



Marco Tagliabue^a, Alberto Tenca^a, Alessandra Bertoli^b,
Andrea Chiodini^b, Marco Botta^c

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2025.107.3.50>

^aEni SpA, San Donato Milanese (MI), Italia

^bEni SpA, Novara (NO), Italia

^cEni Rewind SpA, San Donato Milanese (MI), Italia

marco.tagliabue@eni.com

UNA MINIERA DI FOSFORO NELLE ACQUE REFLUE

Nei fanghi che provengono dal trattamento delle acque reflue civili sono presenti quantità rilevanti di fosforo (riconosciuto come materia prima critica dalla Unione Europea).

Lo scopo dell'articolo è fornire un quadro della tecnologia e della legislazione per lo sfruttamento di questa risorsa.

Il fosforo come materia prima critica

Il fosforo, P, è l'11° elemento per abbondanza nella crosta terrestre avente un ruolo fondamentale per la vita [1]:

- è un costituente degli acidi nucleici, delle molecole dedicate al trasporto dell'energia cellulare e delle ossa;
- è uno dei macronutrienti utili alla crescita dei vegetali insieme all'azoto, N, e al potassio, K.

A differenza del carbonio, C, dell'azoto e dell'ossigeno, O, non può essere estratto dall'atmosfera terrestre. Al contrario, può essere ricavato sotto forma di fosfato (i.e., il sale dell'acido orto-fosforico, H_3PO_4) disperso nell'acqua e nel suolo dove è presente grazie al rispettivo ciclo. Gli esseri viventi lo estraggono da queste due matrici ambientali per eliminarlo con le loro deiezioni o con i loro resti [2]. Il fosforo è principalmente richiesto dall'industria dei fertilizzanti come fosfato.

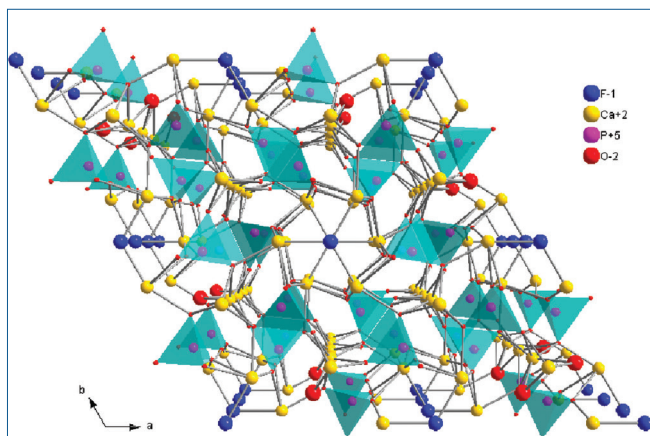
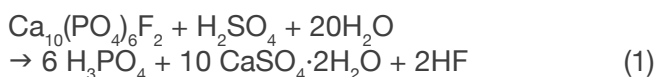


Fig. 1 - La struttura della fluoroapatite (cortesia di Michela Bellettato, Eni SpA)

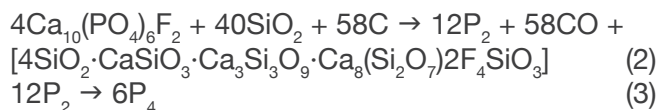


Fig. 2 - Le attività di bonifica di un impianto per la produzione di acido fosforico. In evidenza, il reattore per la lisciviazione della fluoro-apatite

Il principale minerale è la fluoro-apatite, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (Fig. 1). L'acido fosforico a bassa purezza adatto all'industria dei fertilizzanti viene prodotto tramite lisciviazione della fluoro-apatite con l'acido solforico, H_2SO_4 [3] (Fig. 2 e Reazione 1):



Quello ad elevata purezza, richiesto dall'industria elettronica, viene prodotto dall'idratazione dell'anidride fosforica, P_2O_5 , a sua volta ottenuta dalla combustione del fosforo bianco. Questo trova impiego anche nella sintesi di specialità chimiche. Il fosforo bianco è ottenuto mediante riduzione della fluoro-apatite tra i 1400 °C ed i 1600 °C in presenza di carbone coke e silice, SiO_2 , utilizzando forni ad arco elettrico [4] (Reazioni 2, 3):



I materiali di risulta ottenuti dall'acido fosforico e dal fosforo devono essere gestiti con attenzione in quanto ricchi di metalli pesanti e di radionuclidi, TENORM, naturalmente presenti nei minerali di origine ma concentrati dalle operazioni di estrazione. In particolare, quelli derivanti dalla lisciviazione con acido solforico prendono il nome di fosfo-gessi per la presenza prevalente di gesso, calcio solfato di-idrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5].

Gli attuali processi di raccolta e di trattamento delle acque reflue civili hanno migliorato le condizioni igienico-sanitarie, ma contemporaneamente hanno distorto il ciclo del fosforo che si trova concentrato nei fanghi considerati rifiuti, pertanto non rilasciabili nell'ambiente come tali.

Il recupero dello stesso, seppur considerato virtuoso in un'ottica di economia circolare, non può prescindere da una serie di aspetti tecnologici, politici e culturali attualmente in divenire [6].

Recentemente, grazie all'intelligenza artificiale, IA, si è operato per ottimizzare le molte variabili in gioco [7].

Il fosforo viene reimmesso nel suolo tramite l'utilizzo di fertilizzanti a base di fosfati minerali, per garantirne la produttività.

Le riserve maggiori si trovano soprattutto in Marocco e nel Sahara Occidentale (il 73% del totale mondiale), mentre la Cina risulta essere il maggior produttore di fosfati minerali e di fosforo elementare (rispettivamente, il 48% ed il 74% del totale mondiale) [8].

La recente scoperta di un giacimento in Norvegia con riserve di fosfati minerali stimate almeno pari a quelle del Marocco potrebbe riequilibrare il mercato [9].

La domanda di fosforo è in aumento a causa dell'espandersi delle pratiche agricole intensive per fini alimentari o energetici ma anche a causa dell'elettrificazione degli autoveicoli: la batteria al litio-ferro-fosfato di un'automobile richiede circa 60 kg di fosforo (Fig. 3) [1].

Le previsioni sui tempi per l'esaurimento dei fosfati minerali variano da qualche decennio a qualche secolo a causa della scarsa attendibilità dei dati



Fig. 3 - Le batterie stato-solido per l'autotrazione sono costituite da litio-ferro-fosfato

disponibili (e.g., il Marocco ha recentemente decuplicato la stima delle sue riserve di fosfati minerali; alcuni Paesi invece non l'hanno mai fornita per ragioni strategiche) e dei modelli previsionali (e.g., consumo ad andamento incrementale piuttosto che consumo con andamento a campana).

È certo che la qualità dei fosfati minerali andrà progressivamente peggiorando (e.g., crescerà contaminazione da metalli pesanti e radionuclidi), così come aumenterà la difficoltà di estrazione. Al tempo stesso, la ricostituzione di ciascun giacimento richiederà milioni di anni [1].

Per questo, in base alle precedenti considerazioni l'Unione Europea, UE, ha incluso il fosforo ed i fosfati tra le materie prime critiche, CRM [8, 9].

Gli scenari economico e legislativo

Il recupero del fosforo dai fanghi di trattamento delle acque reflue civili (di seguito, brevemente denominati fanghi) deve tenere conto della presenza di contaminanti organici (e.g., prodotti farmaceutici e per la cura della persona, PPCP) ed inorganici (e.g., i metalli pesanti).

Tra i procedimenti maggiormente utilizzati vi è il mono-incenerimento (i.e., l'incenerimento di una carica costituita dai soli fanghi) a circa 1000 °C che permette di rimuovere completamente i contaminanti organici e di produrre energia. I metalli pesanti rimangono nelle ceneri, SSA, insieme ad un tenore di fosforo paragonabile a quello dei fosfati minerali: più del 5,0% in peso sul secco [10].

È stato valutato che lo sfruttamento di queste ceneri potrebbe coprire il 40% del fabbisogno annua-



Fig. 4 - Gli impianti per il trattamento delle acque reflue: da necessità ad opportunità, <https://www.eni.com/enirewind/it-IT/acque-rifiuti.html>

le di fosforo della Germania [11].

Nel 2022 [12] l'UE, a fronte di queste evidenze e dell'esistenza di processi già efficaci, ha regolamentato lo strumento per valorizzare i fosfati ottenuti da materiali di risulta (*i.e.*, i criteri di cessazione di qualifica di rifiuto, EOW).

Il recupero del fosforo dai fanghi è richiamato da una Direttiva sul trattamento delle acque reflue in fase di emissione (Fig. 4). In particolare, si raccomanda il miglioramento della gestione dei fanghi al fine di garantire un recupero adeguato e sicuro del fosforo insieme agli altri nutrienti e la definizione dei tassi minimi di recupero [13].

Pertanto, l'UE si sta muovendo verso questa direzione, così come altri Paesi come l'Italia dove nel 2019 il Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica, MASE, ha istituito la Piattaforma Nazionale per il Fosforo coordinata dall'Ente Nazionale per le Energie Alternative, ENEA [14]. Lo stesso MASE sta attuando la revisione della disciplina sui fanghi per incrementarne la circolarità [15].

Lo scenario tecnologico

Le tecnologie prevedono il mono-incenerimento a circa 1000 °C per la rimozione dei contaminanti organici e la concentrazione del fosforo. Può essere necessaria l'aggiunta di calcio cloruro, CaCl_2 o magnesio cloruro, MgCl_2 , per indurre la formazione di cloruri volatili dai metalli pesanti.

I solidi così ottenuti possono essere formulati ed utilizzati come fertilizzanti in accordo con le normative vigenti (*e.g.*, sul contenuto di metalli pesanti) [11, 16].

Tuttavia, non tutti i metalli pesanti possono essere facilmente rimossi:

- il cadmio, Cd, ed il piombo, Pb, formano ossidi volatili;
- lo zinco, Zn, ed il rame, Cu, formano cloruri semi-volatili;
- il cromo, Cr, ed il nichel, Ni, formano, rispettivamente, ossi-cloruri ed ossidi non-volatili.

La rimozione del cromo e del nichel è pertanto difficile e può richiedere di operare in atmosfera controllata (*e.g.*, povera di acqua, per evitare la formazione di ossidi refrattari) tanto da privilegiare i forni a riscaldamento indiretto (nei quali il calore è trasportato da un fluido diverso dai fumi di combustione) rispetto a quelli diretti (nei quali il calore è trasportato dai fumi di combustione) [10].

I metalli pesanti, alcuni dei quali a loro volta considerati critici dalla UE, possono essere rimossi dai fumi oppure a monte del processo di termodistruzione.

Un aspetto a favore del recupero del fosforo dai fanghi piuttosto che dai minerali risiede nell'assenza di TENORM, almeno in linea di principio.

Le valutazioni tecnico economiche attualmente disponibili qualificano i processi termici tra i più convenienti tra quelli aventi il medesimo scopo (*e.g.*, i processi per il recupero del fosforo delle acque reflue civili mediante la precipitazione della struvite, MgNH_4PO_4) anche se il costo del fosforo estratto è almeno il doppio di quello rilevato per i fosfati minerali pari a circa 1 euro/kg [17].

Per questo motivo, i processi termici per il recupero del fosforo attualmente disponibili sono stati esercitati su scala industriale solo per un periodo di tempo limitato o sono in fase di passaggio di scala, nell'attesa che si definiscano meglio le prescrizioni (*e.g.*, l'obbligatorietà del recupero del fosforo in carico a chi ed in quale misura). Alcuni di questi sono esemplificati nella Tab. 1. L'Austria, la Germania e la Svizzera sono tra i Paesi più attivi.

L'impianto di Halbesleben (D) da 60.000 t/a di fertilizzante prodotto, basato sul processo Phos 4 Green™ di Glatt, (D) è forse l'unico attualmente pienamente operativo.

Conclusioni

Il fosforo è riconosciuto come materia prima critica dalla UE che per questo ne raccomanda il recupero dai materiali di risulta.

La lisciviazione delle ceneri dal mono-incenerimen-



Processo	Licenziatario	Operazioni	Prodotto finale	Impianto	Sito
Ash Dec™	Metso (a) [18], (b) [19]	Trattamento termico per eliminare i metalli e rendere disponibili i nutrienti	Fertilizzante solido	0,3 t/h Ceneri I (a) 100.000 t/a Fanghi I (b)	Leoben (A) (a) Zurigo (CH) (b)
Ash2™Phos	Easy Mining, Ragn Sells (c) [20], (d) [21]	Lisciviazione acida, neutralizzazione del lisciviato	Calcio fosfato	30.000 t/a Ceneri I (c) 56.000 t/a Ceneri I (d)	Schkopau (D) (c) Helsinborg (S) (d)
Eco Phos™	Eco Phos, HVC, SNB, Prayon [22]	Lisciviazione acida di minerali poveri e ceneri, separazione degli inerti per filtrazione, purificazione del filtrato per scambio ionico	Acido fosforico, calcio fosfato	50.000 t/a Ceneri I	Dunquerque (F) Zeebrugge (B)
Leach Phos™	AIK Technik [23]	Lisciviazione acida, neutralizzazione del lisciviato	Variabile a seconda della base usata per la neutralizzazione	45 t Fanghi I	Berna (CH)
Phos 4 Green™	Glatt [24]	Lisciviazione acida, neutralizzazione del lisciviato	Fertilizzante solido	60.000 t/a Fertilizzante solido U	Haldensleben (D)
Phos 4 Life™	Tecnicas Reunidas [25]	Lisciviazione acida	Acido fosforico	40.000 t/a Ceneri I	Vienna (A)
Tetra Phos™	Remondis [26]	Lisciviazione acida	Acido fosforico	20.000 t/a Ceneri I	Amburgo (D)

Tab. 1 - Alcuni processi per il recupero del fosforo dalle ceneri dal mono-incenerimento dei fanghi: I = Ingresso; U = Uscita

to dei fanghi di trattamento delle acque reflue civili consente il recupero del fosforo contenuto in queste, seppur ad un costo maggiore rispetto a quello dei fosfati minerali. Di conseguenza, il legislatore ed il tecnologo dovranno agire di comune accordo per attuare la circolarità del fosforo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Cordell, S. White, *Sustainability*, 2011, **3**, 2027.
- [2] Y. Liu, J. Chen, *Phosphorus Cycle in Encyclopedia of Ecology*, Elsevier, Amsterdam (NL), 2014.
- [3] R. Gilmour, *Phosphoric Acid and Phosphates*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Hoboken (USA), 2019.
- [4] R. Gilmour, *Phosphorus*, *ibid.*, 2019,
- [5] K. Kovler, *Radioactive Materials in Toxicity of Building Materials*, Woodhead Publishing, Oxford (GB), 2012.
- [6] A. Soo, H.K. Shon, *Desalination*, 2024, **592**, 118090.
- [7] A. Soo, L. Gao, *Desalination*, 2024, **317**, 100253.
- [8] C. El Latunussa, K. Geogitzikis *et al.*, Study on the EU's List of Critical Raw Material, 2020, Critical Raw Material Factsheet - Final, Publication Office of the EU, Lussemburgo, L, 2020, <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/8dabb4c1-f894-11ea-991b-01aa75ed71a1/language-en>, ultimo accesso 17 settembre 2024.
- [9] Businesswire, Publication of Mineral Resource Estimate for Storeknuten in the Oyland Exploration Area, Businesswire, San Francisco, USA, 2021, www.businesswire.com/news/home/20210503005833/en/Publication-of-Mineral-Resource-Estimate-for-Storeknuten-in-the-H%C3%B8yland-Exploration-Area, ultimo accesso 17 settembre 2024.
- [10] G. Fraissler, M. Joeller *et al.*, *Chem. Eng. Process. Process Intensification*, 2009, **48**, 152.
- [11] H. Weigand, M. Bertau *et al.*, *Waste Manage.*, 2013, **33**, 540.
- [12] EU Commission, Commission Delegated Regulation (UE) 2021/2086, 05 July 2021, *Official Journal of the EU*, Publication Office of the EU, Lussemburgo, L, 2021, eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021R2086&from=EN, ultimo accesso 17 settembre 2024.
- [13] EU Commission, Proposal for a Directive

- of the European Parliament and of the Council Concerning Urban Wastewater Treatment (Recast), Directorate General for the Environment of the EU, Brussel, B, 2022, environment.ec.europa.eu/system/files/2022-10/Proposal%20for%20a%20Directive%20concerning%20urban%20wastewater%20treatment%20%28recast%29.pdf, ultimo accesso 17 settembre 2024.
- [14] ENEA, National Italian Phosphorus Platform, ENEA, Roma, I, 2024, www.piattaformaitalianafosforo.it/en/, ultimo accesso 17 settembre 2024.
- [15] MASE, Disciplina della Gestione dei Fanghi di Depurazione delle Acque Reflue ed Attuazione della Direttiva 86/278/CEE Concernente la Protezione dell'Ambiente, in Particolare del Suolo, nell'Utilizzazione dei Fanghi di Depurazione in Agricoltura - Bozza, MASE, Roma, I, 2024, www.mase.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/rifiuti/direttive_rifiuti/contributi/discariche_fanghi/280619/mipaf_bozza.pdf, ultimo accesso 17 settembre 2024.
- [16] J. Havukainen, M.T. Nguyen, *et al.*, *Waste Manage.*, 2016, **49**, 221.
- [17] L. Egle, H. Rechberger *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2016, **571**, 522.
- [18] SUSAN, Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient recovery - Final, Publication Office of the EU, Lussemburgo, L, 2009, cordis.europa.eu/docs/results/16/16079/120694461-6_en.pdf, ultimo accesso 19 settembre 2024.
- [19] Metso, Sustainable Sewage Sludge Incineration for Zürich Canton, Metso, Helsinki, Finlandia, 2016, www.metso.com/corporate/media/news/2016/3/sustainable-sewage-sludge-incineration-for-zurich-canton/, ultimo accesso 19 settembre 2024.
- [20] P. Hugo, The Clean Phosphorus Initiative Promotes the Removal of Pollutants from P-recycling (in Tedesco), Euwid Recycling und Entsorgung, 2022, www.euwid-recycling.de/news/wirtschaft/initiative-sauberes-phosphor-2029-wirbt-fuer-schadstoffentfrachtung-beim-p-recycling-080622/, ultimo accesso 19 settembre 2024.
- [21] Ragn Sells, Phosphorus Recovery Solution Receives Multi-million Grant from Swedish EPA, Ragn Sells, Sollertuna, S, 2021, newsroom.ragnsells.com/posts/pressreleases/phosphorus-recovery-solution-receives-multi-m, ultimo accesso 19 settembre 2024.
- [22] Umwelt Bundesamt, The Eco Phos™ technology to close the P-cycle and safeguard the World's food chain, Umwelt Bundesamt, Dessau Rosslau, D, www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/dokumente/ruter_ecophos_ecophostechology.pdf, ultimo accesso 19 settembre 2024.
- [23] AIK Technik, Phosphorus recycling - Phosphorus as a critical element - Recovery from sewage sludge, AIK Technik, Sursee, CH, www.aiktechnik.ch/wp-content/uploads/Phosphor_recycling_EN.pdf, ultimo accesso 19 settembre 2024.
- [24] Glatt, Phos 4 Green™: First Industrial Production Plant in Operation at Seraplant, Glatt, Weimar, D, 2021, phos4green.glatt.com/glatt-phos4green-first-production-plant-for-fertilizer-from-sewage-sludge-in-operation-at-seraplant/, ultimo accesso 19 settembre 2024.
- [25] Tecnicas Reunidas, Proprietary technology. Did you know Phos 4 Life™ technology? Tecnicas Reunidas, Madrid, E, 2022, www.tecnicasreunidas.es/articulo/did-you-know-phos4lifetm-technology/, ultimo accesso 19 settembre 2024.
- [26] Remondis, Phosphorus recovery, Remondis, Luenen, D, 2024, www.remondis-sustainability.com/en/acting/phosphorus-recovery/, ultimo accesso 19 settembre 2024.

A Mine of Phosphorus in Wastewater

Significant amounts of phosphorus (recognized as a critical raw material by the European Union) are concentrated in sludge from the treatment of civil wastewater. The paper provides an overview of the technology and legislation for the exploitation of this resource.