

confronto dati INEMAR 2017 – emissioni (kg)

inquinante	PARONA			TRAFFICO LOMELLINA ENERGIA			
	totale	traffico	%	attuale	futuro	Δ	% su totale
CO	168.801	18.433	10,92	157,00	193,00	36,00	0,02
NOx	446.995	14.546	3,25	329,30	403,10	73,80	0,02
PM _{2,5}	9.529	783	8,22	16,90	20,70	3,80	0,04
PM ₁₀	12.381	1.157	9,34	26,50	32,40	5,90	0,05
SO ₂	278.465	29	0,01	0,80	1,00	0,20	0,00

STATO DELL'ARTE E POTENZIALITÀ DELLE TECNOLOGIE DI RECUPERO DEL FOSFORO DAI FANGHI DI DEPURAZIONE

Roberto Canziani^{1,*}, Roberto Di Cosmo¹

Dipartimento di ingegneria civile e ambientale (DICA), Politecnico di Milano.

Sommario – Lo studio riassume le potenzialità di recupero del fosforo da acque di rifiuto e fanghi, inquadrandole nel più ampio panorama della produzione e consumo di fosforo. Le normative vigenti a livello europeo, nazionale e regionale si limitano al riutilizzo dei fanghi in agricoltura, anche come materiale per la produzione di fertilizzanti. Si descrivono in seguito i principali processi/tecnologie per il recupero del fosforo dalla linea fanghi di impianti di trattamento delle acque reflue, sia dalla frazione liquida, sia dai fanghi umidi, sia, infine, dalle ceneri residue a valle di processi di incenerimento. Infine si riportano alcuni dati preliminari di una indagine ancora in corso sulla potenzialità di recupero del fosforo dai fanghi prodotti nel distretto milanese.

Parole chiave: fosforo, fosfato, acque reflue, struvite, fanghi, ceneri, Italia.

STATE OF THE ART AND POTENTIAL OF THE TECHNOLOGIES FOR PHOSPHORUS RECOVERY FROM SEWAGE SLUDGE

Abstract – Phosphorus is a limited resource and its availability will decrease in the next decades. Therefore, it is important to study viable ways to recover phosphorus before it gets dispersed in the environment in too low concentrations. This study summarizes the potential recovery of phosphorus from wastewater and sludge, framing them in the broader field of phosphorus production and consumption. The regulations in force at European, national and regional level are limited to the reuse of sludge in agriculture, also as material for the production of fertilizers. The main processes/technologies for the recovery of phosphorus from the sludge line of wastewater treatment plants, both from the liquid fraction, from wet sludge, and, finally, from residual ash downstream of incineration processes are described. Finally, this report shows some preliminary data of an ongoing survey on the potential recovery of phosphorus from the sludge produced in the Milan district. The Italian production of sludge is about three million tons per year at an average dry content of 25%. The average concentration of phosphorus in the sewage sludge produced in Lombardy is 2.10% (as P_{tot}), in line with the value of the 75th percentile of the sample on a national scale. The average ash fraction in the sludge of the same sample is about 30%, leading to an estimate of 7% P_{tot} in sludge ashes or 16% as P₂O₅, comparable to phosphate rocks (10.9% Florida; 27.1% Morocco). In Lombardy, almost all wastewater

treatment plants (WWTPs) do not operate biological phosphorus removal; occasional and uncontrolled events can be observed in the largest WWTPs in relation to the variable characteristics of the influent, to the climatic conditions and to the modes of operation. There are two main reasons that make phosphorus recovery less attractive in Italy if compared to other typical situations in Northern Europe. Firstly, in the WWTPs considered, influent P concentration is about 4-5 mg/l, lower than the reference system considered for the assessments in Northern Europe WWTPs, usually about 8-9 mg/l. Consequently, with a limit to the effluent of 1 mg/l, the percentage of phosphorus removal is lower. Secondly, the use of iron and aluminium salts for the chemical precipitation of phosphorus is widely used. This practice makes it more difficult to extract the phosphorus from the ashes, which is bound with iron and aluminium salts. The possibility of recovering sewage sludge products, recently defined by the acronym STRUBIAS (struvite, biochar, ashes from sludges) depends on:

- EU directives and specific national legislation aimed at favouring/encouraging the circular economy and end-of-waste (materials that lose the status of waste and become marketable products);
- compliance with the technical specifications and regulatory requirements of the recovered product (e.g.: effectiveness of the fertilizing power);
- socio-economic and environmental impacts, measurable with life cycle analysis of the product;
- technical skills, better exploitation and use of existing infrastructures and business model of recovery processes and technologies;
- market, which depends, as well as price, on the acceptability of products recovered by end users.

The minimum cost of recovery for some processes is 2-3 €/kg of P recovered compared to about 1-1.5 €/kg of P from classical mineral sources. Therefore, today a recovery P market cannot be achieved without incentive actions that act on price, quality requirements and, finally, on the acceptance of transformers/users.

Keywords: phosphorus, phosphate, wastewater, struvite, sludge, ashes, Italy.

Riceruto il 12-4-2018; Correzioni richieste il 1-10-2018; Accettazione finale il 4-10-2018.

1. INTRODUZIONE

Il fosforo (P) è un nutriente non sostituibile per la crescita di tutti gli organismi viventi. Il progressivo depauperamento della materia prima minerale si basa sulla diversità temporale del ciclo geologico

* Per contatti: Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano. Tel. 02.23996410. E-mail: roberto.canziani@polimi.it.

(milioni di anni) e del ciclo antropico di utilizzo delle sostanze (giornaliero o annuale). Inoltre, la risorsa primaria è fortemente localizzata in aree specifiche del pianeta. L'Europa nord-occidentale importa l'88% del fabbisogno di fosforo, circa 6,37 milioni di tonnellate per anno (Eurostat COMEXT database, 2016), da nazioni non appartenenti all'UE. Gli equilibri commerciali sono quindi fortemente influenzati della dipendenza da fonti di energia e materiali fossili ovvero dall'aspetto geopolitico. L'uso finale della risorsa è prettamente quello di fertilizzante minerale per l'agricoltura.

Il rovescio della medaglia è costituito dall'eccesso di P disperso in natura con il progressivo aumento dei fenomeni di eutrofizzazione, che compromettono la qualità di molti corpi idrici superficiali e riducono la biodiversità (Carpenter, 2008; Carpenter and Bennett, 2011; Steffen et al., 2015).

L'utilizzo del fosforo è un tema fortemente interdisciplinare. Infatti, nel campo scientifico (Schröder et al., 2010; Withers et al., 2015a), politico (EC, 2014a,b,c,d) ed economico (Schipper, 2014; Withers et al., 2015b) sono molte le proposte per migliorare l'efficienza della gestione dei flussi di fosforo e per aumentare il riciclo di fosforo nelle attività antropiche e, quindi, anche dei flussi di risulta del trattamento delle acque reflue urbane.

2. FOSFORO: CONSUMO DELLA MATERIA PRIMA E PRODUZIONE SOSTENIBILE

Due terzi delle principali riserve minerali di fosforo si trovano in Cina, Marocco, Stati Uniti e Russia (U.S. Geological Survey, 2017). Le fosforiti da cui si estrae anidride fosforica (P_2O_5) possono essere di due tipologie: sedimentarie (80-90% della produzione mondiale) e magmatiche (10-20% della produzione mondiale). Il quantitativo complessivo di fosforiti estratte dalle miniere mondiali è pari a circa 261 milioni di tonnellate (U.S. Geological Survey, 2017). La percentuale media mondiale di P_2O_5 contenuta nelle rocce dopo le lavorazioni preliminari è valutata pari al 30% (IFDC, 2010). L'estrazione di rocce fosfatice è in costante crescita (circa 4%/anno) e, su scala globale, nel 2017, il prelievo pro-capite di rocce fosfatice estratte risulta pari a 35,7 kg/persona. L'anidride fosforica che se ne ricava è utilizzata principalmente per la produzione di fertilizzanti utili ad incrementare fino al 50% i raccolti agricoli (Stewart et al., 2005) a causa della sempre maggiore richiesta mondiale di cibo. Se si considera la richiesta di P_2O_5 per la produzione di

fertilizzanti, cibo per animali e applicazioni industriali si individua una crescita annua del 2,4%. In questa sede non si affronta la questione della quantificazione globale delle riserve minerali di rocce fosfatice. Ci si limita a segnalare che i modelli sulle stime dei flussi di prelievo/consumo di P (Déry e Anderson, 2007; Ward, 2008; Cordell et al., 2009 e 2011; Smit et al., 2009) sono discordi sulla valutazione del momento in cui si avrà il picco di estrazione di rocce fosfatice che precederà il declino della risorsa primaria. Pur considerando scenari ottimistici, in cui si preveda un picco di produzione intorno al 2100 (van Vuuren et al., 2010), occorre sottolineare che la progressiva scarsità della materia prima con un più elevato tenore specifico di anidride fosforica (IFDC, 2010) porterà ad un sostanziale incremento di prezzo (Indexmundi, 2015).

Dallo studio proposto da van Dijk et al. (2016), si può estrapolare un bilancio generale europeo del fosforo riferito ai dati dell'anno 2005 rispetto al 2016, dal quale si evidenzia l'aumento dei consumi di P. In Tabella 1 sono riportati i quantitativi complessivi di fosforo considerato come perduto a valle dei processi di: produzione agricola, animale, cibo, industriale e nel consumo umano finale che costituiscono il ciclo antropico. I quantitativi sono riportati in funzione dell'output finale dei diversi settori di consumo.

Dai quantitativi evidenziati in Tabella 1 risulta evidente come il recupero dei flussi di scarto del ciclo antropico risulti essenziale per porre un freno alla diminuzione esponenziale della materia prima P, intesa come roccia fosfatice.

Il fosforo può essere quindi sostituito da una risorsa che possiamo chiamare "secondaria", ovvero dalla materia prima recuperata a valle dei processi che la utilizzano.

Su Scala europea si individua una percentuale media di fosforo in uscita dagli impianti di trattamento delle acque, ovvero fanghi di depurazione e flussi di acqua trattata, pari al 40.3% della totalità del fosforo perso nel ciclo antropico. L'apporto fosforico in uscita dagli impianti risulta pari a circa il 24% del quantitativo di fosforo complessivamente acquistato in Europa. La piattaforma WssTP (Water sanitation and supply Technology Platform) stima un risparmio di circa 1300 milioni di euro se solo il 10% delle portate da depurare fossero trattate per il recupero del fosforo (WssTP, 2005).

In base ai dati proposti da van Dijk et al. (2016), per lo scenario italiano si possono stimare circa 300.000 t/anno di fosforo (P) importate, 35.000 t/anno esportate e 130.452 t/anno perdute nel ciclo

Tabella 1 – Quantitativi di fosforo perso per settore di consumo estrapolati dal bilancio europeo del fosforo proposto da van Dijk et al. (2016)

Settore di consumo	% P perso (van Dijk et al., 2016)	Quantitativo di P perso (Mt/anno)	
		2005	2016 ^a
Fanghi di depurazione	34,6	0,51	1,21
Effluente impianti di depurazione	5,7	0,08	0,20
Impianti di depurazione decentralizzati	5,5	0,08	0,19
Acque reflue non collettate	4,9	0,07	0,17
Acque reflue municipali non trattate	2,5	0,04	0,09
Acque reflue decentralizzate non trattate	1,6	0,02	0,06
Scarti alimentari (industriali e urbani)	26,8	0,39	0,94
Scarti di cartiera, non adatti all'agricoltura e lignei, altre attività industriali, ruscellamento	6,0	0,09	0,21
Scarti di cibo per animali, deiezioni animali, decessi animali e umani	12,4	0,18	0,43
P totale perso		1,46	3,50
P totale in ingresso		2,39	6,37
% P perso nel ciclo antropico		61%	55%

^a Per il 2016 i calcoli sono stati effettuati considerando le percentuali di P perso riportate da van Dijk et al. (2016), e considerando una frazione media complessiva di P perso nel ciclo antropico pari al 55%, minore rispetto a quella del 2005 in quanto si ipotizza un sostanziale miglioramento della gestione del P nei processi produttivi (es: il minor uso di P per i detergenti).

antropico, ovvero circa il 43% del fosforo complessivo acquistato. Gli output riferiti ai soli processi di depurazione delle acque reflue riportano circa 43.000 t/anno, ovvero il 33% di fosforo perduto rispetto al quantitativo complessivamente uscente dal ciclo antropico.

Se in via del tutto ipotetica si riportassero le percentuali di ripartizione del fosforo perduto per settore di consumo del 2005 all'anno 2016 secondo van Dijk et al. (2016) e, si considerasse l'ipotesi di una diminuzione del 5% del quantitativo di fosforo perduto all'interno del ciclo dei processi antropici, in analogia a quanto già effettuato per la Tabella 1, sarebbe possibile stimare in circa 116.500 t P/anno il P perduto, di cui 38400 t P/anno sono riferibili al P disperso nei fanghi e nell'effluente dei processi di depurazione. Il calcolo porterebbe a stimare una quantità di fosforo recuperabile dai processi di trattamento delle acque reflue pari al 17% del quantitativo annuo acquistato.

Elaborando, invece, i dati della FAO (2017) si possono stimare, al 2005, circa 180.000 t P/anno importate in Italia come minerale fertilizzante. Ciò significa che la stima massima del quantitativo recuperabile dagli impianti di trattamento delle acque (fanghi di depurazione e acque reflue effluenti) risulterebbe pari al 23% della materia prima minerale acquistata per scopi agricoli.

Non esistono per l'Italia valutazioni più precise o più recenti sui quantitativi di fosforo acquistati a li-

vello nazionale. Solo recentemente, nella cosiddetta "legge finanziaria" (bilancio di previsione dello Stato per l'anno finanziario 2018 e bilancio pluriennale per il triennio 2018-2020) si demanda al Ministero dell'Ambiente l'istituzione di un fondo destinato alla realizzazione della piattaforma italiana del fosforo, che raccolga informazioni sulla filiera di approvvigionamento della materia prima e sulle possibilità di raggiungimento dell'autosufficienza del ciclo antropico.

Indexmundi (www.indexmundi.com) riporta l'andamento dei prezzi dei fertilizzanti nel corso degli ultimi 20 anni. Occorre puntualizzare come il costo sia riferito a standard specifici per ogni tipologia di materia prima. In Tabella 2 si riportano i prezzi del superfosfato, del fosfato diammonico e della roccia

Tabella 2 – Costo specifico e percentuale di P_2O_5 per il triplo superfosfato (TSP), fosfato di-ammonico (DAP) e rocce fosfatiche (FAO, 2017)

Tipologia di fertilizzante		Costo specifico (€/t)		% P_2O_5
		2005	2017	
TSP	Superfosfato concentrato	167	230	45
	Fosfato diammonico	210	320*	47
-	Rocce fosfatiche	35	67	31

* Il costo del fosfato diammonico aggiornato al marzo 2018 e riportato da Agribusiness (2018) è pari a 324 €/t, escluse le spese di trasporto via nave (22-24 €/t) per DAP nord africano.

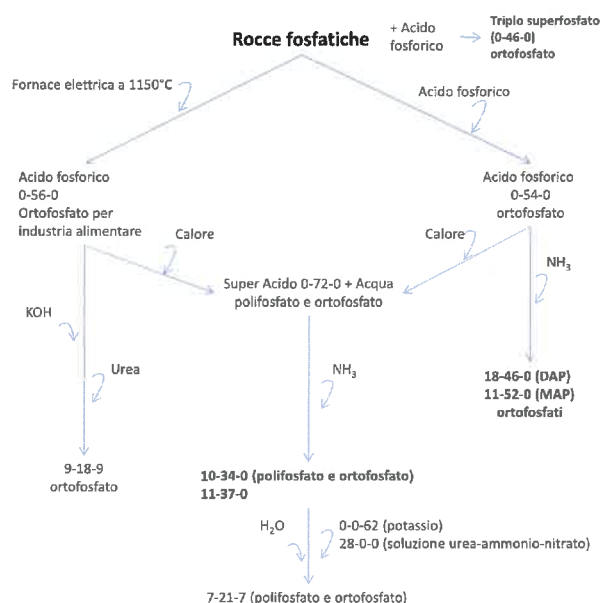


Figura 1 – Classificazione di alcuni fertilizzanti fosforici in funzione del processo produttivo (modificato da www.extension.umn.edu). I numeri tra parentesi rappresentano le percentuali di N-P-K del prodotto

fosfatica con le corrispondenti percentuali di P_2O_5 . L'indicazione dei costi della materia prima sono importanti per valutare la fattibilità economica del recupero di fosforo dal ciclo antropico e in particolare dagli impianti di trattamento delle acque.

Si segnala che le informazioni riguardanti i fertilizzanti naturali importati in Italia indicano che la percentuale di anidride fosforica minima per essere conteggiata nel database deve essere almeno pari al 25% (FAO – Statistics on fertilizers, 2017, “Trade values, Definitions and standards”).

In Figura 1 si riporta una classificazione base di diversi fertilizzanti in funzione del loro processo produttivo.

3. IL FOSFORO “SECONDARIO” DA IMPIANTI DI DEPURAZIONE

Il recupero del fosforo è un processo di riciclo funzionale e inoltre utile alla prevenzione dell'eutrofizzazione (Joint Research Centre, 2018).

La transizione verso un utilizzo sostenibile del fosforo si compone di molteplici azioni da applicare nei processi antropici. Gli interventi a scala locale spaziano dal bando del fosfato nei detergenti alla minimizzazione dell'erosione, passando per l'adozione di processi di recupero della bio-risorsa, non tralasciando, anche, la ridefinizione delle diete per uomini e animali. Una percentuale consistente della potenzialità di recupero proviene dallo sfruttamento dei prodotti finali dei processi depurativi.

La comunità europea considera il riutilizzo agricolo dei residui del trattamento delle acque reflue come “best practice” per il recupero di materia fosfatica secondaria. Per tali motivi è già in corso una proposta di regolamento europeo del pacchetto economia circolare (Procedure 2016/0084/COD) per la definizione di norme relative alla messa a disposizione sul mercato di prodotti fertilizzanti recuperati da materie seconde, inclusi i fanghi di depurazione.

Tecnologie di recupero possono essere applicate a flussi in uscita (es.: fanghi destinati allo smaltimento finale) oppure con integrazione di processi innovativi all'interno delle linee di trattamento dei processi depurativi. Negli ultimi 10 anni sono stati sviluppati numerosi progetti europei sul recupero del fosforo dal ciclo antropico. In Tabella 3 sono riportati i principali progetti europei (ultimati o in corso) che valutano le possibilità di recupero del fosforo dai residui degli impianti di trattamento delle acque reflue. Per una lista completa dei pro-

Tabella 3 – Principali progetti europei e non riguardanti il recupero di fosforo secondario

Progetto	Link web	Descrizione sintetica
Phosfarm	http://cordis.europa.eu/result/rcn/165129_it.html	Recupero di residui animali e digestato mediante fosfatasi e precipitazione del fosforo inorganico dalle frazioni liquide.
Phos4You	http://www.nweurope.eu/projects/project-search/phos4you-phosphorus-recovery-from-waste-water-for-your-life/	Recupero di fosforo dal trattamento delle acque reflue urbane. Stima il potenziale recupero in 113.000 tP/anno, che coprirebbe il 26% della domanda nell'Europa nordoccidentale, che, nel 2015 ha importato quasi il 100% del suo fabbisogno.
P-REX	http://p-rex.eu	Costituisce la prima valutazione di tutte le tecnologie innovative e delle tecniche utilizzabili per il recupero del fosforo dai fanghi di depurazione o dalle ceneri del mono-incenerimento.
RecoPhos	http://www.recophos.org	Recupero di fosforo dalle ceneri residue dell'incenerimento dei fanghi di depurazione mediante processo sostenibile.
SMART-Plant	http://smart-plant.eu	Soluzioni eco-innovative in 9 impianti pilota installati per due anni in 5 impianti di depurazione. Automazione dei processi per recupero di risorse, riduzione di energia ed emissioni di gas climalteranti.

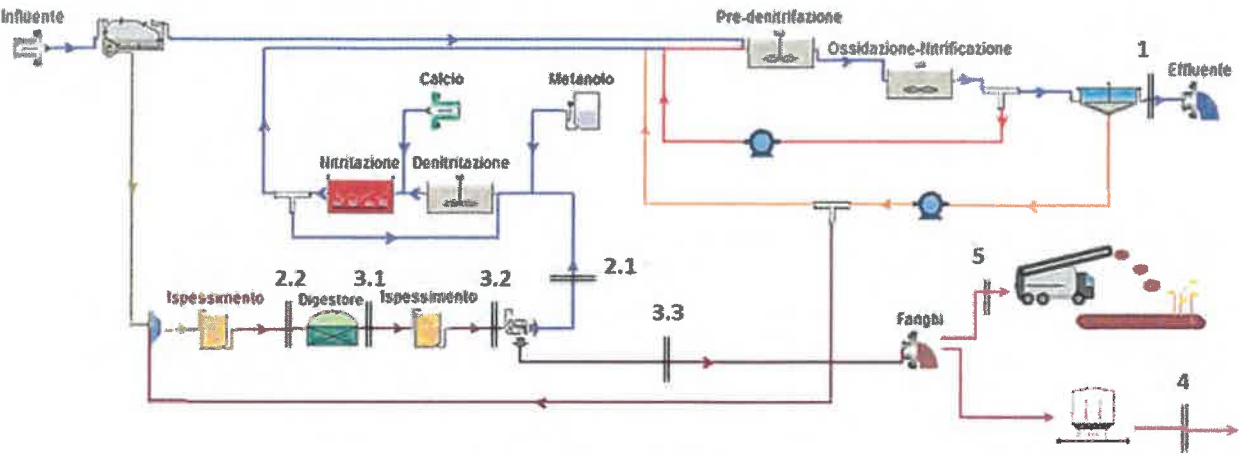


Figura 2 – Schema di flusso di un impianto di trattamento delle acque reflue urbane (adattato da Kabbe, 2013 e Montag, 2008). Recupero del fosforo: 1 – dall’effluente, 2.1 – dai surnatanti della linea fanghi, 2.2 – da fanghi non digeriti, 3.1 – da fanghi digeriti, 3.2 – da fanghi post-ispezziti, 3.3 – da fanghi disidratati, 4 – dalle ceneri di processi di mono-incenerimento, 5 – da utilizzo diretto in agricoltura del fango disidratato

getti si rimanda alle informazioni contenute nelle banche dati europee:

- European Phosphorus platform (<https://phosphorusplatform.eu/>);
- Sito CORDIS (<http://cordis.europa.eu/>);
- Sito HORIZON 2020 (<https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en>).

Una estesa panoramica dei progetti, redatta nel luglio 2017, è disponibile in ESPP (2017). Una estesa rassegna sulle tecnologie di recupero del fosforo dalle acque di rifiuto è riportata anche in Zhou (2017).

In Figura 2 è riportato uno schema generale di trattamento delle acque reflue urbane costituito da: sedimentazione primaria, processo a fanghi attivi con pre-denitrificazione e ossidazione/nitrificazione, trattamento di digestione anaerobica dei fanghi primari e biologici e possibile trattamento “sidestream” dei flussi surnatanti provenienti dalla linea fanghi. In Figura 1 sono indicati anche i principali punti di estrazione/recupero di materia prima del rilascio

finale al corpo idrico. Si può identificare un insieme di processi specifici per il recupero di prodotti fosfatici in funzione della sezione della linea acque o della linea fanghi scelta come fonte del recupero.

Una prima classificazione dei processi applicabili ai flussi di un impianto di depurazione è riportata in Tabella 4. Non è quindi compreso il recupero del nutriente da collettamento separato delle urine e successivo recupero per cristallizzazione di struvite (Bán e Dave, 2004, Ganrot et al 2007). Nelle sezioni 3.1 e 3.3, ovvero dei fanghi tal quali digeriti e dei fanghi disidratati, possono essere considerati anche quei processi non specificatamente mirati al recupero del fosforo come materia seconda ma dediti alla produzione di ammendanti compostati con fanghi in rispetto del D.Lgs 75/10. La sezione 5 di Figura 1 rappresenta lo spandimento diretto dei fanghi disidratati.

L’alto contenuto di P nei fanghi di depurazione è dovuto all’effetto di accumulo del fosforo nelle

Tabella 4 – Processi di recupero del fosforo applicabili a diverse matrici, in diverse sezioni di un impianto di depurazione, riferite alla Figura 2; da Egle et al. (2016), modificata

Fase acquosa		Fanghi		Ceneri	
Sezione	Processo	Sezione	Processo	Sezione	Processo
1	Precipitazione	3.1	Lisciviazione chimica a umido	4	Termo-chimico a base di cloruri (es: $MgCl_2$)
1	Scambio ionico	3.2	Ossidazione a umido		Termo-chimico a base di sali di sodio (es: Na_2SO_4)
2.1; 2.2	Precipitazione/Cristallizzazione	3.2	Ossidazione a umido super critica		Estrazione chimica, per lisciviazione acida delle ceneri
2.2	Cristallizzazione	3.3	Gassificazione con fusione dei fanghi		
		3.3	Carbonizzazione idro-termica		

Tabella 5 – Percentuali di anidride fosforica (su base secca) in diverse matrici

Campione	%P ₂ O ₅	Bibliografia
Fanghi urbani	5,6 – 22,00	Hossain et al., (2009)
Fango urbano con precipitazione di Al ₂ (SO ₄) ₃	6,13	Pettersson et al., (2008)
Fango urbano con precipitazione di Fe ₂ (SO ₄) ₃	5,86	Pettersson et al., (2008)
Letame suinicolo	5,20	Huang et al., (2011)
Letame bovino	1,50	Huang et al., (2011)
Truciolli di legno	1,27	Pettersson et al., (2008)
Superfosfato singolo	18,00 – 20,00	Adam et al., (2009)
Superfosfato triplo	40,00 – 46,00	IPNI (2017)

urine e nelle feci e all'effetto della concentrazione dei fanghi mediante trattamenti di separazione solido-liquido. La percentuale di fosforo nella frazione secca dei fanghi di depurazione può variare tra 1,53% (Song et al., 2014) e 3,77% (Gao et al., 2014). Hernandez et al. (2011), ri-

porta una percentuale di fosforo di circa 4% sul secco.

Considerando la percentuale di P₂O₅, ovvero, la metodologia standard per descrivere il contenuto di fosforo nella matrice solida per uso fertilizzante, Hossain et al., (2009), peraltro su un numero limitato di campioni di fanghi urbani prelevati a Sidney (Australia) misura percentuali comprese tra 5,6 e 22% di anidride fosforica (Tabella 5).

4. IL CONTESTO NORMATIVO DEI FANGHI DI DEPURAZIONE

La struttura normativa riguardante i fanghi di depurazione è ampiamente disaminata in letteratura (si veda: ISPRA 2015, A2A ambiente, 2017; Sanna, 2017). In Tabella 6 si riporta una sintesi dei principali riferimenti normativi europei e nazionali riguardanti la tematica dei fanghi di depurazione, il loro smaltimento e il possibile riutilizzo agricolo. La normativa fondamentale è il D.Lgs 99/92, richiamata anche dalle successive modifiche e integrazioni. La condizione indispensabile per utiliz-

Tabella 6 – Sintesi del quadro normativo europeo e italiano

Norma	Sintesi	Descrizione
Normativa europea		
86/278/CE	Direttiva fanghi e liquami	Regola l'utilizzo dei fanghi, specifica i valori massimi previsti per i metalli pesanti nel suolo e nei fanghi e definisce le quantità annue massime per lo spandimento sui terreni.
91/676/CE	Direttiva nitrati	Stabilisce misure di protezione dall'impatto dei nitrati sul suolo.
2008/98/CE	Direttiva rifiuti	Definisce il compito delle autorità nazionali per la gestione dei rifiuti, promuove riuso e riciclo e stabilisce i criteri per la difesa dell'ambiente.
Documento 21 settembre 2010	Working document on sludge and bio-waste	Primi accenni alla produzione e al consumo sostenibile.
Normativa italiana		
Metodiche analitiche IRSA-CNR (1984)	Metodi analitici per i fanghi	
Normativa tecnica del CEN	Caratteristiche chimico-fisiche e reologiche	
D.Lgs 99/92	Normativa fanghi	Recepisce la 86/278/CE, disciplina i fanghi in agricoltura (norme regionali specifiche).
D.Lgs 152/2006 e modifiche integrative	Norme in materia ambientale	Nella Parte IV i fanghi di depurazione sono considerati rifiuti speciali non pericolosi e devono essere riutilizzati ogni volta in cui il loro impiego risulti appropriato. Vieta lo smaltimento dei fanghi nelle acque superficiali dolci o salmastre.
Decreto interministeriale n. 5046 del 25 febbraio 2016	Criteri e norme tecniche generali per la disciplina regionale dell'utilizzazione agronomica	Disciplina l'uso agronomico degli effluenti di allevamento, del digestato di origine agricola e agroindustriale, delle acque reflue, ma non dei fanghi di depurazione.
D.Lgs 36/2003	Disciplina discariche	Elenca i rifiuti non smaltibili in discarica. I fanghi possono essere smaltiti in discarica se palabili.
D.Lgs 75/2010	Disciplina ammendanti e fertilizzanti	Impiego dei fanghi "opportunamente trattati" come ammendanti in agricoltura.
D.Lgs 205/2010	Disciplina combustibile solido secondario	

zare fanghi (soli, miscelati o compostati) in agricoltura è il rispetto dei vincoli in esso previsti (allegato I A, Allegato I B). Il D.Lgs 75/2010 consente di produrre ammendante compostato anche utilizzando fanghi di depurazione, purché il prodotto sia conforme ai limiti in esso riportati (Allegato 2). Il prodotto ammendante non è più considerato un rifiuto (end-of-waste). Lo spandimento di fanghi in agricoltura è ulteriormente soggetto a legislazione regionale e locale. In Tabella 7 sono riportati i riferimenti normativi delle principali regioni utilizzatrici dei fanghi di depurazione per scopi agricoli.

La dinamicità della legge regionale della Lombardia in cui gran parte dei fanghi italiani vengono trasformati in prodotti utilizzabili per l'agricoltura, ha causato una forte variabilità al prezzo di smaltimento finale del fango. Le variazioni normative lombarde in risposta al comportamento non propriamente corretto di alcune aziende di trasformazione e smaltimento finale ha causato un incremento sostanziale del costo specifico per la destinazione agricola fino a circa 100€/t_{25%} (t_{25%} rappresenta le tonnellate di fango al 25% di sostanza secca).

Il tema riguardante i fanghi di depurazione nel nostro paese è valutato soprattutto dal punto di vista dell'utilizzo agricolo e con il disegno di legge del senato 2323/2017 si intende delegare al governo un'ulteriore modifica della normativa in materia di utilizzo dei fanghi di depurazione in agricoltura.

In Inghilterra circa il 18% dei fanghi di depurazione è inviato alla distruzione termica (Water UK, 2010). In Svizzera, già dal 2008, la totalità dei fanghi di depurazione viene inviata a processi di incenerimento dedicati. Ai sensi di una gestione sostenibile dei rifiuti, l'Ufficio federale dell'ambiente svizzero (UFAM) riporta che i fanghi di depurazione disidratati contengono circa l'1% di fosforo, mentre le ceneri superano il 6%. Dal 2016 in Svizzera si sta delineando l'applicazione della normativa che obbliga al recupero del fosforo dalle ceneri derivanti dai processi di incenerimento. Dai primi mesi del 2018 è stato lanciato un gruppo di lavoro che definisca quale percentuale debba essere recuperata e in che condizioni (Swiss – German phosphorus recycling conference, 2017).

Analogamente, in Austria, l'obbligo è imposto agli impianti con potenzialità maggiore di 50.000 AE. In Germania è previsto il recupero del fosforo per impianti di potenzialità superiore a 50.000 AE se il contenuto su base secca supera il 2%. Inoltre, tali richieste sono previste anche per tutti i piccoli impianti che non potranno inviare i propri fanghi in agricoltura a causa delle restrizioni sempre più esigenti della normativa tedesca sui nitrati (Swiss – German phosphorus recycling conference, 2017). L'Europa demanda alle singole legislazioni nazionali la regolamentazione riguardante i combustibili solidi secondari (CSS). Nel nostro paese i fanghi disidratati non sono inclusi nell'elenco dei combustibili solidi secondari e non è ancora operativa la normativa statale dedicata all'economia circolare.

Tabella 7 – Sintesi del quadro normativo regionale riferito alle regioni con maggiore produzione e smaltimento agricolo dei fanghi

Regione	Norma	Descrizione
Lombardia	Deliberazione n. X/2031 del 01/07/2014	Disposizioni regionali per il trattamento e l'utilizzo, a beneficio dell'agricoltura, dei fanghi di depurazione delle acque reflue di impianti civili ed industriali in attuazione dell'Art. 8, comma 8, della Legge Regionale 12 Luglio 2007.
	Sentenza C.C. n. 234 del 31/01/2017	Rispetto, per l'uso agronomico dei fanghi in uscita dagli impianti di trattamento, dei valori limite previsti per la matrice ambientale suolo di cui alla Tab. 1, Colonna A, Allegato V, Parte IV del D.Lgs 152/2006.
	Deliberazione n. X/7076 del 11/09/2017	Disposizioni integrative, in materia di parametri e valori limite da considerare per i fanghi idonei all'utilizzo in agricoltura, alla DGR 2031/2014.
Emilia Romagna	Deliberazione 1801 7/11/2005	Integrazione e modifica della deliberazione 2773 del 29 dicembre 2004 come modificata dalla deliberazione n. 285 del 14 febbraio 2005 inerente le disposizioni in materia di gestione dei fanghi in agricoltura.
	DGRER 550/2007	Definisce valori soglia di attenzione per l'utilizzo del fango.
Veneto	DGRV n. 2241/2005	Limiti per i fanghi di depurazione biologica utilizzati in agricoltura.
	DRGV n. 568/2005	Limiti per i fanghi di depurazione biologica in ingresso agli impianti di produzione dell'ammendante compostato di qualità.
	DGRV n. 235/2009	Modifiche al 2241 e 568.
Piemonte	D.C.R. n. 140-14161 del 19 aprile 2016	Piano regionale di gestione dei rifiuti urbani e dei fanghi di depurazione.

La differenziazione dello smaltimento ultimo dei fanghi mediante processi di mono-incenerimento non è ancora prevista dalla legislazione nazionale. Solo negli ultimi mesi del 2017 i concetti di economia circolare iniziano ad entrare nelle previsioni delle aziende del servizio idrico integrato, con studi di ricerca e innovazione per il recupero del fosforo dalle ceneri di combustione o dalla precipitazione della struvite, o fosfato ammonico-magnesiaco ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) o MAP (mono-ammonium phosphate).

5. TECNOLOGIE DI RECUPERO

Il paragrafo riprende la classificazione proposta in Tabella 4. Per completezza sono state considerate anche le opzioni di utilizzo agricolo dei fanghi attualmente normate in Italia sintetizzate in Tabella 8. Queste costituiscono la base di confronto per i processi di recupero del P applicabili in specifiche sezioni dell'impianto tipo in Figura 2. In Tabella 9 (a pagina seguente) si riporta una sintesi di tali processi/tecnologie.

I processi e le tecnologie per il recupero del fosforo sono in forte fase di crescita, soprattutto nell'ultimo anno. Le informazioni qui raccolte non possono coprire la totalità dei processi attualmente studiati o utilizzati nel mondo. Si rimanda a <https://de.batchgeo.com/map/0f9d56a3aa57a51379a3cb23af27d202> per un elenco sintetico geo-localizzato delle principali tecnologie aggiornato al 2017 di cui la Figura 3 riporta una visione a livello europeo.

5.1. Uso diretto in agricoltura (UdA)

L'applicazione diretta su terreni agricoli può essere considerata una metodologia di recupero del fosforo contenuto nei fanghi disidratati. Da dati Utilitalia (2017) su un campione che copre il 46,5% (pari a 35 milioni di AE) della potenzialità complessiva degli impianti italiani, la produzione annuale di fanghi risulta pari a 395.000 tonnellate di



Figura 3 – Geolocalizzazione dei processi di recupero del P da impianti di trattamento delle acque reflue in Europa. In esercizio (in rosso), pilota (in blu), in costruzione (in verde), pianificati (in giallo)

sostanza secca (tSS/anno). Il 15% di tali fanghi viene inviato in agricoltura e il 41% a impianti di compostaggio. Rientrano in questa categoria i fanghi di cui al D.Lgs 99/92 e modifiche regionali specifiche.

5.2. Trasformazione in correttivi (Tc) e ammendante compostato con fango (Acf)

In questa categoria rientrano i fanghi di cui al D.Lgs 99/92 e integrazioni successive che possono essere utilizzati nella creazione di un prodotto (e non più un rifiuto) ammendante dopo miscelazione con matrici dell'ammendante compostato misto e verde. La percentuale in peso del fango di depurazione non può essere superiore al 35% della miscela iniziale. Dal 2016 con le modifiche al D.Lgs 75/2010 è rientrato tra i prodotti end of waste anche il correttivo calcio-magnesiaco (gesso o carbonato di calcio di defecazione – biosolfato). La trasformazione in gesso di defecazione avviene mediante idrolisi basica con miscelazione del fango disidratato con ossido di calcio e acido solforico.

Tabella 8 – Sinottico dei processi di recupero dei fanghi in agricoltura attualmente normati in Italia

Processo	Prodotto recuperato	Caratteristiche richieste	Sezione dell'impianto
Spandimento diretto	-	D.Lgs 99/92 e modifiche regionali specifiche	5 – fanghi disidratati
Compostaggio	Ammendante compostato con fango	D.Lgs 99/92 e modifiche regionali specifiche per i fanghi e D.Lgs 75/2010 per il prodotto finale end of waste	2.2-5 – fanghi biologici trattati o non trattati
Idrolisi	Ammendante bio-solfato	Punto 2.1 dell'allegato 3 del D.Lgs 75/2010	3.1-3.2-5 – fanghi digeriti/ispessiti o fanghi disidratati

Tabella 9 – Sintesi dei principali processi/tecnologie di recupero del fosforo dalla fase acquosa (sezioni 1 e 2. in Figura 2), dalla linea fanghi (sezioni 3. in Figura 2) e dalle ceneri di processi termici (sezione 4. in Figura 2)

Processo	Scala	Prodotto recuperato	Caratteristiche richieste	Sezione dell'impianto (v. Fig. 2)
Pearl (OSTARA) [®]	Piena	Struvite (Crystal green)	EBPR e minima rimozione chimica del P (Britton, 2009)	2.1 – surnatanti della linea fanghi
P-ROC [®]	Pilota	Fosfato di calcio	Elevato P solubile ed EBPR	
Phostrip	Piena	Fosfato di calcio o struvite	EBPR	
Phospaq	Piena	Struvite	EBPR	
DHV Crystalactor [®]	Piena	Fosfato di calcio o struvite	EBPR	
Unitika Phosnix	Piena	Struvite	EBPR	
ProPhos	Lab	Fosfato di calcio	EBPR	
REM NUT [®]	Lab	Struvite	Trattamenti terziari	1 – effluente liquido
Kurita	Piena	HAP o Struvite	EBPR	2.1 – surnatanti della linea fanghi
AirPrex [®]	Piena	Struvite	EBPR	3.1 – fanghi digeriti
NuReSys	Piena	Struvite	PO ₄ -P > 45 mg/l. Meglio se EBPR	
Fix-Phos	Pilota	Fosfato di calcio	EBPR (Petzet e Cornell, 2009)	In digestione anaerobica
Seaborne/Gifhorn	Piena	Struvite	Suggerito EBPR	3.1 – fanghi digeriti
Budenheim/ExtraPhos [®]	Pilota	Fosfato di calcio	Qualsiasi fango, anche da rimozione chimica del P mediante sali ferrosi	3.1 – fanghi digeriti
Phoxnan	Lab	Acido fosforico	EBPR o precipitazione del P mediante sali di alluminio (Blocher et al., 2012)	
Prisa	Pilota	Struvite	EBPR	2.2 – recupero da fanghi non digeriti pre ispessiti
HeatPhos	Piena	Fosfato di calcio	EBPR	2.2 – fanghi non digeriti
Wasstrip	Pilota	Struvite	EBPR	
Kobe MAP (Struvite)	Pilota	Struvite	EBPR	2.1 – surnatanti della linea fanghi e 2.2 – fanghi non digeriti
Mephrec process	Pilota	Ceneri di processo contenenti Ca-Si-PO ₄ (10-25% P ₂ O ₅)	Non indicate	3.3 – fanghi disidratati
Stuttgart	Pilota	Struvite		3.1 – fanghi digeriti
Phoxnan	Pilota	Acido fosforico	EBPR o precipitazione con Al	3.1 – fanghi digeriti
Aqua reci [®]	Pilota	Fosfato di calcio	Non indicate	3.3 – fanghi disidratati
Fix-Phos	Pilota	Fosfato di calcio		
Ashdec	Pilota	Ceneri prive di metalli pesanti		
Ashdec Rhenania	Pilota			
PASH	Lab	Fosfato di calcio		
LEACHPHOS	Pilota	MAP o CaP (13% P ₂ O ₅)		
ECOPHOS	Piena	Acido fosforico		
RECOPHOS	Piena	RecoPhos P 38 (ottempera la legislazione tedesca per i fertilizzanti)		
EcoRin [®]	Pilota	Fosfato di calcio		3.1 – fanghi digeriti
Terranova [®] ultra	Piena	TerraNova ultra [®] (P ₂ O ₅ > 16%)		3.1 – fanghi digeriti 3.3 – fanghi disidratati

Esistono processi di trasformazione del fango tal quale con tenore di secco inferiore al 2,4% ovvero in uscita dai digestori e/o ispessitori della linea fanghi (sezioni 3.1 e 3.2 di Figura 2). In tal caso il processo è costituito da una prima fase di incremento del pH, fino a 9,5, mediante calce; una fase di neutralizzazione con acido solforico e cloruro ferrico. Tali correttivi sono i materiali da aggiungere al suolo in situ principalmente per modificare e migliorare proprietà chimiche anomale del suolo dipendenti da reazione, salinità, tenore in sodio. Il prodotto finale correttivo è vincolato ad avere:

- un titolo minimo di CaO pari al 15% sul secco;
- un titolo minimo di SO_3 pari al 10% sul secco;
- dichiarazione dell'azoto totale, del CaO totale e dell' SO_3 totale;
- indicazione del materiale biologico idrolizzato.

I fanghi di depurazione utilizzati come matrice devono rispettare i limiti in nota 7 del punto 2.1 dell'allegato 3 del D.Lgs 75/2010 tra cui PCB minore di 0,8 mg/kgSS al pari dell'ammendante compostato con fanghi.

5.3. Precipitazione/cristallizzazione (P/C)

Il recupero in fase acquosa da soluzioni ricche di fosforo viene effettuato con processi di precipitazione/cristallizzazione a base di magnesio o calcio. Il fosforo recuperato può essere nella forma di struvite (MAP , $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), o idrossiapatite (HAP , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

Il processo di formazione della struvite (rapporto stechiometrico $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$) 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Le Corre et al., 2009). Bird (2015) propone 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 processo è applicabile in impianti con rimozione biologica del fosforo (Enhanced Biological Phosphorus Removal, EBPR), nei quali il fosforo da recuperare non è legato con altri metalli (Le Corre et al., 2009), come invece accade nei processi di rimozione chimica. Ciò limita la diffusione del recupero di struvite su larga scala in quanto, almeno in Italia, i processi EBPR sono poco diffusi. Inoltre il MAP fertilizzante prodotto è circa 3 volte più

caro della roccia fosfatica utilizzata come materia prima (Bird, 2015). Il recupero mediante precipitazione controllata della struvite è importante laddove occorre prevenire il rischio di formazione di incrostazioni di struvite, con ostruzione delle tubazioni a valle dei processi di digestione anaerobica. Tali condizioni si appalesano laddove è presente nelle acque una elevata concentrazione di magnesio e con surnatanti caratterizzati da concentrazioni di fosforo superiori a 100 mgP/L (Stemann et al., 2014). In Italia non sono documentati molti casi di intasamento delle tubazioni che determinino interventi di manutenzione straordinaria tali da rendere vantaggioso il trattamento di precipitazione controllata della struvite e considerare positivamente il potenziale recupero di fosforo. Come esempi di processi funzionanti da oltre un ventennio, si citano gli impianti di trattamento EBPR di Matsue e Fukuoka (Giappone), in esercizio, rispettivamente dal 1997 e dal 1998, con recupero di struvite dai surnatanti della digestione anaerobica. Il refluo in ingresso ai reattori contiene circa 1000 mg/l di P e una concentrazione di solidi sospesi sempre inferiore a 200 mg/l per evitare l'inibizione della crescita del cristallo di struvite. Fino a 1150 m^3/d di surnatante viene immesso in 3 reattori a letto fluido (SRT di 10 giorni) con aggiunta di MgCl_2 con rapporto Mg/P di circa 0,8 e controllo del pH nel range 8,5-9,0 con soluzione di NaOH. Dal fondo vengono estratti fino a 150 t/anno di struvite da 0.5-1 mm di diametro (ovvero circa 15 t/anno come P) (Othake e Okano, 2015). Nel caso specifico il recupero era stato effettuato per ridurre l'eutrofizzazione del corpo idrico ricettore finale anche se economicamente sfavorevole per il costo elevato dei reagenti utilizzati.

Altre tecnologie di cristallizzazione con processo a letto fluido sono: reattore Pearl di Ostara (Britton, 2009), Crystalactor DHV (Giesen, 2009) P-Roc (Kalogo e Monteith, 2008) e Il processo Prophos (BMBF/BMU, 2013). Esistono anche tecnologie che rientrano nei processi con colonne aerate quali: Phospaq (Paques, 2013), Unitika Phosnix (Morse et al., 1998), Air-prex (SH+E Group, 2012), Budenheim (CEEP, 2013) e NuResys (NuReSys, 2013). Altri processi di cristallizzazione sono riportati nello schema di sintesi in Tabella 9.

Wilfert et al., (2015) considerano la possibilità del recupero del fosforo e del ferro dalla vivianite ($\text{Fe}^{+2}3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$) nel caso di impianti di trattamento delle acque reflue che utilizzano sali di ferro per la precipitazione del fosforo. Al momento, tuttavia, non sono documentate applicazioni a

scala reale. Sperimentazioni di separazione della vivianite dai fanghi essiccati mediante separatore magnetico Frantz, non hanno portato a un grado di separazione sufficiente per garantirne la convenienza economica, poiché, spesso, la vivianite contiene impurità organiche (Bouderbala, 2016). Il tema di ricerca è comunque attuale e studi preliminari sulla separazione della vivianite da fanghi tal quali mediante separatore magnetico Jones sono stati effettuati da Nguyen (2017).

5.4. Scambio ionico (si) e adsorbimento (ads)

Dopo trattamenti di precipitazione chimica 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. Midorikawa et al., (2008) hanno 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 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). Ohtake e Okano (2015) stimano un recupero possibile di 250 tonnellate annue di HAP (idrossiapatite) dall'applicazione di tale processo nell'impianto di depurazione di Kasumigaura. 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) e utilizzato a valle di un processo di carbonizzazione idrotermica denominato Terranova® Ultra (Terranova energy, 2017)

5.5. Carbonizzazione idro-termica dei fanghi (cIf)

Il processo di carbonizzazione idro-termica dei fanghi è costituito da un processo di deidratazione 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 effettuare una dissoluzione completa del fosforo biologico. A valle del reattore di carbonizzazione è presente una fase di separazione mediante filtropressa che concentra un flusso di fango disidratato fino al 65% di sostanza secca e lascia nel filtrato una concentrazione di P nel range 8-10 g/l. Infine un processo di precipitazione mediante aggiunta di CSH 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%. Il costo specifico totale dichiarato dal produttore della tecnologia è pari a 39,4 € per tonnellata di fango in ingresso (Terranova energy, 2017).

5.6. Lisciviazione chimica a umido e precipitazione (LcU)

Esistono due tipologie di processo di lisciviazione a umido: il processo Seaborne/Gifhorn (Esemen, 2013 e Nieminen, 2010) e il processo Stuttgart (Weideler et al., 2005). Il primo, schematicamente rappresentato in Figura 4 tratta un flusso di 110 m³/d, in uscita dalla digestione anaerobica dell'impianto di Gifhorn, con una concentrazione di P pari a 600 mg/l (66 kgP/d). La lisciviazione acida

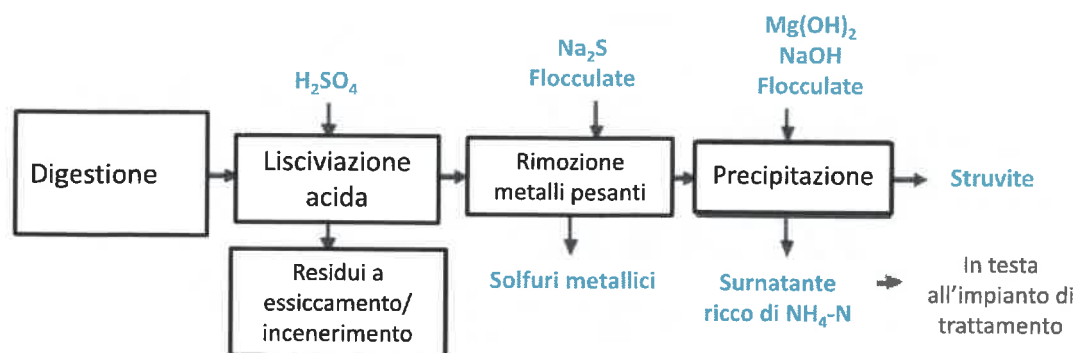


Figura 4 – Processo Gifhorn (modificato da Nieminen, 2010)

con 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, nel caso specifico richiede un dosaggio di 4,5 l/m³ di acido solforico. Se occorre incrementare la dissoluzione di metalli pesanti si può dosare perossido di idrogeno. Dopo due ore di contatto, la parte insolubile viene separata per centrifugazione. I residui possono essere inviati a essiccamento 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 (circa 20 kg/d di Na₂S). 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 e Mg(OH)₂ per incrementare il pH fino a 8,7-9. Il prodotto finale, circa 680 kg/d, è composto da una miscela di sali fosfatici MgNH₄PO₄·6H₂O, Mg₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂, (NH₄)₃PO₄, MgHPO₄·3H₂O, CaHPO₄·nH₂O e (NH₄)₂HPO₄, amorfi (90%) e cristallini (10%), che contengono complessivamente circa il 50% del fosforo totale in ingresso.

Il secondo processo (Stuttgart), in modo analogo, prevede una prima lisciviazione acida con successiva filtro-pressatura per ottenere un filtrato ricco di fosfati che viene in seguito inviato a una complessazione mediante aggiunta di acido citrico (in rapporto 1-1.5 con i fosfati metallici presenti). Nel reattore di complessazione si aggiunge anche ossido di magnesio e idrossido di sodio per incrementare il pH fino a 8-8.5, valori favorevoli alla successiva agglomerazione e cristallizzazione della struvite in un bacino di calma con HRT di 24 ore. Il costo dei soli reagenti è stimato in 2-3 €/kg di struvite prodotta (Antakyali et al., 2013).

5.7. Ossidazione a umido (OU) e ossidazione a umido super-critica (sOU)

L'ossidazione a umido classica è applicata nel processo Phoxnan (Blöcher et al., 2012) mentre, un'ossidazione a umido supercritica viene utilizzata nel processo Aqua Reci® (Stenmark, 2003), entrambi attualmente in esercizio a scala pilota. Il processo Phoxnan combina l'ossidazione a umido a bassa pressione e la nano-filtrazione dei fanghi di depurazione. Il fango viene ossidato a pH 2, 200 °C e 20 bar mediante processo LOPROX

(Blöcher et al., 2012). I solidi vengono poi separati dall'eluato mediante nano-filtrazione. Circa il 54% del fosforo è recuperabile come acido fosforico. Il costo complessivo del processo è di circa 357 €/tSS. Non è noto se il calcolo consideri anche il costo del trattamento dei surnatanti ricchi di azoto ammoniacale che devono essere riciclati in testa all'impianto di trattamento. Il tasso di recupero del fosforo 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 di 221 bar e una temperatura superiore 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 HRT 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 del fosforo è effettuato mediante una serie di processi batch di ispessimento e filtrazione secondo lo schema proposto in Figura 5 (a pagina seguente) in cui il fosforo viene estratto in condizioni alcaline usando calce. Stendhal e Järfverström (2004) stimano in 248 €/t SS il costo totale per il processo di ossidazione a umido supercritica associata ai processi di ispessimento e separazione. Il costo di solo esercizio è di 128 €/t SS.

5.8. Gassificazione con fusione dei fanghi (in altoforno) (GfF)

Il processo di gassificazione dei fanghi è stato introdotto dalla compagnia tedesca Ingitec (marchio registrato Mephrec®) Nello specifico può anche essere classificato nei processi di recupero termochimico dalle ceneri (Lema e Suarez, 2017). I fanghi disidratati (25% – 30% SS) vengono inviati ai processi sinteticamente rappresentati in Figura 6 (a pagina seguente). Una fase di essiccamento fino all'80% in contenuto di sostanza secca cui segue una miscelazione con calce e ceneri di incenerimento fanghi) e la compattazione in "mattonelle" che vengono alimentate ad una fornace di gassificazione a temperatura superiore a 1450°C dopo l'aggiunta di carbone. Il processo, ancora in scala pilota è stato testato in un impianto industriale presso Friburgo ed è stato selezionato tra 13 tecnologie candidate, come alternativa di smaltimento dei fanghi e recupero di energia e materia per la regione della Baviera. Attualmente è in fase di av-

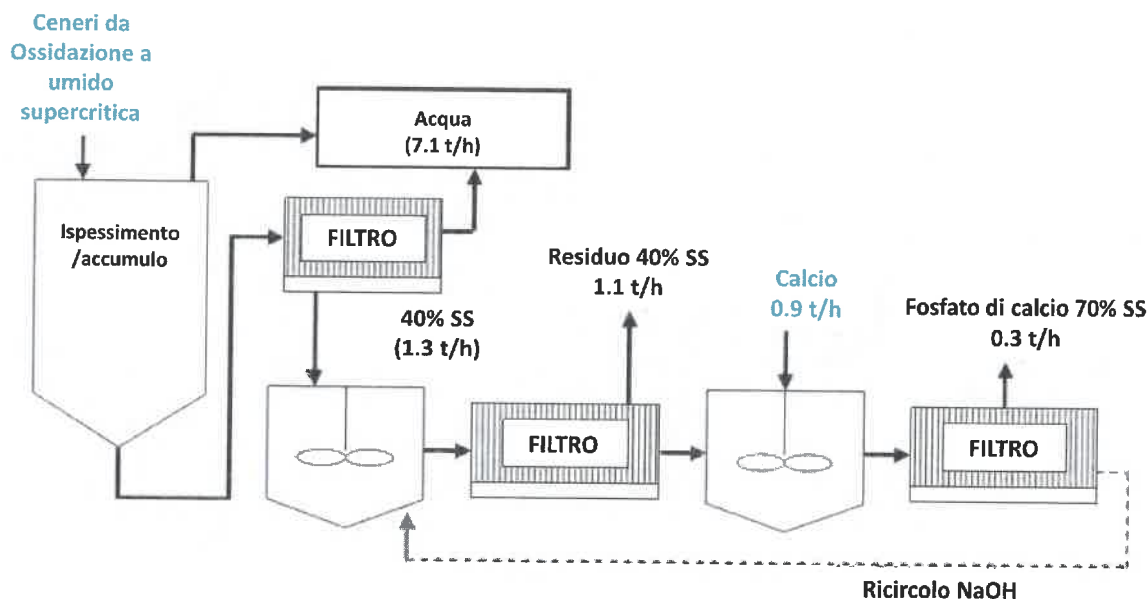


Figura 5 – Processo di recupero del fosforo come fosfato di calcio a valle del processo di ossidazione a umido supercritica (processo Aqua Reci, modificato da Stendahl e Jüfverström, 2004)

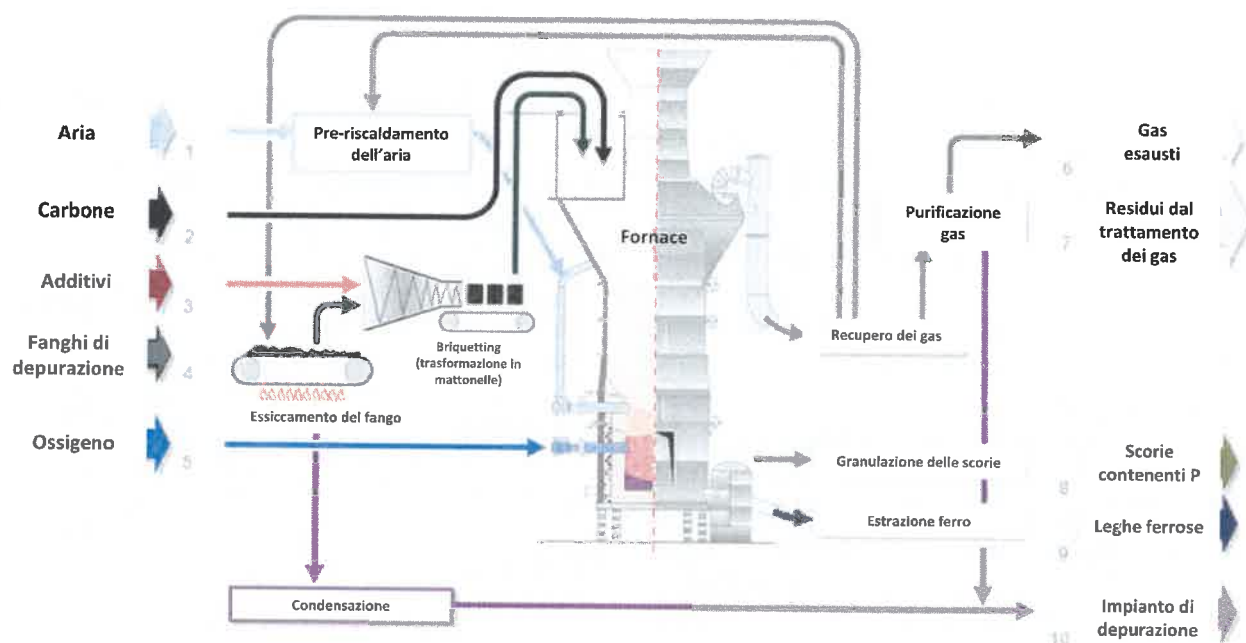


Figura 6 – Rappresentazione dello schema di processo Mephrec (modificato da <https://bmbf.nawam-erwas.de>)

viamento un impianto pilota da 0,5 t/h di fango, al 25% di secco, presso l'impianto di depurazione di Norimberga 1. L'importo complessivo dello studio in scala pilota è di circa 5,7 milioni di euro. I prodotti finali del processo sono: una lega di ferro fusa, scorie granulari in un bagno a base acquosa con basso contenuto di metalli e un gas riutilizzabile per usi energetici dopo opportuna purificazione (Grüner et al. 2017). Non sono note le concentrazioni di azoto nei flussi liquidi di ricircolo in testa all'impianto. Le scorie di processo sono ricche di Ca-Si-PO_4 (10-25% P_2O_5).

5.9. Recupero del fosforo dalle ceneri del mono-incenerimento dei fanghi

I processi di recupero del fosforo da ceneri di impianti di mono-incenerimento fanghi sono, generalmente, classificati in base alla tipologia di fosforo prodotto. Nel caso specifico si riporta una classificazione in funzione della tipologia di processo applicato, seguendo lo schema di Figura 1. In media, i componenti delle ceneri da mono-incenerimento sono SiO_2 (35-40%), Al_2O_3 (15-20%), Fe_2O_3 (10-20%), CaO (15-25%), e P_2O_5 nel range 9-27% (Petzet e Cornel, 2013).

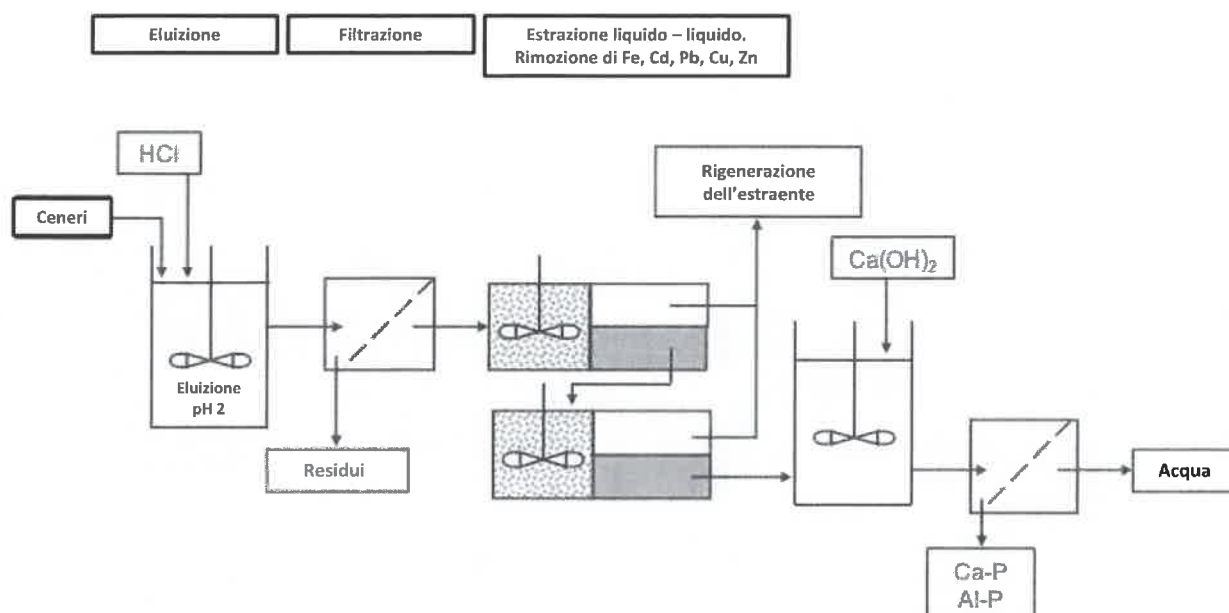


Figura 7 – Schema del processo PASCH (modificato da Petzet e Cornel, 2013)

5.9.1. Processo termo-chimico (TC)

Il processo termochimico è costituito da un dosaggio di cloruro e da un trattamento termico tra gli 850 e i 1000°C in modo da rimuovere i metalli pesanti. La tecnologia ASH DEC nasce a partire dal progetto europeo SUSAN EU-FP6. Nel forno rotativo le ceneri dei fanghi reagiscono con Na_2SO_4 (AshDec® depollution) o MgCl_2 (AshDec® Rhenania) lasciando evaporare i metalli pesanti e precipitare le ceneri contenenti fosfati. Le scorie prodotte hanno un quantitativo di P_2O_5 medio del 20% (Lema e Suarez, 2017).

L'AshDec® è stato applicato a scala pilota, dal 2008, presso Leoben (Austria) ed è stato definito il progetto presso l'impianto di mono-incenerimento di Zurigo per recuperare il fosforo dalle ceneri. Gli alti costi del progetto hanno fatto rimandare la realizzazione e le ceneri sono attualmente avviate in appositi siti di stoccaggio.

Come già precedentemente riportato, anche il processo di gassificazione dei fanghi Mephrec può essere classificato nei processi termochimici. Una terza tecnologia esistente è il RecoPhos, documentato nell'omonimo progetto europeo (Recophos, 2013). Il processo pilota RecoPhos, derivato dal processo di formazione del superfosfato triplo, è in grado di produrre 1000 t/mese di fertilizzante da ceneri di fanghi di mono-incenerimento ed è costituito da una gassificazione a 1300°C del fosforo presente nel fango essiccato miscelato con carbone e silice (SiO_2). Il fosforo evaporato viene condensato come fosforo bianco o, nel caso di una successiva ossidazione, si può ottenere acido fosforico.

5.9.2. Processi acidi a umido

Il fosforo nelle ceneri è normalmente legato ad alluminio Al-P e calcio (Ca-P, whitlockite). Nei processi di lisciviazione a umido si effettua una dissoluzione in ambiente acido ($\text{pH} < 2$) seguita, solitamente, da una filtrazione o separazione liquido-liquido e una successiva precipitazione o scambio ionico.

I principali processi di lisciviazione a umido per l'estrazione del fosforo sono:

- PASCH (Montag et al., 2011);
- LEACHPHOS® (Morf, 2012);
- EcoPhos (DeRuiter, 2014).

Il processo PASCH è costituito da fasi di estrazioni liquido-liquido secondo lo schema presentato in Figura 7. Il processo di precipitazione del fosforo nel momento di incremento del pH con aggiunta di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avviene al 50% sotto forma di Al-P. Sono richiesti ulteriori reagenti basici per una successiva precipitazione come Ca-P. Il costo dei reagenti, quindi, incide molto sul costo operativo finale che risulta il più alto tra i 19 processi considerati da una valutazione comparativa tecnologica, ambientale ed economica effettuata da Egle et al. (2016).

Il processo LeachPhos, brevettato da BSH Umweltservice GmbH è costituito da un primo processo di contatto in soluzione acida delle ceneri del mono-incenerimento in soluzione con H_2SO_4 . Le ceneri sono poi separate mediante filtrazione e inviate ad un reattore di precipitazione con NaOH e calce da cui il precipitato composto da Ca-P viene estratto e filtrato (Figura 8 – a). Il processo utilizza circa 5,6 kg H_2SO_4 /kgP, 0,6 kg NaOH/kgP e 3,9 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /kgP.

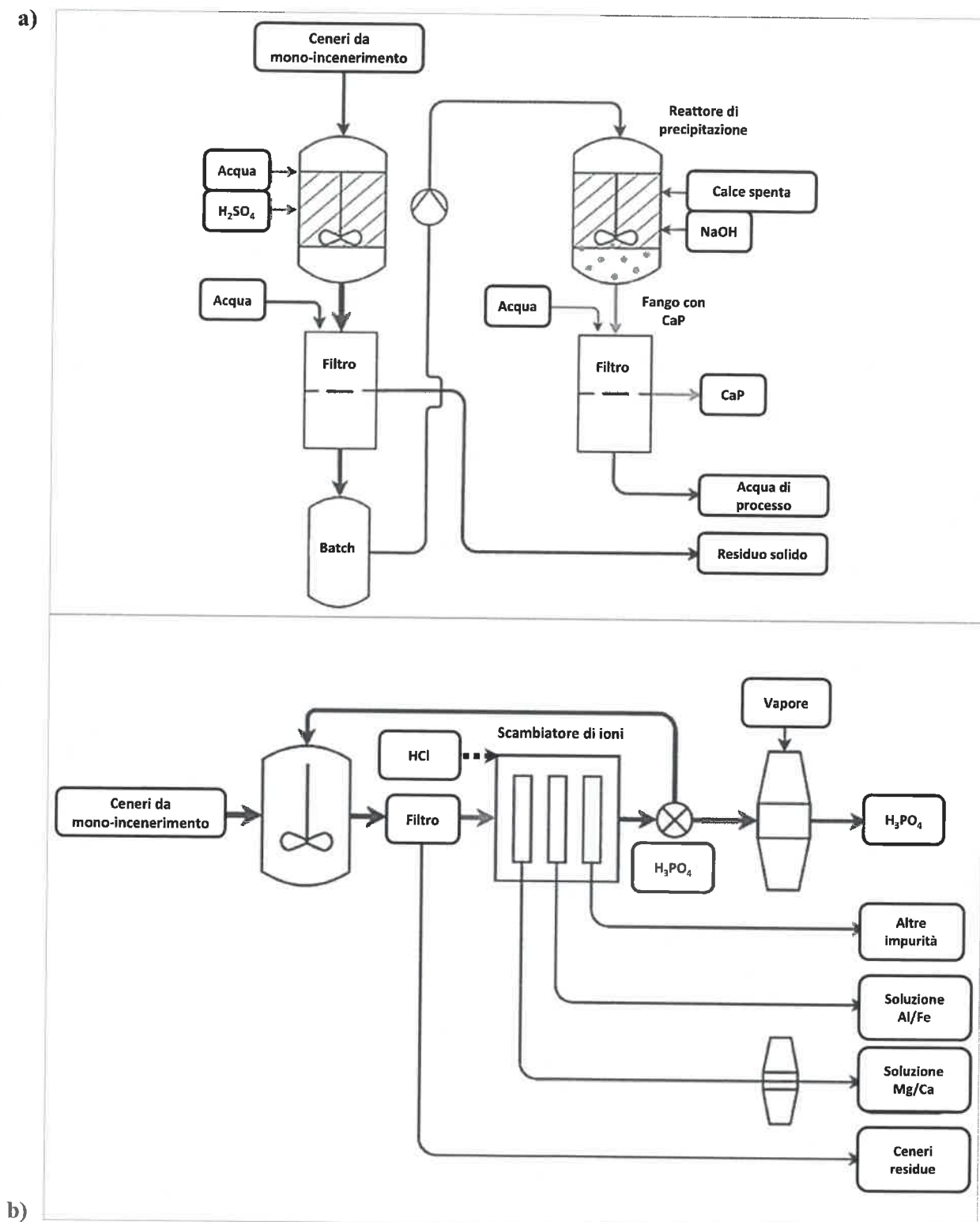


Figura 8 – a) rappresentazione schematica del processo LeachPhos; b) rappresentazione schematica del processo EcoPhos (modificati da Lema e Suarez, 2017)

Il sistema EcoPhos (Figura 8 – b), originariamente sviluppato per la produzione di acido fosforico da rocce fosfatiche a basso grado di P_2O_5 , è costituito da un reattore di digestione delle ceneri con acido fosforico, una fase di filtrazione per rimuovere eventuali residui solidi, una successione di

resine¹ scambiatrici di ioni che permettono di separare Al, Fe, Mg e Ca. Una parte dell'acido solforico recuperato viene ricircolato nel reattore di

¹ Circa 2.1 grammi di resina per kg di fosforo recuperato, considerando il 15% di P nelle ceneri (Lema e Suarez, 2017).

contatto/reazione con le ceneri mentre una frazione viene inviata ad una fase di concentrazione con vapore. Le resine sono rigenerate con circa 0,9 litri di HCl per kg di cenere trattato e i flussi recuperati (Ca-/Mg-/Al-/Fe-/Cl) possono essere valorizzati per scopi industriali o come reagente per la precipitazione chimica del fosforo in impianti di trattamento delle acque reflue). Al momento della stesura del documento è operativo un impianto a Varna (Bulgaria) che tratta rocce fosfatiche con basso grado di P_2O_5 ed è in fase di progettazione un impianto che tratterà le ceneri di mono-incremento a Dunkerque, in Francia.

Come evidenziato dall'elevato numero di processi/tecnologie di recupero sviluppate negli ultimi 10-15 anni il tema del recupero del fosforo è in generale basato sulla resa dei processi di lisciviazione dei fanghi umidi, disidratati o sulle ceneri dei fanghi inceneriti (o pirolizzati). Sono recenti gli studi di Tarko et al. (2014) in cui sono state studiati gli effetti degli usi di acidi differenti sulla resa di estrazione finale. In particolare l'efficienza di estrazione di P aumenta utilizzando HNO_3 in sostituzione ad H_2SO_4 . D'altra parte Li et al. (2018) considerano H_2SO_4 migliore, nel caso si desideri estrarre anche zinco e rame oltre al fosforo.

Ulteriori proposte, a livello di ricerca, sono state considerate da Guedes et al. (2014) e Ottosen et al. (2014) per incrementare, mediante elettrodialisi, la separazione del fosforo dai metalli pesanti. Tali processi, al momento, incrementerebbero ulteriormente i costi di esercizio, già elevati a causa del forte consumo di reagenti.

Ulteriori processi in fase dimostrativa considerati nel progetto Interreg NWE Phos4you (2016-2020) sono:

- Bio-acidificazione del fango (studiato da IR-STEAM France), in combinazione con la precipitazione della struvite mediante il processo Struvia di Veolia.
- Estrazione chimica acida del fosforo da fango parzialmente essiccato seguita da una fase di estrazione reattiva, una fase di precipitazione frazionaria per eliminare i metalli e una precipitazione finale basica per ottenere fosfato di calcio o di magnesio. Tale processo in fase di studio all'università di Liegi è attualmente in fase dimostrativa con un sistema mobile che sarà testato su diversi impianti di trattamento delle acque in Europa.
- Trattamento dei fanghi con processo termochimico a due stadi (processo EuPhoRe) in cui: una fase riduttiva di pirolisi a 650-750°C è associata ad una fase ossidativa a 900-1000°C in un

forno rotativo seguita da una fase di purificazione dei gas. Un primo impianto pilota da 100 kgSS/h è in fase di costruzione in Germania.

6. *CONSIDERAZIONI COMPARATIVE TRA I PROCESSI DI RECUPERO DEL FOSFORO*

Molte tecnologie e processi sono stati sviluppati per recuperare prodotti come la struvite, l'idrossiapatite, l'acido fosforico, il fosforo bianco, il fosfato di potassio o di calcio mediante l'utilizzo di molteplici reagenti in schemi reattoristici tipici dell'industria chimica. Anche se il numero di installazioni è in progressivo aumento, restano da considerare gli aspetti critici comuni a tutti i processi:

- la necessità di uno sviluppo normativo dell'economia circolare che favorisca la commercializzazione dei prodotti ottenuti dai fanghi.
- La fattibilità economica, anche in funzione della definizione di un mercato per il prodotto finale.
- La valorizzazione delle ceneri residue a valle dei processi di recupero del fosforo.
- La formazione di personale specializzato in processi solitamente non legati ad impianti di trattamento delle acque reflue urbane.
- Il confronto macro-economico a scala nazionale/globale del fosforo recuperato dai cicli antropici con il mercato del fosforo ottenuto dalle fonti minerali classiche.

Un primo approccio metodologico comparativo da un punto di vista tecnico, ambientale ed economico di numerosi processi è stato considerato da P-Rex (2015). Successivamente Egle et al. (2016) riportano una valutazione comparativa per 18 delle tecnologie considerate in Tabella 9 rispetto ad un unico sistema di riferimento (impianto di trattamento delle acque reflue tipo) con una portata influente pari a 20.000 m³/d, e un apporto pro capite di fosforo pari a 1,8 gP/AEd ovvero una concentrazione in ingresso di fosforo pari a 9 mg/l per un impianto da 100.000 AE e apporto idrico in fognatura di 1,8/0,009 = 200 l/AE/d. In seguito, i risultati sono stati analizzati mediante approccio LCA da Amann et al. (2018). I risultati sintetizzati in Figura 9 (a pagina seguente) possono essere utilizzati per una preliminare catalogazione delle tecnologie/processi meno impattanti dal punto di vista economico, ambientale ed energetico. Occorre però segnalare che il sistema di riferimento per la valutazione dei costi preso in esame nei due studi è costituito da: una sezione biologica (con rimo-

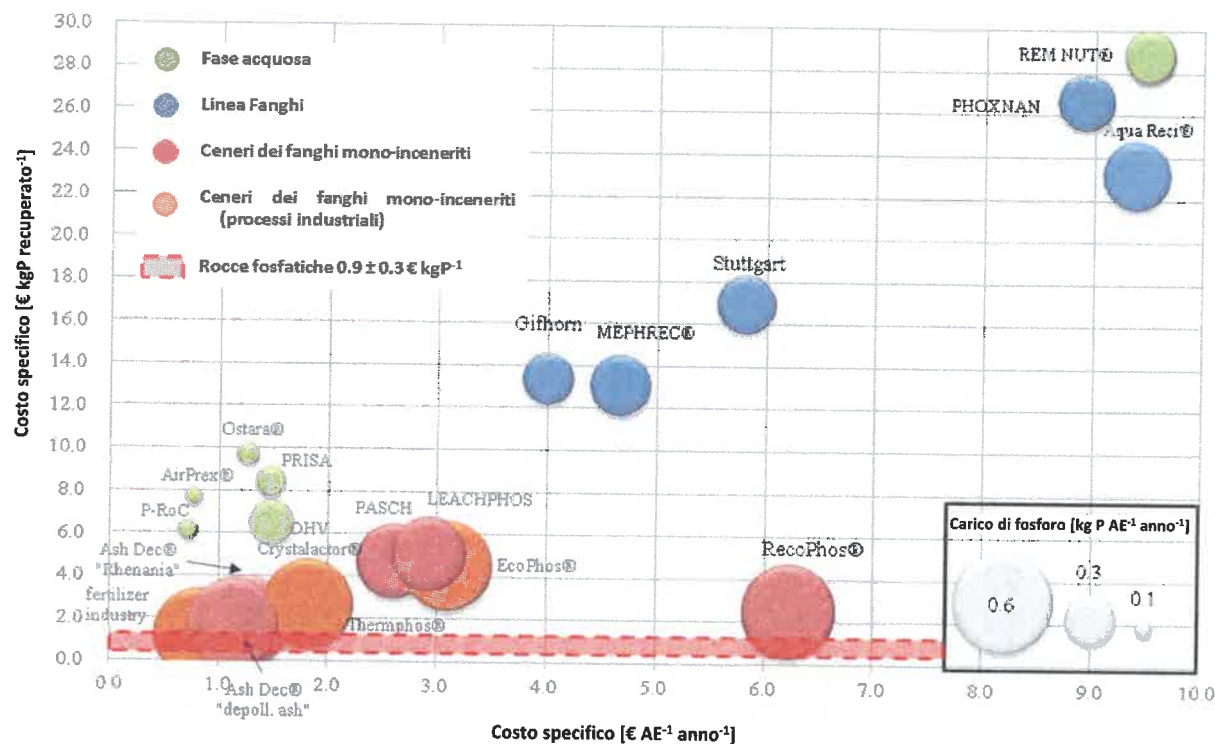


Figura 9 – Rappresentazione grafica di 18 tecnologie precedentemente proposte in Tabella 9 in funzione del costo specifico per prodotto recuperato e per abitante equivalente trattato. La grandezza dei simboli indica il quantitativo di fosforo potenzialmente recuperabile per abitante equivalente trattato (modificato da Egle et al., 2016)

zione biologica del fosforo o precipitazione chimica in funzione della richiesta della tecnologia di recupero del fosforo), digestione anaerobica, disidratazione fino al 30% di secco e co-incenerimento dei fanghi.

I risultati non possono essere applicati tout-court alla situazione italiana per due motivi principali:

- 1) le concentrazioni di fosforo in ingresso agli impianti di depurazione nazionali risultano minori rispetto al quantitativo di riferimento, soprattutto per la presenza di acque parassite che portano l'afflusso in fognatura a valori di 300 l/AE/d e oltre.
- 2) Non viene considerato né lo scenario dello spandimento sul suolo agricolo, possibilità ancora radicata nella pratica italiana, né quello che prevede l'utilizzo del fango in processi che lo trasformino in ammendante per uso agricolo. Attualmente un mercato alternativo dei fertilizzanti in Italia è sostanzialmente assente. La normativa esistente di riferimento è il D.Lgs 75/2010 che prevede la possibilità di recupero dei fanghi come componenti per produrre ammendanti compostati e gessi e/o carbonati di defecazione, prodotti end-of-waste per ora non considerati altrove in Europa.

7. POTERE FERTILIZZANTE DEI PRODOTTI FOSFORICI FINALI RECUPERATI

In Figura 10 (a pagina seguente) si riportano i contenuti percentuali dei nutrienti e l'efficacia fertilizzante per le piante (% di fosforo assorbito) dei prodotti recuperati considerati da Egle et al. (2016). I risultati non includono le tecnologie che recuperano prodotti utilizzabili in processi industriali; inoltre, la valutazione della capacità di assorbimento da parte delle piante è stata considerata in funzione di prove in campo su suoli. A tale proposito si ricorda che il fosforo disponibile per le piante è funzione della frazione solubile (ad esempio $H_2PO_4^-$) rispetto al totale. Il ciclo di utilizzo del fosforo da parte delle piante, semplificato in Figura 11 (a pagina seguente), è fortemente sensibile alle variazioni di pH (Moody et al., 2013) e al tipo di terreno. I metodi di estrazione convenzionali, da cui si ricavano informazioni riguardanti il fosforo disponibile per le piante, sono: estrazione in acido formico al 2% (FA-P), l'estrazione in acido citrico al 2% (CA-P) e l'estrazione in soluzione 1 M di citrato di ammonio neutro (NAC-P). I risultati di tali metodi, applicati a fertilizzanti recuperati come

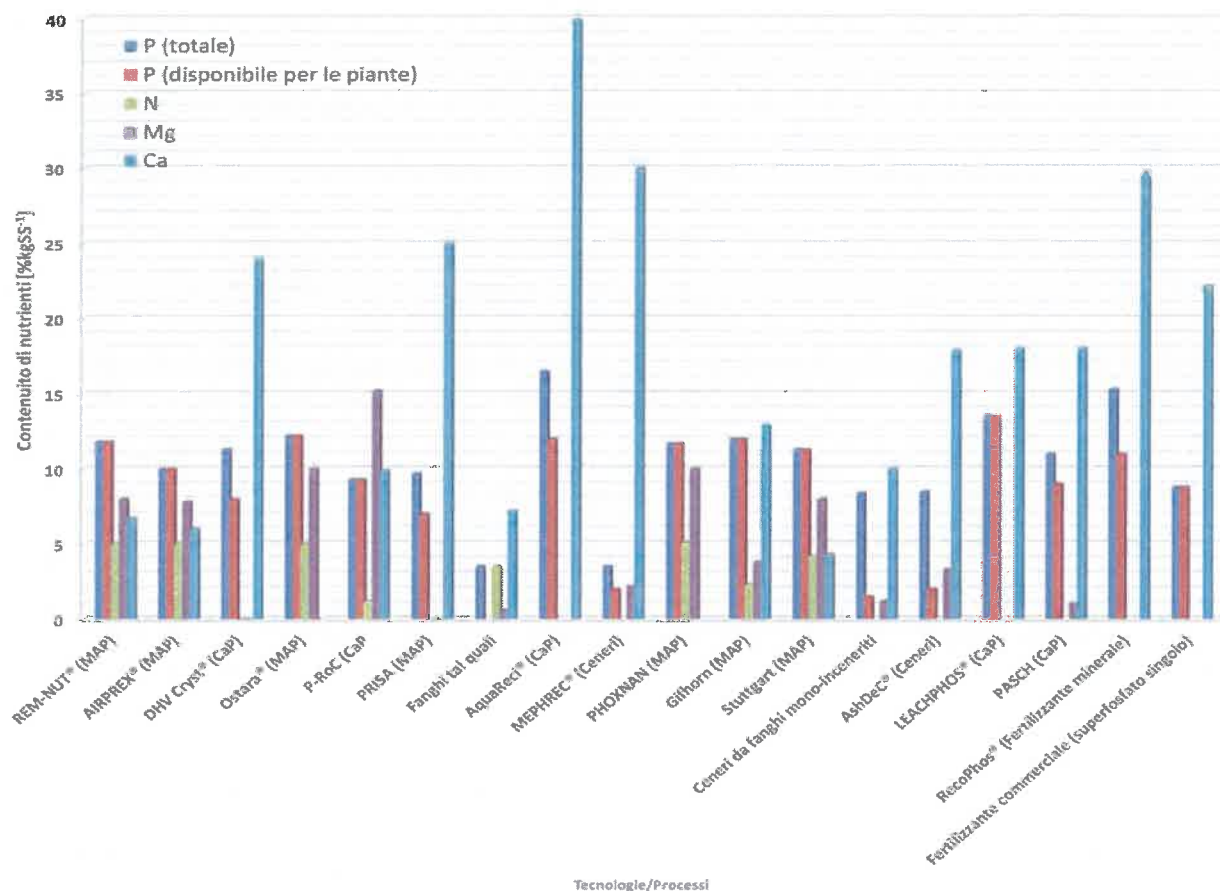


Figura 10 – Contenuto di macronutrienti (P, N, Mg, Ca e P disponibile per le piante) dei prodotti recuperati, dei fanghi tal-quali, delle ceneri da mono-incenerimento e del superfosfato singolo considerato il fertilizzante commerciale di riferimento (modificato da Egle et al, 2016)

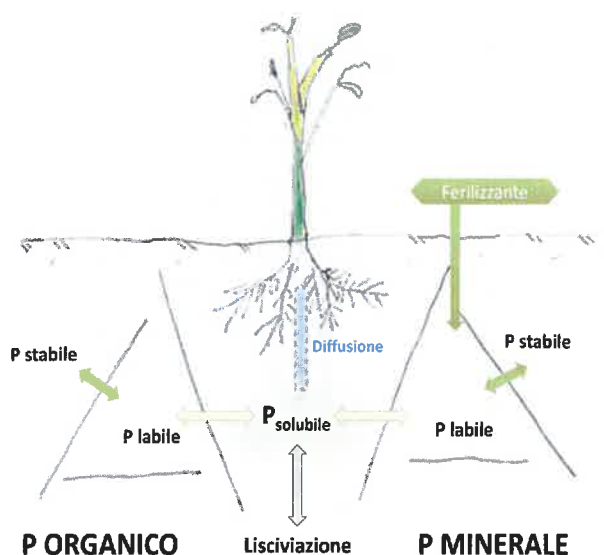


Figura 11 – Frazioni del fosforo nel terreno: frazione lisciviata con P adsorbito sulla superficie di ferro, ossidi di Alluminio e carbonato di calcio; frazione minerale (apatiti); frazione organica (sostanza organica e masse microbiche)

materia seconda, sono stati recentemente riconsiderati (Duboc et al., 2017) in favore di tecniche di valutazione del fosforo disponibile effettuati mediante test diretti su suoli:

- CAL (calcium-acetate-lactate) (Schüller, 1969);
- Metodo Olsen (Olsen, 1954);
- DGT, valutazione del gradiente diffusivo in film sottile (Mason et al., 2008).

Un materiale riciclato posto sul mercato deve essere registrato nella classificazione REACH (Regolamento Europeo 1907/2006) e, per essere un materiale fertilizzante deve essere normato secondo la regolamentazione dei fertilizzanti (Regolamento Europeo 2003/2003). In particolare i quantitativi dei metalli pesanti. Molte delle tecnologie di ossidazione a umido e lisciviazione permettono di ridurre al minimo il quantitativo dei metalli (fino al 98% di metalli pesanti separati nei processi Stuttgart, Gifhorn, Aqua reci). Analogamente, le rese di rimozione dei metalli pesanti superano il 90% per le tecnologie termiche (ad es: processo AshDec o Ecophos in cui i metalli vengono separati con resine scambiatrici).

8. CONCLUSIONI: VALUTAZIONE PRELIMINARE DELLE POSSIBILITÀ DI RECUPERO APPLICATE AD UN CASO ITALIANO

La produzione nazionale di fanghi secondo le ultime stime di ISPRA è pari a circa tre milioni di tonnellate all'anno di tal quale (contenuto secco medio del 25%). Le regioni con la maggiore produzione sono la Lombardia e l'Emilia Romagna che, rispettivamente, inviano in agricoltura 448.000 t_q/a e 409.000 t_q/a.

Per questo studio è stato considerato un campione di impianti che servono il distretto milanese (Città metropolitana, incluso il Comune di Milano) e alcuni impianti minori di zone lombarde limitrofe, per complessivi 4.809.500 AE serviti, ovvero circa il 44% della capacità trattata dagli impianti lombardi. La concentrazione di fosforo nei fanghi di depurazione nel campione analizzato è mediamente pari a 2,10% (come P_{tot}), in linea con il valore del 75° percentile del campione su scala nazionale riportato da Utilitalia (2017).

La frazione media di ceneri nei fanghi dello stesso campione è di circa il 30%, il che fa stimare la percentuale di P_{tot} nelle ceneri mediamente pari a $2,1/0,3 = 7\%$. Ciò corrisponde a una percentuale di P₂O₅ pari a $141,84/(30,97 \cdot 2) \cdot 0,07 =$ circa il 16%. A titolo di confronto le rocce fosfatiche hanno un contenuto di P₂O₅ compreso tra il 10,9% (Florida) e il 27,1% delle miniere del Marocco (IFDC, 2010).

Le concentrazioni di fosforo nei flussi surnatanti della linea fanghi variano nel range 1-70 mg/l, insufficiente per rendere economicamente convenienti processi di recupero del fosforo dalla fase liquida (Stemann et al., 2014), specie se l'impianto non deve affrontare costi di manutenzione dovuti a interventi per la prevenzione o rimozione di precipitati di struvite incontrollati nei digestori o nelle tubazioni della linea fanghi.

Nel campione considerato non esistono processi di rimozione biologica del fosforo; eventi occasionali e incontrollati possono essere osservati in relazione alle caratteristiche (variabili) del liquame influente, alle condizioni climatiche e alle modalità gestionali dei flussi di ricircolo e dei cicli di aerazione di alcuni grandi impianti.

Vi sono, inoltre, due ragioni che rendono meno appetibile il recupero del fosforo rispetto a realtà tipiche del Nord Europa.

In primo luogo, negli impianti di depurazione considerati, le concentrazioni di fosforo in ingresso so-

no inferiori ad altre realtà europee, con concentrazioni nel liquame in ingresso di circa 4-5 mg/l, sensibilmente inferiori rispetto al sistema di riferimento considerato per le valutazioni riportate da Egle et al. (2016), pari a circa 8-9 mg/l. Di conseguenza con un limite all'effluente di 1 mg/l, la percentuale di rimozione del fosforo è inferiore a quella degli impianti che ricevono liquami con maggiori concentrazioni.

In secondo luogo, l'utilizzo di sali di ferro e alluminio per la precipitazione chimica del fosforo è largamente utilizzato. Tale pratica ha la conseguenza di aumentare la frazione insolubile del fosforo nei fanghi, di abbassare, quindi, la frazione di P disciolto nelle acque di risulta provenienti dai trattamenti dei fanghi e di rendere più difficile l'estrazione del fosforo dalle ceneri, che è legato a sali di ferro e alluminio.

La possibilità di recuperare prodotti dai fanghi di depurazione, recentemente definiti con l'acronimo STRUBIAS (struvite, biochar, ashes from sludges) dipende da:

- direttive comunitarie e specifiche legislazioni nazionali volte a favorire/incentivare l'economia circolare e gli end-of-waste (materiali che perdono la qualifica di rifiuti e diventano prodotti commercializzabili);
- rispetto delle specifiche tecniche e dei requisiti normativi del prodotto recuperato (ad es.: efficacia del potere fertilizzante);
- impatti socio/economici ed ambientali, misurabili con analisi del ciclo di vita del prodotto;
- capacità tecniche, migliore sfruttamento e utilizzo delle infrastrutture esistenti e modello di business dei processi e delle tecnologie di recupero;
- mercato, che dipende, oltre che dal prezzo, dall'accettabilità dei prodotti recuperati da parte degli utilizzatori finali.

Il costo minimo di recupero per alcuni processi riportati da Egle et al. (2016) è di 2-3 €/kg di P recuperato a fronte di circa 1-1.5 €/kg di P da fonti minerali classiche. Oggi, pertanto, un mercato di P di recupero non è dunque realizzabile senza azioni di incentivazione che agiscano sul prezzo, sui requisiti di qualità e, infine, sull'accettazione dei trasformatori/utilizzatori.

In altre parole, non basta che siano state sviluppate tecnologie adeguate per effettuare il recupero del fosforo dai fanghi, ma è necessario renderlo appetibile, per prezzo e qualità, ai produttori di fertilizzanti.

BIBLIOGRAFIA

- A2A Ambiente, (2017). Fanghi biologici – normativa e controllo. Condizioni per un corretto recupero dei fanghi biologici e norme operative. Community. Una piattaforma intelligente per lo sviluppo dei territori. 2 Maggio 2017. Milano.
- Adam C., Peplinski B., Michaelis M., Kley G., Simon F.G., (2009). Thermochemical Treatment of Sewage Sludge Ashes for Phosphorus Recovery. *Waste Management*, 29(3), pp. 1122-1128.
- Antakyali D., Meyer C., Preyl V., Maier W., Steinmet H., (2013). Large scale application of nutrient recovery from digested sludge as struvite. *Water Practice & Technology Vol 8 No 2*. doi: 10.2166/wpt.2013.027.
- Bán Z., Dave G., (2004). Laboratory studies on recovery of N and P from human urine through struvite crystallisation and zeolite adsorption. *Environ Technol.* 2004 Jan; 25(1):111-21.
- MBF/BMU, (2013). Phosphorus recovery from wastewater, sewage sludge and sewage sludge ashes (ProPhos) [Online]. BMBF/BMU Funding Programme – “Recycling management of plant nutrients, especially phosphorus”.
- Bird A.R., (2015). Evaluation of the Feasibility of Struvite Precipitation from Domestic Wastewater as an Alternative Phosphorus Fertilizer Resource. PDF document. Available at: <https://repository.usfca.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.com/&httpsredir=1&article=1145&context=capstone>.
- Blöcher C., Niewersch, C., Melin T., (2012). Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration. *Water Research*, 46, 2009-2019.
- Bouderbala A., (2016). Magnetic separation of vivianite from sewage sludge. Master's thesis.
- Britton A., (2009). P Recovery in North America – Ostara's Pearl Process. Presentation in BALTIC 21-Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28-30. Berlin.
- Carpenter S.R., (2008). Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105, 11039-11040. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0806112105>.
- Carpenter S.R., Bennett E.M., (2011). Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus. *Environ. Res. Lett.* 6. <http://dx.doi.org/10.1088/1748-9326/6/1/014009>.
- CEEP, (2013). Scope Newsletter. Centre Europeen d'Etudes des Polyphosphates.
- Cheng X., (2008). Phosphorus recovery from sewage water by layered double hydroxides as an adsorbent and by vivianite precipitation. Harbin Institute of Technology.
- Cornel P., Schaum C., (2009). Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science & Technology*, 59 (6), pp. 1069-1076.
- Cordell D., Drangert J.O., White S., (2009). The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Glob Environ Change-Hum Policy Dimensions* 19(2):292-305. doi:10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009.
- Cordell D., White S., Lindström T., (2011). Peak phosphorus: the crunch time for humanity. *Sustain Rev* 2(2):3.
- DeRuiter R., (2014). The EcoPhos Technology to close the P cycle and safeguard the world's food chain. Presentation. Workshop Abwasser-Phosphor-Dünger. 28-29 (January 2014. Berlin).
- Déry P., Anderson B., (2007). Peak phosphorus. *Energy Bull* (Retrieved September 22, 2011).
- Duboc O., Santner J., Golestani Fard A., Zehetner F., Tacconi J., Wenzel W.W. Predicting (2017). Phosphorus availability from chemically diverse conventional and recycling fertilizers. *Science of Total Environment*. 599-600. 1160-1170.
- EC, (2014^a). The European Critical Raw Materials Review Memo. European Commission (EC), Brussels, Belgium (http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-14-377_en.htm).
- EC, (2014b). On the Review of the List of Critical Raw Materials for the EU and the Implementation of the Raw Materials Initiative (COM(2014) 297 Final). European Commission (EC), Brussels, Belgium (<https://ec.europa.eu/docsroom/documents/10010/attachments/1/translations/en/renditions/pdf>).
- EC, (2014c). Report on critical raw materials for the EU. Report of the Ad hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials. European Commission (EC), Brussels, Belgium (http://www.catalysiscluster.eu/wp/wp-content/uploads/2015/05/2014_Critical-raw-materials-for-the-EU-2014.pdf).
- EC, (2014d). Towards a Circular Economy: A zero Waste Programme for Europe (COM(2014) 398 Final). European Commission (EC), Brussels, Belgium (<http://eurlex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52014DC0398>).
- Egle L., Rechberger H., Krampe 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 (2016) 522-542.
- Esemen T., (2013). Untersuchungen zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung der Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlamm. Dissertation. Veröffentlichung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Braunschweig 83 (German).
- ESPP, (2017) ESPP EU research & development project list. http://phosphorusplatform.eu/images/download/ESPP%20EU%20research%20%20development%20projects%20list_v2017-07-11.pdf.
- EU publications, (2017). Study on the review of the list of critical raw materials. (<https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/7345e3e8-98fc-11e7-b92d-01aa75ed71a1/language-en>).
- FAO, (2017). Statistics on fertilizers. <http://www.fao.org/faostat/en/#data>.
- Ganrot Z., Dave G., Nilsson E., (2007). Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon Bioresource Technol., 98 (2007), pp. 3112-3121.
- Gao N., Li J., Qi B., Li A., Duan Y., & Wang Z., (2014). Thermal Analysis and Products Distribution of Dried Sewage Sludge Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 105, pp. 43-48.
- Giesen A., (2009). P-Recovery with the Cystalactor – efficient water treatment without waste. Presentation in BALTIC 21- Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28-30. Berlin.
- Grüner G., Mallon J., Schaaf M., Reinmöller F., (2017). Phosphorus recycling by Mephrec® – State of development.

- Guedes P., Couto N., Ottosen L.M., Ribeiro A., (2014). Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrolytic process. *Waste Management*, Volume 34, Issue 5, May 2014, Pages 886-892.
- Hernandez A.B., Ferrasse J.H., Chaurand P., Saveyn H., Borschneck D., Roche N., (2011). Mineralogy and Leachability of Gasified Sewage Sludge Solid Residues. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 191, pp. 219-227.
- Hossain M.K., Strezov V. & Nelson P.F., (2009). Thermal Characterisation of the Products of Wastewater Sludge Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 85, pp. 442-446.
- Huang Y., Dong H., Shang B., Xin H., & Zhu Z., (2011). Characterization of Animal Manure and Cornstalk Ashes as Affected by Incineration Temperature. *Applied Energy*, Volume 88, pp. 947-952.
- IFDC, (2010). World phosphate rock reserves and resources. https://pdf.usaid.gov/pdf_docs/Pnaw835.PDF.
- Indexmundi, 2015. Phosphate Rock Monthly Price. [Online] Available at: <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate>.
- Iizuka A., Sasaki T., Hongo T., Honma M., Hayakawa Y., Yamasaki A. and Yanagisawa Y. (2012) Phosphorus adsorbent derived from concrete sludge (PAdeCS) and its phosphorus recovery performance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51: 11266-11273.
- International Plant Nutrition Institute (IPNI), 2017. www.ipni.net/publication/4rmanual.nsf/0/5CAEB5272C354DDF85257CE0007249B8.
- ISPRA, (2015). Uso dei fanghi di depurazione in agricoltura: attività di controllo e vigilanza sul territorio.
- Joint Research Centre (European Commission), (2018). Critical raw materials and the circular economy. Background report – Study. <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/d0c609d2-f4ef-11e7-be11-01aa75ed71a1/language-en/format-PDF/source-search>.
- Kabbe C., (2013). Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery. bluefacts, wvgw, 2013 Report, pp. 36-41.
- Kalogo Y., Monteith H., (2008). State of Science Report: Energy and Resource Recovery from Sludge. Global Water Research Coalition. Available: <https://www.werf.org/WERF-Download.aspx?ContentKey=662ee311-54f2-42ce-aa5f-5bf8bcd54e73&ContentItemKey=1e94d658-adb6-425f-a18d-cbf6df51198c>.
- Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S.A., (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 433-477.
- Lema J.M. e Suarez S., (2017). Innovative Wastewater treatment & resource recovery technologies. Impacts on Energy, Economy and Environment. IWA publishing. ISBN 9781780407869.
- Li J.-s., et al. Change in re-use value of incinerated sewage sludge ash due to chemical extraction of phosphorus. *Waste Management* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.007>.
- Montag D., (2008). Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Kläranlagen. Dissertation an der Fakultät für Bauingenieurwesen der Rheinischen-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen. 2008. Dissertation (German).
- Montag D., Pinnekamp J., Dittrich C., Rath W., Schmidt M., Pfennig A., Seyfried A., Grömping M., van Norden H., Doetsch P., (2011). Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche mittels des nasschemischen PASCH-Verfahrens. In: Pinnekamp J., 2011. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser 228. Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor". Schlusspräsentation. Aachen. Report. (German).
- Moody P.W., Speirs S.D., Scott B.J., Mason S.D., (2013), "Soil phosphorus tests I: What soil phosphorus pools and processes do they measure?", *Crop & Pasture Science*, (64):461-468.
- Morf L.S., (2012). Phosphorus from sewage sludge–The strategy of the Canton of Zurich and Switzerland, 45. Essener Tagung Wasser und Abfallwirtschaft, 14.-16. März 2012. Essen, Germany.
- Morse G.K., Brett S.W., Guy J.A., Lester J.N., (1998). Phosphorus removal and recovery technologies. *The Science of the Total Environment*, 212, 69-81.
- Nguyen V.H., (2017). Characterization of magnetically separated material from sludge – a comparison to current phosphate fertilizer and phosphate rock. Bachelor's thesis commissioned by Wetsus – European centre of excellence for sustainable water technology.
- Nieminen J. (2010) Phosphorus Recovery and Recycling from Municipal Wastewater Sludge, MSc. Thesis, Aalto University, Finland. https://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/NIEMINEN%202010%20Phosphorus%20Recovery%20and%20Recycling%20from%20Municipal%20Wastewater%20Sludge.pdf.
- Nuresys, (2013). The Technology. <http://www.nuresys.be>.
- Ohtake H., Okano K., (2015). Development and implementation of technologies for recycling phosphorus in secondary resources in Japan. *Global Environmental Research* 19(1) 49-65.
- Olsen S., Cole C., Watanabe F., Dean L. (1954) Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA Circular Nr 939, US Gov. Print. Office, Washington, D.C.
- Ottosen L.M., Jensen P.E., Kirkelund G.M., (2014). Electro-dialytic Separation of Phosphorus and Heavy Metals from Two Types of Sewage Sludge Ash. *Separation Science and Technology* Volume 49, 2014 – Issue 12. Pp 1910-1920.
- Paques, (2013). Products – Phospaq™.
- Pettersson A., Amand L.E., Steenari B.M., (2008). Leaching of Ashes from Co-combustion of Sewage Sludge and Wood – Part 1: Recovery of Phosphorus. *Biomass & Bioenergy*, Volume 32, pp. 224-235.
- Petz S. e Cornel P., (2009). Phosphorus Removal and Recovery from Sewage Sludge as Calcium Phosphate by Addition of Calcium Silicate Hydrate Compounds (CSH). In: Ashley, K., Mavinic, D. and Koch, F. International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, May 10-13, 2009, Vancouver, Canada. S. 301-316, IWA-Publishing, London, New York, ISBN 1843392321.
- Petz S. e Cornel P., (2013). Phosphorus recovery from wastewater. *Issues in Environmental Science and Technology*. Waste as a resource. ISBN: 978-1-84973-668-8.
- P-Rex, 2015. P-REX Process Factsheets AirPrex, AshDec, Gifhorn, LeachPhos®, MEPHREC®, Ostara Pearl, Struvia. Stuttgart.

- Schipper W., (2014). Phosphorus: too big to fail. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 1567-1571. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201400115>.
- Schröder J.J., Cordell D., Smit A.L., Rosemarin A., (2010). Sustainable Use of Phosphorus (European Union Tender Project ENV.B.1/ETU/2009/0025). Plant Research International, Wageningen University and Research Centre, Wageningen, The Netherlands, p. 122.
- Schüller H. (1969). Die CAL-Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Böden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 123, 48-63. <https://doi.org/10.1002/jpln.19691230106>.
- SH+E GROUP, (2012). Airprex – Phosphorus Recovery and Crystal Growth Inhibition.
- Smit A.L., Bindraban P.S., Schröder J.J., Conijn J.G., van der Meer H.G., (2009) Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments, vol 282. *Plant Research International B. V.* Wageningen.
- Song X.D., Xue X.Y., Chen D.Z., He P.J., Dai X.H., (2014). Application of Biochar from Sewage Sludge to Plant Cultivation: Influence of Pyrolysis Temperature and Biochar-to-soil Ratio on Yield and Heavy Metal Accumulation. *Chemosphere*, Volume 109, pp. 213-220.
- Steffen W., Richardson K., Rockström J., Cornell S.E., Fetzer I., Bennett E.M., (2015). Planetary boundaries: guiding human development on a changing planet. *Science* 347, 1259855. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1259855>.
- Stemann J., Ewert W., Hermanussen O., Kabbe C., Mélé C., Niewersch C., Paillard H., Stössel E., Wagenbach A. (2014). D 5.1, P-REX Description of sludge related processes. <https://zenodo.org/record/242550/files/P-REX%20D5.1%20Comparison%20of%20sludge%20related%20processes.pdf>.
- Stendahl K. and Jäferström S. 2004. Recycling of sludge with the Aqua Reci process. *Water Science and Technology*, 49 (10), pp 233-240.
- Stenmark L., (2003). Supercritical fluid technologies within chematur engineering AB. 3rd Disposal Conference (Karlskoga, Sweden. 10.-11. November 2003).
- Stewart W.M., Dibb D.W., Johnston A.E., and Smyth T.J., (2005). The Contribution of Commercial Fertilizer Nutrients to Food Production. *Agronomy Journal*, 97(1), 1-6.
- Swiss – German phosphorus recycling conference, 2017. https://phosphorusplatform.eu/images/download/ScopeNewsletter-European-Nutrient-Event-Basel_final.pdf.
- Ten Wolde K., 2013. The role and opportunities of fertilizer production for phosphate recycling. ICL Fertilizers Europe. International Symposium Re-Water Braunschweig (6-7. November 2013. Braunschweig. Germany).
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January (2017) https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2017-phosp.pdf.
- Utilitalia, (2017). Indagine Utilitalia sui fanghi prodotti dal trattamento delle acque reflue urbane. Roma, luglio 2017.
- Van Vuuren D.P., Bouwman A.F., and Beusen A.H.W. (2010). Phosphorus demand for the 1970- 2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Global Environmental Change*, 20(3), 428-439.
- Van Dijk K.C., Lesschen J.P., Oenema O., (2016). Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. *Science of the Total Environment*, 542. 1078-1093.
- Ward J., (2008). Peak phosphorus: quoted reserves vs. production history. *Energy Bull* (Retrieved, September 21, 2011). <https://www.resilience.org/stories/2008-08-26/peak-phosphorus-quoted-reserves-vs-production-history/>.
- Weideler A., Brechtel K., Maier W., Krampe J., Rott U., (2005). Phosphor-Rückgewinnung als MAP mittels saurer Rücklösung aus Faulschlamm. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 184. pp. 59-71 Oldenbourg, Munich. (German).
- Wilfert P., Kumar P., Korving L., Witkamp G., Van Loosdrecht M., (2016). The Relevance of Phosphorus and Iron Chemistry to the Recovery of Phosphorus from Wastewater: A Review. *Environmental Science and Technology*, 16, 9400 – 9414.
- Withers P.J., van Dijk K.C., Neset T.S., Nesme T., Oenema O., Rubæk G.H., (2015a). Stewardship to tackle global phosphorus inefficiency: the case of Europe. *Ambio* 44 (Suppl. 2), 193–206. <http://dx.doi.org/10.1007/s13280-014-0614-8>.
- Withers P.J.A., Elser J.J., Hilton J., Ohtake H., Schipper W.J., van Dijk K.C., (2015b). Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability. *Green Chem.* 17, 2087-2099. <http://dx.doi.org/10.1039/C4gc02445a>.
- WssTP (2005). The Value of Water. The European Technology Platform for Water (WssTP), disponibile http://wsstp.eu/wp-content/uploads/sites/102/2017/11/WssTP-Water-Vision_english_2edition_online.pdf.
- Yamashita T., Aketo T., Minowa N., Sugimoto K., Yokoyama H., Ogino A. and Tanaka Y. (2012) Simultaneous removal of color, phosphorus and disinfection from treated wastewater using an agent synthesized from amorphous silica and hydrated lime. *Environmental Technology*, 1-9.
- Zhou K., (2017) Phosphorus recovery from wastewater and sludge: Concept for different regional conditions; MSc Thesis, Technischen Universität Berlin, https://depositonce.tu-berlin.de/bitstream/11303/7226/4/zhoul_kuangxin.pdf.

SITI WEB

- Mephrec, (2017): www.vivis.de/images/Konferenzen/BAEK/2017/Praesentationen/2017_EaA_Reinmoeller.pdf.
- www.nweurope.eu/media/2516/10_o-schwarzmann.pdf.
- https://bmbf.nawam-erwas.de/sites/default/files/krn-mephrec_hagspiel.pdf.
- Recophos, (2013). Recophos factsheet: www.recophos.org.
- Terranova energy, (2017): <http://terranova-energy.com/pdf/TNEkurz2017en.pdf>.
- Agribusinessintelligence, (2018): <https://agribusinessintelligence.informa.com/products-and-services/data-and-analysis/fertecon/phosphate>.

RINGRAZIAMENTI.

Il lavoro è stato sviluppato nell'ambito del progetto PERFORM_WATER2030, parzialmente finanziato dalla Regione Lombardia nell'ambito del programma Open Innovation.