

RIFIUTI PERICOLOSI, IL SISTEMA PER L'INERTIZZAZIONE

La gestione dei rifiuti in impianti di stabilizzazione e solidificazione: bilancio di massa e mix-design

■ **PAOLO PLESCIA^o, EMANUELA TEMPESTA^o, DANIELA MUSTO^{oo},
DIANA CROCI^{ooo}, ANTONINO PARATORE^{oooo}, AGATA DI STEFANO^{oooo},
SALVO D'AMICO^{oooo}, ROSARIO CONTARINO^{oooo}**

Rispetto al passato, le nuove norme in vigore impongono degli standard di trattamento molto più ambiziosi e complessi da raggiungere, sia in riferimento alla qualità del prodotto in uscita che alla sua durevolezza nel tempo. Su questa tematica, il CNR IGAG e la Cisma Ambiente Spa hanno intrapreso una mutua collaborazione finalizzata alla preparazione di nuove formulazioni e ricette, che sono studiate ad hoc per ciascuna tipologia di rifiuto. Questo approccio sta portando verso la realizzazione di un cosiddetto "sistema esperto", cioè un modello di calcolo che

La gestione dei rifiuti pericolosi mediante i trattamenti di stabilizzazione e solidificazione è una pratica molto nota nel mondo dei rifiuti [1, 2, 3]. Si possono enumerare un gran numero di trattamenti differenti, applicazioni e prodotti ideati per questo scopo, ma tutti hanno un unico obiettivo: stabilizzare il rifiuto rendendolo inerte e resistente alle azioni chimiche di soluzioni aggressive nel tempo.

Impianto Cisma Ambiente Spa a Melilli (SR)



tiene conto delle composizioni e delle quantità di rifiuti da smaltire, delle performances da raggiungere, dei vincoli chimici e fisici generati dai rifiuti e dall'impianto e, infine, dei volumi da ottenere per limitare lo spazio occupato in discarica.

Un approccio di questo genere è del tutto innovativo in un mondo come quello dello smaltimento dei rifiuti, dove finora la maggior parte degli impianti in Italia e in Europa hanno sempre privilegiato il criterio del "declassamento", espressamente vietato dalla normativa vigente, ma di fatto attuato in molti impianti.

L'approccio utilizzato dal CNR insieme a Cisma richiede uno sforzo maggiore rispetto alla semplice aggiunta di cemento, ma ripaga in sicurezza nella gestione dell'impianto e in qualità del prodotto finito: infatti, ogni componente del rifiuto può determinare fenomeni diversi nella presa, reazioni esotermiche o endotermiche, assorbimenti anomali di acqua, modificazioni chimiche profonde del materiale.

Tutti questi fenomeni vanno studiati e controllati, al fine di sfruttarli al meglio per ottenere dei materiali realmente stabili nel tempo. In questo lavoro vengono evidenziate alcune delle strategie messe a punto e i principali risultati che si possono ottenere con questa nuova metodologia.

Metodologie di base per la definizione delle ricette

Le ricette utilizzate presso la Cisma Spa vengono formulate in base ad una procedura, riassumibile nella figura che segue, realizzata da un software appositamente realizzato, che analizza i flussi dei materiali in ingresso, le giacenze, i quantitativi di additivi disponibili e soprattutto le reazioni da attuare in base alla composizione chimica dei rifiuti da trattare e del materiale finale da smaltire

Le ricette utilizzate in impianto si basano su diverse tipologie di azioni, come indicato nella tabella 1.

Obiettivo finale dei processi chimici rea-

lizzati nell'impianto Cisma è l'ottenimento di trattamenti definitivi di stabilizzazione, che permettano di assicurare al rifiuto una completa ed efficace immobilizzazione degli inquinanti o, in alcuni casi, l'abbattimento delle frazioni volatili. Le reazioni principalmente utilizzate (tabella 1) si basano su una serie di processi molto noti e ben riportati in letteratura, dai quali traggono spunto gli studi che hanno portato alla realizzazione dei trattamenti. Vengono di seguito riportati i principali e alcuni dei riferimenti di letteratura.

- **L'azione inertizzante** viene praticata da sostanze che possono polimerizzare (geopolimeri) e creare network solidi, che riducono la mobilità dei metalli e di alcuni composti organici (1 - 11). Come è ben noto, il principale additivo universalmente utilizzato è il cemento Portland, da decenni utilizzato in tutti gli impianti di trattamento fisico nel mondo per inertizzare

le matrici più disparate: dalle ceneri volanti ai terreni contaminati, da composti organici persistenti, all'amianto [1-11]. L'azione del cemento può essere migliorata se nel rifiuto vengono inseriti alcuni composti che velocizzano l'effetto polimerizzante e riducono gli effetti negativi di alcune sostanze presenti nel rifiuto. Ad esempio, un agente utile è il solfato di calcio anidro, che in piccole quantità aumenta i tempi di presa ma riduce la porosità della miscela di cemento e riduce le perdite per disidratazione. Molti dei rifiuti che vengono inseriti nella miscela hanno azione positiva nei confronti dell'azione inertizzante: ad esempio, una buona selezione di terre e rocce da scavo, con un corretto fuso granulometrico, costituiscono uno scheletro per le miscele geopolimeriche, tanto da conferire resistenze a compressione di valore paragonabile a quelle ottenute nei calcestruzzi non strutturali. Altri componenti molto importanti, che pos-

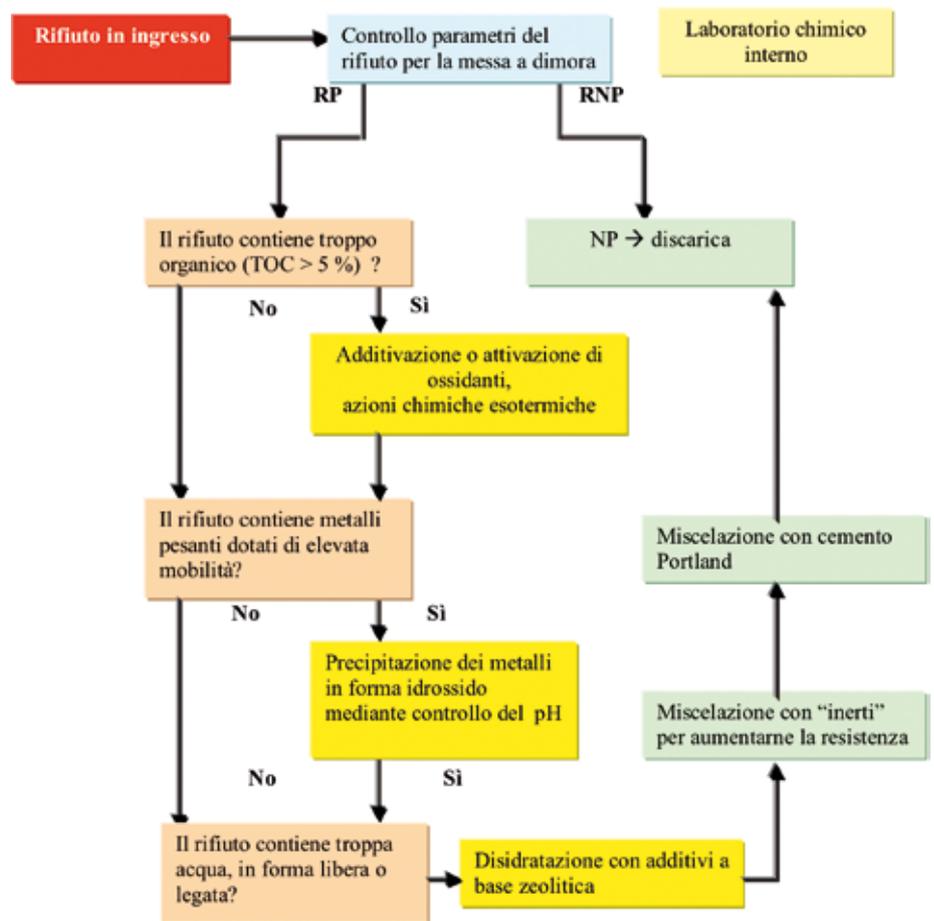


Figura 1 - Sequenza delle operazioni di base del sistema di scelta delle ricette di stabilizzazione (CNR IGAG- Cisma Spa) (RP = rifiuto pericoloso, RNP = rifiuto non pericoloso)

TIPOLOGIA DI AZIONE	MATERIALI CHE LA PROMUOVONO	EFFETTI SUL MIX
Ossidazione	Coppie metalliche (es. C-Al, C-Fe), reattivi di Fenton	Riduzione del TOC, BTX
Assorbimento, scambio ionico e molecolare	Catalizzatori (zeoliti), argille (smectite), ceneri di pirite (idrossidi e ossidi di ferro)	Immobilizzazione di ioni metallici, stabilizzazione di molecole organiche, effetto tampone
Disidratazione	Catalizzatori (zeoliti) Ossido di calcio (CaO) Idrossido di calcio Ca(OH) ₂ Fanghi carbonatici, ceneri di biomasse	Riduzione del contenuto d'acqua e mobilità ionica Riduzione del TOC per effetto termico (reaz. Esotermiche)
Carbonatazione	Aria insufflata nel mix in presenza di acqua e fanghi carbonatici	Immobilizzazione di metalli pesanti in matrici carbonati che, riduzione della CO ₂ atmosferica, riduzione del pH del Mix
Stabilizzazione	Calce spenta, fanghi carbonatici	Immobilizzazione di ioni metallici quali Mo, Ni, V
Inertizzazione	Cemento, calce spenta, scorie di acciaieria chiare	Reazioni di polimerizzazione di silicati ed inglobamento di sostanze mobili (organici), metalli pesanti, amianto

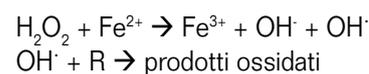
Tabella 1 - Reazioni studiate per i mix dell'impianto Cisma

sono conferire stabilità e resistenza al manufatto in cemento sono le scorie pesanti di siderurgia [4, 5], componenti tipici del ciclo siderurgico, che presentano una riserva alcalina estremamente elevata e una altrettanto elevata pozzolanicità. La riserva alcalina permette ai metalli contenuti nel rifiuto di permanere nello stato di idrossidi insolubili, mentre la pozzolanicità aumenta la resistenza del manufatto al cloro e agli attacchi chimici solfatici. È questo uno dei tipici casi in cui si utilizzano rifiuti come materie prime per ottenere una reazione di stabilizzazione

• **L'azione stabilizzante** viene praticata su rifiuti che posseggono metalli che difficilmente possono essere precipitati. Uno dei metalli più difficili da trattare è il molibdeno, che si trova spesso nelle ceneri di combustione e nei catalizzatori di impianti petrolchimici sotto forma di molibdati. È noto in bibliografia che molti molibdati sono solubili, ma non il molibdato di calcio (powellite - CaMoO₄) che si forma nella reazione tra Ca(OH)₂ e i composti solubili contenenti l'anione (MoO₄)²⁻. Per dare luogo a queste reazioni si utilizza latte di calce in quantità ridondante rispetto alla quantità di metallo da stabilizzare, soprattutto se tale metallo è adsorbito su ceneri carboniose idrofobe.

L'idrossido di calcio è contenuto in modo copioso all'interno di alcuni rifiuti, come ad esempio molti fanghi carbonatici, provenienti da processi di stabilizzazione con calce, che posseggono una quantità di Ca(OH)₂ molto elevata, che reagisce facilmente con il gruppo (MoO₄)²⁻. Anche in questo caso usiamo rifiuti reattivi per ottenere una trasformazione positiva del rifiuto principale.

• **L'Ossidazione** viene praticata sui rifiuti attraverso due processi principali. Il primo processo utilizza terre dove sono presenti metalli bivalenti che promuovono reazioni di ossidazione. Il processo è simile al ben noto processo Fenton [12] dove l'ossidazione viene promossa usando acqua ossigenata e ferro bivalente, o sodio persolfonato e ferro bivalente o manganese bivalente:



Nel processo Fenton si utilizza l'acqua ossigenata e come catalizzatore il ferro bivalente proveniente dal solfato di ferro bivalente, per promuovere la formazione di radicali, che ossidano la parte organica. Lo stesso meccanismo può essere provocato anche da altri agenti ossidanti, chimici (permanganato, l'ozono) o fisici, ad esempio l'impiego di ultravioletti o energia elettrica pompata dall'esterno [12], ma anche da coppie elettrodiche spontanee create all'interno del rifiuto.

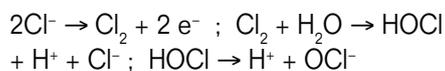
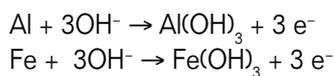
Tra queste, un'importante azione chimica ossidativa messa a punto nei mix di Cisma si basa sulla formazione spontanea di potenziali elettrochimici, indotti da "coppie elettrodiche" quali carbone e metalli zerovalenti. In questo processo, la cop-

Tabella 2 - Potenziali ossidanti di alcuni composti (Fraser and Sims, 1984)

Oxidant	Reactions	Oxidation Potential (volts)
Hydroxyl radical	$\text{OH}^\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.80
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.07
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
Pernanganate	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.52
Chlorine dioxide	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^\cdot + \text{O}_2$	1.50
Chlorine gas	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36

pia bimetallica genera il potenziale di trattamento attraverso la naturale propensione di due metalli diversi a generare una corrente elettrica in un mezzo conduttivo ionico. In queste condizioni, il catodo (il componente più positivo della coppia bimetallica) si corrode molto poco, mentre l'anodo, il più negativo, viene corrosato maggiormente. La tendenza per una coppia bimetallica a corrodersi può essere espressa in termini di forza elettromotrice (EMF) in Volt. Più è alta la differenza di energia libera di Gibbs dei due metalli e maggiore è la differenza di forza elettromotrice che si genera. Nello specifico, un fango dove sono presenti metalli allo stato non ossidato e frammenti di carbone è soggetto alla generazione spontanea di un potenziale elettrochimico dell'ordine di qualche volt, che si cortocircuita nello stesso fango. Gli elettroni generati dalle coppie bimetalliche vanno ad ossidare i metalli, ma nello stesso tempo generano radicali che ossidano la frazione organica. In più, se all'interno del fango sono presenti cloruri salini, si attiveranno ioni ipoclorito che contribuiscono all'ossidazione delle frazioni organiche [13 – 18], .

L'azione degli ioni ipoclorito ossida parte degli organici, riducendo il TOC, con emissioni in atmosfera composte da CO₂ e acqua. In pratica, se ad un fango contenente cloro aggiungiamo volutamente del polverino di carbone e granuli di alluminio o ferro o del catalizzatore con metalli di transizione, si genera chimicamente una corrente elettrica che porta alla seguente reazione:



La sequenza di ioni cloroso e ipoclorito e il radicale cloro ossidano gli organici presenti nel rifiuto e al termine dell'azione si ricombinano per dare luogo a cloro gassoso che viene perso. In questo modo otteniamo due effetti benefici: la riduzione del contenuto di organico reattivo e la ri-

duzione del cloro. La combinazione di polverini di carbone con catalizzatori metallici è uno dei sistemi più aggressivi per ridurre il contenuto di organici nei rifiuti ed è un altro buon esempio di utilizzo di rifiuti come materie prime

• **L'Assorbimento di superficie** il fenomeno di adsorbimento viene utilizzato come mezzo per stabilizzare in modo definitivo alcuni metalli, quali in particolare Cd, Co, V, Cr, Cu, Ni, Pb, U, Zn [19]. Il metodo consiste nel far adsorbire (assorbimento di superficie) gli ioni metallici su fasi minerali con elevata superficie specifica, composti da ossidi di metalli di transizione. Nello specifico, per assorbire in modo irreversibile i cationi descritti si possono utilizzare vari minerali di ferro, quali gli ossidi e idrossidi di ferro del tipo Fe₂O₃ *maghemite*, FeOOH *goethite*, o ancor meglio la forma Ferrihydrite. La Ferrihydrite è la forma a bassa cristallinità dell'ossido di ferro trivalente, con struttura simile alla ematite ma con meno Fe e parte dell'ossigeno rimpiazzato da ossidrilici e molecole d'acqua [20]. La Ferrihydrite si forma in soluzioni acquose ricche di ferro bivalente che vengono messe in contatto con agenti ossidanti acidi. Si formano così nano cristalli di ossidi di ferro, delle dimensioni di 2-10 nm, che hanno una superficie specifica molto elevata (fino a 500 mq/g). L'elevata superficie specifica e l'affinità elettrica per i metalli porta alla immediata precipitazione dei cationi di metalli pesanti sulla superficie dell'ossido, in modo irreversibile [20, 21]. Una ingente quantità di ferro ossido e idrossido è presente nelle ceneri di pirite, un tipico rifiuto prodotto dagli anni '40 agli anni '80 dal processo industriale di arrostitimento delle pirite per la produzione di acido solforico. In questo materiale, il calore dei forni produceva l'ossidazione del solfuro di ferro a ossido, particolarmente poroso e instabile. Le ceneri venivano poi scaricate a cielo aperto e, in taluni casi, in ambienti dove era presente acqua marina. In tali ambienti l'ossido reagiva con l'acqua di mare producendo idrossidi molto complessi. A seguire, una variazione di pH o di condizioni

di ossidazione (ad esempio, la variazione della pressione parziale di ossigeno) portava alla formazione di ossidi di ferro ed in particolare ferrihydrite ed ematite. Utilizzando questi fanghi nelle formulazioni dove sono presenti metalli pesanti permette di ottenere una generale stabilizzazione di questi in modo irreversibile. Nelle miscele usate in CISMA è possibile utilizzare le terre più ricche di questi composti e le ceneri di pirite per promuovere queste reazioni. Sempre nello stesso genere di reazioni si annovera l'azione di scambio ionico e molecolare, generata da sostanze come le zeoliti e da argille. Le zeoliti svolgono un lavoro molto importante in industria, come disidratatori, come catalizzatori e come scambiatori e setacci molecolari; tali fasi sono di vitale importanza nell'industria petrolchimica e, come in tutti i processi industriali, dopo l'utilizzo diventano rifiuti [22, 23, 24]. Nei catalizzatori FCC le Faujasiti sono caricate in origine con Cerio e Lantanio, due Terre Rare molto preziose e reattive. Durante il contatto con il mix, in presenza di acqua, gli ioni Ce e La vengono scambiati con ioni diversi, metalli e cationi di grande diametro, ma possono intrappolare anche molecole, come l'ammoniaca, alcuni VOC e alcune sostanze organiche complesse. Lo scambio ionico può essere altresì promosso da alcune argille, quali in particolare le terre argillose contenenti fasi smectitiche, che assorbono e trattengono numerose sostanze organiche [25, 26]. L'uso degli scambiatori per gli organici deve essere valutato preventivamente, in quanto trattenere composti organici può rivelarsi positivo al fine di non superare i limiti imposti dalla normativa sugli eluati per il conferimento in discarica, ma negativo se i materiali trattati sono rivolti verso un secondo utilizzo.

• **L'azione disidratante** è praticata attraverso l'uso di zeoliti dei catalizzatori e attraverso la evaporazione dell'acqua per mezzo delle reazioni esotermiche indotte dagli additivi alcalini. Le zeoliti FCC, già descritte per la loro azione di assorbimento e scambio, hanno normalmente un contenuto d'acqua molto limitato ma

possono assorbire grandi quantità, fino al 30% di acqua in modo stabile. Il calore di idratazione delle zeoliti è particolarmente elevato: nel caso della Faujasite si arriva ad un calore di idratazione pari a 87 kJ/mol pari a 380 kJ/kg [27, 28]. Di conseguenza, l'aggiunta di catalizzatore FCC ad una miscela contenente acqua provoca l'immediata reazione di idratazione con innalzamento della temperatura. Una parte dell'acqua viene intrappolata nella zeolite (appunto fino al 30 % in peso), mentre una parte viene evaporata dall'eccesso di calore. Sfruttando opportunamente questi rifiuti è possibile ridurre il contenuto d'acqua del mix finale in modo efficace e definitivo. Un'altra importante fonte di calore attraverso reazioni esotermiche è data dalla idratazione del cemento e della idrolisi della calce. Nel primo caso si ha un calore di idratazione pari a 498 kJ/kg, nel secondo si ha un calore di 1140 kJ/kg [29, 30]. La somma pesata dei calori di reazione fornisce un quantitativo ragguardevole di energia che porta via per evaporazione molta acqua e anche molta sostanza organica volatile, come verrà spiegato in modo più dettagliato nel paragrafo successivo.

• **La carbonatazione** è il fenomeno, spontaneo o indotto, di sostituzione dei gruppi ossidrilici con ioni carbonato, negli idrossidi di metalli alcalini o alcalino terrosi o anche negli idrossidi di metalli pesanti. Il fenomeno è particolarmente interessante, sia perché è economico e semplice da realizzare sia perché utilizza i gas serra emessi in atmosfera, convertendoli in materia solida ovvero "roccia". L'uso della CO₂ atmosferica, disciolta in acqua, consente un'acidificazione delle soluzioni e una immediata produzione e precipitazione di carbonati non solubili, che inglobano anche molti elementi pesanti, quali zinco, piombo, rame, cadmio, bario. La CO₂ è naturalmente contenuta nell'aria (media 390 ppm) e può essere utilizzata senza alcun costo, anzi la sua cattura permanente come additivo acidificante nelle soluzioni per formare carbonati di calcio e magnesio, può essere premiante per

l'Azienda, in quanto uno dei "rifiuti" utilizzati nel mix, con un premio di smaltimento oltre al ricavo dalle "quote di gas serra recuperato" (Emission trading). Senza entrare nel merito della veridicità sull'influenza umana sull'effetto serra (IPCC 2000-2009) si ritiene che l'utilizzo di CO₂ naturale o da combustione per produrre manufatti solidi, stabili e utilizzabili come inerti sia in ogni caso salutare, sia per la salute umana che per l'ambiente. Un secondo elemento positivo introdotto dalla carbonatazione è l'aiuto alla stabilizzazione di alcuni metalli durante la cattura di anidride carbonica da parte del mix reattivo. La carbonatazione produce una conversione chimica degli idrossidi a carbonati, stabili e non reattivi, inglobati dentro il carbonato di calcio e magnesio.

Sulle reazioni esotermiche nella stabilizzazione

L'insieme degli "additivi", quali calce, cemento, catalizzatori e fanghi carbonatici fornisce una grande quantità di energia in reazioni esotermiche durante il trattamento di rifiuti. Le reazioni sono prodotte essenzialmente da due azioni chimiche:

- reazioni di idratazione, come per il cemento, l'ossido di calcio e i catalizzatori
- reazioni di neutralizzazione, come nel caso dei fanghi carbonatici contenenti idrossido di calcio che reagiscono con rifiuti a pH acido

Per studiare e governare tali reazioni sono state realizzate campagne sperimentali su varie tipologie di miscele ed è stata introdotta una procedura di calcolo che permette di conoscere quanto calore viene generato dal trattamento e di conseguenza che effetti può avere sulla quantità di acqua presente nel rifiuto. Per il calcolo vengono presi in considerazione alcuni parametri:

- calore di idratazione della calce CaO (Q_{cao}) pari a 1140 kJ/kg
- calore di idratazione del cemento (Q_{cem}), pari a 498 kJ/kg al momento della idratazione e di 200 kJ/kg a tre giorni dal getto
- calore di idratazione dei fanghi carbona-

tici, calcolato dalla percentuale di calce spenta presente nel fango e dal calore di neutralizzazione molare della calce spenta, Q_{fc}, pari a 405 kJ/kg

- calore di idratazione dei catalizzatori usati nei mix, Q_{cat}, pari a 370 kJ/kg, calcolata però al 70 % di efficienza per effetto della parziale idratazione che il catalizzatore presenta (risultato cautelativo) Viene poi calcolato il valore di ΔT, riscaldamento adiabatico, provocato dalle reazioni esotermiche, calcolato come segue:

$$\Delta T = \frac{Q_{tot} * C}{Mv} * Csp$$

Dove Q_{tot} è il calore di reazione prodotto dai composti reattivi, C è la quantità di reattivi per frazione di rifiuto (kg/m³), Mv è la massa volumica del mix, calcolata come somma pesata della densità di tutti gli ingredienti dell'impasto, Csp è il calore specifico dell'impasto, assunto paragonabile a quello del calcestruzzo, pari a 1.1 kJ/kg°C. Con questi parametri, sapendo i pesi di calce, cemento, catalizzatori e fango carbonatico inseriti nel mix, si possono stimare le quantità di acqua che vengono evaporate, la temperatura che raggiunge il mix e la quantità di organico che viene evaporata. La relazione che viene utilizzata per calcolare la quantità di acqua evaporata per calore di idratazione è la seguente:

$$\frac{\Delta h_{tot}}{P_{cat} * 0.7} = Q_{cao} * P_{cao} + Q_{cem} * P_{cem} + Q_{fc} * P_{fc} + Q_{cat} *$$

Dove:

Q_{CaO} = calore di idratazione della calce
P_{CaO} = frazione della calce immessa nel mix

Q_{Cem} = calore di idratazione del cemento
P_{Cem} = frazione del cemento immessa nel mix

Q_{Fc} = calore di neutralizzazione del fango carbonatico

P_{Fc} = frazione del fango carbonatico immessa nel mix

Q_{Cat} = calore di reazione di idratazione della catalizzatore

P_{Cat} = frazione della calce immessa nel catalizzatore

P_{H2Oadd} = quantità di acqua aggiunta

Per comprendere come si può realizzare il calcolo dell'energia chimica prodotta dalla combinazione delle sostanze immesse nel mix, si riporta un esempio. Un mix formato da 1000 kg di terre e rocce da scavo (inerti), 1000 kg di fango carbonatico con pH 12.0 (contenuto stimato di CaO = 30%, acqua = 60%), 100 kg di calce, 200 kg di cemento, 100 kg di catalizzatore, 200 kg di acqua, peso totale della miscela pari a 2600 kg.

Si calcolano dapprima le percentuali dei vari componenti:
 P terre e rocce = 38.6%
 P fango carb = 38.6%
 $P_{fc} = 0.3 * 38.6 = 11.58\%$
 $P_{cao} = 3.8\%$
 $P_{cem} = 7.6\%$
 $P_{cat} = 3.8\%$

$$\Delta h_{tot} = 1140 * 0.038 + 498 * 0.076 + 405 * 0.116 * 0.3 + 370 * 0.038 * 0.7 = 105.1 \text{ kJ/kg}$$

Sapendo la quantità di energia necessaria per far evaporare 1 kg di acqua a partire da 25 °C, si può calcolare quanta acqua viene evaporata mediante l'energia sviluppata dalle reazioni esotermiche descritte:

$$P_{H_2O} = 105 / 2584 = 0.0406 \text{ kg}$$

L'energia ottenuta dalle reazioni esotermiche permette di far evaporare 41 g di acqua per kg di rifiuto. Nella miscela oggetto dell'esempio verrebbero fatti evaporare il 54% dell'acqua presente. L'innalzamento adiabatico di temperatura, supponendo una temperatura ambiente di 25 °C durante la reazione di stabilizzazione è calcolato in:

$$T = (Q_{tot} * C / M_v * C_{sp}) + T_{amb}$$

$$T = (105.1 * 0.538 / 2.1 * 1.1) + T_{amb} = 59.5^\circ\text{C}$$

Tale innalzamento è l'effetto dell'insieme delle reazioni esotermiche ed è la spia che il processo sta funzionando.

Il ruolo dell'acqua nel processo di stabilizzazione

L'acqua gioca un ruolo fondamentale in tutti i processi di stabilizzazione e inertizzazione del rifiuto, essendo il mezzo dove avvengono tutte le reazioni di scambio, ossidazione, riduzione, neutralizzazione ecc. Il controllo dell'acqua è perciò fondamentale nel bilancio di massa delle reazioni chimiche prodotte nell'impianto Cisma e su questo argomento si è particolarmente attenti. Un modello di calcolo del bilancio dell'acqua è visibile in figura 2. Nel modello vengono introdotti i quantitativi di acqua rilevata dall'analisi del residuo a 105°C dei rifiuti da miscelare e il quantitativo di acqua immessa volontariamente nel Mix, che in genere è acqua captata dall'impianto Cisma, assimilabile ad un percolato. A valle delle reazioni chimiche si hanno alcune perdite:

- per evaporazione
- per cristallizzazione
- per idratazione.

Nel primo caso si tratta di acqua persa per effetto dell'innalzamento di temperatura dovuta alle reazioni esotermiche, che nell'esempio citato assommano al 12% dell'acqua totale e al 53% dell'acqua immessa volontariamente. Nella idratazione, corrispondente al fenomeno di produzione di idrossidi da metalli alcalini (ad

esempio nella idratazione della calce), si perde circa il 6.5% dell'acqua totale o il 30% dell'acqua immessa volontariamente. Nella cristallizzazione, relativa alla formazione di fasi idratate di nuova cristallizzazione (ad esempio dal cemento) si può stimare una perdita del 5% dell'acqua totale, o il 22.5% dell'acqua immessa volontariamente. Da questo calcolo emerge che il Mix avrà, dopo tre giorni dalla preparazione, un contenuto d'acqua pari al 29% contro l'iniziale 35%. Per verificare la veridicità del modello, sono state analizzate le perdite a 105°C di sei Mix, che avevano differenti tenori di acqua di partenza e differenti composizioni in termini di catalizzatori, calce, cemento e fanghi carbonatici (figura 3). Si può verificare che su tutte le ricette si determina una consistente riduzione del contenuto d'acqua, calcolabile dal 12 al 36% del totale di acqua immessa nella ricetta.

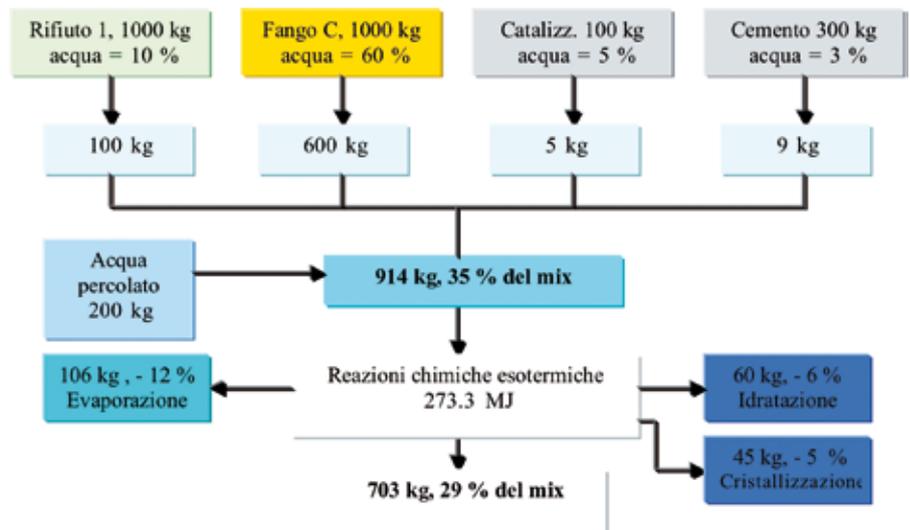
In conseguenza di queste considerazioni possiamo stimare la quantità di acqua realmente persa prima di andare a discarica come:

$$P_{H_2O \text{ totale}} = P_{ait} - (P_{aev}) - (P_{aidr}) - (P_{axt})$$

Dove:

P_{ait} è l'acqua immessa totale,
 P_{aev} è l'acqua persa per evaporazione,
 P_{aidr} è l'acqua persa per idratazione,
 P_{axt} è l'acqua persa per cristallizzazione

Figura 2 - Bilancio di massa dell'acqua usata nell'esempio citato



Il valore di P aev viene calcolata secondo le formule date, la seconda e la terza vengono per ora valutate in modo statistico assumendo un valore medio totale del 10%.

Considerazioni finali e conclusioni

L'approccio che si sta dando alla gestione dell'impianto Cisma Ambiente Spa di Melilli (Sr) è del tutto innovativo, rispetto ad impianti analoghi che operano su rifiuti pericolosi. La gestione integrata dei flussi di materie e della qualità del prodotto finale è infatti appannaggio degli impianti che producono materie prime o prodotti finiti ma è, di fatto, una novità per gli impianti che si occupano della riduzione della pericolosità dei rifiuti o del loro recupero. L'obiettivo finale del lavoro svolto è la creazione di un sistema esperto che consenta di ottenere materiali inertizzati da spedire in di-

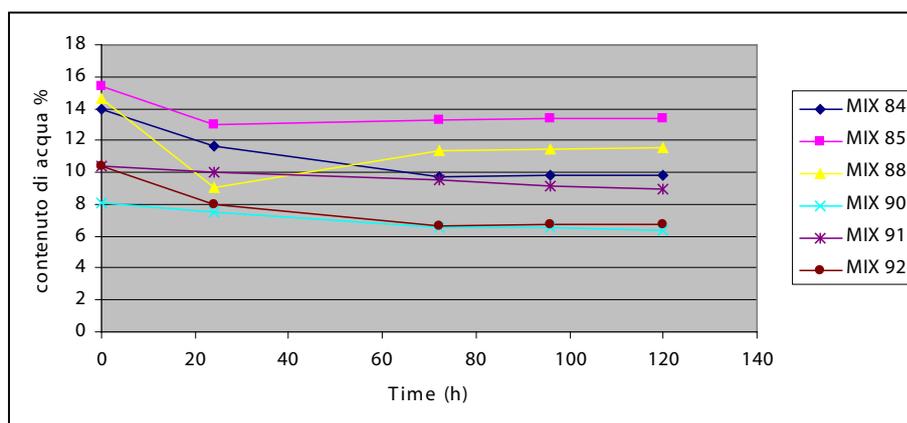


Figura 3 - Assestamento del contenuto d'acqua

sità dei rifiuti o del loro recupero. L'obiettivo finale del lavoro svolto è la creazione di un sistema esperto che consenta di ottenere materiali inertizzati da spedire in di-

scarica o da recuperare, con qualità e sicurezza adeguati agli standard indicati dalla normativa europea e con costi compatibili con una sana gestione aziendale. ♻️

°CNR, IGAG, ISTITUTO GEOLOGIA AMBIENTALE E GEOINGEGNERIA,, WWW.IGAG.CNR.IT

°°CNR, ISTI, ISTITUTO DI SCIENZA E TECNOLOGIE DELL'INFORMAZIONE "A. FAEDO", WWW.ISTI.CNR.IT

°°° LIBERO PROFESSIONISTA

°°°°CISMA AMBIENTE SPA WWW.CISMAMBIENTE.IT

Bibliografia

- 1] W.S. Adaska, and others, *Solidification and Stabilization of Wastes Using Portland Cement*, EB071, II Edition, Portland Cement Association, Skokie, IL, 1998
- 2] J.I. Bhatti, And others, *Stabilization of Heavy Metals in Portland Cement, Silica Fume/Portland Cement and Masonry Cement Matrices*, RP348, Portland Cement Association, Skokie, IL, 1999.
- 3] Jesse R. Conner, *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY 1990.
- 4] Jesse R. Conner, *Guide to Improving the Effectiveness of Cement-based Stabilization/Solidification*, EB211, Portland Cement Association, Skokie, IL, 1997
- 5] ASTM Pozzolan- a siliceous or siliceous and aluminous material which in itself possess little or no cementitious value but which will, in finely divided form and in the presence of moisture, chemically react with calcium hydroxide at ordinary temperature to form compounds possessing cementitious properties. *Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement*, ASTM C 219-98.
- 6] U.S.EPA. *Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes—Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening, and Field Activities*, EPA/625/6-89/022, May 1989.
- 7] U.S.EPA. *Engineering Bulletin—Solidification/Stabilization of Organics and Inorganics*, EPA/540/S-92/015. May 1993.
- 8] U.S.EPA. *Technology Resource Document--Solidification/Stabilization and its Application to Waste Materials*, EPA/530/R-93/012. June 1993.
- 9] U.S.EPA. *Innovative Treatment Technologies: Annual Status Report*, 10th Edition, EPA-542-R-01-004, February 2001.
- 10] L. Weitzman, J.R. Conner. "Descriptions of Solidification/Stabilization Technologies", *Immobilization Technology Seminar—Speaker Slide Copies and Supporting Information*, U.S. EPA, CERL-89-222, October 1989.
- 11] Charles M. Wilk, *Stabilization of Heavy Metals with Portland Cement: Research Synopsis*, IS007, Portland Cement Association, Skokie, IL, 1997
- 12] Merli C., Petrucci C., Da Pozzo A., Permetti M. Fenton-Type treatment: state of the art *Ann Chim.* 2003, v. 93, pp 761-770
- 13] Czarnetzki and Janssen, 1992. L.R. Czarnetzki and L.J.J. Janssen, *Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solution at an RuO2/TiO2 anode*. *J. appl. Electrochem.* 22, 315, 1992, .
- 14] Sridevi V., Kalaivani K. *Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater*, *Bioresource Technology*, . 100, 987, 2009
- 15] Englehardt J.D. "Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment" *Waste Management*, 27, 380, 2007
- 16] Szyrkowicz, L., Kaul, S.N., Neti, R.N., Satyanarayan, S., *Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater*. *Water Research*, 39, 1601, 2005
- 17] Szyrkowicz L., Radaelli M., Bertini S., Daniele S., Casarin F. *Simultaneous removal of metals and organic compounds from a heavily polluted soil*. *Electrochimica Acta*, 52, 3386-, 2007

- 18] Szpyrkowicz L., Redaelli M., Daniele S., Casarin F. (2005), *Simultaneous removal of metals and organic compounds from a heavily polluted soil. Proceedings of EREM 2005, 5th Symposium on Electrokinetic Remediation, 22-25 May 2005, Ferrara, Italy*
- 19] Arthur S. E., Brady P. V., Cygan R. T., Anderson H. L., Westrich H. R., *Irreversible Sorption of Contaminants during Ferrihydrite transformation, SANDIA Corp. Contract DE-AC04-94AL85000, on www.osti.gov/bridge*
- 20] K. M. Towe and W. F. Bradley, "Mineralogical Constitution of Colloidal "Hydrous Ferric Oxides", " *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 24, pp. 384-392, 1967
- 21] U. Schwertmann and R. M. Taylor, "Iron Oxides," in *Minerals in Soil Environments*, vol. 1, *Soil Science Society of America Book Series*, J. B. Dixon and S. B. Weed, Eds., 2nd ed. Madison, WI: *Soil Science Society of America*, (1989), pp. 379-438
- 22] AA.VV. *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use*, Ed. Ming D W, Mumpton F A (Int. Comm. Nat. Zeolites, Brockport, NY), pp 351-362 (1995)
- 23] Nan, S.; Hung-Yuan, F.; Zong-Huei, C.; Fu-Shung, L.: *Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. - In: Cement and Concrete Research - 30 (2000) - p. 1773-1783*
- 24] Krolo, P.; Krstulovi, R.; Dabi, P.; Žmiki, A.; Bubi, A.: *The stabilization of hazardous zeolite wastes in cement composites and its effect on hydration processes. - In: Materials and Technology - 37 (2003) 6. - p. 327-332.*
- 25] Push R., Nen Yong R., *Microstructure of smectite clays and engineering performance*, Ed. Taylor & Francis, 270 Madison Ave, New York, NY 10016 (2006)
- 26] Push R., Kihl A., *Percolation of clay liners of Ash Landfills in Short and Long Time perspectives*, *Waste Management & Research*, vol. 22, pp. 71-77 (2004)
- 27] Perraki, Th.; Kakali, G.; Kontoleon, F.: *The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. - In: Microporous and Mesoporous Materials - 61(2000) - p. 205-212.*
- 28] Poon, C. S.; Lam, L.; Kou S. C.; Lin Z. S.: *A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes. - In: Construction and Building Materials 13 (1999) - p. 427-433*
- 29] Krstulovi, R.; Krolo, P.; Feri, T.: *Microcalorimetry in the cement hydration process. - In: Periodica Polytechnica - 33 (1989) - p. 315-321.*
- 30] Adaska, W. S.; Tresouthick, S. W.; West, P. B.: *Solidification and stabilization of wastes using Portland cement.*, 2nd ed., PCA, Skokie 1994.