 3 – experimental proof of concept
- TRL 4 – technology validated in lab
- TRL 5 – technology validated in relevant environment (industrially relevant environment in the case of key enabling technologies)
- TRL 6 – technology demonstrated in relevant environment (industrially relevant environment in the case of key enabling technologies)
- TRL 7 – system prototype demonstration in operational environment • TRL 8 – system complete and qualified
- TRL 9 – actual system proven in operational environment (competitive manufacturing in the case of key enabling technologies; or in space)

Da:

https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/other/wp/2018-2020/annexes/h2020-wp1820-annex-g-trl_en.pdf

(ultima visita 07/05/2019)