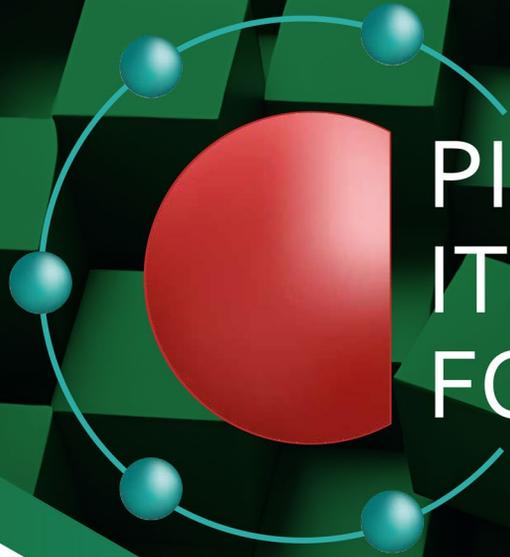


ENEA

Workshop



PIATTAFORMA ITALIANA DEL FOSFORO

Il fosforo come materia prima critica: PROSPETTIVE TECNOLOGICHE, NORMATIVE E DI MERCATO



in collaborazione con:



**POLITECNICO
MILANO 1863**

**Politecnico
di Milano**

**CAMPUS LEONARDO
Aula Rogers**

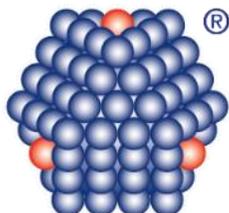
Piazza Leonardo Da Vinci, 32
20133 Milano

**16
17
OTT
2024**

Trattamento termochimico per il recupero del Fosforo (P)

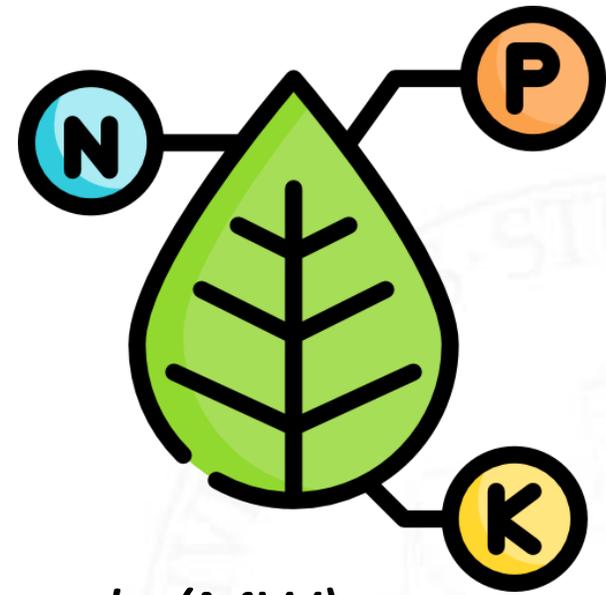


Mattia Massa
mattia.massa@unibs.it



Sommario

- *Stato dell'arte*
- *Riscaldamento convenzionale Vs riscaldamento a microonde (MW)*
- *Trattamento innovativo a MW* → brevetto
- *Primi risultati sperimentali* → analisi chimica e strutturale
- *Sviluppi futuri*



Stato dell'arte

Esperimenti di laboratorio

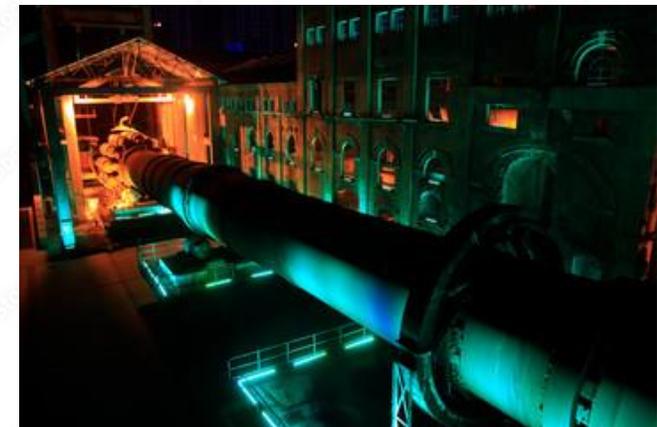
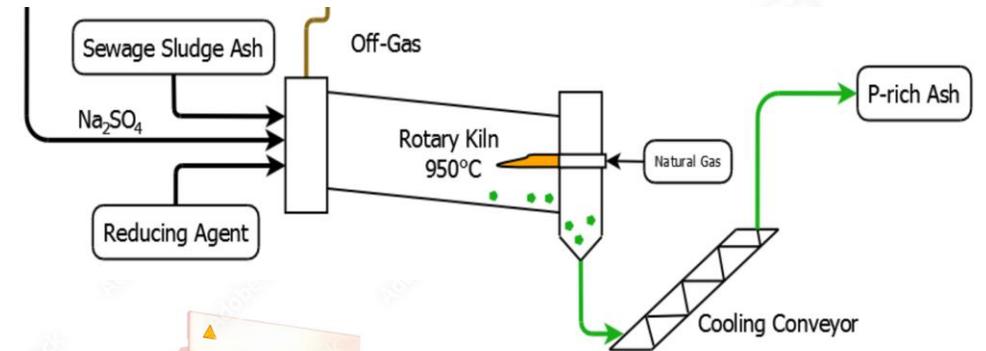
- Muffole
- Calcinazione di 30'

Esperimenti su impianto pilota

- Forni elettrici rotanti
- Tempo di ritenzione di 45'

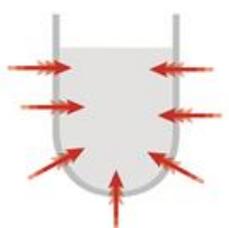
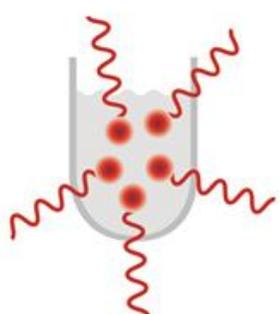
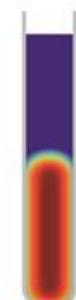


Processo ASHDEC



Non includono i tempi di riscaldamento

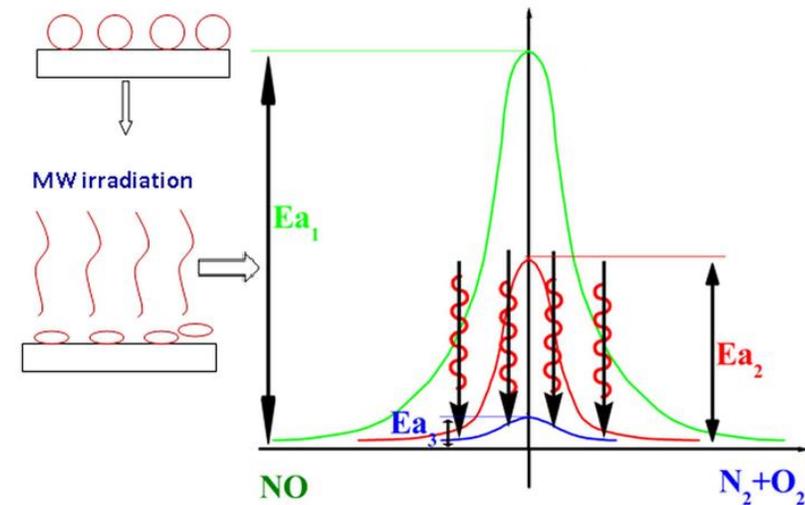
Riscaldamento a microonde (MW)

	Heat Source	Heat Introduction	Temperature Distribution
a	Conventional heating:		
b	Microwave heating:		

Il riscaldamento a microonde è il risultato della conversione diretta dell'energia elettromagnetica in energia termica

- ✓ Alta velocità di riscaldamento (70-120 °C/min)
- ✓ Tempi ridotti per il trattamento

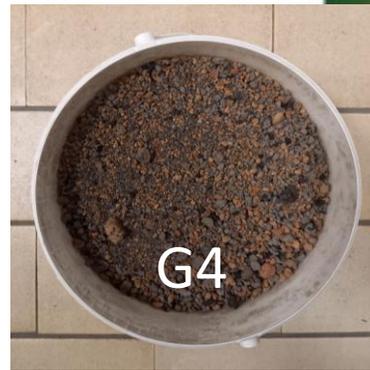
E_a = energia di attivazione



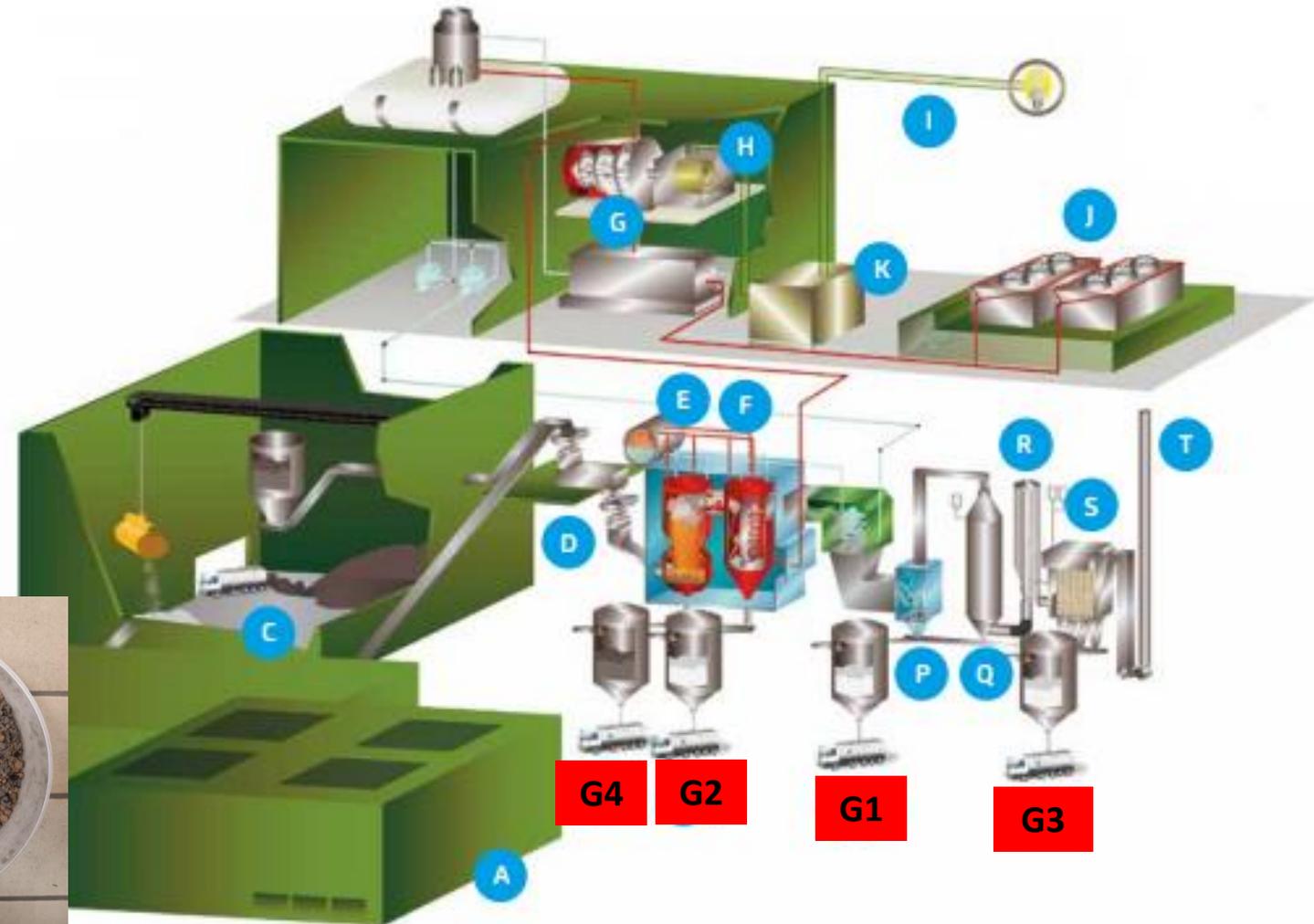
Campioni di ceneri di fanghi di depurazione (SSA)

Monocombustione di fanghi di depurazione (SS) da acque reflue municipali:

- **G1**: ceneri volanti di ciclone (FA)
- **G2**: ceneri volanti di caldaia (FA)
- **G3**: ceneri volanti del filtro a maniche (FA)
- **G4**: ceneri pesanti (BA)



Termovalorizzatore di A2A (Corteolona)



Preparazione del campione

- **Ricetta per il trattamento a MW:**
 - SSA 60% (G1-G2-G3-G4)
 - Additivo salino 25% (NaHCO_3 – 99.5%)
 - Agente riducente 15% – antracite (88% di C)

es. 3g – 1.25g – 0.75g

- **Macinato e omogenizzato** in mortaio ad agata
- **Pressato** con pressa idraulica (**P = 300 bar**) per ottenere pastiglie (**0.22 g**)



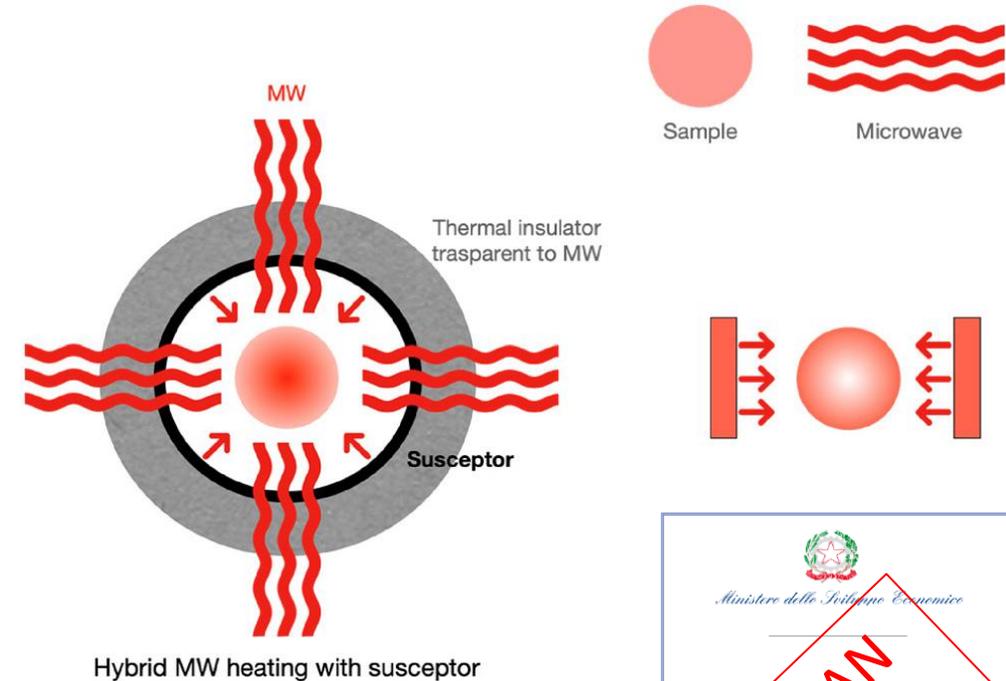
Trattamento MW

- Crogiolo e camera refrattaria → brevetto
- Tempo: **15'**
- Potenza: **1000 W**

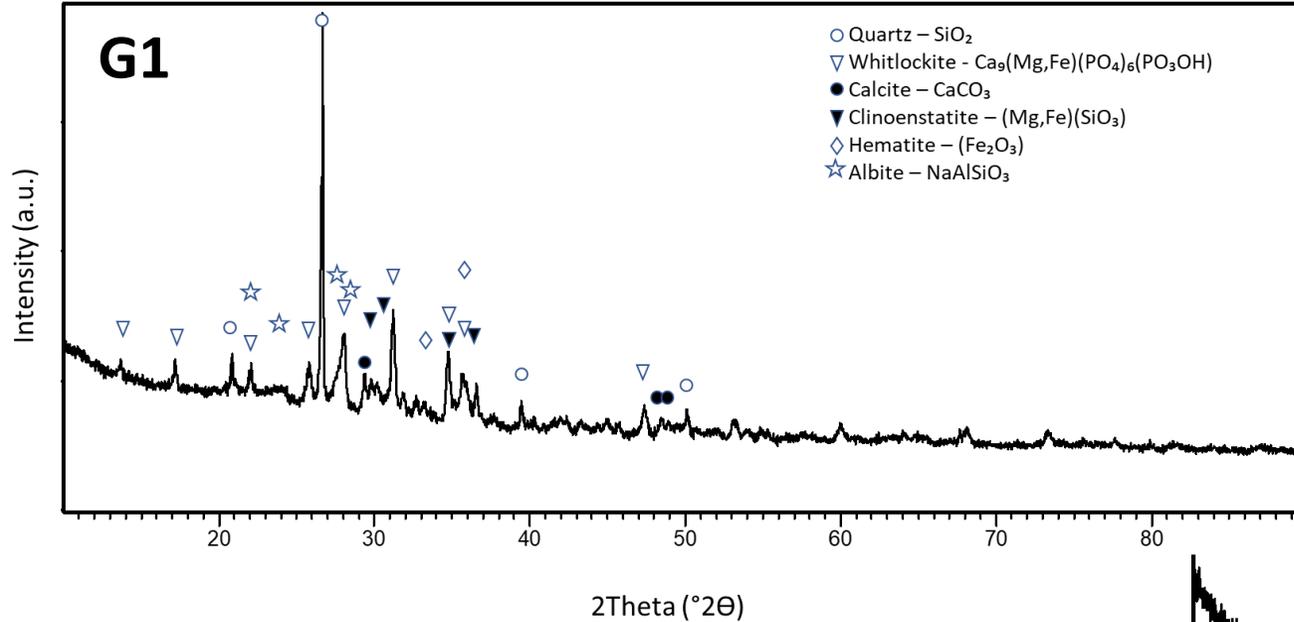
DOI: 10.1039/d2gc02328h



Panasonic NN-GD36HM



G1-G2 tal quali e trattati a MW composizione cristallina

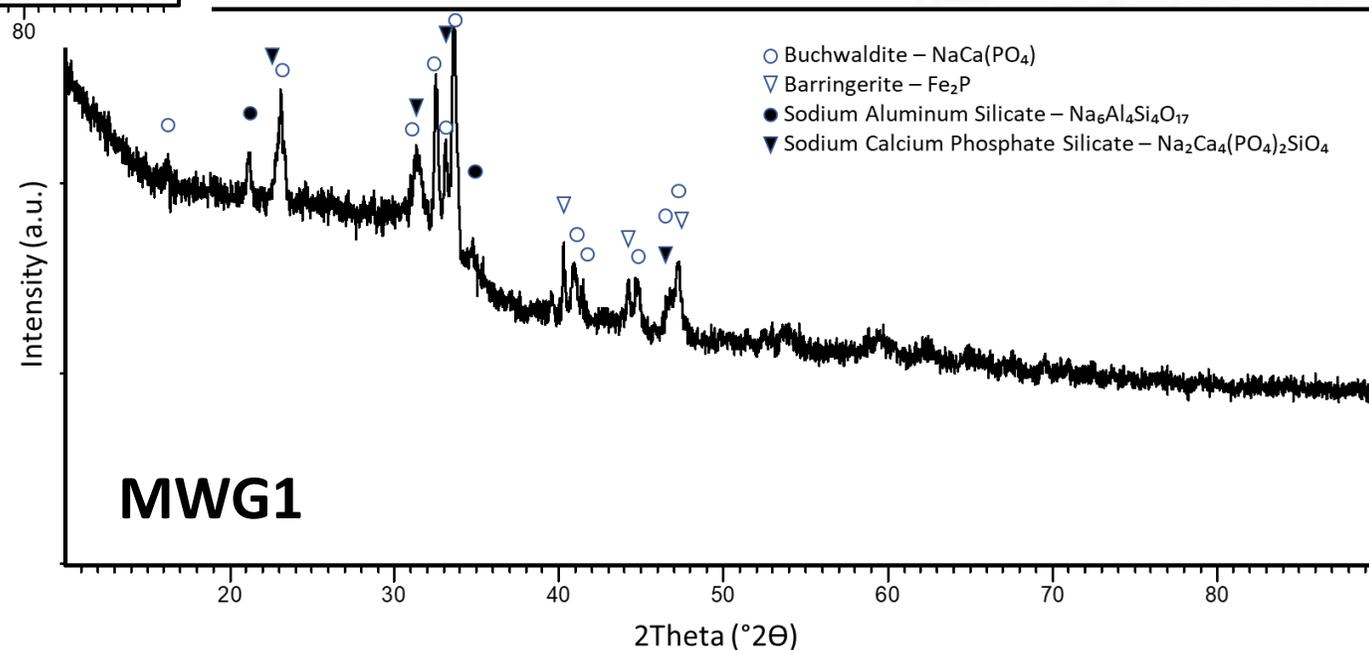


- Formazione di **buchwaldite**, fase fosfatica solubile, dalla **whitlockite**, precursore insolubile (la reazione avviene a T > 950°C)

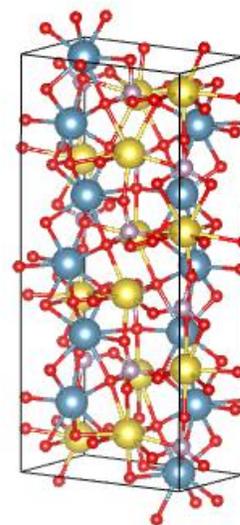
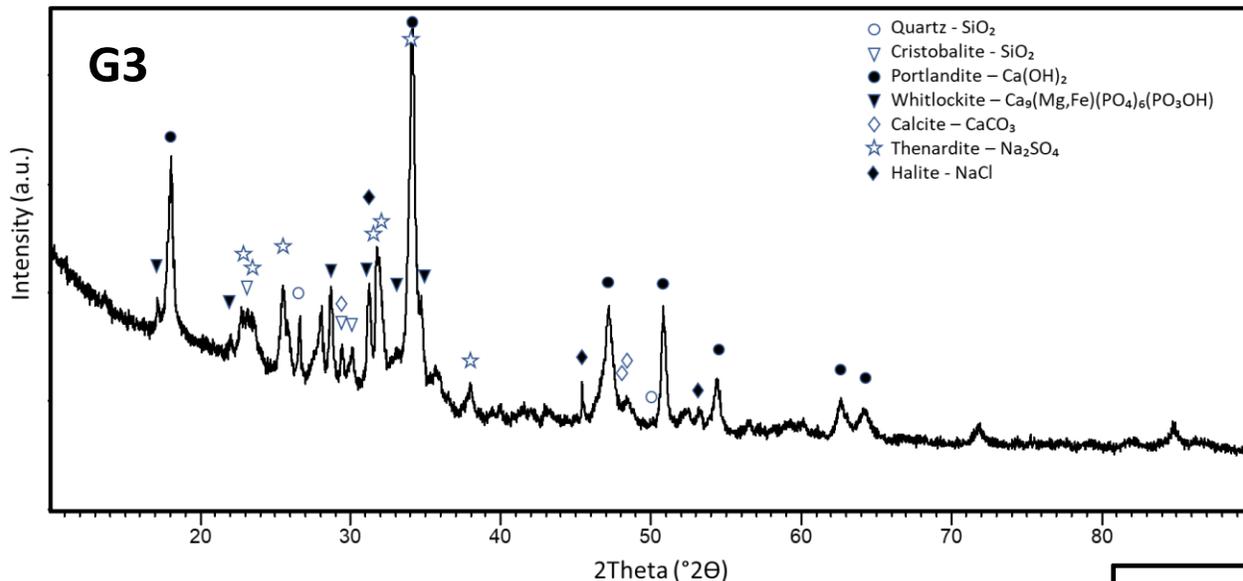


Aumento di P biodisponibile

- P è legato anche in fasi cristalline poco o insolubili (barringerite - Fe₂P) (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121110>)

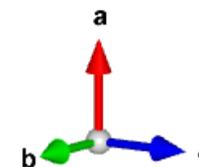


G3 e MWG3 composizione cristallina



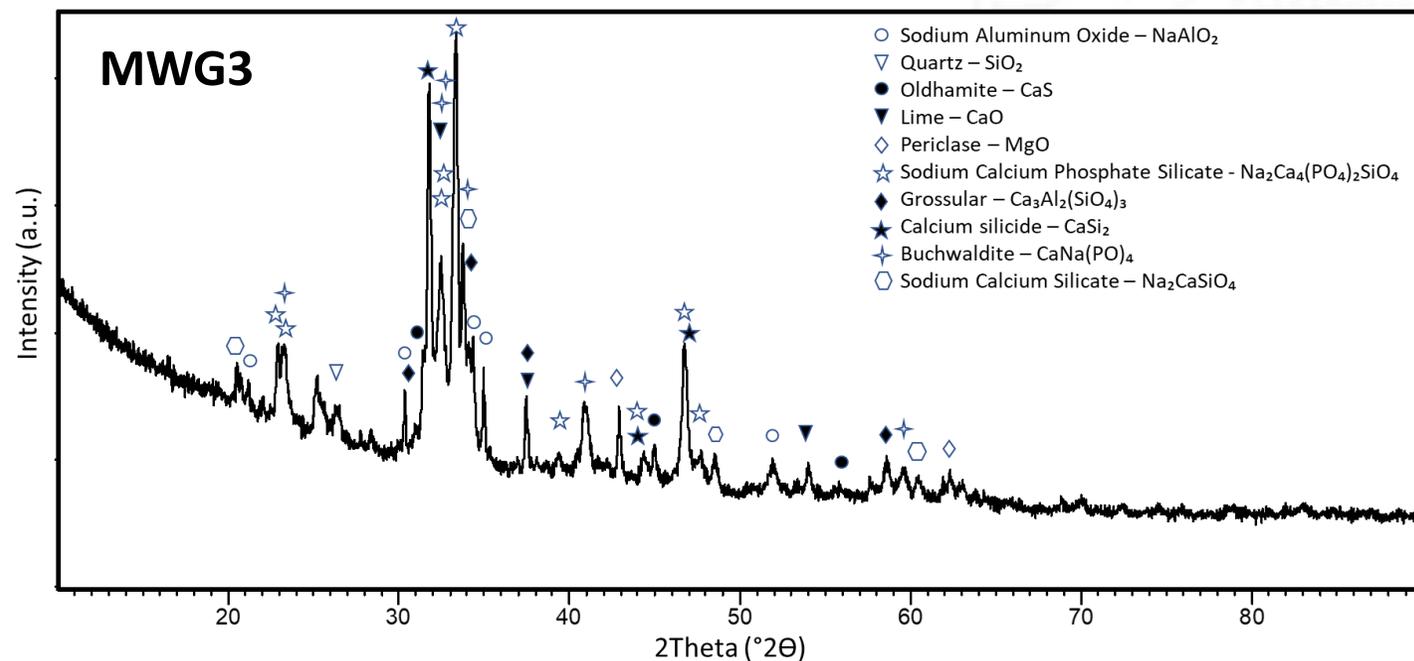
Buchwaldite (Bwa)

Gruppo cristallino: trimetrico
Sistema cristallino: ortorombico

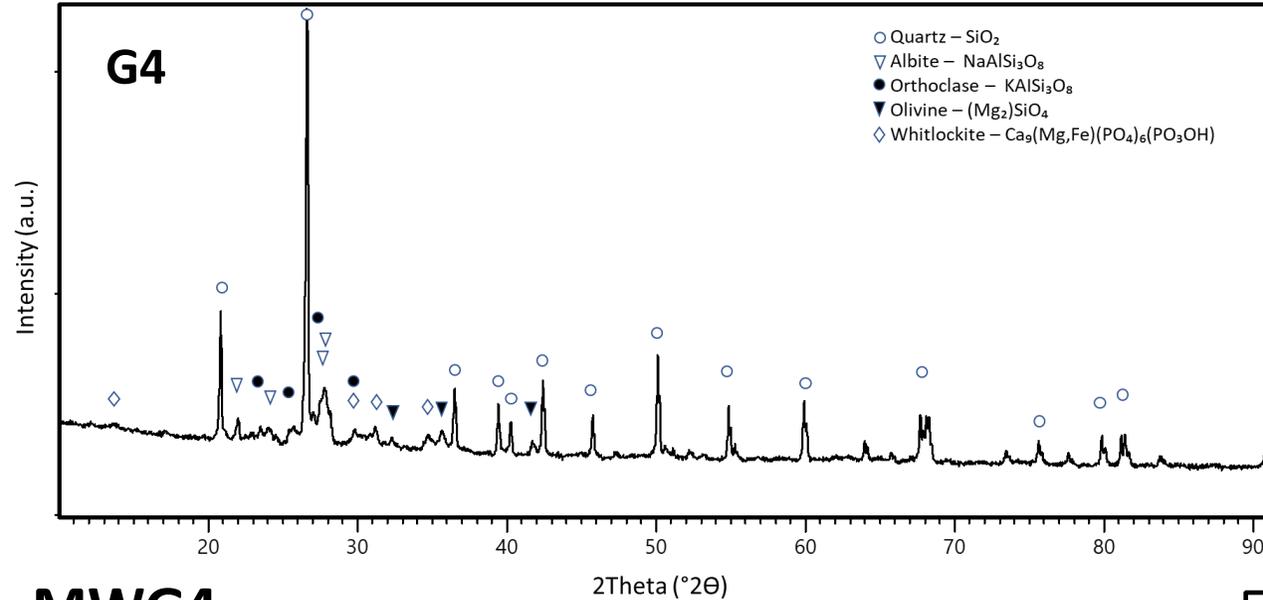


Formazione di:

- Fasi solubili in acqua
 - $\text{CaNa}(\text{PO}_4)$
 - $\text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Na}$ in eccesso
- Fasi non solubili in acqua



G4 e MWG4 composizione cristallina

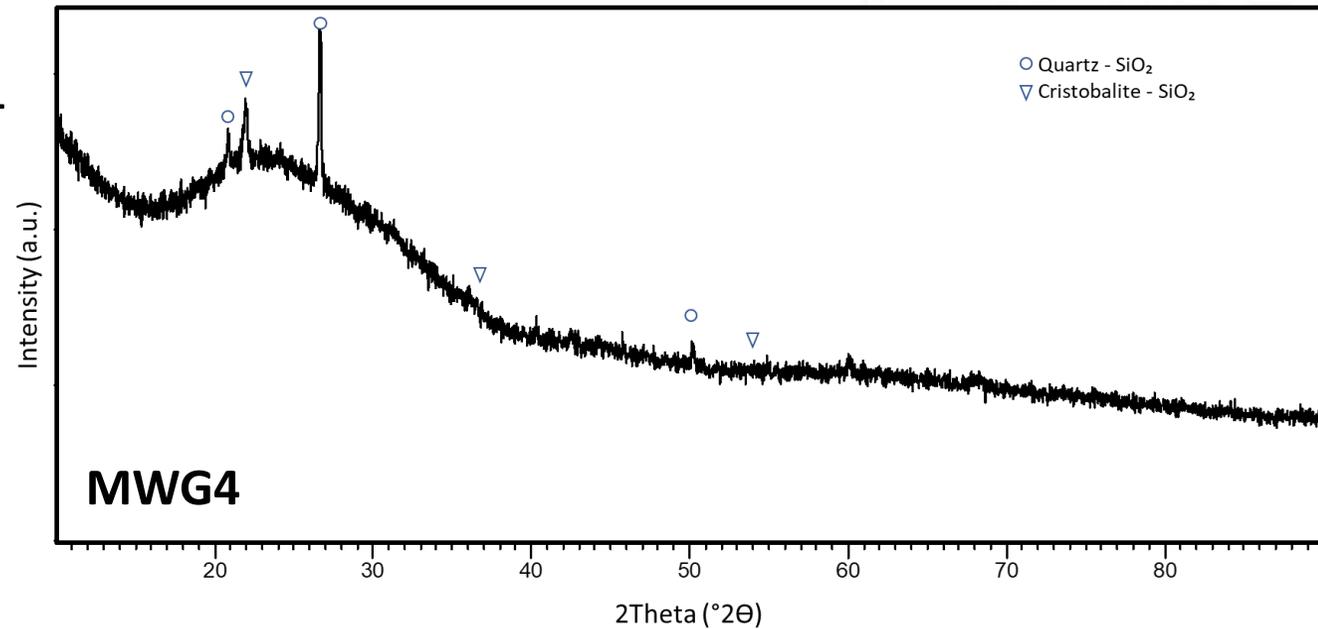


G4

- **Alta cristallinità**
- **Alto contenuto in quarzo**
- **Basso contenuto in whitlockite**

MWG4

- Composizione prevalentemente amorfa → pancia tra **15-35° (2θ)**
- Composti per la produzione di vetri:
 - **SiO₂** e **P₂O₅** forti formatori di vetri
 - **CaO** e **MgO** sono ottimi stabilizzanti
 - **NaHCO₃** è agente fondente



Composizione chimica dei campioni tal quali e trattati a MW

Volatilizzazione di macro-elementi e metalli pesanti



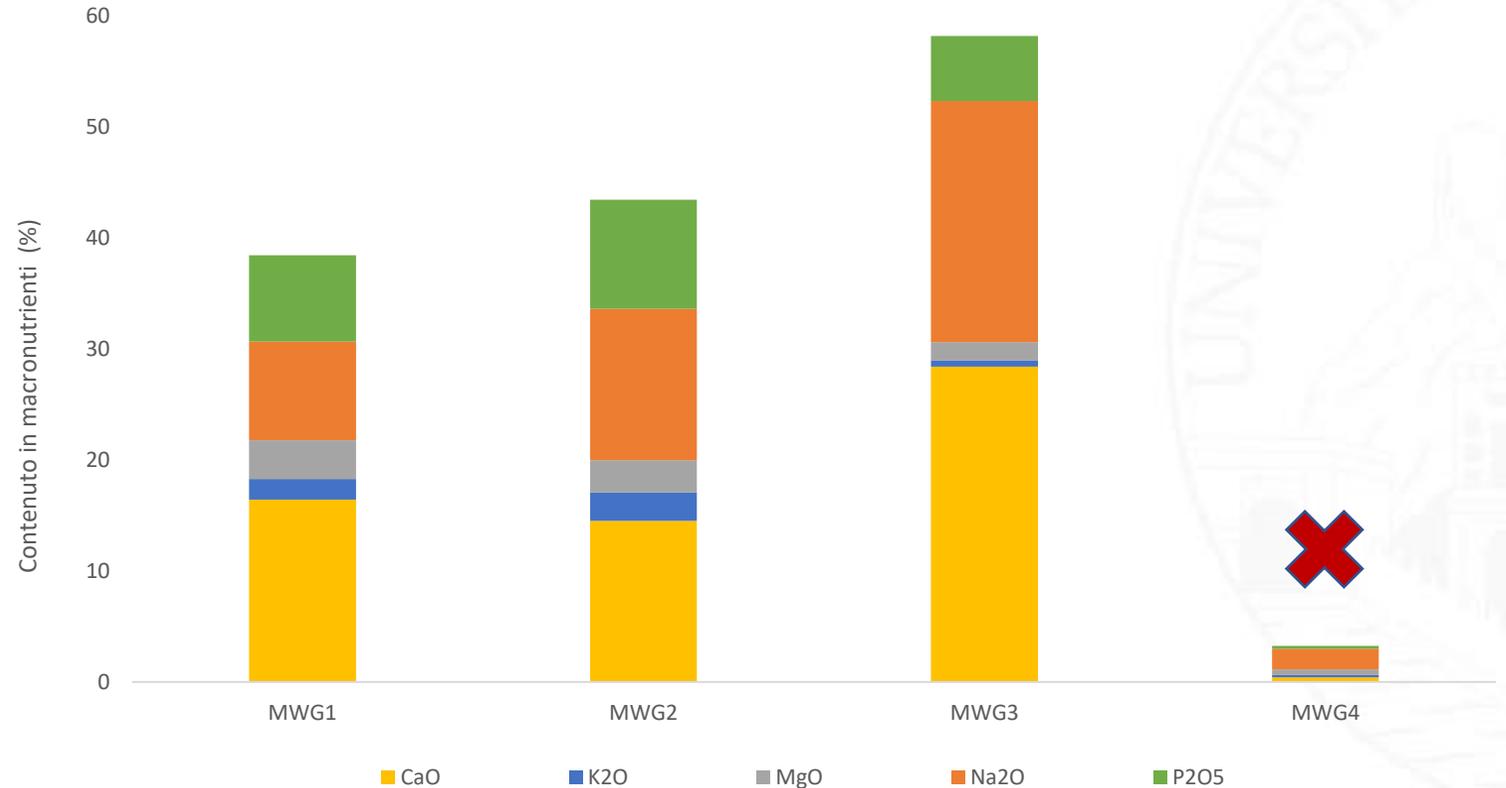
- Diminuzione in Cd, Pb and Zn
- P - K sono stabili eccetto per MWG4

Element	mg/kg																							
	G1			MWG1			G2			MWG2			G3			MWG3			G4			MWG4		
Cd	2,0	±	nd	< LOQ			2,4	±	nd	< LOQ			2,2	±	nd	< LOQ			1,4	±	nd	< LOQ		
K*	10300	±	3100	15283	±	3575	14600	±	4400	21221	±	4963	5000	±	1500	4814	±	1126	14800	±	4500	1777	±	416
P*	28800	±	8600	33941	±	7908	51000	±	15000	42987	±	10016	25100	±	7500	25528	±	5948	42000	±	13000	1079	±	251
Pb	111	±	33	2,2	±	0,7	171	±	51	24	±	8	78	±	24	< LOQ			57	±	17	2,3	±	0,8
Zn	778	±	230	64	±	18	1240	±	370	569	±	156	754	±	230	18	±	5	505	±	150	19	±	5

Fertilizzanti inorganici composti a base di macronutrienti

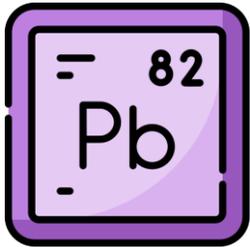
In accordo con **EU 1009/2019**, devono contenere più di un macronutriente sopra i seguenti limiti:

- P_2O_5 (3%)
- MgO (1,5%)
- CaO (1,5%)
- K_2O (3%)
- Na_2O (1%)
- N (3%)
- SO_3 (1,5%)

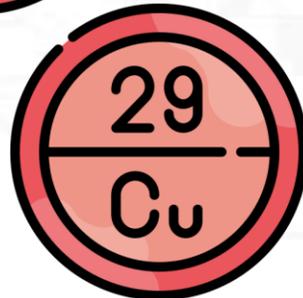


- La somma di tutti i macronutrienti deve essere almeno il 18% in massa
- Il contenuto in Na_2O non deve eccedere il 40% in massa

Contaminanti dopo trattamento a MW



Element	Law Limits UE 2019/1009	MWG1	MWG2	MWG3	MWG4
	[mg/kg]				
As	40	5.6	21.5	18.4	2.5
Cd	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cr (tot)	2 (VI)	121	142	102	35
Cu	600	1127	761	526	49
Hg	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ni	100	106	142	73	52
Pb	120	2.2	23.5	<LOQ	2.3
Zn	1500	64	569	18	19



Composizione chimica dei lisciviati: campioni tal quali e trattati MW

Solubilità in acqua → T ambiente - L/S = 10 – lisciviazione 2h - agitazione 300 rpm

Aumento

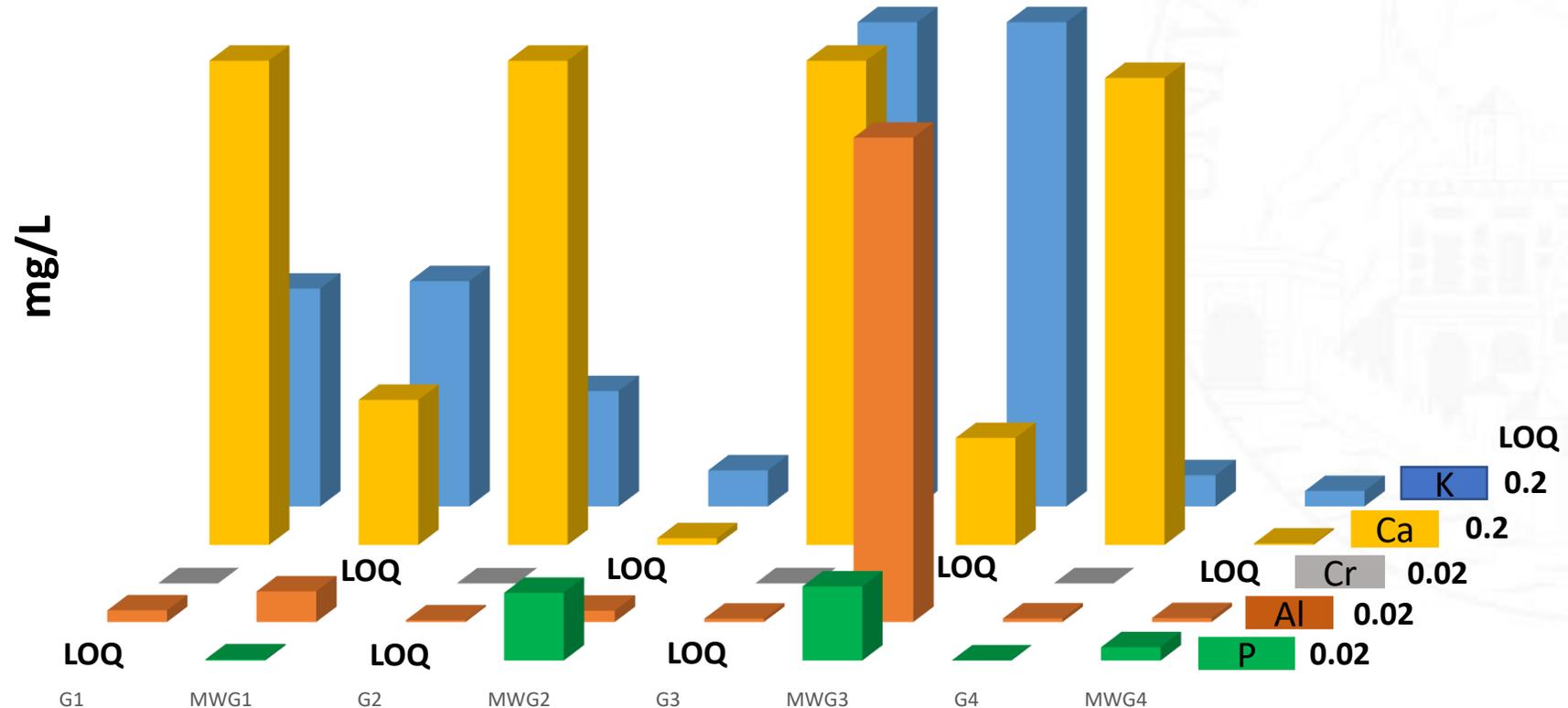
- P
- Al

Diminuzione:

- Ca
- Mg
- Cr

Costante:

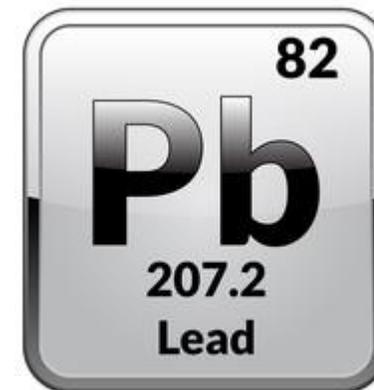
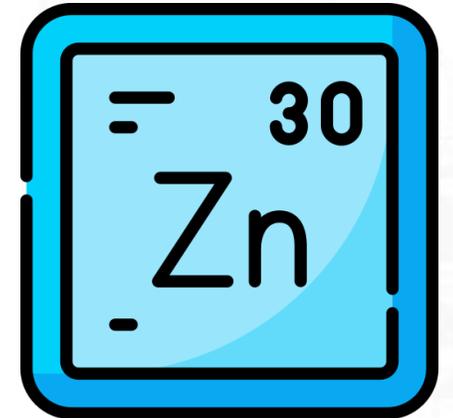
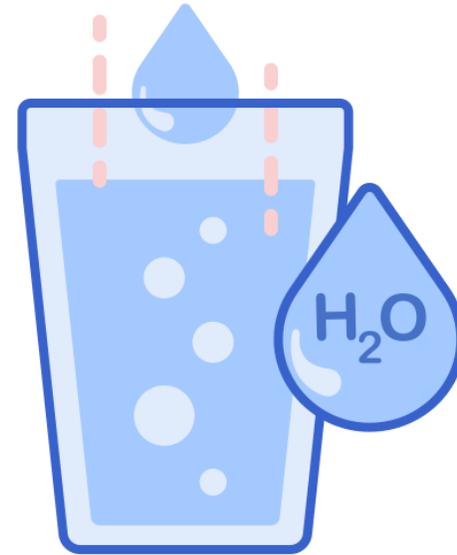
- K e metalli pesanti



Conclusioni

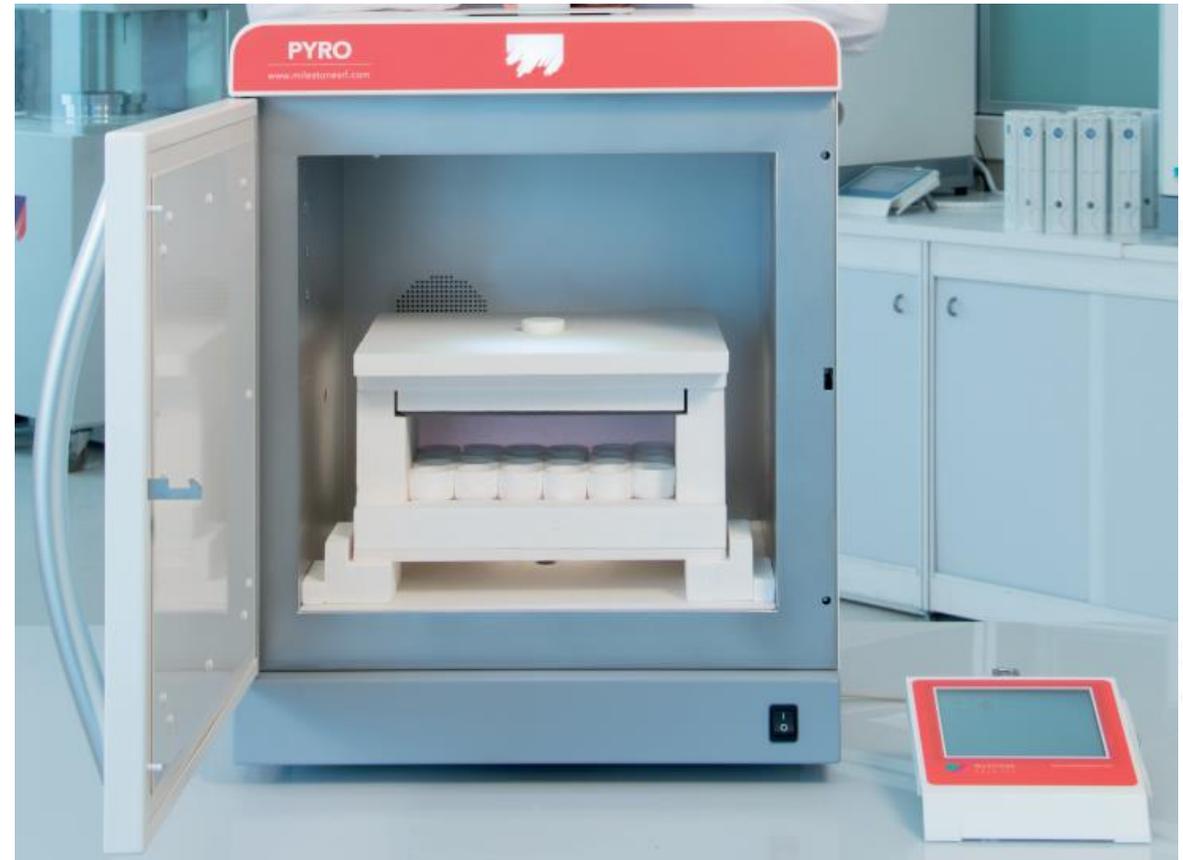
Trattamento a MW

- Aumento della solubilità di P
- Ottima rimozione per alcuni metalli:
 - Cd, Pb, Zn
- **MWG3** → fertilizzante inorganico composto a base di macronutrienti



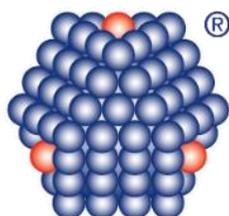
Sviluppi futuri

- Controllo dell'atmosfera
 - Gas inerte → condizioni riducenti garantite
- Controllo della temperatura
 - Lavorare in isoterma – modulando la potenza
 - Estrapolazione delle curve termiche
- Additivi salini differenti (NaSO_4 , MgCl)
- Agente riducente: SS disidratata



Grazie per l'attenzione

Mattia Massa
mattia.massa@unibs.it

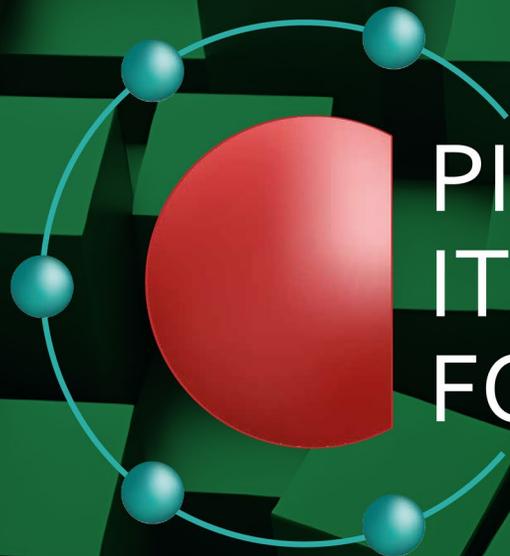


Reducing, Recycling, Reusing for
the greater good of the planet

2nd Edition!

18th – 20th April, 2023
BERGAMO, ITALY





PIATTAFORMA ITALIANA DEL FOSFORO



info@piattaformaitalianafosforo.it

piattaformaitalianafosforo.it



La Piattaforma Nazionale del Fosforo
è una iniziativa promossa dal
Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica