

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

Sede di Forlì

Corso di Laurea in
INGEGNERIA AEROSPAZIALE / MECCANICA
Classe L-9

ELABORATO FINALE DI LAUREA

in

IMPIANTI INDUSTRIALI MECCANICI

**RECUPERO DEL FOSFORO DALLE ACQUE
REFLUE: STATO DELL'ARTE E PROSPETTIVE
FUTURE**

CANDIDATO

Claudia Morelli

RELATORE

Augusto Bianchini

CORRELATORE

Jessica Rossi

Anno Accademico 2017/2018

Sommario

Introduzione	1
Capitolo 1	3
Il fosforo: una risorsa e una materia prima critica	3
1.1 Il fosforo e il suo utilizzo	3
1.2 Produzione e domanda futura.....	4
1.3 Costi di produzione e prezzo di mercato	7
1.4 I problemi ambientali legati all'industria del fosforo	8
1.4.1 Normativa per le acque reflue.....	11
1.5 Ottimizzazione del ciclo del fosforo.....	13
1.5.1 Efficienza nell'estrazione e nel settore dei fertilizzanti.....	13
1.5.2 Efficienza in agricoltura.....	13
1.5.3 Efficienza nella filiera alimentare.....	14
1.6 Possibilità di recupero da flussi di rifiuti.....	15
Capitolo 2.....	17
Il trattamento delle acque reflue e il recupero del fosforo.....	17
2.1 La gestione delle acque nel tempo.....	17
2.2 Il trattamento convenzionale delle acque reflue.....	19
2.2.1 Composizione dei reflui.....	19
2.2.2 Sezioni di un impianto di depurazione.....	20
2.3 La gestione dei fanghi di depurazione.....	25
2.4 La rimozione del fosforo dalle acque reflue.....	26
2.5 Il recupero del fosforo dalle acque reflue.....	27

2.6 I metodi di recupero.....	29
2.7 I prodotti finali del recupero.....	30
2.8 Tecnologie sviluppate per il recupero del fosforo.....	31
2.8.1 Crystalactor.....	31
2.8.2 Ostara Pearl.....	32
2.8.3 Anphos.....	33
2.8.4 NuReSys.....	36
2.8.5 AirPrex.....	37
2.8.6 Seaborne.....	39
2.8.7 Ash Dec.....	40
Capitolo 3.....	42
Analisi della situazione attuale e prospettive future.....	42
3.1 Il recupero del fosforo come modello di economia circolare.....	42
3.2 Progetti Europei.....	43
3.3 La gestione delle acque reflue in Germania.....	45
3.4 La gestione delle acque reflue in Italia.....	46
3.5 Analisi economica.....	48
Conclusioni.....	51
Bibliografia e Sitografia.....	52

Introduzione

Il fosforo (P) è un elemento fondamentale e insostituibile per gli organismi viventi, ed ha un ruolo essenziale nella produzione alimentare globale, in quanto ampiamente utilizzato dall'industria dei fertilizzanti e come additivo per mangimi animali. Le rocce fosfatiche sono la principale fonte commerciale di questo elemento, ma rappresentano anche una risorsa critica limitata, geograficamente concentrata, e inevitabilmente esauribile nei prossimi secoli.

Il fosforo è anche la causa principale del fenomeno dell'eutrofizzazione degli ecosistemi acquatici, che determina la proliferazione di alghe e attività batteriche che, abbassando il tasso di ossigeno disponibile, rendono l'ambiente inadatto per altre specie.

Per far fronte alla scarsità della materia prima e al suo impatto ambientale, negli ultimi anni si è assistito ad un crescente interesse verso una gestione sostenibile del ciclo di vita del fosforo, secondo il modello di economia circolare.

L'obiettivo della presente Tesi di laurea è quello di analizzare l'attuale situazione del ciclo di vita del fosforo in Europa, comprese le tecniche fino ad ora sviluppate per il suo recupero da fonti secondarie, e considerare possibili sviluppi futuri.

Per questo nel primo capitolo si procederà a fornire un quadro completo dell'utilizzo di P, dall'estrazione mineraria, alla produzione industriale, commerciale, al suo impatto sull'ambiente, fino ad un'analisi delle inefficienze che caratterizzano la produzione alimentare globale, e delle perdite sostanziali di questa risorsa attraverso di essa. Nel secondo capitolo, poi, verrà fornita una descrizione dettagliata di quella che è la gestione delle acque reflue negli impianti di trattamento convenzionali, attraverso lo studio dei processi più frequentemente adottati, e successivamente una revisione dei principali metodi e tecnologie esistenti e già funzionanti in scala industriale per il recupero del fosforo. Queste tecnologie verranno studiate dal punto di vista tecnico, considerando anche casi reali di funzionamento in diversi impianti di trattamento, per comprenderne al meglio le possibilità di recupero. Infine, nel terzo capitolo, verrà fatta un'analisi socio-economica di una gestione sostenibile di questa risorsa, per comprendere al meglio la situazione attuale e identificare i fattori e i possibili cambiamenti che ne permetteranno uno sviluppo e un'accettazione a livello globale.

Capitolo 1

Il fosforo: una risorsa e una materia prima critica

1.1 Il fosforo e il suo utilizzo

Il fosforo è un non metallo del gruppo dell'azoto, ed è un elemento fondamentale per la vita sul nostro pianeta. Non si trova come elemento libero in natura a causa della sua elevata reattività, ma è ampiamente presente in molti minerali, principalmente rocce fosfatiche, i cui depositi sono distribuiti in tutto il mondo. Essi possono essere classificati in depositi di rocce sedimentarie o ignee: queste ultime sono spesso di bassa qualità e quindi difficilmente recuperabili, mentre le prime sono le più abbondanti, e forniscono oltre l'80% della produzione totale mondiale [1]. È inoltre il secondo minerale più abbondante nel corpo umano, superato solo dal calcio, e prende parte alle reazioni biochimiche che coinvolgono il materiale genetico (DNA, RNA), al processo del metabolismo energetico cellulare, e per le piante è cruciale per il processo di fotosintesi.

Il fosforo si trova in natura combinato con altri elementi, principalmente sotto forma di apatite (formula generica: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F},\text{OH},\text{Cl}]$). Oltre all'apatite, la roccia fosfatica contiene anche diverse impurità, come sostanze umiche e metalli pesanti, quali cadmio, uranio e zinco.

Mineral	Chemical formula	P content (%)
Apatite (fluorapatite)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	18.6
Autunite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$	6.3
Chlorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	18.0
Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	16.1
Monazite	$\text{Sm} \cdot \text{PO}_4$	12.7
Pyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	6.9
Rhabdophane	$(\text{Ce},\text{La})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.6
Strengite	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.7
Turquoise	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	15.4
Variscite	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.8
Vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	12.5
Wavellite	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14.8
Xenotime	YbPO_4	11.7

Oelkers and Valsami-Jones (2008), Webmineral (2013), <http://webmineral.com/>.

Figura 1: Minerali contenenti P [2]

I prodotti a base di fosforo vengono utilizzati in diverse applicazioni: agricole e non agricole. Circa il 90% della produzione totale viene indirizzato al settore agricolo, principalmente alla produzione di fertilizzanti e mangimi animali, mentre solo il 10% è destinato a processi di produzione industriali non legati all'ambito alimentare. Ad esempio, i fosfati vengono utilizzati in diversi prodotti come saponi, detersivi, cuoio, ceramiche, antigelo, anticorrosivi, nonché nella produzione di metalli, tessuti e gomma. A differenza della produzione agricola, per la quale la roccia fosfatica può essere sostituita solamente da fertilizzanti riciclati, il fosforo è sostituibile in tutti gli altri ambiti industriali: questo sottolinea la forte dipendenza del settore agro-alimentare da questa risorsa, che è stata inserita dalla Commissione Europea nella lista delle materie prime critiche nel 2014.

Il fosforo è quindi considerato uno degli input fondamentali per lo sviluppo dell'agricoltura moderna, e uno dei fattori alla base della "Rivoluzione Verde" del secolo scorso. Con questo termine si indica un approccio innovativo nell'ambito della produzione agricola che, tra gli anni quaranta e settanta del ventesimo secolo, attraverso l'impiego di varietà vegetali geneticamente selezionate, fertilizzanti, fitofarmaci e nuove tecniche, ha consentito un significativo incremento della produzione agricola in gran parte del mondo [3].

1.2 Produzione e domanda futura

Nel 2014, secondo i dati dell'IFA (International Fertilizer Association), la produzione totale mondiale di roccia fosfatica è stata di circa 197 milioni di tonnellate: considerando un contenuto nominale di P_2O_5 di circa il 30%, ciò corrisponde a circa 26 milioni di tonnellate di fosforo. Nel 1989 si è raggiunto un picco dell'importo annuale di estrazione, seguito negli anni successivi da una significativa diminuzione, dovuta ad una minore applicazione di fertilizzanti inorganici da parte di alcuni degli stati più sviluppati dell'epoca, quali Europa Occidentale, Giappone e Nord America [4]. Negli ultimi decenni, tuttavia, l'incremento della domanda pro-capite a causa dei miglioramenti alimentari, unito ad un costante aumento della popolazione mondiale, ha portato a livelli senza precedenti di produzione e consumo di fertilizzanti.

Il fosforo non ha alcun sostituto nella produzione di cibo, e in un mondo che si stima sarà popolato da 9 miliardi di persone entro il 2050, la garanzia di una sufficiente fornitura sarà

fondamentale per la futura sicurezza alimentare. Si stima che il picco del fosforo si verificherà entro il 2035, dopo di che la domanda supererebbe l'offerta [5].

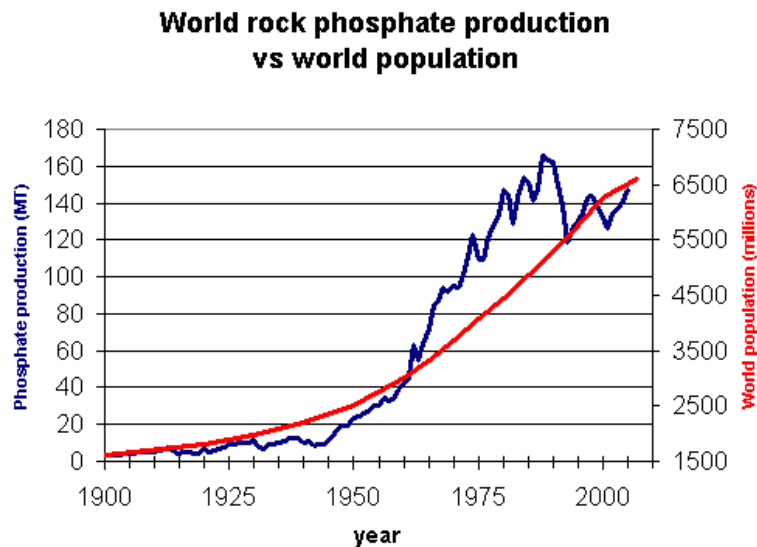


Figura 2: Produzione di roccia fosfatica (blu) e popolazione mondiale (rosso)

Secondo l'U.S. Geological Survey, le maggiori riserve sedimentarie di roccia fosfatica sono concentrate in Nord Africa, Cina, Medio Oriente e Stati Uniti. Il Nord Africa, con la sua grande quantità di riserve minerarie, detiene la più alta quantità di esportazione di fosfati; il Nord America, nonostante un alto tasso di produzione e una quantità ancora considerevole di riserve, dipende in larga misura dalle importazioni, a causa dell'ingente richiesta del Paese; a livello mondiale, tuttavia, l'Europa è lo stato più dipendente dalle importazioni, poiché la produzione locale è molto bassa. La disomogenea distribuzione globale delle riserve, il controllo della produzione e la crescita della popolazione potrebbero quindi potenzialmente indurre tensioni internazionali critiche, a causa della crisi "annunciata" del fosforo [4].

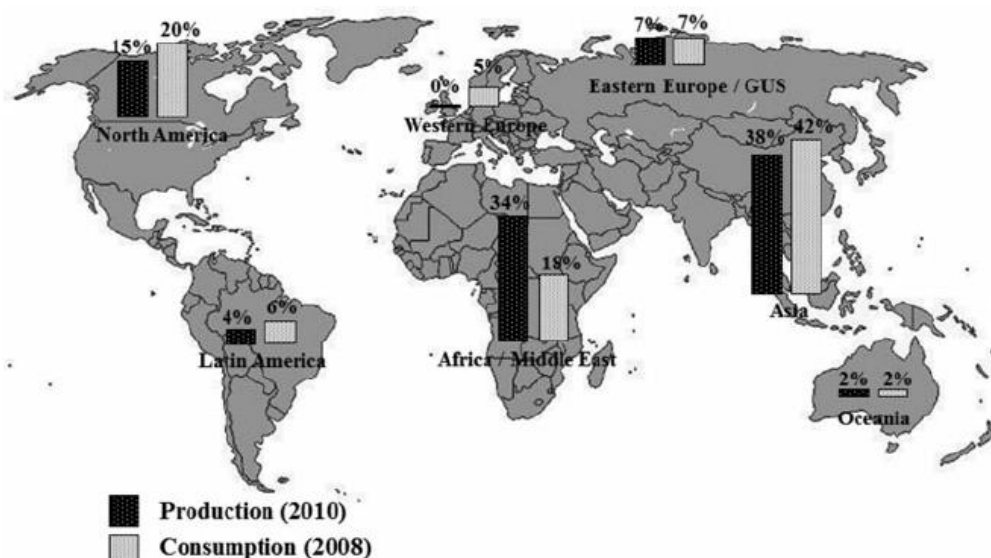
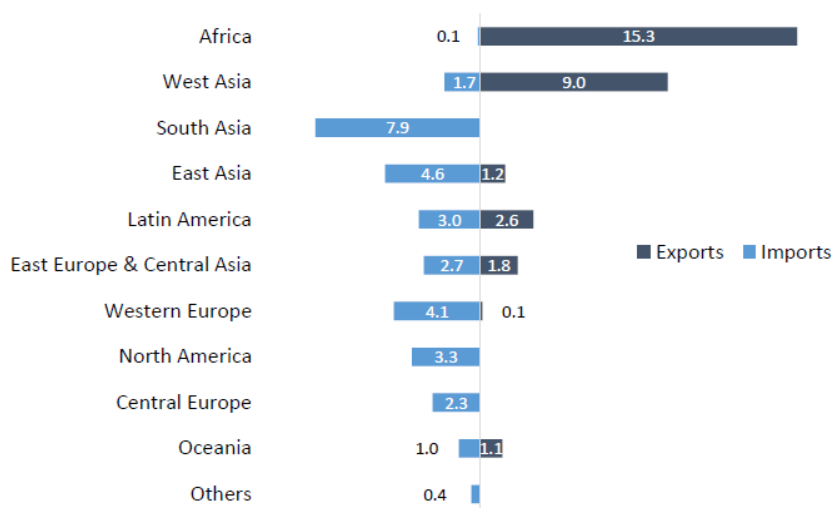


Figura 3: Estrazione e consumo di roccia fosfatica nel 2012 [1].

Nel 2011 la Cina era di gran lunga il più grande produttore mondiale di roccia fosfatica (81 Mt), seguita da Stati Uniti, Marocco e Russia: insieme, questi quattro paesi, erano responsabili di circa il 75% della produzione mondiale. Per quanto riguarda la commercializzazione, la situazione cambia: il 78% delle esportazioni dipende dai paesi Nord Africani e dal Medio Oriente, con il monopolio assoluto del Governo Marocchino, mentre la Cina ha di fatto vietato qualsiasi esportazione al fine di garantire l'approvvigionamento nazionale [6].



Source: Based on IFAdata (2013a).

Figura 4: Esportazioni e importazioni della roccia fosfatica (in Mt)

La roccia fosfatica, come già detto, è una risorsa finita, insostituibile e non rinnovabile. La domanda di fosforo è destinata ad aumentare, essendo essa strettamente collegata all'aumento

della popolazione globale, che porterà ad una spinta alla produttività agricola e all'uso di fertilizzanti, per provvedere alla richiesta alimentare. L'esaurimento delle riserve naturali di fosforo è stimato da diversi studi entro un periodo di 100-400 anni: l'ampiezza di questo intervallo può essere spiegata dalle diverse stime del picco di produzione e dall'uso di modelli di calcolo differenti, che portano a risultati non concordanti ma comunque allarmanti. Conseguentemente all'aumento della domanda di prodotti a base di fosforo, si avrà inevitabilmente un aumento dei prezzi, dovuto all'esaurimento delle riserve e ai costi di estrazione crescenti, il quale dovrebbe rappresentare un forte incentivo, oltre a quello ambientale, per la ricerca di fonti alternative: il recupero da flussi di rifiuti.

1.3 Costi di produzione e prezzo di mercato

Per i produttori di roccia fosfatica vi è un forte incentivo a ridurre al minimo i costi di produzione. Secondo gli studi condotti da esperti del settore, i costi medi di produzione sono diminuiti in termini reali negli ultimi 30 anni: nel 1983 il costo totale era di circa di 26€ per tonnellata estratta, nel 2013 questo era di circa 33€. Considerando il tasso di inflazione, il valore del costo del 1983 si trasformerebbe in una cifra ben più alta nel 2013, il che significa che l'industria della roccia fosfatica, nel complesso, ha abbassato il suo profilo di costo in termini reali nei 30 anni dal 1983 al 2013 [11]. I costi di produzione forniscono un limite inferiore per il prezzo di mercato, che però viene influenzato fortemente dalle dinamiche di domanda e offerta, e che può aumentare rapidamente in determinate circostanze: questo è avvenuto nel 1975 e nel 2008.

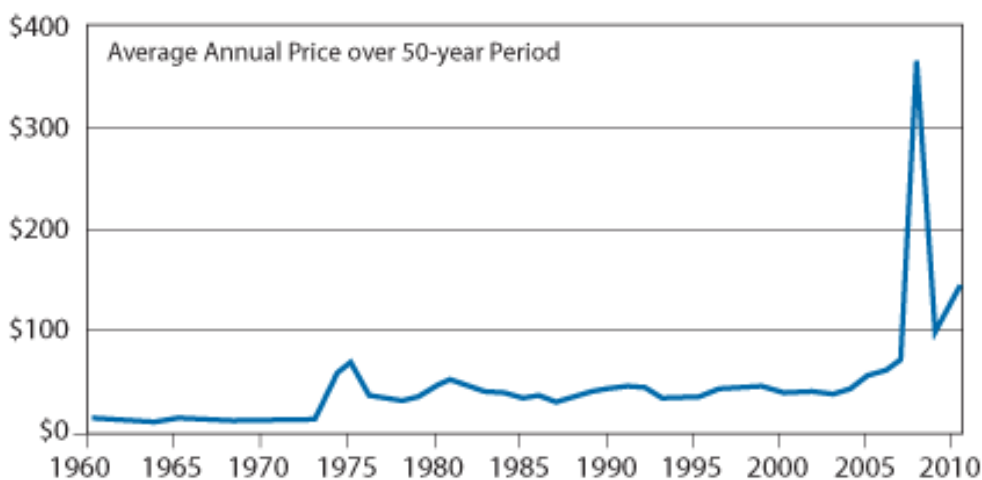


Figura 5: Andamento dei prezzi di mercato della roccia fosfatica [11]

1.3 Il ciclo del fosforo

Il ciclo naturale del fosforo prevede principalmente il trasferimento di questo elemento tra rocce, acqua, suolo, sedimenti e organismi viventi.

Storicamente, la produzione agricola faceva affidamento sui livelli naturali di fosforo nel terreno, e sull'aggiunta di materia organica quali letame e escrementi umani.

Questa produzione alimentare a basso impatto è stata ampiamente sostenibile per migliaia di anni, fino a che la popolazione ha cominciato a crescere e a concentrarsi nei centri urbani, con la conseguenza di un aumento della richiesta di cibo, che ha superato la produttività di questi piccoli agroecosistemi, richiedendo così fonti supplementari di fosforo come fertilizzante. Nel diciannovesimo secolo, ad esempio, l'Inghilterra importava grandi quantità di ossa dagli altri paesi per ricavarne fosfati [10]. Con l'industrializzazione e la Rivoluzione Verde, quello che prima era un ciclo chiuso e sostenibile è diventato aperto, con numerose perdite tra i vari step di utilizzo, dall'estrazione in miniera, all'uso umano, fino all'arrivo del fosforo nei bacini idrici.

La FAO (l'Organizzazione delle Nazioni Unite per l'Alimentazione o l'Agricoltura) ha stimato che solo il 15-30% del contenuto di P nei fertilizzanti viene effettivamente assorbito dalle coltivazioni, spesso anche a causa di una sovra-applicazione rispetto alla reale domanda vegetale. Inoltre solo il 20% del fosforo estratto viene poi consumato nel cibo, mentre il restante 80% si disperde all'interno del ciclo: nei campi, nella lavorazione alimentare e nel trattamento delle acque reflue urbane [7].

Il fosforo proveniente dalle deiezioni umane, dalle acque reflue industriali, dai deflussi dei campi e della produzione animale, si trova in gran parte, dopo vari gradi di trattamento, nei corpi idrici naturali, causando il problema dell'eutrofizzazione: questo porta ad un netto declino della biodiversità acquatica, alla perdita di risorse di acqua potabile e contribuisce alla formazione di zone morte oceaniche.

1.4 I problemi ambientali legati all'industria del fosforo

“L'eutrofizzazione è un arricchimento delle acque in sali nutritivi che provoca cambiamenti strutturali all'ecosistema come: l'incremento della produzione di alghe e piante acquatiche,

l'impovertimento delle specie ittiche, la generale degradazione della qualità dell'acqua ed altri effetti che ne riducono e precludono l'uso": questa è una delle prime definizioni date al processo eutrofico dall'OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) negli anni '70. [8]

L'eutrofizzazione rappresenta quindi un grave problema ecologico che determina cambiamenti strutturali nelle acque, specialmente di laghi e corpi idrici con scarso ricambio, ed è causata principalmente da due fattori:

- l'utilizzo di fertilizzanti a base di fosforo: quando la quantità di nutrienti supera il fabbisogno delle coltivazioni, l'eccesso di fosforo viene trasportato dalle piogge nei fiumi e nelle acque sotterranee, che confluiscono poi nei laghi o nei mari
- lo scarico di acque reflue urbane nei corpi idrici: queste apportano ulteriore quantità di fosforo e azoto, e per questo devono subire trattamenti di depurazione secondo limiti sempre più stringenti.

Mentre una bassa concentrazione di fosforo nell'acqua giova alla produttività biologica, una concentrazione di appena ~0.02 mg P/L può già rappresentare una causa di eutrofizzazione. Questo fenomeno è stato riconosciuto come un problema di inquinamento in Europa e nell'America Settentrionale verso la metà del ventesimo secolo, e da allora è andato peggiorando a causa della presenza dell'uomo e delle sue attività.

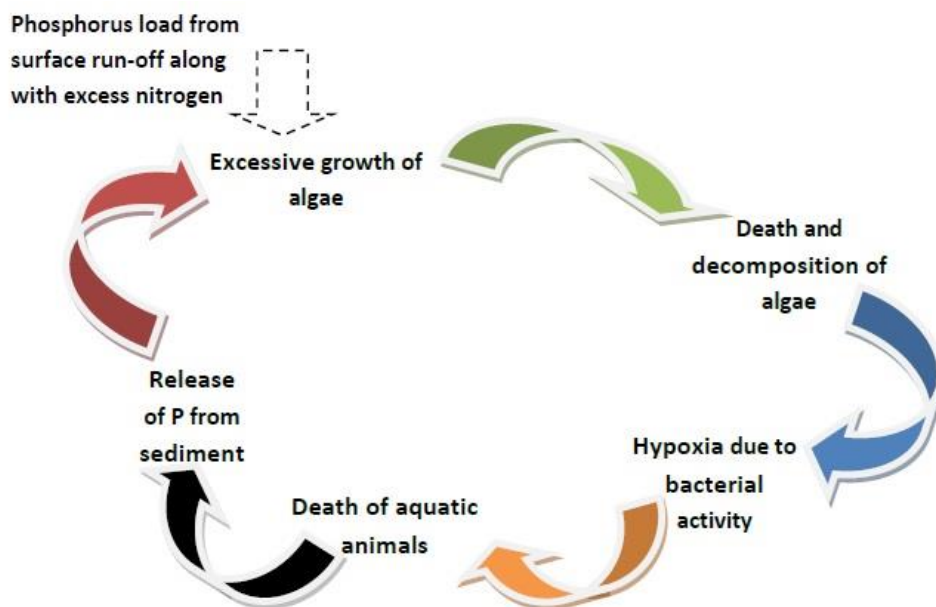


Figura 6: Schema del processo di eutrofizzazione [12]

Secondo il Survey of the State of the World's Lakes, un progetto promosso dall'International Lake Environment Committee, l'eutrofizzazione colpisce il 54% dei laghi asiatici, il 53% di quelli europei, il 48% di quelli nord-americani, il 41% di quelli sud-americani e il 28% di quelli africani [8].

Un importante esempio di corpo idrico affetto dal problema dell'eutrofizzazione è il Mar Baltico, uno dei mari più inquinati al mondo, su cui si affacciano otto stati dell'UE (Germania, Danimarca, Polonia, Estonia, Lettonia, Lituania, Finlandia, Svezia) e la Russia.

Elevate densità di popolazione lungo la costa, che stanno rilasciando acque reflue in mare, e un settore agricolo ben sviluppato che utilizza forti dosi di fertilizzanti ne sono le cause principali.

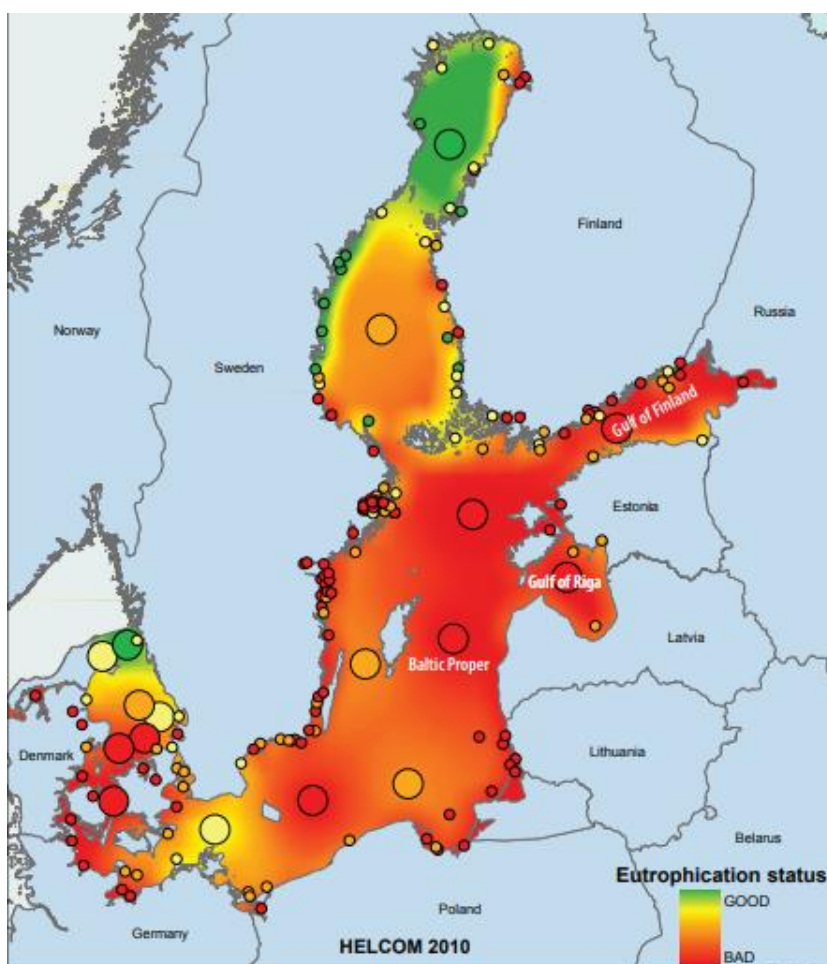


Figura 6: Stato di eutrofizzazione del Mar Baltico, 2016 [9]

Nella regione Baltica non esiste ancora un chiaro piano di azione per il recupero e la gestione sostenibile di P, il cui ciclo di vita è caratterizzato da numerose perdite in ogni suo stadio: per questo è diventata negli ultimi anni oggetto di forte interesse da parte degli altri Stati Europei. Con questo scopo è nato nel 2018 il progetto “InPhos – Sustainable Management of Phosphorus in Baltic countries”, volto a trovare, attraverso l’incontro di un gruppo di esperti di Paesi sviluppati (Germania, Italia, Svezia, Finlandia) e della Regione Baltica, soluzioni a lungo termine per una corretta gestione di questa materia prima critica.

I principali obiettivi del progetto InPhos sono i seguenti:

- identificazione delle migliori pratiche di gestione sostenibile del fosforo nei paesi sviluppati;
- identificazione del potenziale di recupero nella Regione Baltica;
- trasferimento delle conoscenze e progettazione di soluzioni per chiudere il ciclo del fosforo;
- fondare una ‘società responsabile del fosforo’.

Attraverso questo progetto, si cerca quindi di sensibilizzare ad un utilizzo sostenibile di una risorsa così importante, che è altrimenti causa di gravi danni ambientali.

1.4.1 Normativa per le acque reflue

Per quanto riguarda lo scarico di acque ricche di nutrienti nei corpi idrici, è necessario innanzitutto dare qualche definizione specifica [13]:

- scarico: qualsiasi immissione effettuata esclusivamente tramite un sistema stabile di collettamento che collega senza soluzione di continuità il ciclo di produzione del refluo con il corpo recettore acque superficiali, sul suolo, nel sottosuolo e in rete fognaria, indipendentemente dalla loro natura inquinante, anche sottoposte a preventivo trattamento di depurazione;
- acque reflue domestiche: acque reflue provenienti da insediamenti di tipo residenziale e da servizi e derivanti prevalentemente dal metabolismo umano e da attività domestiche;

- acque reflue industriali: qualsiasi tipo di acque reflue scaricate da edifici od impianti in cui si svolgono attività commerciali o di produzione di beni, diverse dalle acque dalle acque reflue domestiche e dalle acque meteoriche di dilavamento;
- acque reflue urbane: il miscuglio di acque reflue domestiche, di acque reflue industriali e/o di quelle di ruscellamento, convogliate in reti fognarie, anche separate, e provenienti da agglomerato;
- abitante equivalente (a.e.): il carico organico biodegradabile, avente una richiesta biochimica di ossigeno a 5 giorni (BOD5) di 60 g di ossigeno al giorno.

Gli stati membri dell'Unione Europea nel 1991 hanno adottato la Direttiva 91/271/CEE, che prevede, per gli scarichi di acque reflue urbane in aree sensibili soggette ad eutrofizzazione, limiti molto restrittivi per i parametri di fosforo e azoto totali:

Parametri	Concentrazione	Percentuale minima di riduzione ⁽¹⁾
Fosforo totale	2 mg/l P (10 000 - 100 000 a. e.) 1 mg/l P (oltre 100 000 a. e.)	80
Azoto totale ⁽²⁾	15 mg/l N (10 000 - 100 000 a. e.) 10 mg/l N (oltre 100 000 a. e.) ⁽³⁾	70-80

Figura 7: Requisiti per gli scarichi provenienti dagli impianti di trattamento delle acque reflue urbane in aree sensibili [13]

Le acque reflue devono perciò subire diversi trattamenti, che saranno discussi in seguito nel secondo capitolo, per soddisfare i requisiti richiesti ed essere reimmesse nell'ambiente.

1.5 Ottimizzazione del ciclo del fosforo

Per far fronte alla futura crisi del fosforo, è necessario delineare delle strategie di risposta per migliorare l'efficienza nel suo utilizzo, che possano chiuderne il ciclo di vita, seguendo i principi dell'economia circolare.

Risulta perciò fondamentale cercare di ridurre al minimo le perdite e ottimizzare i processi, dalla miniera, all'industria dei fertilizzanti, a quella alimentare, e infine nel trattamento delle acque reflue.

1.5.1 Efficienza nell'estrazione e nel settore dei fertilizzanti

Ogni fase dei processi di estrazione e lavorazione comporta delle perdite di materiale: è stato stimato che circa il 33% di P viene perso in questi stadi, e un ulteriore 10% durante il trasporto e la movimentazione [14].

Alcune potenziali misure sostenibili per il settore dell'estrazione e dei fertilizzanti potrebbero essere:

- riduzione al minimo degli impatti ambientali e sociali in loco;
- investire su fonti rinnovabili, basate sul recupero del fosforo invece che sull'estrazione;
- investire in tecnologie efficienti per l'estrazione (ad esempio per rocce fosfatiche di basso grado);
- sviluppo di tecniche sicure ed efficaci per il recupero di P dal fosfogesso, sottoprodotto che deriva dal processo di lavorazione dei fertilizzanti, per ora inutilizzabile poiché radioattivo.

1.5.2 Efficienza in agricoltura

L'agricoltura è principalmente un'attività all'aperto e le condizioni di crescita non sono quindi sempre completamente sotto controllo: di conseguenza, alcune perdite di fosforo sono inevitabili anche se i terreni, le colture e i fertilizzanti sono gestiti secondo le migliori tecniche disponibili. È pertanto imperativo riuscire a trovare un equilibrio tra la richiesta del

suolo di nutrienti, limitandosi alla quantità necessaria di fosforo, e la ricerca della massima produttività.

Non tutto il fosforo messo a disposizione alle colture viene effettivamente assorbito da esse, una parte viene persa a causa dell'erosione dell'acqua e del vento, il che comporta la necessità di ulteriori input se si vuole mantenere la fertilità del terreno intatta.

La presenza di fosforo in un terreno non è una garanzia della sua produttività, questo deve avere molte altre caratteristiche per garantire che il nutriente sia disponibile per le colture e che possa essere utilizzato in modo efficiente, una volta assorbito. Questo complesso insieme di caratteristiche è chiamato 'qualità del suolo', e comprende aspetti come il giusto pH, il contenuto di materia organica, la resilienza alle perturbazioni fisiche e biologiche e la biodiversità. L'ottimizzazione della qualità del suolo può migliorare l'efficienza d'uso del fosforo, e quindi evitare sprechi di fertilizzanti.

1.5.3 Efficienza nella filiera alimentare

Anche tra il raccolto e il consumo di cibo si verificano perdite sostanziali: una parte di queste è evitabile e può essere ridotta attraverso una maggiore efficienza. Alcune perdite sono tuttavia inevitabili, come i rifiuti non commestibili derivanti dalle lavorazioni dell'industria alimentare. Attraverso migliori pratiche gestionali o tecniche, si possono ridurre le perdite a livello di elaborazione, stoccaggio, commercio e consumo degli alimenti.

È stato stimato che la media globale di generazione di rifiuti solidi è di circa 0,2-3 kg pro capite al giorno (l'ampio intervallo dipende prevalentemente dalla posizione geografica), e il contenuto di rifiuti organici nei rifiuti solidi urbani varia tra il 60% e il 75% e contiene circa 0,3-0,9% di P. Considerando anche solo un valore di rifiuti organici di 0,35 kg/giorno pro capite, con un contenuto dello 0,5% di P, ogni persona produce circa 1,8 g/giorno di P, che vanno persi sotto forma di rifiuto: su base globale e annuale, questo ammonta a circa 4,5 Mt [14].

1.6 Possibilità di recupero da flussi di rifiuti

Il recupero e il riutilizzo del fosforo coinvolgono diverse fasi chiave tra la raccolta della fonte e il riutilizzo finale. Le fasi tipiche di qualsiasi sistema potrebbero includere: raccolta e stoccaggio, trattamento igienizzante e estrazione del fosforo, trasporto, possibile ulteriore raffinamento e infine riutilizzo del prodotto.



Figura 8: Stadi di un generico processo di recupero e riutilizzo del fosforo [14]

I fattori chiave per il recupero e il riutilizzo del fosforo comprendono:

- prevenzione dell'inquinamento: ad esempio la riduzione degli input di fosforo nei corpi idrici attraverso le acque reflue;
- valore del fertilizzante: il fosforo recuperato può sostituire almeno in parte i fosfati minerali derivati dall'estrazione in miniera, rallentando l'esaurimento della roccia fosfatica;
- valore per il settore industriale: il fosforo recuperato può essere utilizzato direttamente anche in applicazioni industriali, quali il settore dei detersivi e degli additivi alimentari;
- miglioramento e implementazione del trattamento delle acque reflue: in alcuni casi il fosforo può essere recuperato durante il trattamento sotto forma di struvite, un fertilizzante molto efficiente a lenta cessione.

Tra questi, il fattore più importante è probabilmente il valore del fosforo recuperato come fertilizzante, essenziale per soddisfare la domanda alimentare mondiale nel lungo termine. La qualità del prodotto finale e la sua efficacia come fertilizzante sono perciò fondamentali: questo significa che il recupero non è solo ottimizzato per la prevenzione dell'inquinamento, ma si deve considerare l'idoneità all'uso del prodotto.

Il fosforo può essere recuperato da flussi di acque reflue misti o da frazioni organiche separate, tra cui: urina, feci, acque grigie, letame animale, rifiuti dei macelli (ossa, sangue, ecc.), rifiuti alimentari, detergenti, e altri rifiuti industriali. Il letame animale è già ampiamente usato come fertilizzante nella maggior parte dei paesi, e in alcune parti dell'Asia anche gli escrementi umani sono stati usati a lungo. Difatti essi sono la maggiore fonte di fosforo proveniente dalle aree urbane: si stima che con l'urina vengano espulsi da un uomo 0,3 kg/anno di P, mentre con le feci 0,14 kg/anno [14].

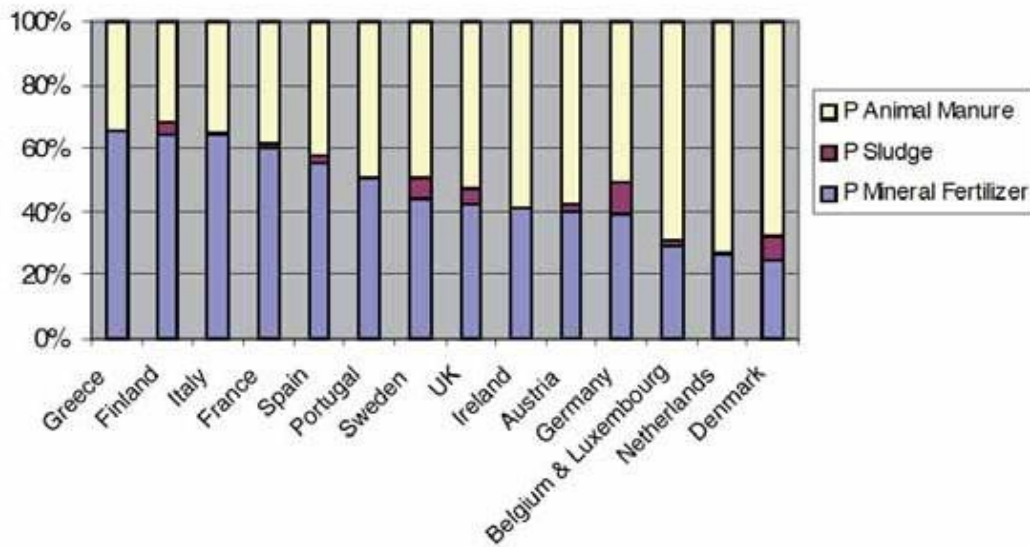


Figura 9: Fonti fertilizzanti a base di P, utilizzate nel 2001 da alcuni degli stati dell'UE [14]

In tutti i casi, qualsiasi sia la fonte di recupero, la qualità della sorgente è fondamentale, e sono necessarie strategie per controllare la contaminazione da parte di elementi dannosi, come ad esempio i metalli pesanti che possono essere presenti nei fanghi derivanti dal trattamento delle acque reflue.

Capitolo 2

Il trattamento delle acque reflue e il recupero del fosforo

Si definisce trattamento delle acque reflue il processo di rimozione dei contaminanti da un'acqua reflua di origine urbana, ovvero un effluente che è stato contaminato da inquinanti organici e/o inorganici. Come già spiegato, le acque reflue non possono essere reimmesse nell'ambiente così come sono, poiché i corpi ricettori, quali terreni, laghi, fiumi e mari, non sono in grado di gestire l'autodepurazione se ricevono quantità di inquinanti troppo elevate. Il trattamento di depurazione è costituito da una serie di processi tali da concentrare e separare le sostanze indesiderate sotto forma di fanghi, rispettando così nell'effluente i limiti previsti dalla legge. Anche i fanghi provenienti dal ciclo di depurazione devono subire una serie di processi che li rendano idonei allo smaltimento in discarica o al riutilizzo.

2.1 La gestione delle acque nel tempo

Il rapporto tra uomo, acqua e servizi igienico-sanitari ha visto nel corso della storia cambiamenti sostanziali, dovuti all'influenza nel corso dei secoli di fattori culturali, sociali e religiosi. Tuttavia, l'importanza di una corretta gestione in questo ambito non è stata compresa dalle civiltà moderne fino al XIX secolo. Nella maggior parte delle culture, le acque reflue sono state smaltite nelle strade e nei pressi dei centri abitati, con gravi conseguenze per la salute pubblica e l'ambiente: ciò risulta evidente dalle numerose epidemie verificatesi in tutta Europa fino all'800.

La lezione che ci propone il passato è che i progressi nella gestione delle acque reflue e nei servizi igienico-sanitari sono stati guidati soprattutto da coalizioni politiche che hanno unito riformatori industriali, municipali e sociali. Ciò significa che se da un lato si sviluppano nuove tecnologie e sono necessarie strategie appropriate per la gestione delle acque reflue, dall'altra parte deve esserci un'urgente necessità di superare lo stigma di un ambiente inquinato [15].

Nel disegnare una linea temporale, l'evoluzione delle pratiche igienico-sanitarie nella gestione delle acque potrebbe essere suddivisa in cinque periodi principali:

- storia antica
- periodo Romano
- Secoli Bui (Medioevo)
- l'età dell'Illuminismo Sanitario e della Rivoluzione Industriale

- periodo di standard ambientali rigorosi

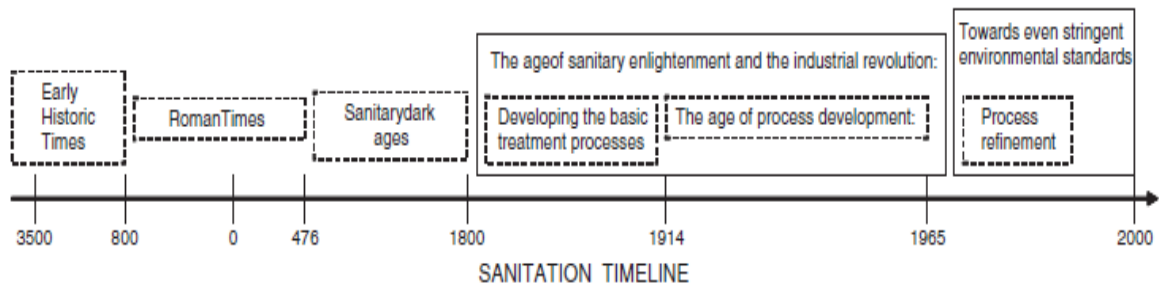


Figura 10: Evoluzione della gestione delle acque nel tempo [15]

L'impero mesopotamico (3500-2500 a.C.) fu la prima civiltà ad affrontare formalmente i problemi di igiene e salute derivanti dalla vita in comunità. Nelle rovine di Ur e Babilonia, ci sono resti di case che erano collegate a un sistema di drenaggio per trasportare fuori città i rifiuti.

Gli antichi greci (300 a.C.-500 d.C.) avevano latrine pubbliche che drenavano in tubi e convogliavano le acque reflue e l'acqua piovana in un bacino di raccolta fuori dalla città. Da lì, queste venivano portate verso i campi agricoli, dove venivano utilizzate per l'irrigazione e la fertilizzazione delle colture.

I Romani gestirono il ciclo dell'acqua dalla raccolta fino allo smaltimento, fornendo due reti per il collettamento dell'acqua di sorgente e smaltire quelle meteoriche e reflue, creando un impressionante sistema fognario. Quando l'impero romano crollò, il loro approccio sanitario crollò con esso: le strutture costruite per il trasporto dell'acqua furono trascurate, i grandi bagni furono saccheggianti di tutti i loro beni. In una regressione storica senza precedenti, l'acqua veniva prelevata da fiumi e pozzi e veniva scaricata senza trattamento, anche lungo le strade, con conseguente diffusione di malattie.

Fu solo con l'alto tasso di industrializzazione e urbanizzazione del XVIII secolo, che precedette e accompagnò la rivoluzione industriale, che si sviluppò la consapevolezza dell'importanza dei rifiuti e dello smaltimento delle acque reflue. La Gran Bretagna fu uno dei primi paesi a iniziare la sperimentazione con azioni organizzate per migliorare le condizioni ambientali nelle città: attraverso una serie di scarichi fognari e stazioni di pompaggio, nel 1865 le acque reflue venivano convogliate dalle strade e scaricate nel Tamigi, sebbene non ci

fosse alcuna comprensione della capacità di assimilazione del fiume e della necessità di rimuovere gli inquinanti prima dello scarico [15].

In Italia il periodo delle grandi opere pubbliche iniziò più tardi (1870-1915), anche se l'infrastruttura per l'acqua potabile fu inizialmente considerata una priorità rispetto alla costruzione di fognature per la raccolta delle acque di scarico, in parte perché il costo per gli acquedotti era basso a causa del recupero di strutture Romane già esistenti.

Il XX secolo è stato testimone di una rivoluzione nella gestione delle acque reflue, delle scienze ambientali e delle opinioni della società nei confronti dell'inquinamento. La scoperta scientifica, i dibattiti sulle priorità della società e l'interesse del governo si sono evoluti nel corso del secolo, a partire da un inquinamento senza ostacoli, fino ad arrivare a tentativi di un controllo crescente.

2.2 Il trattamento convenzionale delle acque reflue

Con lo svilupparsi nel corso della storia di una forte sensibilizzazione da parte dell'uomo nei confronti dell'ambiente e di una gestione sostenibile e sicura delle risorse, si è creato quello che è l'attuale trattamento delle acque reflue. Il ciclo depurativo è costituito da una combinazione di più processi di natura chimica, fisica e biologica.

2.2.1 Composizione dei reflui

Le acque provenienti da scarichi urbani contengono un elevato quantitativo di solidi di natura organica e inorganica, che devono essere rimossi mediante il trattamento di depurazione. Tra le sostanze di natura organica vanno ricordati anche i microrganismi: estrema attenzione va dunque data all'abbattimento delle specie patogene.

Le sostanze principali che compongono i reflui sono perciò:

- materia organica
- solidi sospesi
- fosforo e azoto
- metalli pesanti
- microrganismi

Come è facile immaginare però è impossibile individuare tutti i tipi delle suddette sostanze in un'acqua reflua, così queste vengono caratterizzate attraverso la determinazione di una serie di parametri fisici, chimici e biologici, molti dei quali sono presenti in acque reflue di origine sia civile che industriale, mentre alcuni sono presenti soltanto in quelle di origine industriale [16]:

Parametri fisici	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura • Conducibilità elettrica • Solidi • Colore • Odore
Parametri chimici	<ul style="list-style-type: none"> • pH • Alcalinità • Richiesta di O_2: Domanda chimica di ossigeno (COD), Domanda biochimica di ossigeno (BOD), Total oxygen demand (TOD) • Total organic carbon (TOC) • Azoto: Ammoniacale, Organico, Nitriti, Nitrati • Fosforo: Ortofosfati, Polifosfati, Organico • Oli e grassi • Oli minerali • Tensioattivi • Sostanze tossiche • Ossigeno disciolto
Parametri biologici	<ul style="list-style-type: none"> • Coliformi totali • Coliformi fecali • Streptococchi fecali • Escherichia coli • Salmonelle

Figura 11: Parametri usati per caratterizzare un'acqua reflua

2.2.2 Sezioni di un impianto di depurazione

Solitamente in un impianto di depurazione si distinguono due linee specifiche: quella delle acque e quella dei fanghi.

Nella linea acque vengono trattati i liquami grezzi provenienti dalle fognature, e solitamente comprende:

- pre-trattamenti
- trattamenti primari
- trattamenti secondari
- ulteriori trattamenti

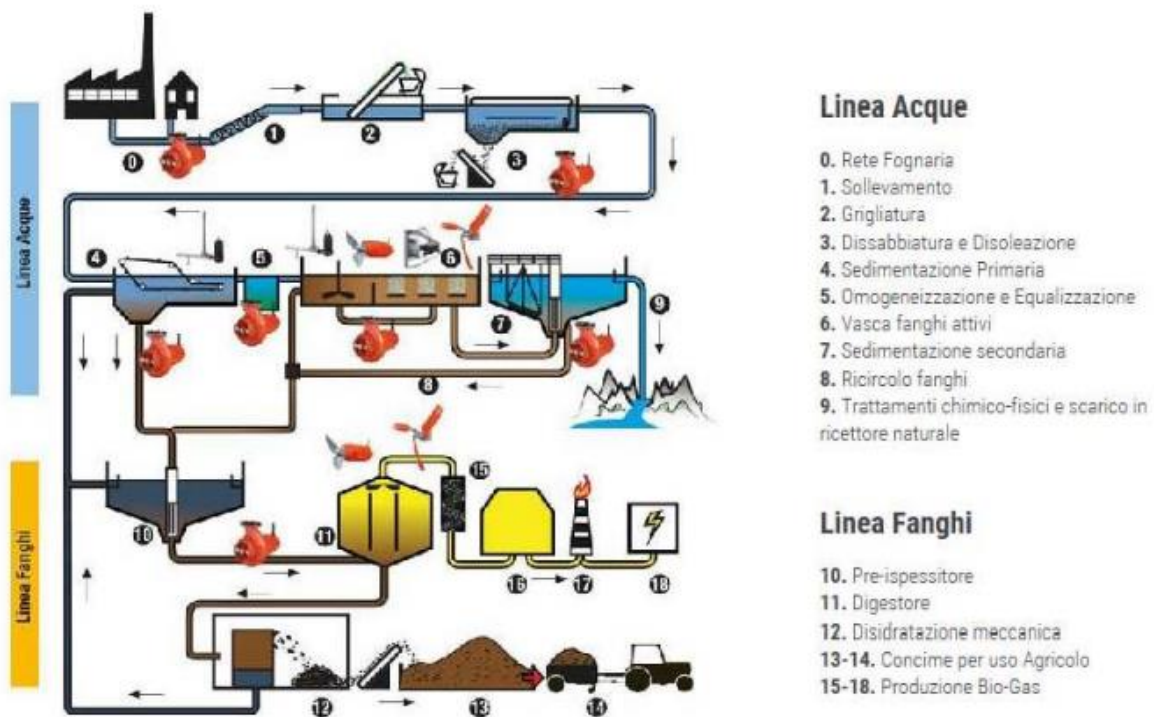


Figura 12: Schema del processo di trattamento delle acque reflue

I trattamenti, in base alla loro natura, si possono inoltre distinguere in:

- meccanici: si basano sull'azione di principi puramente fisici, ne fanno parte le operazioni preliminari di separazione dei solidi non disciolti;
- chimici: sono basati sull'aggiunta di sostanze per permettere specifiche reazioni, ad esempio per abbassare o innalzare il pH dell'acqua;
- biologici: si basano su processi biologici ad opera di microrganismi presenti nell'acqua.

Fanno parte dei pre-trattamenti:

Grigliatura: è un'operazione di filtrazione meccanica, che ha lo scopo di agire sulla componente più grossolana, sugli olii e sul particolato sabbioso prima che questi possano raggiungere le sezioni successive della depurazione;

Dissabbiatura: viene prevista nel caso di fognie unitarie, per eliminare terricci e altri materiali inorganici presenti in sospensione nelle acque, che potrebbero danneggiare i trattamenti successivi;

Equalizzazione/omogeneizzazione: viene effettuata nel caso di reflui con una portata o un carico inquinante variabili, cui sono sensibili i successivi processi biologici.

Fa parte dei trattamenti primari:

Sedimentazione primaria: consiste nel far decantare in una vasca, per circa 1-3 ore, i solidi sospesi sedimentabili (SSS) mediante processi fisici e/o chimici, a seguito dei quali la richiesta biochimica di ossigeno (BOD) viene abbattuta mediamente del 30%, mentre i solidi sospesi totali almeno del 50% [16].

Fanno parte dei trattamenti secondari:

Ossidazione biologica: consiste nella biodegradazione da parte di microrganismi delle sostanze organiche presenti nell'acqua, fino a trasformarle in molecole più semplici. Questa non è altro che un'estensione dell'autodepurazione che ha luogo spontaneamente nei corpi idrici, operata però in un ambiente in cui si mantengono artificialmente determinate condizioni ottimali, quali pH e temperatura, allo scopo di ottimizzare e accelerare il processo;

Sedimentazione secondaria: segue la fase di ossidazione e separa i fanghi biologici dal refluo chiarificato, che viene poi avviato ad altri trattamenti di depurazione.

Gli ulteriori trattamenti cui vengono sottoposte le acque, per ottenere una depurazione ancora più efficace, sono:

Chiariflocculazione: consiste nella precipitazione di sostanze sospese non sedimentabili che durante il procedimento formano aggregati di dimensioni sempre maggiori, per depositarsi poi sul fondo della vasca. Permette la chiarificazione del flusso, precipitazione di metalli, riduzione di BOD e defosfatazione;

Abbattimento dell'azoto: l'eliminazione dei composti azotati avviene con una prima fase di nitrificazione nella vasca di ossidazione, e una successiva di denitrificazione, in condizioni di assenza di ossigeno, che convertono le sostanze organiche a base di azoto presenti nei reflui in azoto gassoso.

Defosfatazione: il fosforo può essere presente in forma inorganica (PO_4^{3-}), fissato in strutture cristalline a base di Ca, Fe, Al, o in forma inorganica. La rimozione del fosforo dalle acque reflue è necessaria prima dello scarico, per prevenire il fenomeno dell'eutrofizzazione, e può essere realizzata attraverso un trattamento chimico o biologico.

Disinfezione: ha lo scopo di abbattere la presenza di tutti gli agenti patogeni nell'effluente (batteri, funghi, virus, spore).

Per quanto riguarda i fanghi prodotti nella depurazione delle acque, anch'essi devono subire dei trattamenti, chimici, biologici e fisici, prima dello smaltimento, o del riutilizzo.

I fanghi generati dalla linea acque, si suddividono in:

- fanghi primari: derivanti dal processo di sedimentazione primaria, contengono una quantità di solidi pari al 4%;
- fanghi secondari o biologici: derivanti dai processi di ossidazione biologica, hanno una percentuale di solidi più bassa dei fanghi primari, ma sono più ricchi di azoto e fosforo.

I processi cui vengono sottoposti i fanghi sono:

Ispessimento: consiste nella concentrazione dei fanghi per ridurre il volume in favore dei trattamenti successivi, rimuovendo parte dell'acqua presente (surnatante), che viene riciclata a monte del trattamento depurativo.

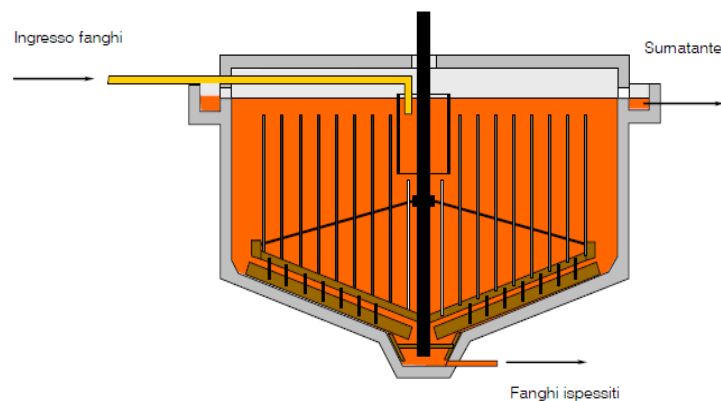


Figura 13: Ispessitore continuo a gravità

Stabilizzazione: è necessaria per eliminare parte delle sostanze organiche biodegradabili, viene effettuata in digestori secondo due diverse modalità:

- per via aerobica, mediante ossigenazione sfruttando la presenza di batteri aerobici;

- per via anaerobica, sfruttando microrganismi che si sviluppano nel fango in assenza di ossigeno disciolto; questa operazione produce solidi inerti, materiale organico e biogas, una miscela gassosa formata prevalentemente da metano e anidride carbonica, che può essere utilizzata per fornire l'energia necessaria al fabbisogno termico della digestione stessa.

Condizionamento: agendo sulle caratteristiche chimico-fisiche del fango, attraverso additivi organici od inorganici, si va a modificare il legame tra la frazione solida e l'acqua, permettendo di incrementare la disidratabilità del fango e di migliorare le caratteristiche del surnatante.

Disidratazione: viene condotta per via meccanica (mediante filtrazione o centrifugazione) o, in casi più limitati, con metodi naturali (letti di essiccamento), e ha lo scopo di ridurre il volume e il peso dei fanghi, per separazione parziale della componente liquida, per renderli compatibili con lo smaltimento finale.

I fanghi trattati possono essere smaltiti per incenerimento o in discariche controllate, oppure riutilizzati in agricoltura, nel rispetto del D. lgs. N. 99/92 e dei valori limite in esso espressi [17]:

Valori massimi di concentrazione di metalli pesanti nei fanghi destinati all'utilizzazione in agricoltura

Valore limite (mg/kg SS)	
Cadmio	20
Mercurio	10
Nichel	300
Piombo	750
Rame	1000
Zinco	2500

Caratteristiche agronomiche e microbiologiche nei fanghi destinati all'utilizzazione in agricoltura

Valore limite	
Carbonio organico % SS (min.)	20
Fosforo tot. (P) %SS (min.)	0,4
Azoto tot. % SS (min.)	1,5
Salmonelle MPN/gSS (max.)	10 ³

2.3 La gestione dei fanghi di depurazione

Negli ultimi decenni, l'attuazione della direttiva 91/271/CEE per il trattamento delle acque reflue urbane ha costretto i paesi dell'UE a migliorare i loro sistemi di raccolta e trattamento. Di conseguenza, è stato rilevato un aumento di quasi il 50% della produzione annuale di fanghi di depurazione, da 6,5 milioni di tonnellate di sostanza secca nel 1992 a 9,8 milioni di tonnellate nel 2005 [18]. Il testo legislativo principale che fa riferimento alla gestione dei fanghi è la Direttiva sui fanghi di depurazione 86/278/CEE, che descrive l'uso benefico dei fanghi sui terreni. La presente direttiva intende incoraggiarne e regolamentarne l'uso sicuro in agricoltura, in modo tale da prevenire effetti nocivi su suolo, vegetazione, animali e umani. Gli Stati membri sono in grado di applicare restrizioni più severe di quelle stabilite dalla direttiva del 1986 e ciò è osservato in diversi casi, quali Austria, Germania e Danimarca.

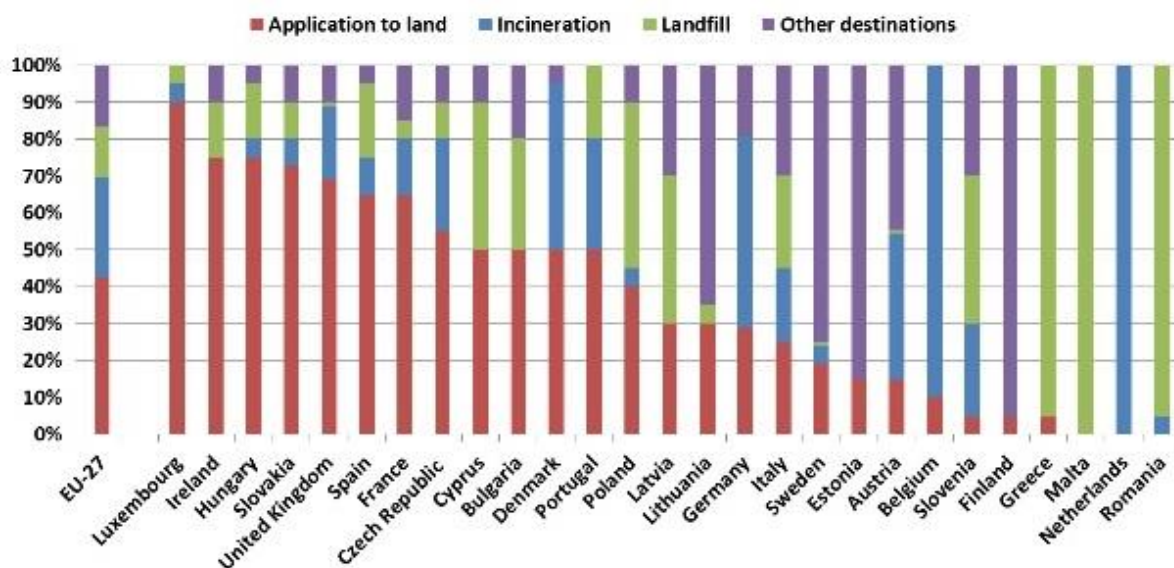


Figura 14: Destinazione dei fanghi di depurazione negli Stati Europei nel 2010 (dati Eurostat)

La messa in discarica negli ultimi decenni è fortemente diminuita, mentre l'applicazione in agricoltura rappresenta ancora una soluzione adottata in molti paesi. Per quanto riguarda l'incenerimento, considerando le forti limitazioni legislative per lo smaltimento dei fanghi in agricoltura e in discarica, ci si può aspettare un aumento del suo utilizzo in futuro: è un metodo di smaltimento già fortemente presente in Germania, Belgio e Paesi Bassi.

2.4 La rimozione del fosforo dalle acque reflue

Le acque reflue grezze contengono generalmente 4-16 mg/L di fosforo. Circa il 20-30% di questo viene rimosso durante il trattamento ossidativo biologico convenzionale, senza alcun utilizzo di specifici processi di rimozione di P: ciò lascerebbe un valore nominale da 3,0 a 12,0 mg P / L negli effluenti trattati, valore non accettabile per lo scarico in corpi idrici.

Lo sviluppo di tecnologie per la rimozione del fosforo è iniziato negli anni '50 in risposta al problema dell'eutrofizzazione e alla necessità di ridurre i livelli di P che entrano nelle acque superficiali. Le tecniche specificamente utilizzate per rimuovere P dalle acque reflue possono essere classificate operativamente come: chimiche o biologiche. Il primo processo sviluppato è stato quello della precipitazione chimica, che prevede l'aggiunta di un sale metallico alle acque reflue, che causa la precipitazione di un fosfato di metallo insolubile, che si deposita per sedimentazione: i metalli più adatti e utilizzati sono ferro e alluminio. La precipitazione chimica è un approccio molto flessibile e può essere inserita in varie fasi del trattamento delle acque: prima della sedimentazione primaria, durante l'ossidazione biologica, o dopo di essa. I due svantaggi più evidenti di questo tipo di processo sono il costo delle sostanze chimiche aggiunte e la generazione di grandi volumi di fanghi che sono spesso inadatti per il riutilizzo a causa della bassa biodisponibilità di P, e della possibile incorporazione di contaminanti nel fango.

Successivamente, negli anni '70, è stato sviluppato il processo di rimozione biologica del fosforo (EBPR-Enhanced Biological Phosphorus Removal), nel quale sottoponendo il flusso ad una ciclicità di condizioni anaerobiche/aerobiche si induce la selezione di batteri fosforo-accumulanti (phosphorus accumulating organisms, PAO), in grado di immagazzinare all'interno della cellula quantità di fosforo in eccesso rispetto alle normali esigenze metaboliche.

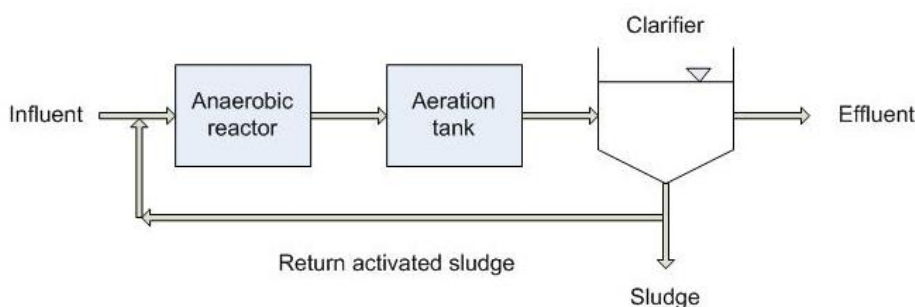


Figura 15: Schema del processo EBPR [26]

2.5 Il recupero del fosforo dalle acque reflue

La differenza principale tra la rimozione del fosforo e i processi di recupero è che il primo mira a ottenere effluenti con una bassa concentrazione di nutrienti dagli impianti di trattamento delle acque reflue, per poterli scaricare secondo i limiti di legge, mentre il secondo si concentra sui sottoprodotti derivanti dalla depurazione contenenti fosforo, che possono essere riutilizzati per un altro scopo.

Negli ultimi anni si sono sviluppati numerose tecnologie e processi innovativi, tuttavia il recupero e il riutilizzo del fosforo è ben lontano dall'essere una pratica corrente e diffusa in larga scala. Inoltre, esiste un divario tra scienza e politica, tra tali tecnologie e quadri normativi per guidare e supportare la strategia di recupero dei nutrienti più appropriata in una data regione, paese o contesto internazionale, in particolare in relazione alla sicurezza alimentare e ai sistemi alimentari sostenibili.

I fattori chiave che guidano allo sviluppo di un processo di recupero sostenibile possono essere:

- Prevenzione dell'inquinamento: riduzione del fosforo negli effluenti per ridurre l'eutrofizzazione e le proliferazioni algali;
- Produzione di fertilizzanti rinnovabili: il fosforo recuperato può essere una fonte di fertilizzanti per sostituire quelli derivanti dalla roccia fosfatica;
- Valore industriale del fosforo: il fosforo recuperato può anche essere trasformato in fosforo elementare, e utilizzato in applicazioni industriali, inclusi i settori dei detersivi, additivi alimentari, additivi per mangimi animali;
- Miglioramento della manutenzione degli impianti di trattamento delle acque reflue: in alcuni casi il fosforo viene recuperato durante il trattamento delle acque reflue, in circostanze controllate per prevenire la formazione cristallina involontaria che può altrimenti intasare e danneggiare parti dell'impianto.

Il valore come fertilizzante del fosforo recuperato per l'uso nella produzione alimentare è forse il più importante fattore futuro poiché sarà essenziale per soddisfare la domanda alimentare mondiale a lungo termine.

Le tecnologie di recupero del fosforo si applicano principalmente alle acque reflue industriali e urbane, mentre esistono ancora pochi metodi disponibili per quanto riguarda altri flussi di

rifiuti, come ad esempio il letame. Nel primo caso, il recupero del fosforo può essere implementato in diverse fasi del trattamento, dalla fase liquida a quella del fango, e anche dal post-trattamento dei fanghi, come le ceneri.

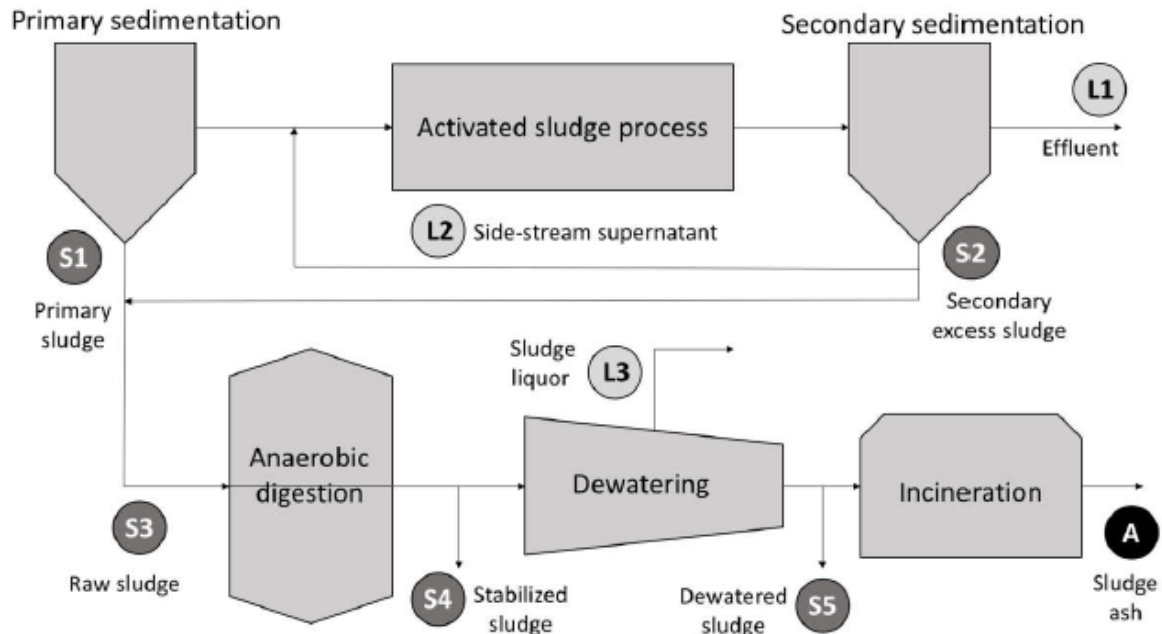


Figura 16: Possibili posizioni di accesso per il recupero del fosforo in un impianto di trattamento convenzionale [4]. (L=fase liquida, S=fanghi, A=ceneri)

Come è già stato visto, la maggior parte del carico di fosforo in entrata, proveniente dalle acque reflue, viene incorporato nei fanghi di depurazione: il tasso di recupero dal flusso principale liquido può raggiungere al massimo il 40-50%, mentre i tassi di recupero dai fanghi di depurazione e dalle ceneri dei fanghi possono andare oltre il 90% [4].

Un recupero economicamente fattibile richiede una fase liquida contenente 50-60 mg/L di $\text{PO}_4\text{-P}$ (ortofosfati), per questo i flussi laterali concentrati dopo la sedimentazione secondaria (L2) o l'unità di disidratazione dopo la digestione anaerobica (L3) sono le migliori opzioni per la fase liquida. Il contenuto di fosforo nei fanghi derivanti da impianti di trattamento con rimozione biologica e digestione anaerobica può essere di 75-300 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$. Il recupero dalla fase dei fanghi, che contiene fosforo in forma legata chimicamente e/o biologicamente, viene più frequentemente inserito successivamente alla digestione anaerobica, prima (S4) e dopo (S5) l'unità di disidratazione. Nella terza opzione il fosforo viene recuperato dalla cenere dei fanghi di depurazione (A), in cui si trova nella forma più concentrata.

2.6 I metodi di recupero

Cristallizzazione:

Per il trattamento di flussi laterali (surnatante) e dei fanghi ricchi di nutrienti, le tecnologie basate sulla cristallizzazione sono diventate un metodo promettente, con diversi impianti in attività su larga scala. Tutte le tecnologie di cristallizzazione si basano su due fasi fondamentali: nucleazione e crescita cristallina. La nucleazione può avvenire spontaneamente quando le dimensioni di un singolo nucleo superano una dimensione critica, successivamente la crescita trasporta gli ioni sulla superficie del cristallo e nel reticolo.

Processo chimico umido (recupero da fanghi o ceneri):

Le tecnologie chimiche umide sono definite come tecnologie che somministrano un acido o una base forte per rilasciare il fosforo legato ai fanghi o alle ceneri. Quando il fosforo si dissolve utilizzando sostanze chimiche, anche i metalli pesanti vengono sciolti e devono essere rimossi dall'acqua prima del recupero, che viene tipicamente effettuato tramite cristallizzazione.

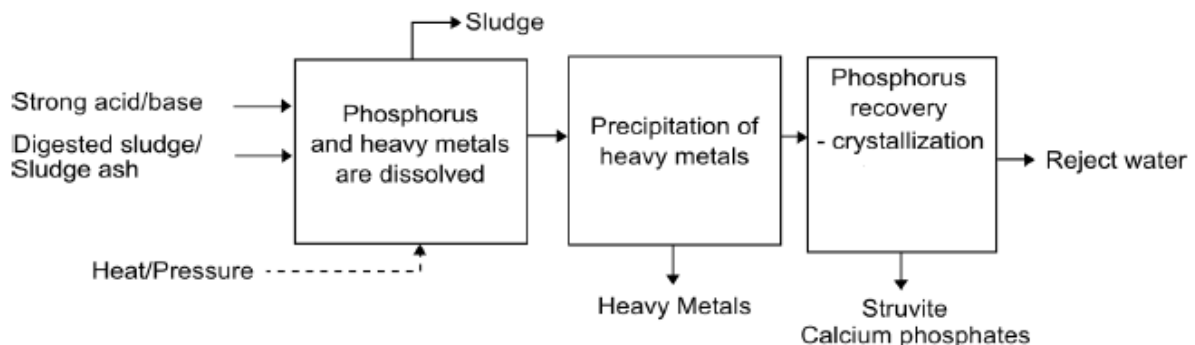


Figura 17: Fasi del processo chimico umido [26]

Processo termochimico:

Le tecnologie termochimiche si basano sul trattamento delle ceneri dei fanghi di depurazione, e il loro principale scopo è quello di rimuovere i metalli pesanti e aumentare la biodisponibilità del fosforo in esse contenuto. La principale tecnologia termochimica è stata sviluppata nel progetto dell'Unione Europea SUSAN (Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery), attraverso la quale le ceneri vengono

immesse in un forno insieme a composti di cloro, come il cloruro di magnesio o il cloruro di calcio.

A temperature elevate (850-1000°C), i cloruri reagiscono con i metalli pesanti ed evaporano, inoltre la biodisponibilità del fosforo aumenta significativamente, rendendo le ceneri ottenute un materiale grezzo adatto per la produzione di fertilizzanti.

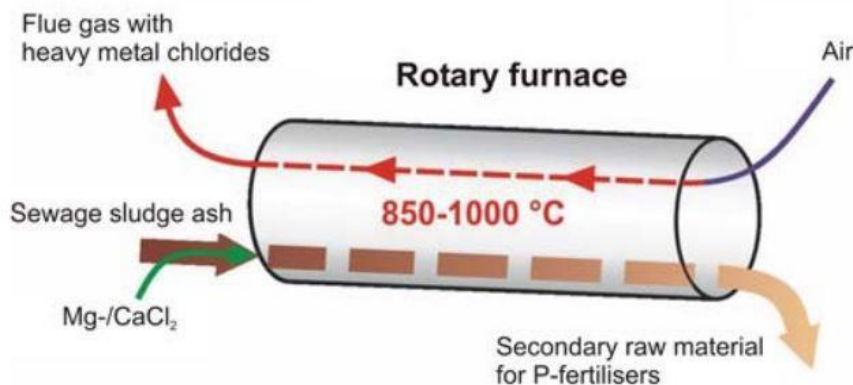


Figura 18: Funzionamento del processo termochimico [26]

2.7 I prodotti finali del recupero

Attraverso i processi di recupero si possono ottenere diversi prodotti:

- Fosfato di calcio: la sua composizione è direttamente paragonabile a quella della roccia fosfatica, il che lo rende un materiale utilizzabile nell'industria dei fosfati e dei fertilizzanti. I fosfati di calcio non precipitano spontaneamente a basse concentrazioni, perciò è necessario aggiungere nel reattore sabbia o silicati di calcio, che fungono da nucleo per la cristallizzazione.
- Struvite: è un minerale (formula chimica: $(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}))$) che durante i processi di depurazione tende a precipitare spontaneamente, creando depositi che ostruiscono il sistema di tubazioni e possono danneggiare il corretto funzionamento dell'impianto. Considerando quindi il problema della sua precipitazione incontrollata e il suo potenziale come fertilizzante, ci si è spostati sempre più verso la ricerca del recupero. Il successo della cristallizzazione della struvite è governato da vari parametri: il pH, la presenza di ioni estranei, il tempo di ritenzione e la concentrazione di magnesio, che

viene regolata attraverso l'aggiunta di cloruro di magnesio ($MgCl_2$) o ossido di magnesio (MgO). La struvite non è ancora inclusa nella lista dei fertilizzanti approvata dall'Unione Europea, ed è quindi considerata un prodotto di scarto, ma ogni Stato membro può riconoscerla attraverso ordinanze nazionali come fertilizzante.

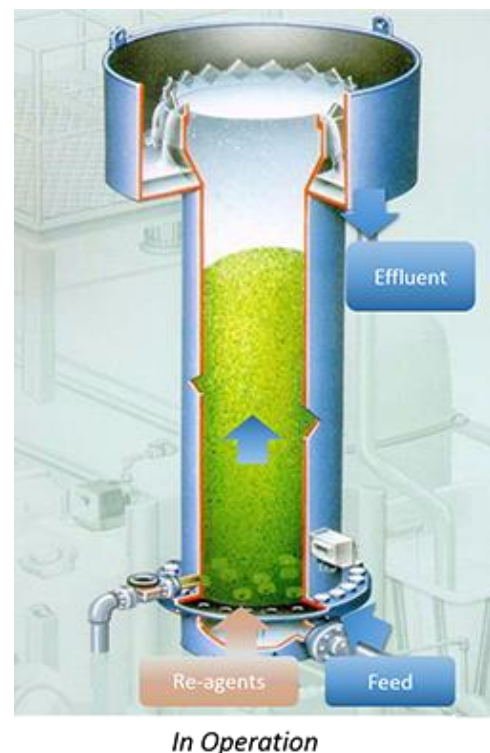
- Ceneri: attraverso un processo termochimico si può ottenere un prodotto povero di metalli pesanti e ricco di fosforo in forma disponibile, adatto all'utilizzo diretto in agricoltura o a processi nell'industria dei fertilizzanti.

2.8 Tecnologie sviluppate per il recupero del fosforo

2.8.1 Crystalactor

Il Crystalactor è stato sviluppato negli anni '70 dall'azienda olandese DHV Water B.V, e a partire dagli anni '80 il processo è stato applicato nel trattamento di addolcimento dell'acqua potabile mediante la produzione di calcare ($CaCO_3$), e per il recupero del fosforo nel trattamento delle acque reflue. Prima delle applicazioni nel trattamento delle acque, il processo è stato utilizzato anche in altri settori industriali, quale quella chimica, per il recupero di zinco, nichel e alluminio.

Il Crystalactor sfrutta il processo di cristallizzazione, che recupera il fosforo come fosfato di calcio $Ca_3(PO_4)_2$ da un flusso laterale concentrato, generalmente proveniente dalla sedimentazione successiva al trattamento biologico (60-80 mg/ PO_4 -P). La cristallizzazione di altri composti, come la struvite, è possibile cambiando il tipo di additivo chimico. Il reattore è cilindrico a letto fluidizzato, con materiale seme (sabbia o minerali) che permette l'avvio della cristallizzazione. Il tasso di recupero può raggiungere il 70-80% di PO_4 -P. Il flusso entra nel reattore dal basso e scorre verso l'alto con una velocità di 40-100 m/h, mantenendo il letto del reattore in uno stadio fluido. La reazione inizia dopo



aggiustamento del pH con un dosaggio di $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e il fosfato di calcio cristallizza sulla superficie del materiale seme. Man mano che i pellet crescono in dimensioni e massa, affondano sul fondo del reattore, da dove vengono periodicamente rimossi, e vengono sostituiti con altro materiale. L'effluente, con una concentrazione di 15-20 mg/L, lascia il reattore dall'alto attraverso un canale di scarico.

CRYSTALACTOR	
Processo e tipo di reattore:	Cristallizzazione in un reattore a letto fluido
Sviluppatore:	DHV Water B.V.
Flusso processato:	Effluente della digestione (liquido)
Concentrazione P in entrata (mg/L):	60-80
pH ottimale:	9
Prodotto finale:	Struvite
Efficienza di rimozione P (%):	70-80

2.8.2 Ostara Pearl

Il processo Ostara Pearl è stato sviluppato presso l'Università della British Columbia (Canada), ed è composto da un reattore a letto fluidizzato, con più zone reattive di diametro crescente, che recupera i nutrienti dal surnatante della disidratazione dei fanghi digeriti all'interno di un impianto di trattamento con rimozione biologica del fosforo. Il Gruppo Ostara commercializza la struvite come prodotto finale con il nome Crystal Green, utilizzato come fertilizzante a lenta cessione.

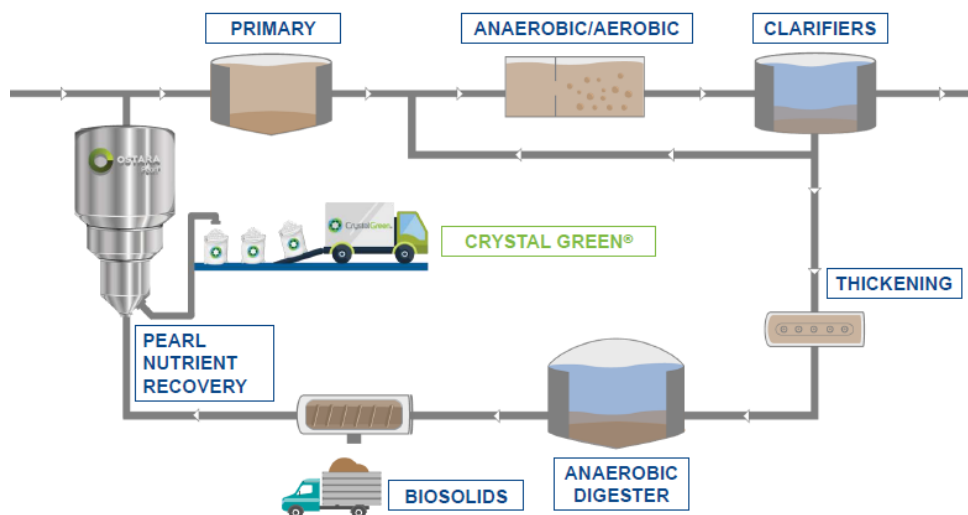
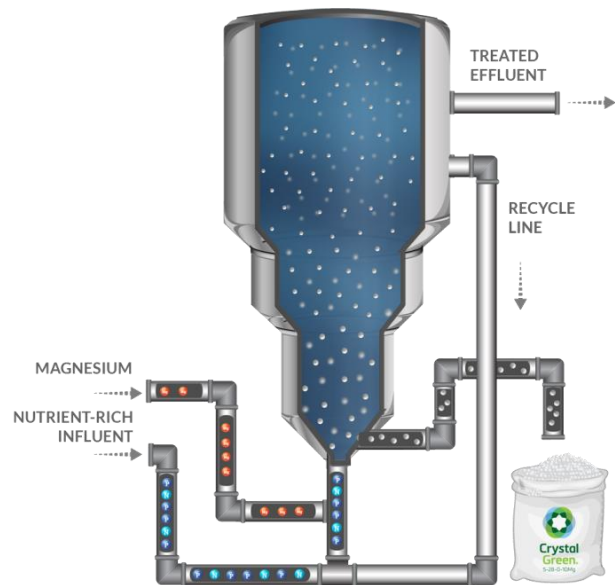


Figura 19: Tecnologia Pearl inserita all'interno di un impianto di trattamento [27]

L'elevata velocità del fluido nel fondo del reattore porta anche al dilavamento dei residui solidi dei fanghi, e quindi si ottiene un prodotto di struvite più puro, privo di materiale organico e di agenti patogeni. La cristallizzazione della struvite è controllata da una combinazione di dose di magnesio, regolazione del pH, e mediante un riciclaggio degli effluenti trattati. Il processo Ostara Pearl rimuove circa l'85-90% del fosforo dal flusso trattato.

Figura 20: Funzionamento del processo all'interno del reattore [27]



OSTARA PEARL

Processo e tipo di reattore:	Cristallizzazione in un reattore a letto fluido
Sviluppatore:	University of British Columbia
Dimensioni tipiche del reattore:	7.3 m (altezza), 0.8-4.2 (diametro)
Flusso processato:	Surnatante della disidratazione
Concentrazione P in entrata (mg/L):	>100
Portata:	500 m ³ /giorno
pH ottimale:	7-8
Prodotto finale:	Struvite – Crystal Green
Quantità di prodotto:	500 kg/giorno
Efficienza di rimozione P (%):	85-90

2.8.3 Anphos

È un processo di recupero sviluppato da Colsen (Paesi Bassi), che recupera il fosforo dalla fase liquida, tra il trattamento anaerobico e quello aerobico, sotto forma di struvite. Viene gestito in modalità discontinua in due reattori separati: nel primo l'acqua di scarico viene aerata, il che si traduce in un aumento del pH dovuto allo stripping di CO₂. Nel secondo serbatoio l'ossido di magnesio viene aggiunto alle acque reflue per recuperare il fosfato, con

un'efficienza dell'80-90%, come struvite, che dopo la reazione viene precipitata, disidratata e asciugata.

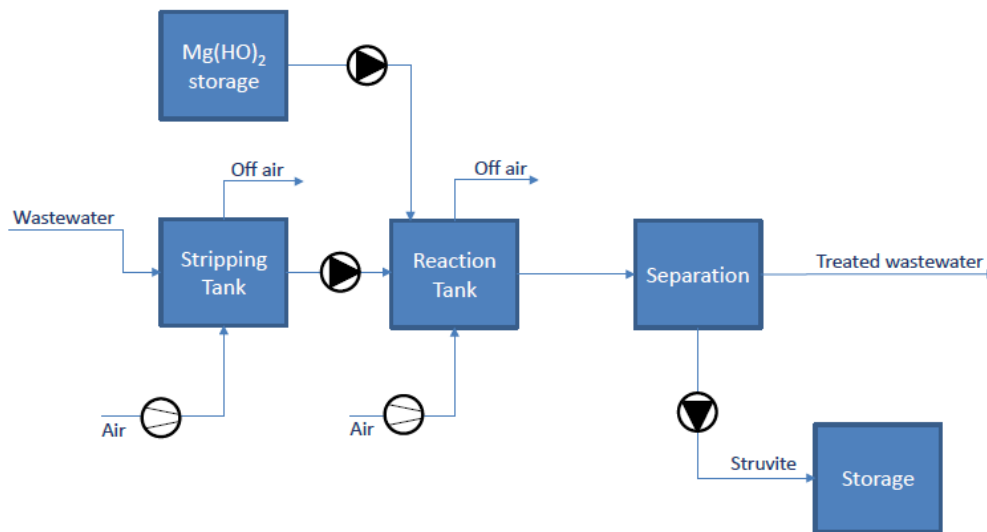


Figura 21: Schema di funzionamento della tecnologia [28]

ANPHOS	
Processo e tipo di reattore:	Cristallizzazione in un reattore in modalità discontinua
Sviluppatore:	Colsen B.V.
Flusso processato:	Effluente anaerobico
Concentrazione P in entrata (mg/L):	>50
pH ottimale:	8.5
Prodotto finale:	Struvite
Efficienza di rimozione P (%):	80-90

La tecnologia ANPHOS è stata implementata per la prima volta su vasta scala nel 2007 presso l'impianto di trattamento delle acque reflue di un'azienda di lavorazione delle patate, successivamente in altri tre impianti dei Paesi Bassi, e anche in Italia dal gruppo Hydroitalia-Colsen nel 2010, presso l'impianto di trattamento di Pizzoli S.p.A,

Dati tecnici degli impianti presenti nei Paesi Bassi:

Impianto	Peka Kroef	Lamb Weston Meijer	Land Van Cuijk
Portata flusso	2880 m ³ /giorno	2400 m ³ /giorno	5 m ³ /giorno (surnatante del disidratatore)
Dimensioni	2 reattori strippaggio da 190 m ³ , 2 di reazione da 290 m ³	1 reattore strippaggio da 270 m ³ , 1 di reazione da 810 m ³	1 reattore strippaggio da 5 m ³ , 1 di reazione da 12 m ³

Concentrazione P IN	90 mg/L	75 mg/L	600 mg/L
Concentrazione P OUT	15 mg/L	30 mg/L	40 mg/L
Produzione struvite	1.1 t/giorno	0.8 t/giorno	0.45 t/giorno

L'impianto di Pizzoli S.p.A:

Pizzoli è un'azienda di lavorazione delle patate presente a Budrio (BO), che nel 2010 ha avviato la costruzione di un impianto a biomasse, integrato nei processi di trasformazione industriale esistenti, e alimentato con gli scarti solidi e le acque reflue di processo, nel quale è stata inserita anche la tecnologia Anphos.

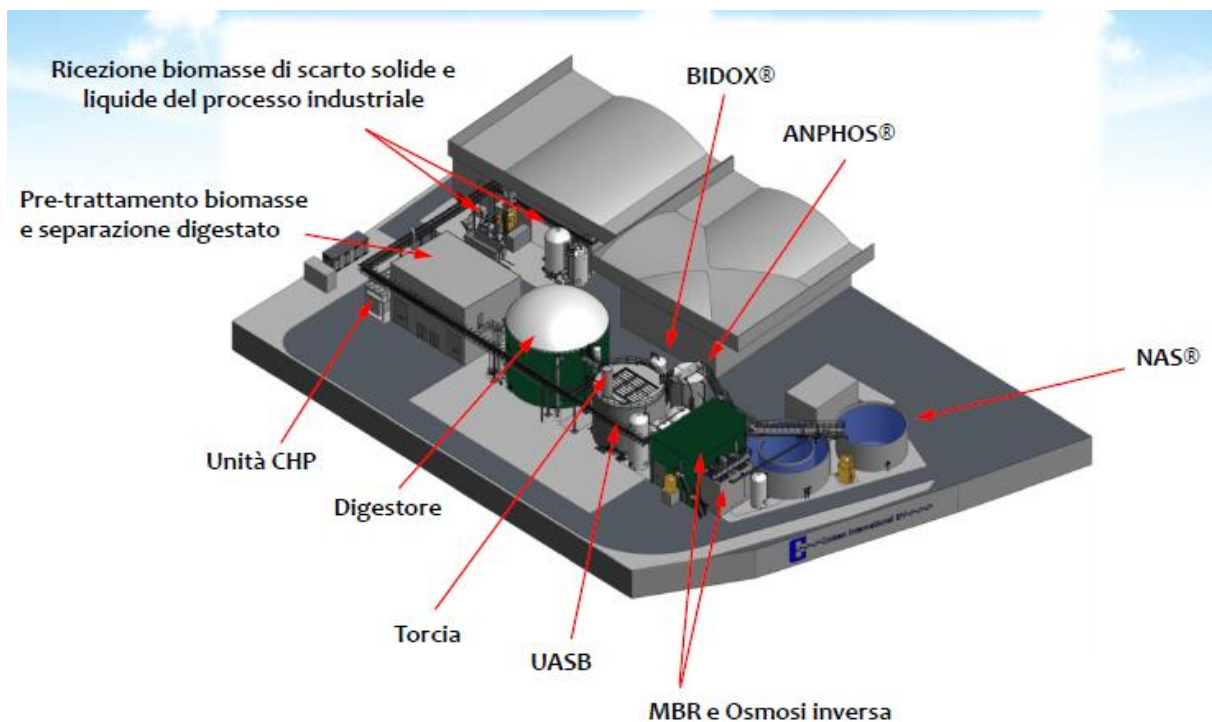


Figura 22: Schema dell'impianto a biomasse di Pizzoli [29]

Descrizione dell'impianto:

- Ricezione delle biomasse di scarto e delle acque reflue di processo
- Pre-trattamento delle biomasse
- Digestione termofila (50-55 °C) e produzione di biogas
- Trattamento del biogas – sistema di desolforazione biologica BIDOX
- Separazione del digestato ed essiccazione della frazione solida
- Trattamento anaerobico della frazione liquida e ulteriore produzione di biogas – reattore UASB (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket)
- Rimozione del fosforo – sistema di defosfatazione ANPHOS

- Trattamento aerobico delle acque reflue – sistema MBR-NAS (Membrane Bio Reactor – New Activated Sludge)
- Osmosi inversa e riutilizzo dell'acqua depurata
- Produzione di energia elettrica e termica – unità di cogenerazione CHP

L'impianto di Pizzoli permette perciò di convertire tutti i prodotti di scarto della lavorazione delle patate in biogas, acqua depurata, compost e struvite, produrre energia rinnovabile e minimizzare gli impatti ambientali.

Dati tecnici della tecnologia Anphos, inserita nell'impianto:

Impianto	Pizzoli S.p.A.
Portata flusso	490 m ³ /giorno
Dimensioni	1 reattore strippaggio da 80 m ³ , 1 di reazione da 195 m ³
Concentrazione P IN	134 mg/L
Concentrazione P OUT	20 mg/L
Produzione struvite	0.4 t/giorno

2.8.4 NuReSys

NuReSys (Nutrient Recycle System) è una tecnologia sviluppata dalla società belga Akwadok, e può trattare, attraverso il processo di cristallizzazione, sia il surnatante della disidratazione dei fanghi, sia i fanghi stessi digeriti. Si compone di due reattori gestiti in modalità continua, uno di strippaggio per la regolazione del pH e uno in cui avviene la cristallizzazione di struvite attraverso l'aggiunta di MgCl₂ come fonte di magnesio, con una riduzione dell'85% di fosfati. Possibili configurazioni all'interno dell'impianto:



Figura 23: Nel primo caso Nuresys è inserito dopo la digestione anaerobica, nel secondo caso è inserito dopo l'unità di disidratazione [30].

NURESYS

Processo e tipo di reattore:	Cristallizzazione in un reattore a serbatoio continuo agitato
Sviluppatore:	Akwadok B.V.
Flusso processato:	Surnatante della disidratazione o fango digerito
Concentrazione P in entrata (mg/L):	60-150
pH ottimale:	8-8.5
Prodotto finale:	Struvite (Bio-Stru)
Efficienza di rimozione P (%):	85-90

Dati tecnici di alcuni impianti:

Impianto	Agristo NV (Belgio)	Clarebout Potatoes (Belgio)	Watership Vallei en Veluwe (Paesi Bassi)
Portata flusso	60 m ³ /ora (surnatante)	120 m ³ /ora (surnatante)	73 m ³ /ora (surnatante+fango digerito)
Concentrazione P IN	120-150 mg/L	150 mg/L	230-250 mg/L
Concentrazione P OUT	15-20 mg/L	15-20mg/L	20 mg/L
Produzione struvite	0.75 t/giorno	1.8 t/giorno	2.6 t/giorno

2.8.5 AirPrex

La tecnologia AirPrex è stata sviluppata e brevettata dal Berliner Wasserbetriebe (azienda per la fornitura di acqua) dopo che sono state trovate massicce incrostazioni nelle linee di disidratazione dei fanghi di alcuni impianti di trattamento delle acque, a valle della digestione anaerobica dei fanghi. Le analisi delle incrostazioni hanno mostrato che il materiale precipitato era principalmente struvite, con piccole porzioni di fosfato di calcio: il problema è stato risolto sviluppando un metodo per la precipitazione controllata.

La tecnologia AirPrex processa il fango digerito anaerobicamente, che viene condotto attraverso un reattore cilindrico, con una zona interna rimescolata da un flusso d'aria e una zona di sedimentazione nella parte esterna. Grazie alla circolazione dell'aria il fango viene sollevato verso l'alto nella zona aerata nel mezzo del reattore. Dopo aver raggiunto la superficie, si deposita nella parte esterna del reattore. L'aria è applicata per due motivi: innanzitutto, aumenta il pH eliminando la CO₂ dal fango digerito; in secondo luogo, il riciclo interno consente ai cristalli di struvite di crescere, fino a raggiungere dimensioni tali da poter sfuggire al flusso e stabilizzarsi sul fondo del reattore.

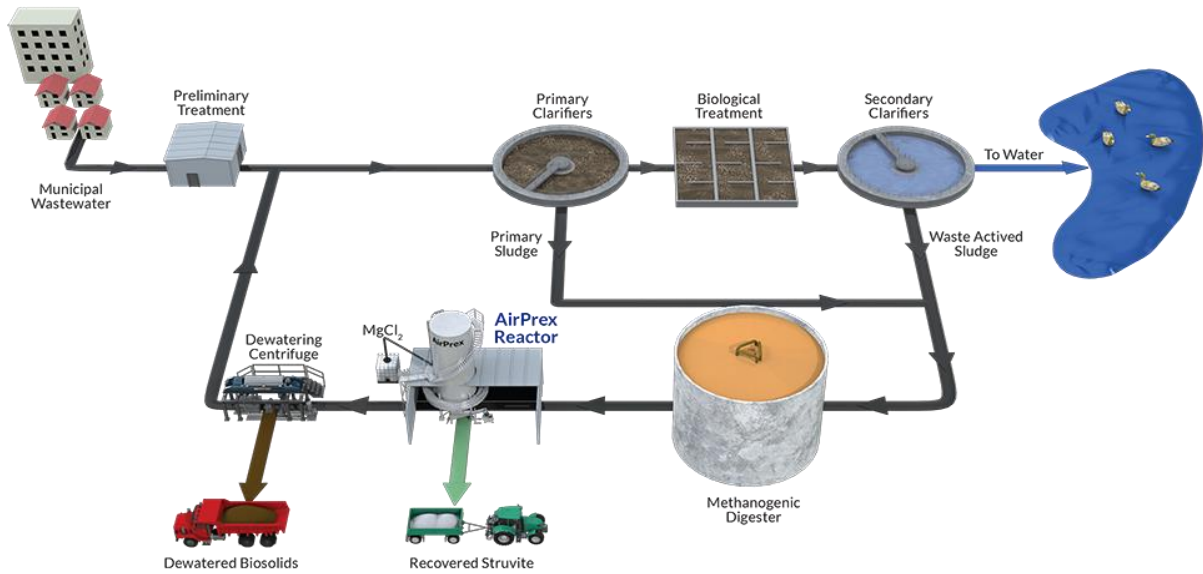
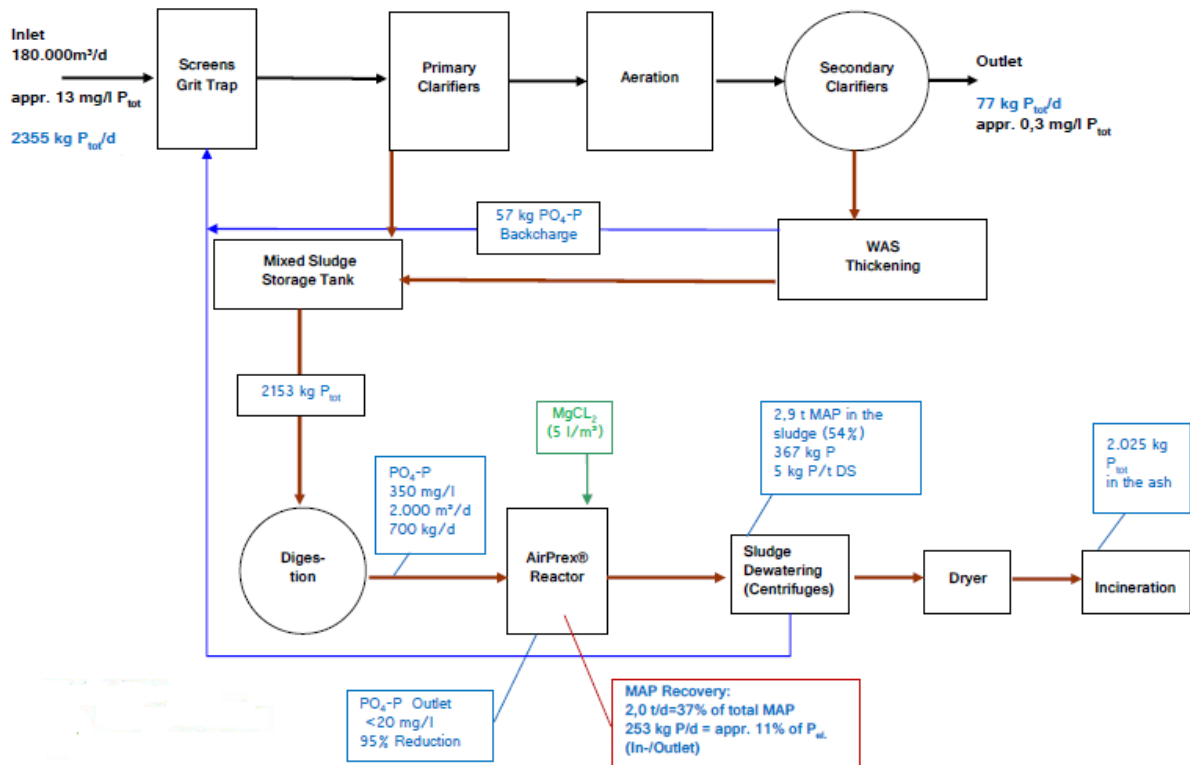


Figura 24: Tecnologia AirPrex inserita all'interno di un impianto di depurazione con trattamento biologico [31].

Bilancio di massa giornaliero all'interno dell'impianto di depurazione di Waßmannsdorf (Berlino):



AIRPREX

Processo e tipo di reattore:	Cristallizzazione in un reattore a serbatoio continuo agitato
Sviluppatore:	Berliner Wasserbetriebe
Flusso processato:	Fango digerito
Concentrazione P in entrata (mg/L):	200-350
pH ottimale:	8
Prodotto finale:	Struvite
Efficienza di rimozione P (%):	85-95

2.8.6 Seaborne

Il processo Seaborne è stato sviluppato dal Seaborne Environmental Research Laboratory e tratta i fanghi digeriti, per consentire il recupero del fosforo (sotto forma di struvite) e dell'azoto, la separazione dei metalli pesanti e il recupero di energia attraverso l'incenerimento di solidi.

Tra il 2005 e il 2006 è stata realizzata la prima implementazione su larga scala presso l'impianto di trattamento delle acque reflue di Gifhorn, in Germania.

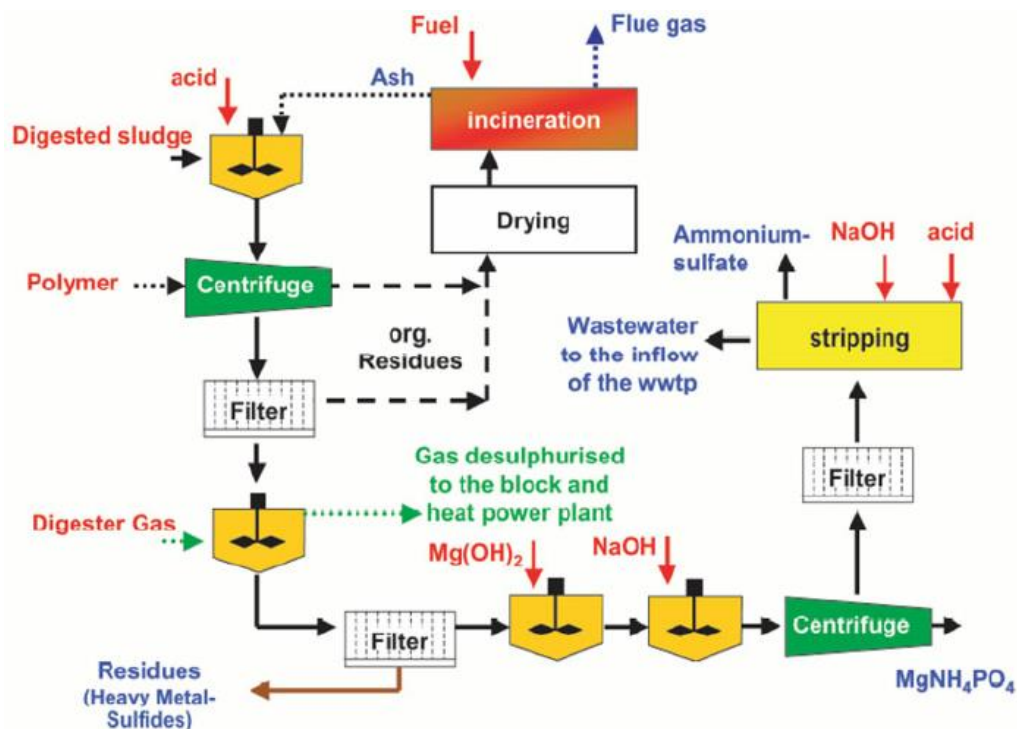


Figura 25: Schema del processo Seaborne [1]

Nella prima fase del processo si effettua un'acidificazione del fango con l'aggiunta di acido solforico (H_2SO_4) allo scopo di dissolvere i solidi e liberare metalli pesanti e nutrienti. I solidi rimanenti vengono separati dal flusso utilizzando una centrifuga e un sistema di filtrazione, e vengono quindi essiccati e diretti all'incenerimento. Nella successiva fase di trattamento, il gas di digestione, ricco di zolfo, viene utilizzato per precipitare i metalli pesanti dal liquido: ciò riduce conseguentemente il contenuto di zolfo del gas del digestore, e migliora quindi il suo valore per la produzione di energia. L'ultima fase è quella del recupero dei nutrienti: il fosforo viene precipitato come struvite, mediante l'aggiunta di idrossido di sodio ($NaOH$) per ottenere un valore di pH basico, e di idrossido di magnesio ($Mg(OH)_2$) come precipitante; infine, l'azoto in eccesso viene recuperato mediante strippaggio di ammoniaca, seguito dalla produzione di solfato di ammonio con acido solforico. I prodotti del processo Seaborne, struvite e solfato di ammonio, possono essere riutilizzati come fertilizzanti in agricoltura.

SEABORNE	
Processo e tipo di reattore:	Processo di recupero chimico umido con precipitazione in un reattore a serbatoio continuo agitato
Sviluppatore:	Seaborne Environmental Research Laboratory
Flusso processato:	Fango digerito
Concentrazione P in entrata (mg/L):	600
Prodotto finale:	Struvite (+ solfato di ammonio dallo strippaggio)
Efficienza di rimozione P (%):	90

2.8.7 Ash Dec

Questo processo è di tipo termochimico, ed è stato sviluppato da Ash Dec (ora acquisita da Outotec), per eliminare i metalli pesanti dalle ceneri derivanti dal mono-incenerimento dei fanghi di depurazione, e contemporaneamente ottenere un prodotto utilizzabile come fertilizzante. Il mono-incenerimento distrugge completamente gli inquinanti organici, e le ceneri ottenute hanno alte concentrazioni di fosforo, ma contengono ancora composti di metalli pesanti al di sopra dei limiti legali per l'uso agricolo. Durante la fase termochimica le ceneri vengono miscelate con un donatore di cloruro ($MgCl_2$ o $CaCl_2$) ed esposte per 20-30 minuti ad una temperatura di $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in un forno rotante. A questa temperatura, i metalli pesanti, solitamente piombo, mercurio, cadmio, rame, reagiscono con i sali ed evaporano. Successivamente le ceneri trattate vengono miscelate con altri nutrienti a base di azoto o potassio, e vengono poi pellettizzate, ottenendo un prodotto utilizzabile in agricoltura.

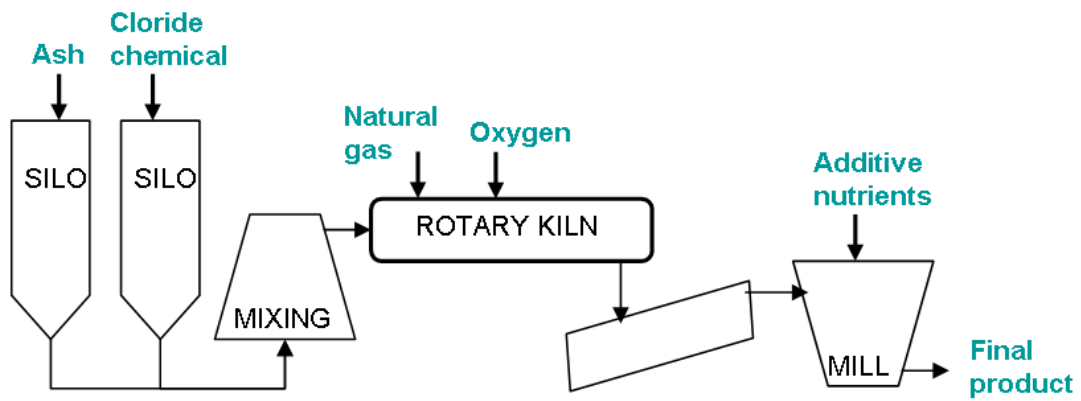


Figura 26: Schema del processo Ash Dec [1]

ASH DEC	
Processo e tipo di reattore:	Processo termochimico in forno rotante
Sviluppatore:	Ash Dec (Outotec)
Flusso processato:	Ceneri dei fanghi
Concentrazione P in entrata:	0.05-0.30 t di P/t di ceneri
Prodotto finale:	Fertilizzante a base di P – Phoskraft
Efficienza di rimozione P (%):	>90

Capitolo 3

Analisi della situazione attuale e prospettive future

L'esaurimento globale del fosforo è probabilmente una delle più grandi crisi del ventunesimo secolo, e la sua sicurezza è direttamente legata a quella alimentare e alla protezione ambientale. Tuttavia, il raggiungimento di uno scenario di recupero e riutilizzo tale da soddisfare almeno in parte la crescente domanda di fosforo, richiederà indubbiamente modifiche sostanziali all'infrastruttura fisica e politica della gestione di questa materia a livello globale.

3.1 Il recupero del fosforo come modello di economia circolare

“Nei sistemi di economia circolare i prodotti mantengono il loro valore aggiunto il più a lungo possibile e non ci sono rifiuti. Quando un prodotto raggiunge la fine del ciclo di vita, le risorse restano all'interno del sistema economico, in modo da poter essere riutilizzate più volte a fini produttivi e creare così nuovo valore. Per passare ad un'economia più circolare occorre apportare cambiamenti nell'insieme delle catene di valore, dalla progettazione dei prodotti ai modelli di mercato e di impresa, dai metodi di trasformazione dei rifiuti in risorse alle modalità di consumo: ciò implica un vero e proprio cambiamento sistemico e un forte impulso innovativo, non solo sul piano della tecnologia, ma anche dell'organizzazione, della società, dei metodi di finanziamento e delle politiche.”

Questa è la definizione data nel 2014 dalla Commissione Europea al concetto di economia circolare [19].

I pilastri su cui si fonda il modello di un'economia circolare sono:

- Riscoprire i rifiuti come fonte di materia: significa riconsiderare tutti i flussi di scarto, e reintrodurli in cicli di produzione, in ogni ambito, dall'agricoltura all'industria attraverso riciclo, gestione degli output produttivi, rigenerazione;
- Evitare l'inutilizzo di un prodotto: è il concetto di *product-as-a-service*, che consiste nel creare processi commerciali in cui, invece che possedere un prodotto, lo si utilizza come servizio;

- Estensione del ciclo di vita di un prodotto: attraverso la manutenzione, o la sostituzione della sola parte danneggiata.



Figura 27: Modello di economia circolare [19]

In questo contesto di inserisce perfettamente la ricerca di una gestione sostenibile del ciclo di vita del fosforo: non solo dal punto di vista tecnico del recupero dai flussi dei rifiuti, ma anche per quanto riguarda il miglioramento delle efficienze di utilizzo in tutte le fasi del ciclo.

3.2 Progetti Europei

Negli ultimi anni, accompagnati da un sempre maggiore interesse verso i concetti di economia circolare, gestione sostenibile e recupero delle risorse, sono nati diversi programmi e progetti finanziati dall'Unione Europea, riguardanti la depurazione e il recupero dalle acque reflue.

European Sustainable Phosphorus Platform:



Nel 2013 è nata l'European Sustainable Phosphorus Platform (ESPP), attraverso una dichiarazione firmata da oltre 150 organizzazioni dopo la prima Conferenza Europea sul Fosforo Sostenibile. ESPP si basa sulla condivisione di conoscenze,

trasferimento di esperienze e creazione di reti nel settore della gestione del fosforo, tra mercato, parti interessate e autorità di regolamentazione, e contribuisce a definire una visione a lungo termine per la sostenibilità del fosforo in Europa. Tra i membri compaiono anche NuReSys, Ostara e Outotec, compagnie leader nel settore dello sviluppo di tecnologie di recupero. Per l'anno 2018 il Ministero dell'Ambiente ha stanziato un finanziamento di 100mila euro per la creazione della Piattaforma Italiana del Fosforo.

Horizon 2020:



Horizon 2020 è il più grande programma mai realizzato dall'Unione Europea per la ricerca e l'innovazione, con un finanziamento di quasi 80 miliardi di euro per un periodo di 7 anni (2014-2020), e si

concentra su tre settori chiave: eccellenza scientifica, leadership industriale e sfide per la società, con l'obiettivo di sviluppare in Europa una scienza e tecnologia di classe mondiale in grado di stimolare la crescita economica [20]. Tra le sfide prioritarie evidenziate da Horizon 2020 emergono l'azione per il clima, l'ambiente, e l'efficienza di risorse e materie prime, per le quali sono stati stanziati 3,081 miliardi di euro.

SMART-Plant:



Il progetto SMART-Plant (Scale-up of low-carbon footprint Material Recovery Techniques in existing wastewater treatment PLANTs), della durata di quattro anni e finanziato da Horizon 2020 per 10 milioni di euro, riguarda la gestione circolare delle acque reflue municipali: in particolare è volto a integrare i depuratori urbani per recuperare risorse quali biopolimeri, cellulosa, nutrienti ed energia, al fine di creare prodotti industriali di utilizzo. Il consorzio è composto da 25 partner, di cui 18 aziende e 7 università o enti di ricerca.

P-REX:



Anche questo progetto è stato finanziato dall'UE, con un budget di quasi 3 milioni di euro, dal 2012 al 2015, e si è basato sui risultati di precedenti programmi di ricerca, con l'obiettivo di valutare e sviluppare tecnologie di recupero del fosforo da

fanghi di depurazione e ceneri su vasta scala, tecnicamente ed economicamente fattibili. Le soluzioni tecniche sono state confrontate con il tradizionale spargimento dei fanghi direttamente sui terreni arabili, e con l'utilizzo di fertilizzanti prodotti dalla roccia fosfatica. È stata anche fatta un'analisi delle barriere del mercato, del quadro giuridico e delle condizioni regionali specifiche per quanto riguarda l'attuazione di un ampio riciclo del fosforo.

3.3 La gestione delle acque reflue in Germania

Il sistema di acque reflue in Germania è caratterizzato da una struttura centralizzata con il 96% della popolazione totale collegata a quasi diecimila impianti di trattamento delle acque reflue: nel 2015 sono stati prodotti 1,8 milioni di tonnellate di sostanza secca di fanghi di depurazione, di cui il 25% è stato applicato sui terreni agricoli, il 64% incenerito e l'11% utilizzato per altri scopi, come il compostaggio. Meno del 5% delle ceneri provenienti da mono-incenerimento dei fanghi è stato riciclato in agricoltura come fertilizzante, mentre il restante 95% è stato messo in discarica o utilizzato per processi industriali in altri settori [21].

Al fine di promuovere una gestione sostenibile del fosforo il parlamento tedesco ha approvato nel 2017 una modifica dell'ordinanza nazionale sulle acque reflue, che costringe gli impianti di trattamento che superano i 100000 a.e. (abitanti equivalenti) ad implementare il recupero entro 12 anni, e gli impianti più piccoli entro i 15. Una spinta legislativa è perciò un fattore determinante per modificare radicalmente la gestione dei fanghi di depurazione e per influenzare in modo significativo l'intera gestione di P nelle acque reflue e nel sistema agro-alimentare, non solo in Germania, ma a livello globale.

3.4 Gestione delle acque reflue in Italia

Per quanto riguarda la situazione attuale della gestione sostenibile del sistema delle acque reflue italiano, è stata condotta un'ampia indagine sull'implementazione del recupero delle risorse negli impianti presenti in Italia (Papa et al., 2017) [22]: sono stati esaminati più di 600 impianti, con lo scopo di offrire un quadro reale dello stato attuale del recupero delle risorse in questo settore e sottolineare aspetti chiave e aree potenziali di miglioramento. Per la raccolta dei dati, è stato elaborato un questionario chiaro e intuitivo, inviato agli impianti, suddiviso per tipo di risorsa (energia o materia) e raggruppato in fasi (linea acque o fanghi):

<i>Material Recovery</i>	<i>Energy Recovery</i>
WATER TREATMENT LINE	
<input type="checkbox"/> Screening material (specify destination: _____) <input type="checkbox"/> Cellulose fibers (specify destination: _____) <input type="checkbox"/> Grit (specify destination: _____) <input type="checkbox"/> Oil (specify destination: _____) <input type="checkbox"/> Effluent for external uses (specify destination: _____) <input type="checkbox"/> Effluent for internal uses (specify destination: _____) <input type="checkbox"/> Other _____	<input type="checkbox"/> Hydropower from wastewater/effluent fall (specify how: _____) <input type="checkbox"/> Heat recovery from wastewater/effluent (specify how: _____) <input type="checkbox"/> Electrical energy from Microbial Fuel Cells <input type="checkbox"/> Other _____
SLUDGE TREATMENT LINE	
<input type="checkbox"/> Sludge reuse <ul style="list-style-type: none"> ○ direct land-spreading ○ composting ○ incineration ○ other: _____ <input type="checkbox"/> Biopolymers production (specify what/how: _____) <input type="checkbox"/> Nutrients recovery from reject water (specify what/how: _____) <input type="checkbox"/> Bio-fuels production (specify what/how: _____) <input type="checkbox"/> Other _____	<input type="checkbox"/> Energy recovery from biogas <ul style="list-style-type: none"> ○ thermal, how: _____ ○ electrical, how: _____ ○ biogas production enhancement, how: _____ <input type="checkbox"/> Other _____

Figura 28: Questionario inviato agli impianti di trattamento [22]

Come primo risultato generale, l'indagine ha indicato che il livello di implementazione del recupero di risorse in Italia è piuttosto basso: meno della metà degli impianti attua almeno un tipo di recupero tra quelli indicati nel questionario. Il recupero di materiali è più diffuso rispetto a quello di energia, l'esempio migliore è il riutilizzo diretto dei fanghi in agricoltura, seguito dal riciclo degli effluenti trattati per usi interni, come il lavaggio delle attrezzature.

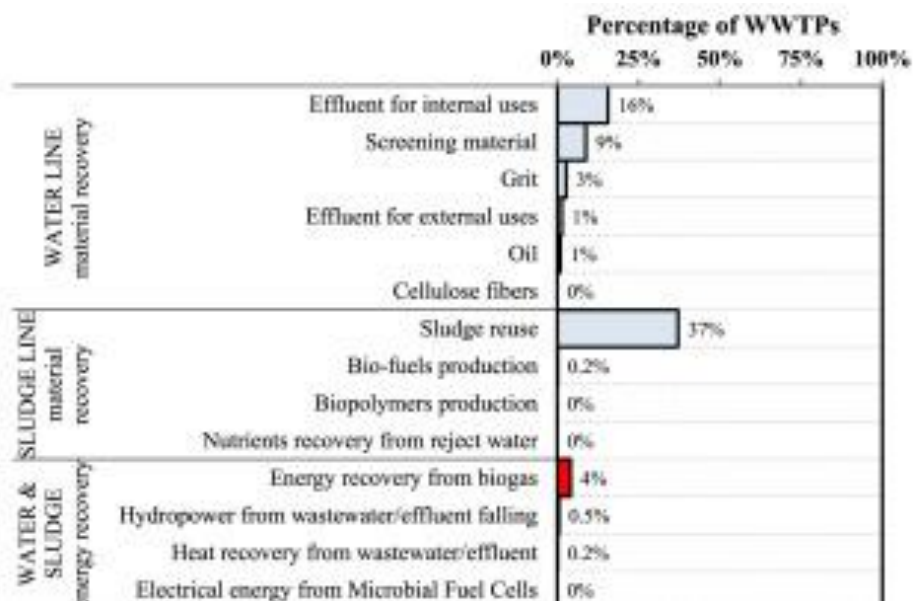


Figura 29: Diffusione delle opzioni di recupero delle risorse negli impianti considerati dallo studio [22]

Ciò che rende così comune l'agricoltura come destinazione diretta dei fanghi di depurazione, in Italia così come in molti altri paesi dell'UE, è l'incertezza della regolamentazione europea, cui fa capo, per quanto riguarda questo specifico tema, l'ormai datata direttiva 86/278/CEE. L'incenerimento è molto più diffuso in quei paesi, quali Germania, Belgio e Paesi Bassi, in cui i requisiti nazionali per lo smaltimento sul suolo dei fanghi sono molto più severi e rigorosi delle disposizioni dell'Unione Europea. Per questo motivo è ragionevole pensare che l'attuale situazione italiana potrebbe cambiare se si stabilisse un nuovo quadro normativo. Dai dati raccolti è emerso che il recupero di nutrienti non viene messo in pratica in nessuno degli impianti di depurazione considerati, principalmente a causa delle difficoltà nel trovare una collocazione nel mercato per i prodotti recuperabili, o a causa della scarsa sostenibilità economica di queste opzioni.

3.5 Fattibilità del recupero

Se da una parte la fattibilità tecnica del recupero è già stata ampiamente studiata e dimostrata, per assicurare lo sviluppo di una gestione sostenibile del fosforo a livello globale è necessario un approccio integrato, con strategie socio-economiche, tecniche e istituzionali, che sostengano la scelta di un recupero sostenibile. La scelta di un metodo di recupero è complicata, in quanto altamente specifica del sito: la qualità regionale dell'acqua, la quantità

influyente, le dimensioni dell'impianto di trattamento e le considerazioni economiche svolgono un ruolo importante nel processo di selezione.

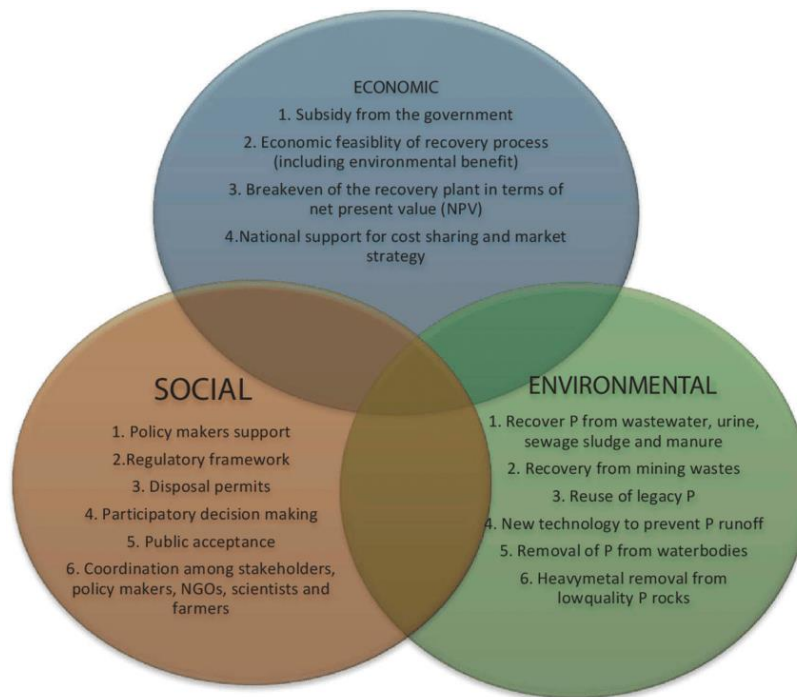


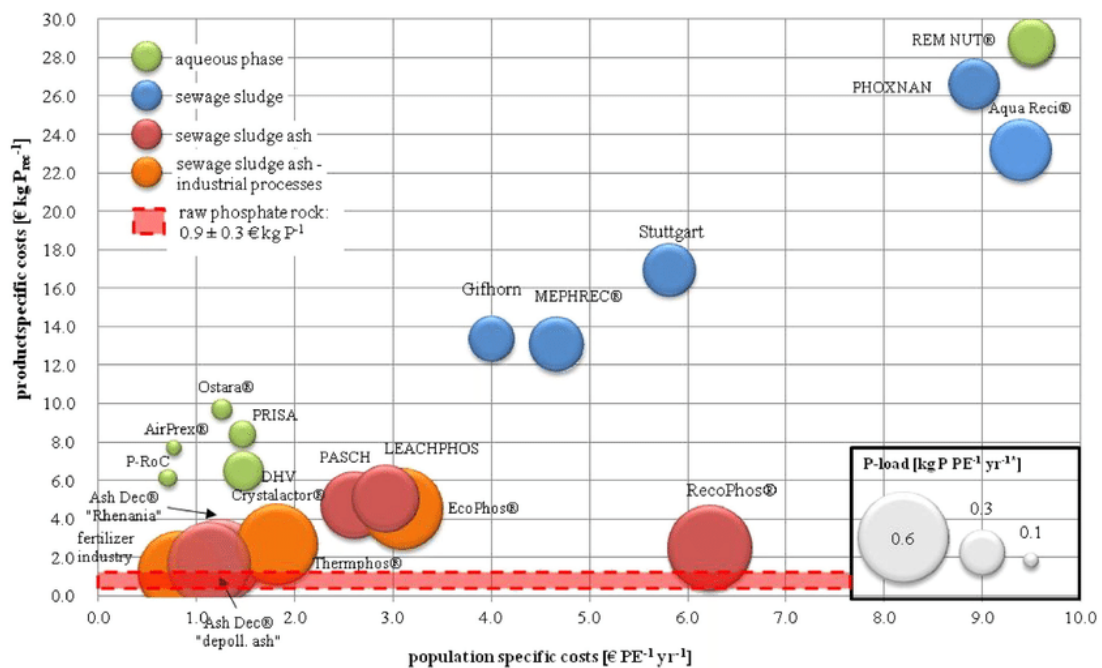
Figura 30: Approccio integrato per la gestione sostenibile del fosforo [23]

3.5.1 Analisi economica

In base alla scelta del tipo di tecnologia e della fase (surnatante, fanghi o ceneri), i costi di produzione del prodotto recuperato possono variare in ampi intervalli: il recupero dalla fase liquida ha un costo di 6-10 €/kg di P recuperato, dalle ceneri di 2-6 €/kg di P, mentre i costi maggiori sono da attribuirsi al recupero attraverso un processo chimico umido dai fanghi di depurazione, 12-28 €/kg di P. Questo è causato dal maggiore consumo di sostanze chimiche e energia con attrezzature specifiche e processi a valle utilizzati per questo tipo di recupero.

Attualmente, nessuna di queste tecnologie può essere valutata economicamente vantaggiosa se si considerano solo i profitti derivanti dalla vendita del prodotto recuperato, ma è necessario considerare possibili sovvenzioni, e soprattutto benefici sociali, come l'utilizzo di materiali sostenibili, ma anche risparmi sui costi di manutenzione (il recupero di struvite

attraverso la cristallizzazione riduce l'ostruzione di parti dell'impianto) e miglioramento della qualità ambientale e della sicurezza alimentare.



* 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 31: Costi specifici di produzione e costi specifici annuali per abitante equivalente per le tecnologie di recupero dalla fase liquida, dai fanghi e dalle ceneri [24].

Difatti sul mercato, la struvite non può competere con i prezzi dei fertilizzanti minerali:

- Il valore di mercato della struvite prodotta da NuResys si aggira tra 100-120 €/t, ossia circa 0,38-0,46 €/kg di P in essa contenuto;
- Considerando il triplo super-fosfato, uno dei principali fertilizzanti utilizzati in agricoltura, il suo prezzo ad Ottobre 2018 era di 335 €/t, corrispondenti a 0.15 €/kg di P.

Per quanto riguarda la situazione attuale in Italia, per valutare l'implementazione di tecnologie di recupero negli impianti di depurazione, è necessario considerare delle sostanziali differenze rispetto a realtà tipiche del Nord Europa: in primo luogo, nella maggior parte degli impianti di trattamento le concentrazioni di fosforo in ingresso raggiungono i 4-5 mg/L, sensibilmente inferiori rispetto ai sistemi di riferimento considerati nelle valutazioni di tecnologie in altri paesi, come in Germania, pari a circa 8-9 mg/L; inoltre, l'utilizzo di sali di ferro e alluminio per la precipitazione chimica del fosforo è ancora largamente diffuso in

molti impianti, il che aumenta la frazione insolubile del fosforo nei fanghi, rendendo più difficile il recupero.

La possibilità di recuperare prodotti dai fanghi di depurazione dipende perciò da [25]:

- Direttive comunitarie e specifiche legislazioni nazionali, che favoriscano/incentivino l'economia circolare e l'end-of-waste (processo di recupero eseguito su un rifiuto, al termine del quale esso perde tale qualifica per acquisire quella di prodotto);
- Rispetto delle specifiche tecniche e dei requisiti normativi del prodotto recuperato;
- Impatti socio-economici ed ambientali;
- 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.

Nonostante i problemi che caratterizzano dunque il panorama italiano, come è stato descritto in precedenza, l'implementazione di una tecnologia di recupero del fosforo nell'impianto dell'azienda Pizzoli (Budrio) è un caso di successo. Questo si deve principalmente al fatto che la tecnologia di recupero del fosforo Anphos è integrata in un ben più ampio quadro di gestione sostenibile delle risorse: l'impianto a biomasse di Pizzoli S.p.A. consente infatti di convertire tutti i prodotti di scarto della lavorazione delle patate in biogas, acqua depurata, struvite, e inoltre di produrre energia rinnovabile, fattori che comportano diversi benefici economici. Inoltre, la scelta del sito è fondamentale: le acque reflue di un'industria di tipo alimentare, come quella della lavorazione delle patate, hanno concentrazioni di fosforo totale di gran lunga superiori rispetto a quelle municipali.

Conclusioni

L'analisi svolta all'interno di questa tesi ha consentito di analizzare un quadro completo del ruolo del fosforo nella società odierna, evidenziandone l'importanza per la sicurezza alimentare globale presente e futura, ma anche il ruolo di protagonista nel preoccupante problema ambientale dell'eutrofizzazione. L'uomo risulta essere completamente dipendente da questa risorsa, le cui riserve si stanno però esaurendo, il che determina l'urgenza di modificare la gestione del fosforo, caratterizzata attualmente da perdite sostanziali in ogni fase del suo ciclo, dall'estrazione mineraria, al consumo alimentare, fino alla dispersione nei corpi idrici: è necessaria una spinta verso pratiche più sostenibili.

Negli ultimi anni, con lo sviluppo di una nuova mentalità protesa verso il concetto di economia circolare, volto a dare un nuovo ruolo ai flussi di rifiuto come potenziali risorse, si sono sviluppate diverse tecnologie di recupero dei nutrienti, principalmente dalle acque reflue, attraverso diversi approcci: il processo di recupero può trattare infatti l'effluente dell'impianto di depurazione trattato, il surnatante della digestione, i fanghi digeriti o le ceneri derivanti dal mono-incenerimento. Questi flussi differiscono ampiamente in termini di volume, concentrazione di fosforo, contenuti di inquinanti e potenziale teorico di recupero. Lo sviluppo di un ideale approccio di recupero deve perciò considerare questi fattori e ricercare un alto tasso di recupero, efficienza economica e un prodotto utile con un basso rischio ambientale.

Se da un lato la fattibilità tecnica di questi processi è già stata ampiamente appurata, con impianti funzionanti in scala industriale in diversi paesi europei, in Nord America, e in Asia, dall'altro lato il ruolo della società, del mercato e della politica risulta essere fondamentale nello sviluppo di una gestione sostenibile del fosforo. Un esempio di iniziativa politica in questa direzione è la Direttiva Quadro sulle Acque dell'Unione Europea, comprendente le direttive sulle acque di balneazione, i fanghi di depurazione, il trattamento delle acque reflue e sul controllo integrato della prevenzione dell'inquinamento, che però non risultano sufficienti a dare una vera e propria spinta verso il recupero.

Per raggiungere una sicurezza alimentare a lungo termine a livello globale, sarà perciò necessario affrontare modifiche sostanziali nell'infrastruttura politica, economica, e sociale della gestione del ciclo di vita del fosforo.

Bibliografia e Sitografia

- [1] Evelyn Desmidt, Karel Ghyselbrecht, Yang Zhang, Luc Pinoy, Bart Van Der Bruggen, Willy Verstraete, Korneel Rabaey, Boudewijn Meesschaert, *Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review*, 2015.
- [2] Rajasekar Karunanithi, Ariel A. Szogi, Nanthi Bolan, Ravi Naidu, Paripurnanda Loganathan, Patrick G. Hunt, Matias B. Vanotti, Christopher P. Saint, Yong Sik Ok, Sathiya Krishnamoorthy, *Advances in Agronomy, Volume 131, capitolo 3, Phosphorus recovery and reuse from waste streams*, 2015.
- [3] *Rivoluzione verde*, www.wikipedia.it.
- [4] Saba Daneshgar, Arianna Callegari, Andrea G. Capodaglio, David Vaccari, *The potential Phosphorus crisis: resource conservation and possible escape technologies: a review*, 2018.
- [5] D. Cordell, A. Rosemarin, J.J. Schröder, A.L. Smit, *Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options*, 2011.
- [6] M. Heckenmüller, D. Narita, G. Klepper, *Global Availability of Phosphorus and Its Implications for Global Food Supply: An Economic Overview*, 2014.
- [7] Daniel L. Childers, Jessica Corman, Mark Edwards, James J. Elser, *Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle*, 2011.
- [8] Francesca Scannone, Presentazione EniScuola, *Che cos'è l'eutrofizzazione? Cause, effetti e controllo*.
- [9] Relazione speciale della Corte dei Conti Europea, *Combattere l'eutrofizzazione nel Mar Baltico: occorrono ulteriori e più efficaci interventi*, 2016.
- [10] Dana Cordell, Jan-Olof Drangert, Stuart White, *The story of phosphorus: Global food security and food for thought*, 2009.
- [11] M. C. Mew, *Phosphate rock costs, prices and resources interaction*, 2015.
- [12] Shraddha Mehta, Norwegian University of Science and Technology, *Phosphorus management in the Baltic Sea: historic evidence and future options*, 2012.
- [13] Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee, *Direttiva del consiglio del 21 Maggio 1991 concernente il trattamento delle acque reflue urbane (91/271/CEE)*.
- [14] J.J. Schröder, D. Cordell, A.L. Smit, A. Rosemarin, *Sustainable use of phosphorus*, 2010.

- [15] G. Lofrano, J. Brown, *Wastewater management through the ages: a history of mankind*, 2010.
- [16] https://it.wikipedia.org/wiki/Acque_reflue
- [17] Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee, *D. Lgs. 27 Gennaio 1992, n.99*.
- [18] A. Kelessidis, A. Stasinakis, *Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries*, 2012.
- [19] Comunicazione della Commissione Europea: *Verso un'economia circolare: programma per un'Europa a zero rifiuti*, 2 Luglio 2014.
- [20] Commissione Europea: *Horizon 2020 in breve, il programma quadro dell'UE per la ricerca e l'innovazione*, 2014.
- [21] M. Jedelhauser, C. R. Binder, *The spatial impact of socio-technical transitions – The case of phosphorus recycling as a pilot of the circular economy*, 2018.
- [22] M. Papa, P. Foladori, L. Guglielmi, G. Bertanza, *How far are we from closing the loop of sewage resource recovery? A real picture of municipal wastewater treatment plants in Italy*, 2017.
- [23] S.Sarvajayakesavalu, Y. Lu, P.J.A. Withers, P. S. Pavinato, G. Pan, P. Chareonsundjai, *Phosphorus recovery: a need for an integrated approach*, 2018.
- [24] L. Eagle, H. Rechberger, J. Krampe, M. Zessner, *Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental, and economic assessment of P recovery technologies*, 2016.
- [25] R. Canziani, R. Di Cosmo, *Stato dell'arte e potenzialità delle tecnologie di recupero del fosforo dai fanghi di depurazione*, 2018.
- [26] J. Nieminen, *Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge*, 2010.
- [27] Ostara Pearl: <http://ostara.com/nutrient-management-solutions/>
- [28] M. Picavet, *Phosphorus removal in WWTPs, the Anphos process*, 2013.
- [29] L'impianto a biomasse dell'azienda Pizzoli S.p.A., <http://www.hydroitaliacolsen.com/>
- [30] NuReSys process: <http://www.nuresys.be/technology.html>
- [31] AirPrex process: <https://cnp-tec.us/airprex/>