

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica

“Giulio Natta”



STABILIZZAZIONE E SOLIDIFICAZIONE DI MATERIA
ORGANICA PRESENTE NELLE CENERI PROVENIENTI DA
INCENERIMENTO DI RIFIUTI DOMESTICI E
COMMERCIALI TRAMITE MECCANISMO DI
GEOPOLIMERIZZAZIONE

RELATORE: Prof. Maurizio MASI

CORRELATORE: Prof. Costantino FERNANDEZ PEREIRA

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica di:

Andrea Giulio Motta Matr. n. 784309

Anno Accademico 2013 - 2014

INDICE

1 - PREFAZIONE	1
2 - OBIETTIVO DELLA TESI	2
3 - INTRODUZIONE	3
3.1 PROBLEMATICHE DEI RESIDUI PERICOLOSI	3
3.1.I INTRODUZIONE	3
3.1.II DEFINIZION E CARATTERISTICHE	4
3.1.III FONTI E PRODUZIONE DEI RESIDUI PERICOLOSI	6
3.1.III.1 Cifre di produzione dei residui.....	6
3.1.III.2 Attività che generano rifiuti pericolosi.....	8
3.1.IV RIFIUTI SOLIDI URBANI	10
3.1.IV.1 Origine e trattamento.....	11
3.1.V RIFIUTI DI INCENITORI PROVENIENTI DA RESIDUI SOLIDI URBANI	14
3.1.V.1 Quadro giuridico applicato.....	15
3.1.V.2 Caratteristiche principali delle ceneri volanti provenienti da inceneritore	

di rifiuti solidi urbani.....	17
3.1.VI RESIDUI DI COMBUSTIONE, CO-COMBUSTIONE E DI GASSIFICAZIONE DEL CARBONE.....	19
3.1.VI.1 Caratteristiche principali delle ceneri volanti.....	20
3.1.VI.2 Gestione delle ceneri volanti.....	22
4 - TECNOLOGIE E MATERIALI.....	23
4.1 STABILIZZAZIONE E SOLIDIFICAZIONE DEI RIFIUTI.....	23
4.1.I DEFINIZIONE.....	23
4.1.II OBIETTIVI.....	24
4.1.III APPLICAZIONI.....	25
4.1.IV TECNOLOGIE.....	26
4.1.IV.1 Processo con ceneri volanti e calce.....	28
4.1.IV.2 Processi con cemento Portland e pozzolane.....	28
4.1.V FATTORI CHE INFLUENZANO LA SCELTA E LA REALIZZAZIONE DEI PROCESSI DI STABILIZZAZIONE E SOLIDIFICAZIONE.....	29
4.1.VI FATTORI CHE INFLUENZANO LA STABILIZZAZIONE E LA SOLIDIFICAZIONE DI RESIDUI CON METALLI PERICOLOSI.....	29
4.1.VII UTILIZZO DELLE CENERI VOLANTI COME AGENTE DI STABILIZZAZIONE E SOLIDIFICAZIONE DI RESIDUI PERICOLOSI.....	31
4.2 GEOPOLIMERIZZAZIONE.....	33
4.2.I INTRODUZIONE.....	33

4.2.II MECCANISMO DI GEOPOLIMERIZZAZIONE.....	34
4.2.III PROPRIETA' GENERALI DEI GEOPOLIMERI.....	37
4.2.IV PREPARAZIONE DEI GEOPOLIMERI.....	39
4.2.IV.1 Silicioalluminati e geopolimerizzazione.....	39
4.2.IV.2 Comportamento degli idrossidi alcalini e dei silicati.....	40
4.2.IV.2.a Idrossidi alcalini.....	40
4.2.IV.2.b Silicati solubili.....	41
4.2.IV.3 Ceneri volanti derivanti dalla combustione del carbone e geopolimerizzazione.....	41
4.2.V APPLICAZIONE DEI GEOPOLIMERI COME AGENTI STABILIZZANTI E SOLIDIFICANTI DEI RESIDUI.....	43
4.2.V.1 E/S di metalli pericolosi e di composti organici mediante l'utilizzo di geopolimeri.....	43
5 - PARTE SPERIMENTALE.....	45
5.1 MATERIALI E METOLOGIE UTILIZZATE.....	45
5.1.I MATERIALI.....	45
5.1.I.1 Agglomeranti e additivi.....	45
5.1.I.1.a Ceneri volanti della Cenizas volantes della centrale termica di Compostilla e di Los Barrios.....	45
5.1.I.2 Soluzioni attivatrici.....	47
5.1.I.2.a Silicato di potassio e soluzione di silicato di sodio e soda.....	47
5.1.I.3 Residuo da trattare (APC).....	48
5.1.II TECNOLOGIE.....	51

5.1.II.1 Preparazione dei geopolimeri.....	51
5.1.II.2 Prove sperimentali.....	55
5.1.II.2.a Prove fisiche	55
<u>5.1.II.2.a.1 Prove di resistenza a compressione</u>	55
5.1.II.2.b Prove chimiche	57
<u>5.1.II.2.b.1 Prove a lisciviazione</u>	57
5.1.II.2.b.1.1 Prova di lisciviazione UNI-EN 12457-4.....	58
5.1.II.2.b.1.2 Criteri di qualità.....	60
<u>5.1.II.2.b.2 Misurazione della quantità finale di carbonio organico totale</u> <u>(TOC)</u>	61
5.1.II.2.b.2.1 Criteri di qualità.....	63
5.2 PROVE SPERIMENTALI EFFETTUATE	65
5.3 ANALISI DEI RISULTATI	78
6 – CONCLUSIONI	83
7 – BIBLIOGRAFIA	84

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1. Residui generati a livello regionale in migliaia ditonnellate annue [Kt/a]. Anno 2011.....	7
Figura 2. Rifiuti prodotti in Spagna dalle diverse attività industriali. In migliaia di tonnellate all'anno [Kt/a] Anno 2011.....	9
Figura 3. Raccolta di rifiuti urbani pro capite per regione [kg/a].....	12
Figura 4. Residui non pericolosi. Percentuali in base al tipo di trattamento.....	13
Figura 5. Residui pericolosi. Percentuali in base al tipo di trattamento.....	14
Figura 6. Limiti di emissione in atmosfera.....	16
Figura 7. Punti di produzione dei residui e delle ceneri in un inceneritore di RSU.....	18
Figura 8. Classificazione delle ceneri volanti secondo la norma ASTM C618.....	21
Figura 9. Solubilità degli idrossidi metallici in funzione del pH.....	30
Figura 10. Rete di silicoalluminati.....	34
Figura 11. Componenti principali delle ceneri volanti (analisi effettuate dopo calcinazione a 750°C).....	46
Figura 12. Contenuto di metalli pesanti nelle ceneri volanti (analisi chimica effettuata con campioni calcinati a 750°C).....	46
Figura 13. Componenti principali scorie d'alto forno (analisi chimica effettuata dopo calcinazione a 750°C).....	47
Figura 14. Contenuto in metalli pesanti delle scorie d'alto forno.....	47
Figura 15. Composizione delle soluzioni di silicato di potassio e di sodio.....	48
Figura 16. Vista dall'esterno dell'impianto di incenerimento e separazione del particolato della provincia di Tarragona.....	48
Figura 17. Schema di impianto di incenerimento e separazione dei rifiuti.....	49
Figura 18. Componenti principali della miscela di rifiuti solidi urbani uscenti dall'inceneritore (analisi chimica effettuata a seguito di calcinazione a 750°C).....	49
Figura 19. Contenuto di metalli pesanti nei rifiuti solidi urbani uscenti dall'inceneritore (analisi chimica effettuata a seguito di calcinazione a 750°C).....	50
Figura 20. Miscelatore planetario.....	51

Figura 21. Contenitori cilindrici in plastica in cui viene posta la pasta geopolimerica.....	53
Figura 22. Macchinario vibrante utilizzato per il riempimento delle provette.....	54
Figura 23. Geopolimero estratto dalla provetta e sottoposto a prova di resistenza a compressione.....	54
Figura 24. Apparecchiatura per la misurazione della resistenza a compressione.....	56
Figura 25. Geopolimero sminuzzato finemente e posto nel forno ad essiccare.....	59
Figura 26. Macchinario per far roteare la miscela composta da geopolimeri solidi e acqua pura.....	59
Figura 27. Apparecchiatura per la filtrazione sotto vuoto.....	60
Figura 28. Limiti massimi di metalli pesanti presenti nel lisciviato finale.....	60
Figura 29. Apparecchiatura per la misurazione del carbonio organico totale (TOC).....	63
Figura 30. Composizioni utilizzate nella prima fase di sperimentazione (dati riportati in rapporti in peso).....	66
Figura 31. Valori di resistenza a compressione e di carbonio organico dopo primo e secondo lavaggio.....	67
Figura 32. Pasta geopolimerica che non assumeva la consistenza tixotropica richiesta....	68
Figura 33. Geopolimeri dalla bassa resistenza a compressione.....	69
Figura 34. Confronto a compressione e per carbonio organico rilasciato per i primi 15 campioni	69
Figura 35. Rilascio di metalli pesanti a seguito di una prova a lisciviazione [mg/l]	70
Figura 36. Composizioni utilizzate nella seconda fase di sperimentazione (dati riportati in rapporti in peso).....	71
Figura 37. Valori di resistenza a compressione e di carbonio organico dopo primo e secondo lavaggio.....	72
Figura 38. Confronto a compressione e per carbonio organico rilasciato del secondo gruppo di campion.....	73
Figura 39. Geopolimeri creati con una quantità maggiore di soluzione di NaSil-NaOH.....	74
Figura 40. Geopolimeri creati con una quantità maggiore di soluzione di NaSil-NaOH.....	74
Figura 41. Rilascio di metalli pesanti a seguito di una prova a lisciviazione [mg/l].....	74
Figura 42. Composizioni utilizzate nella seconda fase di sperimentazione (dati riportati in rapporti in peso).....	75

Figura 43. Valori di resistenza a compressione e di carbonio organico dopo primo e secondo lavaggio.....	75
Figura 44. Geopolimero ottenuto con KSil.....	76
Figura 45. Confronto a compressione e per carbonio organico rilasciato dagli ultimi 4 campioni.....	77
Figura 46. Rilascio di metalli pesanti a seguito di una prova a lisciviazione [mg/l]	77
Figura 47. Composizione campioni più significativi (composizione espressa in rapporti in peso).....	79
Figura 48. Valori a compressione e di rilascio di carbonio organico a seguito di due lavaggi.....	79
Figura 49. Confronto a compressione e per carbonio organico rilasciato nei 12 campioni selezionati.....	81
Figura 50. Rilascio di metalli pesanti a seguito di una prova a lisciviazione [mg/l]	82

1 - PRAFAZIONE

In questo lavoro di tesi è trattato il problema della stabilizzazione e solidificazione di materia organica presente nelle ceneri provenienti da incenerimento di rifiuti domestici e commerciali tramite meccanismo di geopolimerizzazione.

La valutazione della buona riuscita è stata ottenuta sottoponendo i campioni geopolimerici di rifiuti stabilizzati a prove di tipo fisico, quali prove a compressioni e prove di tipo chimico, quali prove di lisciviazione per misurare il rilascio di metalli pesanti e di carbonio organico.

Le attività sono state svolte presso l'Universidad de Sevilla in collaborazione con il Professor Costantino Fernandez Pereyra e con la Professoressa Yolanda Luna e ciò spiega perché tutti i dati statistici sulla produzione dei rifiuti e relativi alla legislazione applicata sono riferiti alla Spagna.

2 - OBIETTIVO DELLA TESI

L'obiettivo principale della tesi è la stabilizzazione e la solidificazione della materia organica presente nelle ceneri provenienti dall'incenerimento di residui domestici e commerciali utilizzando geopolimeri dalle diverse composizioni.

A seguito dell'ottenimento della miglior miscela geopolimerica, studiandone materiali e composizioni che la formavano, sono state eseguite una serie valutazioni di tipo fisico tramite prove sperimentali di compressione e di lisciviazione che valutavano la capacità di trattenere i residui organici e non all'interno della massa geopolimerica.

3 - INTRODUZIONE

3.1 PROBLEMATICHE DEI RESIDUI PERICOLOSI

3.1.1 INTRODUZIONE

L'attività umana è sempre stata legata alla produzione di rifiuti in quantità per le quali la natura fosse in grado di smaltirne e assimilarne la maggior parte mentre attualmente la produzione di residui è cresciuta notevolmente a causa anche della diversificazione delle attività industriali che hanno portato ad un'elevata produzione di residui pericolosi che hanno condotto alla crescita dei livelli di rischio ambientali.

Lo studio dei problemi relazionati alla caratterizzazione dei residui pericolosi, la valutazione del rischio che comportano, lo sviluppo e la pianificazione delle strategie adeguate per la loro gestione oggi costituisce una parte essenziale del contenuto dei programmi di ricerca ed investigazione nell'ambito ingegneristico-ambientale nei paesi più avanzati.

La produzione di residui pericolosi è difficile da stabilire però si stima che il dato approssimato è di circa 400-420 MMt/a e si concentra maggiormente nei paesi industrializzati e nei paesi in cui si c'è stata una repentina crescita dell'industrializzazione negli ultimi dieci anni come è stato il caso della Cina.

Essendo uno dei punti di maggior attenzione per i paesi sviluppati negli ultimi anni sono stati sviluppati molti piani per la gestione dei residui pericolosi, per cercar di controllare l'impatto ambientale, di riparare i danni già prodotti negli anni precedenti, di frenare la contaminazione del suolo, delle acque sotterranee e dell'atmosfera e soprattutto di adottare misure preventive di riduzione della produzione dei residui e di sfruttare gli stessi come risorse energetiche.

3.1.II DEFINIZIONE E CARATTERISTICHE

I residui si possono classificare basandosi su diversi criteri. Una possibilità consiste nel classificarli in funzione della loro forma o del loro stato di aggregazione fisico: liquido, solido (il termine rifiuto solido si suole utilizzare nei casi in cui il materiale non è un effluente liquido od un'emissione gassosa ma un composto che è destinato ad essere buttato perchè non ha più nessun valore per il proprietario), gassoso, fangoso o polveroso.

La definizione legale di residuo in Europa (direttiva 75/442/CEE) [13] fa riferimento a: "Qualsiasi sostanza od oggetto cui il detentore elimini o abbia l'intenzione o l'obbligo di disfarsi".

Nonostante quello che è stato detto precedentemente ai fini della gestione risulta più frequente distinguere i residui in due grandi gruppi: residui solidi urbani (RSU) e residui industriali.

All'interno del gruppo dei residui industriali si incontrano quelli che precedentemente venivano denominati residui tossici e pericolosi (RTP) e che attualmente si conoscono semplicemente come residui pericolosi (RP).

Fino all'anno 1998 la gestione e la normativa applicabile a entrambi i tipi di residui (RSU e RTP) si trovava in due documenti differenti:

- Legge 42/1975 [13], del 19 Novembre, riguardante il recupero e il trattamento dei residui solidi urbani.

- Legge 20/1986 [44], del 14 Maggio, basica dei residui tossici e pericolosi.

Successivamente venne emanata la legge 10/1998 [31], del 21 Aprile dove si abbandonava la distinzione tra i due tipi di residui; suddetta legge, conseguenza della direttiva comunitaria 91/156/CEE [13], suppone l'assunzione per la comunità europea e per i suoi membri della moderna concezione della politica dei residui, consistente nello stabilire una normativa di base comune per tutti i tipi di residui.

I residui pericolosi vengono definiti dalla legge 10/1998 [31] sui residui nell'articolo 3 come: "quelli che figurano nella lista dei residui pericolosi, approvata nel real decreto 952/1997 [46], così come i recipienti ed i contenitori che li hanno racchiusi. Quelli che sono stati classificati come pericolosi per la normativa comunitaria (direttiva 91/689/CEE)

e che possano essere approvati dal governo.” L’ultima revisione della lista dei residui pericolosi è chiamata Lista Europea dei Residui (LER) ed contenuta nell’ordinanza MAM/304/2002; nella suddetta lista i residui pericolosi si distinguono dagli altri perchè contrassegnati da un asterisco. Gli obiettivi che si prefissa la legge sono quelli di prevenire possibili rischi per la salute umana, per le risorse naturali ed ambientali, per impedire la contaminazione da un mezzo all’altro, promuovere il recupero di materia e di energia contenuta nei residui e favorire lo sviluppo di tecnologie pulite che producano meno rifiuti e che permettano il recupero degli stessi.

Nel Giugno del 2011 venne pubblicata la legge 22/2011 nel BOE [32] riguardante i residui e il suolo contaminato (LRSC) che promuove la legge 10/1998 [31] dei residui e comprende la direttiva 2008/98/CE [32] del 19 Novembre 2008.

La LRSC introduce una serie di obiettivi relazionati ai determinati tipi di residui ed una serie di principi che dovrebbero orientare la politica riguardante i rifiuti per stabilire delle autorità competenti in questo settore da attuare nell’anno 2020.

Il primo principio riguarda la protezione e la salvaguardia della salute umana e ambientale e si può tradurre in una necessità da parte dell’amministrazione pubblica di adottare misure per la gestione dei residui che non presupponga un pericolo per la salute umana e nel rispetto dell’ambiente. Il secondo principio, che forse è il più scomodo da trattare è quello che si prefissa di stabilire una gerarchia nella politica riguardante i residui. La normativa stabilisce come regola da seguire per l’amministrazione competente in materia di prevenzione e gestione dei residui una priorità per le differenti attività di trattamento dei residui che non era precedentemente stato trattato la legge 10/1998. La parte maggiormente importante di questa ordinanza riguarda l’attività di prevenzione, ovvero è diretta a prender misure destinate a ridurre la quantità di residui generati, di limitare gli impatti negativi dei rifiuti e delle sostanze nocive e tossiche contenute in essi. In seconda battuta si tratta la messa a punto di attività per il riutilizzo dei residui considerando riutilizzazione dei residui qualunque operazione mediante la quale prodotti o componenti degli stessi prodotti si utilizzino di nuovo con il medesimo scopo per il quale furono concepiti. Il terzo punto consiste nell’attività di riciclaggio intesa come trasformazione dei residui in nuovi materiali, prodotti o sostanze. Il quarto step è occupato invece dalla valorizzazione (incluso anche la valorizzazione di tipo energetico) dei residui, ovvero trattare qualunque tipo di operazione il cui risultato sia

quello di utilizzare il residuo al fine di sostituire un altro materiale che altrimenti si sarebbe utilizzato per svolgere una particolare funzione. L'eliminazione dei residui, intesa come qualunque operazione che non sia di valorizzazione dei residui, costituisce l'ultima opzione nella gestione dei rifiuti. L'ultimo, e sicuramente il più importante, è il principio che chi contamina paga, le nuove regole spostando i costi di gestione dei rifiuti al produttore, attuale proprietario o detentore. Tuttavia, non può essere descritto come una novità per i costi di gestione dei rifiuti del produttore, dal momento che tale disposizione era già contenuta in altre ordinanze, quale il Real Decreto 208/2005, del 25 febbraio, che regola la gestione dei rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche.

3.1.III FONTI E PRODUZIONE DEI RESIDUI PERICOLOSI

I residui pericolosi possono avere origine da un'ampia gamma di attività agricole, commerciali, domestiche ma soprattutto hanno origine dalle attività industriali.

3.1.III.1 Cifre di produzione dei residui

In Spagna la produzione di residui industriali nel 2008 fu di 49,9 MMt di cui il 3,3% era costituito da residui pericolosi mentre nell'anno seguente la produzione di rifiuti fu di 40,2 MMt (il 3,4% era costituito da residui di tipo pericoloso) circa il 19,6% meno dell'anno precedente (studio svolto dalla "Encuesta de Generación de Residuos en la Industria") e questo è dovuto principalmente alla diminuzione dei residui minerali e dei residui prodotti dalla combustione.

Di questa cifra totale di rifiuti 22 milioni di tonnellate furono generate dall'industria estrattiva, 14,9 milioni di tonnellate dall'industria manifatturiera e 3,3 milioni di tonnellate dal settore energetico (informazioni tratte da "Instituto Nacional de Estadística, Notas de prensa 26 de octubre de 2011").

Nella figura 1 si mostra la produzione di residui in Spagna nell'anno 2009 a livello regionale (migliaia di tonnellate). Si può notare che le regioni che hanno contribuito

maggiormente alla generazione di residui pericolosi sono state la Catalogna, i Paesi Baschi e la comunità Valenciana

COMUNITA' AUTONOME	RIFIUTI NON PERICOLOSI	RIFIUTI PERICOLOSI	RIFIUTI TOTALI
<i>ANDALUSIA</i>	1850,3	92,9	1943,2
<i>ARAGONA</i>	2031,3	30	2061,3
<i>PRINCIPATO ASTURIANO</i>	2064,5	102,2	2166,7
<i>ISOLE BALEARI</i>	62,3	3	65,3
<i>CANARIE</i>	109,7	8,5	118,2
<i>CANTABRIA</i>	361,2	36	397,2
<i>CASTIGLIA E LEON</i>	21990,1	55,2	22045,3
<i>CASTIGLIA -LA MANCHA</i>	717,3	76,2	793,5
<i>CATALOGNA</i>	2242,1	393,1	2635,2
<i>COMUNITA' VALENSIANA</i>	2415,6	183,8	2599,4
<i>EXTREMADURA</i>	296,9	23,7	320,6
<i>GALIZIA</i>	1358,8	52,2	1411
<i>COMUNITA' DI MADRID</i>	768,6	89,5	858,1
<i>MURCIA</i>	461,7	38,4	500,1
<i>COMUNITA' NAVARRA</i>	469,5	24,1	493,6
<i>PAESI BASCHI</i>	1483	168,4	1651,4
<i>LA RIOJA</i>	90,8	5,8	96,6
TOTALE	38773,8	1383,1	40156,9

Figura 1. Residui generati a livello regionale in migliaia ditonnellate annue [Kt/a]. Anno 2011

Nel 1993 la “Agenzia de Medio Ambiente de Andalucia” ha realizzato uno studio chiamato “identificazione dei punti di emissione tossica e pericolosa e implementazione delle misure di monitoraggio, sorveglianza e controllo” che ha segnato il punto di partenza per avere una conoscenza precisa della situazione dei rifiuti pericolosi in Andalusia. La conseguenza immediata di questo studio, inclusa la creazione nel 1994 del Sistema Informativo dei rifiuti tossici e pericolosi (SIRTP) fu la redazione della legge sulla gestione dei rifiuti pericolosi in Andalusia, approvata con il decreto 134/1998. A causa della significativa evoluzione economica che ha vissuto l’Andalusia durante gli anni

novanta e il cambio radicale che hanno subito le normative riguardanti il trattamento dei rifiuti, la “Consejería de Medio Ambiente” ha deciso di promuovere a capo un nuovo studio denominato “revisión e actualización dell’inventario dei prodotti provenienti da residui pericolosi dell’Andalucía”, che permise di ottenere un’immagine abbastanza affidabile riguardante la situazione attuale. Questa revisione venne approvata mediante il Real decreto 7/2012 del 17 gennaio quando venne approvato il piano di prevenzione e gestione dei residui pericolosi dell’Andalusia 2012-2020.

3.1.III.2 Attività che generano rifiuti pericolosi

La maggior parte dei residui pericolosi sono prodotti dall’industria chimica e dal trattamento dei metalli; una volta generati questi rifiuti questi vengono trattati in loco o più comunemente vengono inviati ad un impianto di conservazione o riciclaggio degli stessi residui. Alcune volte vengono trattati in una categoria a parte i residui pericolosi di tipo domestico come ad esempio: pesticidi e diserbanti, pitture e vernici, medicinali, pile e batterie, solventi e altre sostanze che anche se rappresentano meno dell’1% dei residui domestici vengono trattati come residui pericolosi che contengono un alto rischio intrinseco per la salute umana e per la salvaguardia ambientale. Questi rifiuti devono essere trattati diversamente da tutti gli altri rifiuti solidi di tipo urbano. Nella figura 2 si mostrano i principali settori industriali produttori di rifiuti nell’anno 2011 in Spagna e la quantità di residui prodotti da ciascun settore.

RIFIUTI PRODOTTI	RIFIUTI NON PERICOLOSI	RIFIUTI PERICOLOSI	RIFIUTI TOTALI
TOTALE	38773,8	1383,1	40156,9
INDUSTRIE ESTRATTIVE	21957,6	4,8	21962,4
INDUSTRIE MANIFATTURIERE	13521	1348,8	14869,8
<i>Prodotti alimentari, bibite e tabacco</i>	2827,1	11,8	2838,9
<i>Industrie tessili e di imballaggio</i>	96,7	4,8	101,5
<i>Industrie del legno</i>	205,6	12,9	218,5
<i>Industrie della carta</i>	2002,5	18,6	2021,1
<i>Raffinerie</i>	31,7	27,3	59
<i>Industrie chimiche e della gomma</i>	826,9	517,9	1344,8
<i>Industrie siderurgiche</i>	6281,1	630	6911,1
<i>Trasporti</i>	1061	109,3	1170,3
<i>Restanti attività manifatturiere</i>	188,4	16,1	204,5
ENERGIA ELETTRICA E GAS	3295,2	29,5	3324,7

Figura 2. Rifiuti prodotti in Spagna dalle diverse attività industriali. In migliaia di tonnellate all'anno [Kt/a] Anno 2011

Si può osservare come le industrie estrattive e le industrie manifatturiere sono quelle che producono la maggior parte di rifiuti in Spagna; tra queste i settori che producono la maggior parte di residui pericolosi sono l'industria chimica e siderurgica.

Alla fine, le fonti di rifiuti possono essere suddivise in tre grandi gruppi, suddividendoli in base alla causa che determina la loro comparsa durante i processi produttivi e durante l'utilizzo degli stessi prodotti:

- Rifiuti generati in processi di trasformazioni come conseguenza di inefficienze nell'uso delle materie prime e dell'energia, così come a causa della difficoltà di utilizzare certe materie prime poiché intrinsecamente molto complesse. L'industria chimica e dei processi chimici generalmente offre numerosi esempi collegati a questo tipo di causa di generazione di rifiuti.
- L'abbandono di rifiuti. Una vasta parte di questi ultimi, a causa della loro natura e costituzione, vengono ritenuti residui di tipo pericoloso. Un

esempio rappresentativo di questa classe di rifiuti sono gli agenti detergenti e tutto ciò che è legato alla pulizia della casa (detersivi e saponi), le batterie e le pile e tutti i tipi di oli lubrificanti utilizzati.

- Rifiuti che vengono a formarsi dal trattamento degli stessi rifiuti. In numerosi processi di decontaminazione, i componenti pericolosi non si eliminano totalmente, ma si hanno trasformazioni parziali o vengono trasferiti da una fase all'altra in modo tale che vengano a formarsi nuovi residui che a loro volta necessitano determinati tipi di gestione dei residui. I fanghi provenienti dalla depurazione di acque industriali contaminate da metalli pesanti, o i prodotti di lavaggio dei gas provenienti dagli impianti di incenerimento dei rifiuti sono un esempio di residui generati in questo modo.

3.1.IV RIFIUTI SOLIDI URBANI

Gli insediamenti umani sono sempre stati una grossa fonte di residui, però come già anticipato, il problema si è acuitizzato nell'ultimo periodo.

Le cause principali sono: il rapido incremento demografico, la concentrazione della popolazione nei centri urbani, un tenore di vita più alto, e uno stile di vita più consumista che implica l'utilizzo di beni materiali dal rapido invecchiamento e l'uso ogni volta più diffuso di contenitori e recipienti non riutilizzabili prodotti con materiali non biodegradabili.

La legge 22/2011 [32], del 28 di giugno, riguardante i rifiuti e la contaminazione del suolo definisce questo tipo di rifiuti come:

«Rifiuti domestici»: rifiuti generati nelle abitazioni come conseguenza delle attività domestiche. Si considerano anche rifiuti domestici quelli simili ai precedenti ma che vengono generati nelle industrie o negli uffici. In questa categoria vengono anche inclusi i rifiuti domestici che vengono prodotti da apparati elettrici ed elettronici, dall'abbigliamento, dalle pile, dagli accumulatori, dai mobili e anche tutti quei residui minori che derivano da piccole opere di manutenzione, riparazione e costruzione

domestica. Faranno parte di questo gruppo anche i rifiuti generati a causa della pulizia delle strade, delle zone verdi, dei parchi e delle spiagge, i veicoli abbandonati e gli animali domestici morti.

3.1.IV.1 Origine e trattamento

La produzione di residui di un paese rispecchia la numerosità della popolazione, il suo livello di sviluppo economico e il peso che ne hanno i vari settori produttivi (agricoltura, industria..). Le stime di produzione e i dati riguardanti le loro tendenze sono fondamentali per una pianificazione efficiente ed efficace economicamente della gestione a lungo termine dei residui cosicchè possano essere determinati il tipo, la posizione e la dimensione delle installazioni per il trattamento finale dei rifiuti. In Spagna in dati pubblicati dall'istituto nazionale di statistica nell'anno 2011 sono i seguenti.

Le aziende che si occupano di residui urbani hanno raccolto 24,8 milioni di tonnellate di rifiuti nell'anno 2011, circa il 5,9% meno dell'anno precedente. Di questi, circa 20 milioni di tonnellate vennero trattate come residui misti (vengono considerati residui misti quei rifiuti domestici prodotti da domicili particolari, dal settore del commercio, dagli uffici e da tutto ciò che è legato alla pulizia dei luoghi pubblici), mentre le restanti tonnellate (all'incirca 4 milioni) furono trattate in modo differenziato (I rifiuti raccolti in modo differenziato sono il risultato di una raccolta distinta di materiali organici che tendono a fermentare e di materiali realmente riciclabili).

Si è potuto anche stimare che nel 2011 vennero prodotti all'incirca 443,9 kilogrammi di rifiuti per ogni persona (negli indicatori pro capite si utilizzano le proiezioni attuali di popolazione che sono pubblicate nell'INE) presente sul suolo spagnolo.

Per quello che riguarda i residui urbani provenienti dalla raccolta differenziata si potè notare come venivano raccolti 23,5 kg all'anno di carta e cartone per ogni persona (un 2,2% meno dell'anno precedente) e 15 kg di vetro (circa la stessa cifra misurata l'anno precedente).

Le comunità autonome, Cantabria y Comunidad Foral de Navarra registrarono i valori più alti di residui misti pro capite (con 528,4 kg e 523,2 kg, rispettivamente). All'estremo opposto vennero invece registrate la Comunitat Valenciana (con 380,9 Kg) e la Cataluña (con 396,8 kg).

Per quel che riguarda il vetro, il País Vasco registrò il valore massimo pro capite (25,7 kg) mentre al secondo posto si è posizionata la Comunidad Foral de Navarra (22,9 kg).

In quanto alla raccolta differenziata di carta e cartone i valori più elevati furono registrati nella Comunidad Foral de Navarra (52,8 kg), nelle Canarias (37,4 kg) e nel País Vasco (35 kg).

I rifiuti raccolti in modo differenziato sono il risultato di una raccolta distinta di materiali organici che tendono a fermentare e di materiali realmente riciclabili,

La figura 3 mostra i dati riguardanti la raccolta dei rifiuti urbani in ogni comunità autonoma in kg di rifiuti per persona all'anno (riferite all'anno 2011, INE).

COMUNITA' AUTONOME	RIFIUTI MISTI	CARTA E CARTONE	VETRO	CONTENITORI MISTI
ANDALUSIA	476,1	14,7	9,4	12,6
ARAGONA	458	20,5	17,4	12,3
PRINCIPATO DELLE ASTURIE	444,1	30,8	13,3	11,9
ISOLE BALEARI	490,1	33,2	21,7	19,9
CANARIE	478,9	37,4	12,5	14,2
CANTABRIA	528,4	24	17,4	11,5
CASTIGLIA E LEON	455,3	22,1	15	16,8
CASTIGLIA -LA MANCHA	484,4	24,5	11,5	10,7
CATALOGNA	396,8	28,7	20,4	18,4
COMUNITA' VALENSIANA	380,9	19,8	15,7	12
EXTREMADURA	406,5	12,7	12,1	11,3
GALIZIA	404	16,7	13,1	22,7
COMUNITA' DI MADRID	459	25,5	13,2	41,2
MURCIA	471,1	12,3	12,5	11,6
COMUNITA' NAVARRA	523,2	52,8	22,9	31,9
PAESI BASCHI	471	35	25,7	24,8
LA RIOJA	426,2	31,3	18,2	23,9
TOTALE NAZIONALE	443,9	23,5	15	19,1

Figura 3. Raccolta di rifiuti urbani pro capite per regione [kg/a]

Le aziende di trattamento dei rifiuti, di origine urbana e non, trattarono 49,4 milioni di tonnellate di rifiuti non pericolosi e 2,7 milioni di tonnellate di rifiuti pericolosi nell'anno 2011.

Nella figura 4 vengono mostrati i vari tipi di trattamenti che ricevono i rifiuti non pericolosi e le rispettive percentuali; il 47,4% viene destinato al riciclaggio, il 47,7% vengono depositati in discarica e il 4,9% viene incenerito.

COMUNITA' AUTONOME	RICICLATI	DEPOSITATI IN DISCARICA	INCENERITI
<i>Rifiuti chimici</i>	38,7	59,3	2
<i>Rifiuti sanitari e biologici</i>	0	97,8	2,2
<i>Rifiuti metallici</i>	96,2	3,8	0
<i>Rifiuti di vetro</i>	99,8	0,2	0
<i>Rifiuti di plastica</i>	90,3	9,7	0
<i>Rifiuti di carta e cartone</i>	98,5	1,5	0
<i>Rifiuti di legno</i>	94	5,7	0,3
<i>Rifiuti tessili</i>	44	56	0
<i>Apparecchiature elettroniche</i>	68,6	31,4	0
<i>Residui animali e vegetali</i>	95,7	4,1	0,2
<i>Rifiuti misti</i>	9,3	80,1	10,6
<i>Fanghi comuni</i>	46,6	43,1	7,2
<i>Rifiuti solidificati, stabilizzati e vetrificati</i>	0,7	99,2	0,1
TOTALE RIFIUTI TRATTATI [%]	47,4	47,7	4,9

Figura 4. Residui non pericolosi. Percentuali in base al tipo di trattamento

Nella figura 5 si trattano le percentuali in cui vengono trattati i residui pericolosi. Il 61,4% viene riciclato, il 26,9% va in discarica e l'11,7% viene incenerito.

COMUNITA' AUTONOME	RICICLATI	DEPOSITATI IN DISCARICA	INCENERITI
<i>Rifiuti di olii utilizzati</i>	94,9	2,2	2,9
<i>Rifiuti chimici</i>	62,2	17,4	20,4
<i>Rifiuti metallici</i>	97,4	2,6	0
<i>Apparecchiature elettroniche</i>	99,6	0,4	0
TOTALE RIFIUTI TRATTATI [%]	47,4	47,7	4,9

Figura 5. Residui pericolosi. Percentuali in base al tipo di trattamento

3.1.V RIFIUTI DI INCENERITORI PROVENIENTI DA RESIDUI SOLIDI URBANI

L'incenerizione è uno dei processi termici che si può utilizzare per il trattamento dei rifiuti solidi urbani (RSU) per diminuirne il volume e sfruttarne il contenuto energetico presente all'interno dei rifiuti stessi. E' un trattamento molto interessante perchè porta alla conseguente distrutturazione ed eliminazione di parte dei contaminanti e nel caso dei residui solidi urbani porta alla riduzione del 70-80% in peso e circa del 90% in volume.

Gli aspetti ambientali che causano le preoccupazioni maggiori sono le emissioni in atmosfera, specialmente di diossine e furani e le scorie e le ceneri che si vengono a formare (EIPPCB, 2006). In risposta a questo tipo di contaminazione, la normativa vigente (directiva 2000/76/CE), ogni volta sempre più restrittiva, limita le emissioni dagli inceneritori al punto che si è stati portati allo sviluppo di tecniche di combustione e depurazione dei gas sempre migliori. A questo riguardo i sistemi di filtraggio e di controllo delle emissioni non portano al raggiungimento di livelli pari a zero rappresentando così uno dei maggiori problemi ed effetti negativi riguardanti l'incenerimento. A questo proposito infatti, oltre alla necessità di elevati investimenti finanziari per poter ovviare a questo problema, si è riscontrata anche un'elevata opposizione popolare all'utilizzo di questo tipo di tecnologia per lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani.

Perchè un rifiuto possa essere incenerito la percentuale di umidità non deve superare il 50%, le ceneri e gli elementi inorganici (metalli, vetro e ceramiche) non possono

raggiungere il 60% e la frazione combustibile deve essere, come minimo, del 25% (IAWG, 2007)

La combustione dei rifiuti solidi urbani è un processo condizionato da differenti processi di essiccamento, disidratazione, pirolisi e gassificazione e dalla eterogeneità del materiale in alimentazione. In questo processo è necessario lavorare con eccesso di aria per assicurarsi che la combustione risulti completa e per evitare che la temperatura diventi troppo elevata ($T > 1100$ °C) e di conseguenza possa insorgere il rammollimento o la fusione delle ceneri e delle scorie; allo stesso tempo la formazione di ossidi d'azoto (NO_x) si riduce quando può essere controllata la temperatura della camera di combustione. Perché la combustione sia completa è necessario ottenere un buon contatto tra i componenti della miscela, ovvero, tra l'aria e i solidi e che il tempo di residenza sia, nelle condizioni di temperatura e pressione parziale dell'ossigeno fissate, il più adeguato per raggiungere l'ossidazione completa. Esistono una grande varietà di forni che possono essere adeguati per la combustione di rifiuti; forni a griglia fissa, a griglia mobile, con diversi tipi di griglie e movimenti della stessa, forni rotativi o a letto fluidizzato sono alcuni esempi di forni utilizzati a livello industriale.

3.1.V.1 Quadro giuridico applicato

La legge per l'ambiente applicata agli impianti di incenerimento è la R.D. 653/03 e consiste nella transposizione spagnola della direttiva europea 2000/76/CE [15]. Questa normativa limita i valori delle emissioni di contaminanti e definisce i seguenti criteri e parametri per operare utilizzando inceneritori:

- La temperatura di postcombustione sarà sempre superiore agli 850°C per almeno due secondi e dovrà superare i 1100°C quando il contenuto di cloro nei rifiuti è superiore al 1%.
- Si esige che si realizzi una misurazione in continuo dei gas di ciminiera, monitorandone i parametri di, particolato solido, composti organici, SO_2 , NO_x , CO , O_2 , HCl , HF , vapor d'acqua e di temperatura di combustione.

La normativa 2000/76/CE [15] emanata il 4 dicembre 2000 dal parlamento europeo relativa all'incenerimento dei rifiuti stabilisce i valori limite delle emissioni in atmosfera.

Valori medi giornalieri	
Particelle totali	10 mg/m ³
Sostanze organiche in stato gassoso e vapore espresse in carbonio organico totale	10 mg/m ³
Acido cloridrico (HCl)	10 mg/m ³
Acido fluoridrico (HF)	1 mg/m ³
Diossido di zolfo (SO ₂)	50 mg/m ³
Monossido d'azoto (NO) e diossido d'azoto (NO ₂), espresso come diossido d'azoto, per installazioni di incenerimento con capacità nominale superiore a 6 tonnellate per ora o per installazioni di incenerimento nuove	200 mg/m ³
Monossido d'azoto (NO) e diossido d'azoto (NO ₂), espresso come diossido d'azoto, per installazioni di incenerimento già esistenti di capacità nominale superiore a 6 tonnellate all'ora	400 mg/m ³
Valori medi a seguito di un periodo di esposizione minimo di 6 ore e massimo di 8 ore	
Diossine e furani	0,1 ng/m ³
Valori medi a seguito di un periodo di esposizione di minimo 30 minuti e massimo 8 ore	
Cadmio e suoi composti (Cd)	0,05 mg/m ³
Tallio e suoi composti (Tl)	totali
Mercurio e suoi composti (Hg)	0,05 mg/m ³
Antimonio e suoi composti (Sb)	0,05 mg/m ³ totali
Arsenico e suoi composti (As)	
Piombo e suoi composti (Pb)	
Cromo e suoi composti (Cr)	
Cobalto e suoi composti (Co)	
Rame e suoi composti (Cu)	
Manganese e suoi composti (Mn)	
Nichel e suoi composti (Ni)	
Vanadio e suoi composti (V)	

Figura 6. Limiti di emissione in atmosfera

3.1.V.2 Caratteristiche principali delle ceneri volanti provenienti da inceneritore di rifiuti solidi urbani

Nella combustione dei rifiuti solidi urbani, insieme alle scorie e alle ceneri di fondo, si generano anche emissioni gassose e ceneri volanti, che devono essere trattate adeguatamente in modo che non provochino danni per la salute della popolazione che vive in prossimità dell'inceneritore e per l'ambiente circostante. Durante il processo di combustione, i composti organici presenti vengono trasformati in composti più semplici (CO_2 , H_2O , SO_2 , O_2 , NO , NO_2 , HCl , e composti organici clorurati) che costituiscono i gas di combustione. Contrariamente, nella camera di combustione rimangono principalmente i prodotti in fase solida e le parti incombuste che, unendosi a composti volatili e non, formano delle ceneri residue delle quali parti di esse si depositano nella parte inferiore della caldaia generando le ceneri di fondo che rappresentano all'incirca l'80% dei rifiuti solidi generati.

Le particelle più piccole, e che costituiscono le ceneri volanti, vengono trascinate al di fuori del sistema insieme ai gas e scorrono attraverso delle apparecchiature di recupero del calore dove condenseranno alcuni composti metallici volatili e dove allo stesso tempo rimarrà una piccola quantità di particolato. Le restanti particelle rimangono incastrate nelle apparecchiature di controllo della contaminazione dell'aria (APC, air pollution control), che nel caso dell'Europa, normalmente si situano anteriormente alle apparecchiature di lavaggio umido dei gas acidi. Questa frazione di ceneri trattenute si può mischiare o meno con le ceneri di fondo nonostante si debba tener conto che le caratteristiche fisiche delle due ceneri siano differenti. Le ceneri volanti provenienti da inceneritori di RSU sono considerate residui pericolosi e come tali sono classificati nella lista europea dei rifiuti (UE, 2001) con il codice 19 01 13* (residui di installazioni per il trattamento di rifiuti di impianti esterni per il trattamento delle acque reflue, per la preparazione di acqua per il consumo umano e per l'uso industriale, residui di incenerimento o pirolisi di rifiuti e ceneri volanti che contengono sostanze pericolose). La figura 7 raffigura uno schema dei diversi punti in cui si generano correnti di residui o ceneri in un inceneritore di RSU.

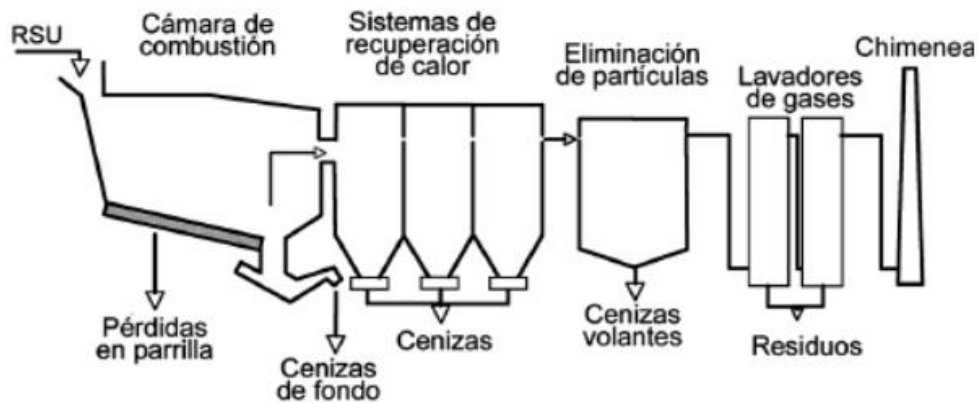


Figura 7. Punti di produzione dei residui e delle ceneri in un inceneritore di RSU

In quanto alla composizione e alla granulometria delle ceneri degli inceneritori di RSU bisogna sempre tener presente la composizione dei residui che vengono alimentati in quanto risulta molto vincolante. In generale le ceneri volanti vengono caratterizzate da una distribuzione granulometrica fine (1-1000 μm , con più della metà della distribuzione al di sotto di 65 μm) e con alto contenuto di alluminio e silicio come fasi reattive e con una porzione minore di metalli pesanti come Cd, Hg, Pb e Zn

3.1.V.3 Gestione

Per quel che riguarda la lisciviazione dei contaminanti tossici contenuti nelle ceneri, specialmente Cd e Pb, e nei residui solidi prodotti nell'incenerimento dei RSU, si può presentare un importante rischio ambientale su larga scala. Proprio per questo motivo, il metodo più utilizzato per trattare questo tipo di residui è quello di porli in discariche atte allo stoccaggio di rifiuti pericolosi o depositarli in discariche per rifiuti non pericolosi al seguito di opportuni trattamenti. I trattamenti più utilizzati sono la stabilizzazione e solidificazione, i processi di estrazione e separazione ed i processi termici.

Per quel che riguarda i trattamenti termici, la vetrificazione, la fusione e la sinterizzazione sono quelli più usati. La vetrificazione è un trattamento realizzato ad alte temperature (vanno dai 1300 ai 1500°C) e seguito da un immediato raffreddamento ad acqua o ad aria per ottenere un vetro amorfo. La fusione è simile alla vetrificazione ma differisce nello stadio di raffreddamento poichè questo viene controllato in modo che venga permessa la cristallizzazione parziale della massa fusa. Anche la sinterizzazione si ottiene riscaldando i

rifiuti fino ad un livello in cui si uniscono e venga riconfigurata diversamente la fase mineralogica dei residui.

I processi di estrazione e separazione hanno come obiettivo l'estrazione dei metalli e dei sali affinché in seguito possano essere riutilizzate le ceneri e recuperate alcune delle componenti precedentemente citate. I processi più utilizzati sono processi di lavaggio per eliminare i sali, processi di lisciviazione per estrarre i metalli, processi elettrochimici e processi termici come l'evaporazione per eliminare i metalli volatili.

La stabilizzazione/solidificazione delle ceneri di inceneritore dei RSU è studiata in lungo e in largo da molti autori ed include tutte le tecniche e i processi che utilizzano additivi per immobilizzare fisicamente o chimicamente i componenti pericolosi contenuti nelle ceneri. Componenti utilizzati per attuare questo procedimento sono cemento portland comune, cal, ceneri volanti di combustione del carbone e scorie da alto forno. Altri agenti speciali utilizzati possono essere fosfati solubili, solfato ferroso, agglomerati come le resine di poliesteri e additivi utilizzati in metodi geopolimerici come soluzioni di silicato sodico e silicato di potassio.

3.1.VI RESIDUI DI COMBUSTIONE, CO-COMBUSTIONE E DI GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

Il carbone è il combustibile più utilizzato per ottenere energia nel mondo e da esso proviene una grande generazione di ceneri volanti a seguito della sua combustione. Il metodo più usato per la combustione del carbone è la gassificazione che consiste nel trasformare in gas tutta la materia carboniosa mediante la reazione del carbone con l'O₂, l'aria, il vapor d'acqua, l'SO₂, la CO e altri gas che, a seconda dell'agente gassificante, generano gas di composizione differente che possono essere utilizzati o come combustibile oppure come materie prime chimiche in altri casi. In generale, ed anche in questo caso, il termine ceneri volanti si applica alle porzioni più fini di materia non combustibili prodotte nei forni che bruciano combustibili solidi e che si separa dalla corrente di gas di combustione all'interno della ciminiera mediante apparecchiature atte a questa funzione (cicloni, precipitatori elettrostatici, filtri a maniche o combinazione di più di uno di questi elementi).

Anche la combustione di biomassa (legno, residui fangosi, residui dell'estrazione dell'olio di oliva, torba) è compresa nella produzione di energia, però utilizzata unicamente come fonte di energia ha alcune limitazioni quali, la variabilità della composizione del combustibile, l'alto contenuto di cenerie e di umidità del combustibile e il suo basso potere calorifico. Questi problemi possono essere evitati se si utilizza una combustione combinata della biomassa con il carbone (co-combustibile); a maggior ragione questo procedimento è conveniente anche perchè si usa una quantità minore di combustibile fossile riducendo così l'effetto serra. Le miscele combustibile più utilizzate nella co-combustione sono carbone e legno, carbone e residui solidi urbani e carbone con residui fangosi.

Un'altra soluzione per la generazione di energia è la gassificazione integrata con il ciclo combinato, dove il carbone si gassifica a bassa pressione e alta temperatura (superiore a 2000°C) in condizioni riducenti per produrre un gas combustibile che contiene principalmente idrogeno e monossido di carbonio. Questo processo ha una maggior efficienza rispetto alla combustione convenzionale e allo stesso tempo riduce anche i livelli di SO₂, NO_x e CO₂. I prodotti di residuo più importanti ottenuti in un gassificatore sono ceneri e scorie.

3.1.VI.1 Caratteristiche principali delle ceneri volanti

Le caratteristiche e le proprietà delle ceneri volanti della combustione del carbone dipenderanno dalla natura delle materie prime utilizzate e dalle condizioni operative. Le ceneri derivanti dalla combustione di biomassa possono causare più problemi ambientali però non conterranno così tanti metalli pesanti come le ceneri provenienti dalla combustione del carbone.

Le particelle di ceneri variano per forma e dimensione, possono essere sferiche o irregolari e dalla granulometria variante tra gli 0,5 e i 100 micron e con una dimensione media che varia tra gli 8 e i 30 micron. A seconda della centrale termica di provenienza e dell'apparecchiatura utilizzata per la separazione delle stesse. Nonostante la possibilità di avere forme differenti generalmente si trovano in forma sferica di colore grigio ingiallito, più chiaro se hanno un alto contenuto di metalli alcalini e più scuro se la percentuale di carbone incombusto si alza. La superficie specifica di Blaine rientra tra i

2500 e i 6500 cm²/g equivalenti a 6000 e 15000 cm²/cm³ e ad un peso specifico che varia tra i 2.0 e i 2.9 g/cm². Questa morfologia contribuisce a migliorare le qualità a lungo termine dei calcestruzzi fabbricati con ceneri e allo sviluppo di quelli che verranno utilizzati come isolanti acustici o come calcestruzzi di bassa densità.

A proposito di caratteristiche chimiche si riscontrano la spiccata presenza di composti quali SiO₂, Al₂O₃, e Fe₂O₃, che a loro volta possono contenere altri ossidi quali CaO, MgO, Na₂O₃ e K₂O₃. In percentuali minori possono anche essere contenuti metalli pesanti come Zn, Cd, Pb, Mo, Ni, As, Se e B

Da un punto di vista dell'utilizzo nel cemento e nei calcestruzzi, le ceneri si classificano in due gruppi, in accordo con la norma ASTM C618 le ceneri volanti di classe C provengono dalla combustione di carboni di basso rango e suolono tenere proprietà autocementanti (induriscono quando si legano con acqua). Le ceneri volanti di classe F si producono comunemente a partire da carboni di alto rango e frequentemente hanno natura pozzolanica (induriscono quando reagiscono con acqua e Ca(OH)₂). Il contenuto di calce reattiva è una delle proprietà più importanti delle ceneri poichè contribuisce ad aumentare la resistenza a compressione nei cementi e nei calcestruzzi.

Parametro	Classe F	Classe C
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	70% min.	50% min.
MgO	5% max.	5% max.
SO ₃	5% max.	5% max.
Umidità	3% max.	3% max.
Perdita per calcinazione	6% max.	6% max.

Figura 8. Classificazione delle ceneri volanti secondo la norma ASTM C618

3.1.VI.2 Gestione delle ceneri volanti

Le industrie del cemento e dei calcestruzzi sono le principali consumatrici di ceneri volanti derivanti dalla combustione del carbone. Sono i principali sostituti del cemento classico grazie alle loro proprietà cementanti e pozzolaniche che conferiscono al prodotto buone proprietà di resistenza e durabilità. Le ceneri volanti sono anche utilizzate nella costruzione di pavimentazioni, strade e mura di contenimento grazie alla loro bassa permeabilità [2].

Le ceneri volanti sono una eccellente materia prima per la sintesi delle zeoliti mediante attivazione idrotermica alcalina. La maggior parte degli studi riguardo le zeoliti prodotte da ceneri volanti di combustione sono stati fatti per studiare la loro capacità di scambio ionico nel trattamento delle acque reflue, per eliminare l'ammonio, i fosfati e i metalli pesanti e nel trattamento delle acque acide di miniera, nell'immobilizzazione dei metalli pesanti nei suoli contaminati o nei residui industriali. Si è anche studiato un uso come setaccio molecolare per il trattamento, il recupero e la separazione dei gas come CO_2 , SO_2 e NH_3 [2].

4 - TECNOLOGIE E MATERIALI

4.1 STABILIZZAZIONE E SOLIDIFICAZIONE DEI RIFIUTI

4.1.1 DEFINIZIONE

La stabilizzazione e solidificazione dei rifiuti è un processo di trattamento dei residui pericolosi ideato per migliorare la manipolazione e le proprietà fisiche dei residui pericolosi o per limitare la solubilità dei costituenti pericolosi dei rifiuti stessi. Queste tecnologie sono basate sull'unione di più operazioni che, mediante l'utilizzo di agglomerati e additivi, riducono la mobilità e la tossicità dei contaminanti presenti nei rifiuti. Come risultato finale, seguito da un periodo di indurimento e polimerizzazione, si genera una matrice solida dove i contaminanti rimangono fissati al suo interno e trattati in maniera permanente, evitando la migrazione degli stessi nell'ambiente, in modo che possa essere riutilizzato o depositato in discariche controllate.

Per determinare la strategia di stabilizzazione dei residui più economica e affidabile vanno tenuti in conto una serie di parametri quali: le caratteristiche del sito e dei residui, la disponibilità e i costi degli agglomerati, così come il tipo di processo da utilizzare.

La terminologia utilizzata in questi processi è la seguente:

- **Solidificazione:** consiste nell'aggiungere additivi a un rifiuto pericoloso con lo scopo di ottenere un solido monolitico dall'alta integrità strutturale. La solidificazione non include necessariamente una interazione chimica tra il residuo pericoloso e gli additivi.
- **Stabilizzazione:** il residuo pericoloso si converte in una forma più stabile chimicamente. La stabilizzazione implica una reazione chimica con i costituenti

tossici dei rifiuti (generalmente metalli pesanti), in modo tale che il residuo perda le sue caratteristiche di tossicità e/o di pericolosità.

- **Incapsulazione:** processo che include il ricoprimento totale o l'isolamento delle particelle tossiche o di un agglomerazione del residuo pericoloso in una nuova sostanza generalmente organica. Per microincapsulazione si intende l'incapsulazione delle singole particelle che rimangono intrappolate all'interno della struttura cristallina, e per macroincapsulazione l'incapsulazione di un agglomerato di particelle del residuo pericoloso o del materiale già microincapsulato che si trovano incorporate fisicamente all'interno dei pori della matrice.
- **Inertizzazione:** si utilizza questo termine per descrivere un processo che sia la combinazione di solidificazione e stabilizzazione.

4.1.II OBIETTIVI

L'obiettivo principale del trattamento di solidificazione e stabilizzazione è quello di trasformare i residui in una massa stabile chimicamente e fisicamente, che abbia buona resistenza meccanica e con bassa o nulla lisciviabilità, tutto questo con lo scopo di evitare il trasferimento dei contaminanti dei rifiuti all'ambiente.

Per adempire questi obiettivi il prodotto che ha subito il trattamento finale deve possedere le seguenti proprietà:

- Minima permeabilità
- Minima produzione di lisciviato contaminante
- La massa risultante deve essere stabile chimicamente, non deve essere biodegradabile, combustibile, infiammabile e non deve produrre odori.

- Resistenza meccanica sufficiente per sostenere il peso del terreno e dei veicoli che passano sopra la discarica.
- Contenere una ampia gamma di rifiuti per diminuire così il volume e i costi della massa trattata.

4.1.III APPLICAZIONI

I principali campi di applicazione delle tecnologie di stabilizzazione e solidificazione sono:

- **Eliminazione in discarica:** La solidificazione migliora le proprietà meccaniche e può ridurre la velocità di migrazione dei contaminanti nell'ambiente, in definitiva, la solidificazione consiste nel migliorare l'integrità strutturale del residuo. L'eliminazione dei residui liquidi nel terreno diminuisce la probabilità di migrazione dei contaminanti. I residui liquidi, così come i fanghi con un elevato grado di umidità, devono stabilizzarsi prima di essere eliminati in discarica. Per ottenere una stabilizzazione efficace dei liquidi gli agenti stabilizzanti non possono essere dei semplici assorbenti altrimenti i liquidi trattenuti potrebbero fuoriuscire nel momento in cui vengono sottoposti a pressioni o a carichi. Di conseguenza i liquidi si devono legare chimicamente e fisicamente mediante gli agenti stabilizzanti.
- **Recupero di terreni contaminati:** le tecnologie di stabilizzazione e solidificazione possono essere utilizzate per il recupero di terreni contaminati che contengono residui organici ed inorganici. La stabilizzazione è specialmente indicata per quei terreni dove il pericolo comprende grandi quantità di suolo con un basso livello di contaminazione.
- **Solidificazione di residui industriali pericolosi:** è considerata per la EPA la miglior tecnologia disponibile. I processi di stabilizzazione si differenziano

soprattutto per il tipo di rifiuto da trattare e per il reattivo da utilizzare. All'interno di questo insieme di tecnologie, la più utilizzata è quella che utilizza agenti inorganici. Questa tecnologia però alimenta molte controversie in quanto molti degli agglomeranti utilizzati (basati su cementi e prodotti con proprietà pozzolaniche) si degradano a causa dei composti organici che si possono stabilizzare. I rifiuti con più del 10% di composti organici non polari non si considerano dei buoni candidati per questo trattamento. I composti polari hanno un'influenza negativa per quel che riguarda la frazione più piccola dei composti non polari, nonostante influiscano ugualmente sulla durabilità a lungo termine del prodotto finale. Ai residui con contaminanti inorganici, specialmente metalli pesanti, si può applicare qualunque dei procedimenti esistenti, sempre che si eviti il contatto dei residui con un materiali dal pH acido che portano a solubilizzazione dei metalli. Dato l'ampio numero di possibilità di stabilizzazione e solidificazione per i differenti residui, inizialmente i più utilizzati saranno quelli che usano una materia prima più economica.

4.1.IV TECNOLOGIE

La differenza tra i vari procedimenti sorge dall'eterogeneità dei residui da trattare e la maggior parte dei processi vengono inglobati all'interno di processi più generici, ma in generale vengono classificati in funzione del tipo di additivo o agglomerante utilizzato.

La conoscenza dei differenti agglomeranti utilizzati nei trattamenti di stabilizzazione e solidificazione è un fattore fondamentale nella valorizzazione e nella selezione della tecnologia appropriata, in quanto aiuta a conoscere le necessità dei processi, il tipo di pretrattamento a cui sottoporre il residuo, le interazioni agglomerante-residuo e il risultato del prodotto finale. Perché una tecnica di stabilizzazione e solidificazione sia efficace l'agglomerante che si utilizza dovrà reagire con l'acqua libera all'interno dei rifiuti e formare un solido, unendo efficacemente gli elementi pericolosi in una matrice che compia gli obiettivi prestabiliti per il trattamento degli stessi.

Gli agglomeranti possono essere classificati in organici ed inorganici; i primi sono meno utilizzati in quanto il costo di utilizzo di questi materiali nel processo e nel pretrattamento necessario ad eliminare l'acqua in eccesso è superiore. Gli agglomeranti di tipo inorganico utilizzati sono i cementi, la calce, il gesso, le pozzolane naturali e i silicati, i prodotti di scarto dei forni come polveri di cemento e calce, ceneri volanti e scorie della combustione del carbone. Come agglomeranti organici vengono invece utilizzati gli asfalti o i materiali bituminosi miscelati con agglomeranti polimerici quali poliestere, resine epossidiche, resine provenienti da urea e formaldeide, poliolefine, poliuretano e gel polimerici. Gli additivi sono materiali che si utilizzano con lo scopo di iniziare, catalizzare o migliorare le caratteristiche degli agglomeranti e per promuovere la reazione di agglomerazione tra reattivo e residuo. Gli additivi più utilizzati con agglomeranti di tipo inorganico sono materiali pozzolanici, ceneri volanti, polvere di silice, silico alluminati, residui di desolforazione di gas, argille, gel di silice e carboni attivi. In questo tipo di additivi si includono anche materiali che sono prodotti residuali di altri processi. Gli additivi utilizzati per gli agglomeranti di tipo organico sono prodotti che fungono da iniziatori o promotori della reazione di polimerizzazione dell'agglomerante.

I vantaggi e gli svantaggi dei differenti processi di stabilizzazione e solidificazione variano con il tipo di processo, con il tipo di agglomerante utilizzato, con il residuo e con le condizioni ambientali di dove si svolge il processo. I processi che sono basati su reazioni di cementazione con pozzolane o con reattivi inorganici sono economici e di facile utilizzo ma, portano ad un aumento del volume finale del materiale da maneggiare, mentre i processi basati sull'incapsulazione con materiali polimerici organici hanno un elevato rendimento e portano ad un aumento di volume minimo però generalmente il costo di questi procedimenti è molto elevato in quanto si usano materiali più pregiati che hanno utilizzi complessi che portano anche a difficoltà nel trattamento dei residui. Per questo motivo nel momento di valutare i vantaggi e gli svantaggi associati alle varie tecnologie di stabilizzazione e solidificazione bisogna tener conto delle condizioni specifiche associate ad ogni caso.

4.1.IV.1 Processo con ceneri volanti e calce

Per materiali pozzolanici si intendono quei materiali che danno luogo ad un solido quando si mischiano con calce idratata. Esistono pozzolane naturali (masse di lava vulcanica o depositi di acido silicico) e artificiali (scorie di alto forno o ceneri volanti della combustione del carbone). Una caratteristica comune a tutti i tipi di pozzolane, naturali e artificiali, è la presenza di componenti silicei che possano reagire con la calce.

I processi di stabilizzazione e solidificazione dei residui pericolosi che utilizzano calce e ceneri volanti come materiale pozzolanico, richiedono che il residuo pericoloso e la cenere si mischino il più omogeneamente possibile fino a conseguire una consistenza pastosa. In seguito si aggiunge la calce idratata in proporzione dal 20% al 30% in peso per ottenere una forte reazione pozzolanica [9]. Se il residuo contiene sufficiente umidità non è necessario aggiungere acqua. La silice contenuta nelle ceneri volanti e il calcio contenuto nella calce producono una cementazione di bassa resistenza. I contaminanti contenuti nel residuo pericoloso, generalmente metalli pesanti, rimangono intrappolati nella matrice solida pozzolanica appena ottenuta.

I processi di stabilizzazione e solidificazione con ceneri volanti e calce sono relativamente economici e di facile utilizzo. Come inconvenienti hanno quelli di dover utilizzare un ambiente fortemente alcalino e dipendono molto dal tipo di residuo da trattare, si può avere produzione indesiderata di gas e disperdimento degli stessi. In quanto alle caratteristiche di resistenza meccanica e di durabilità dei solidi ottenuti con questo sistema sono minori di quelle ottenute utilizzando sistemi con il cemento Portland.

4.1.IV.2 Processi con cemento Portland e pozzolane

In questi processi il cemento Portland si mescola con il residuo, con ceneri volanti, e con altre pozzolane per produrre una cementazione di alta resistenza. Si possono aggiungere silicati di sodio o potassio per favorire il fissaggio dei metalli contaminanti nella matrice silicea formatasi, migliorando la liscivabilità del prodotto. L'acqua contenuta nel residuo si elimina per idratazione del cemento Portland. Questi processi sono più versatili che quelli con ceneri volanti e calce e possono essere utilizzati per ottenere solidi con alta

resistenza fisica. A parte questo presentano le stesse problematiche dei processi con calce e ceneri volanti a causa della loro elevata alcalinità.

4.1.V FATTORI CHE INFLUENZANO LA SCELTA E LA REALIZZAZIONE DEI PROCESSI DI STABILIZZAZIONE E SOLIDIFICAZIONE

I fattori che influenzano la scelta, il disegno, il rendimento e la realizzazione del processo di stabilizzazione e solidificazione sono molti, sicuramente i più importanti sono le caratteristiche del residuo, gli obiettivi del trattamento, i tipi di processo e le necessità del trattamento, l'utilizzo finale del prodotto e tutto ciò che riguarda gli aspetti legali ed economici.

4.1.VI FATTORI CHE INFLUENZANO LA STABILIZZAZIONE E LA SOLIDIFICAZIONE DI RESIDUI CON METALLI PERICOLOSI

Il controllo del pH, il tipo di composto chimico che forma il metallo e il controllo del potenziale redox influenzano fortemente il processo di stabilizzazione e solidificazione.

La capacità di un sistema di immobilizzare metalli è funzione del pH del mezzo perchè la solubilità della maggior parte dei composti metallici comuni è funzione del pH. In generale, il pH aumenta con l'aggiunta di agenti altamente alcalini come il cemento Portland o come le ceneri volanti. La maggior parte degli idrossidi metallici presenta una solubilità minima quando presenta un determinato valore di pH, generalmente alcalino, e aumenta la sua solubilità quando il pH si allontana da questo predetto punto. Questo comportamento è attribuito al carattere anfotero delle specie ed è mostrato graficamente dalla figura seguente. Aggiustare il valore del pH del lisciviato affinché venga

raggiunto il valore minimo di solubilità per una miscela di metalli richiede il raggiungimento di un compromesso in quanto non tutti i metalli raggiungono la loro minima solubilità allo stesso pH. Un modo per risolvere questo problema è ottenere composti metallici le cui sensibilità siano poco sensibili alla variazione di pH (ad esempio i

solfuri). Per composti di questo genere un'aggiunta di di reattivo potrebbe non pregiudicare la riuscita del processo e il raggiungimento dell'obiettivo. Nonostante quanto appena detto, nella maggior parte dei casi legiferati, non è necessario raggiungere la solubilità minima se la concentrazione di metalli si trova al disotto dei limiti. Nella figura 9 si mostrano i valori di solubilità per gli idrossidi metallici con carattere anfotero più comuni nei residui in rapporto al pH.

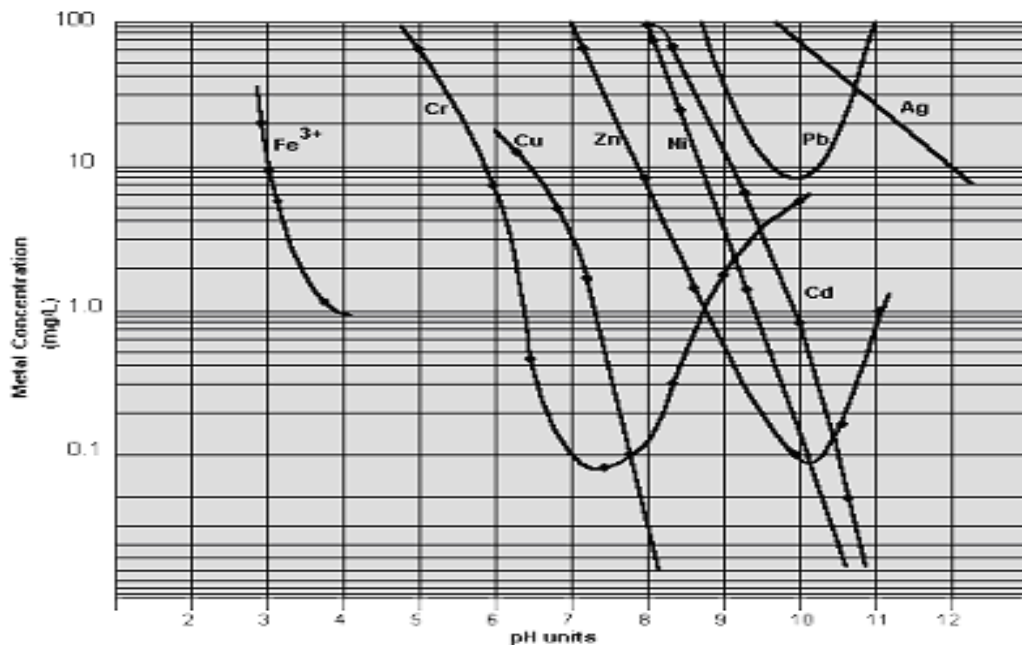


Figura 9. Solubilità degli idrossidi metallici in funzione del pH

Il problema degli idrossidi e di qualche specie dalla bassa solubilità è relazionato al concetto di costante di equilibrio del prodotto di solubilità. A partir da quest'ultima, si sa che per dissociazione di solidi come idrossidi o solfuri metallici, la concentrazione dei composti metallici solidi nei residui non influenzano la concentrazione di ioni metallici nella soluzione lisciviata. Nonostante questo, la quantità di solido presente serve per prevedere il comportamento del lisciviato su larga scala e dopo un periodo lungo di tempo. In pratica, si prova ad utilizzare additivi che siano tanto specifici al punto di immobilizzare i metalli in quantità sufficienti per raggiungere gli obiettivi preposti.

Un altro fattore importante è il potenziale redox in quanto influenza la valenza dei metalli polivalenti presenti nel sistema. Per qualche metallo (ad esempio l'arsenico) sia la valenza che la forma chimica di ogni catione o anione può variare facilmente con il potenziale redox. La presenza di forti ossidanti o riducenti può cambiare lo stato di valenza di un numero ampio di metalli portando così alla variazione della sua struttura chimica e di conseguenza della sua mobilità anche di alcuni ordini di grandezza. I metalli di maggiore interesse nel processo di stabilizzazione e solidificazione, a causa della loro capacità di avere più di uno stato di ossidazione quando si trovano in soluzioni acquose, sono sette: arsenico, cromo, ferro, mercurio, manganese, nichel e selenio. Il cromo deve essere convertito da Cr^{6+} a Cr^{3+} , che è facilmente immobilizzabile con un semplice controllo del pH (il solfato ferroso, il bisolfito sodico e l'idrosolfito sodico sono adatti a questo proposito); in maniera analoga il selenio deve essere ridotto prima di essere precipitato. D'altro canto, l'arsenico deve essere ossidato da As^{3+} a As^{5+} per ottenere una precipitazione sotto forma di arseniato calcico o di ferro. Di conseguenza se il residuo contiene sia cromo che arsenico si può originare un problema di stabilizzazione. Oltre a questi metalli anche lo zolfo e l'azoto hanno molti stati di valenza che possono influenzare la forma chimica dei metalli in un determinato sistema; l'argento, il rame, il cadmio e lo zinco ad esempio possono essere fortemente influenzati nei processi redox nonostante abbiano un solo stato ossidativo nei sistemi acquosi.

4.1.VII UTILIZZO DELLE CENERI VOLANTI COME AGENTE DI STABILIZZAZIONE E SOLIDIFICAZIONE DI RESIDUI PERICOLOSI

Le caratteristiche delle ceneri volanti, ovvero il carattere pozzolanico (la loro reattività unite alla calce) unite alla finezza dei grani permettono l'utilizzo delle stesse in sostituzione del cemento, sia a livello tecnologico che economico in quanto consentono l'uso razionale di una gran parte (tra il 10% e il 20%) delle ceneri leggere prodotte nella preparazione del calcestruzzo preconfezionato. La parte restante delle ceneri volanti può essere utilizzata per la produzione di clinker in cementi specifici.

Su scala mondiale, le applicazioni più importanti delle ceneri volanti provenienti dal carbone si riferiscono, senza dubbio, al loro impiego come additivi in calcestruzzi e

cementi speciali. In entrambi i casi, le ceneri contribuiscono allo sviluppo delle proprietà dei calcestruzzi e in alcuni processi di stabilizzazione e solidificazione consentono un risparmio permettendo la sostituzione di un 25-35% del cemento Portland utilizzato. Nei processi basati su cemento Portland e ceneri volanti, le ceneri volanti fungono da agenti agglomeranti e pozzolanici. Ci si è accorti che l'aggiunta di un 20% [41] in peso di ceneri volanti sviluppano quantità maggiori di gruppi polimerici di silicato di catena media in contrasto con le strutture più aperte presentate dagli impasti composti solo da cemento. In più si è anche notato che le prove di permeabilità e di durabilità effettuate con la pasta cementizia contenente ceneri volanti sono più resistenti all'attacco chimico conseguenzialmente alla diminuzione della quantità di pori e alla riduzione di calce libera. I processi con cemento Portland e ceneri volanti portano ad aumento di volume in quanto la quantità di ceneri che sostituiscono il cemento è importante. Il rapporto ceneri/cemento, in peso, suole essere in generale di 2 a 4, con un aumento totale del peso che va dal 100% al 150% che corrisponde ad un aumento in volume variabile tra il 25 e il 75% [8]. Questo si verifica maggiormente in correnti di residuo con poco solido, dove le ceneri volanti agiscono da agglomeranti, incrementando la viscosità e evitando la separazione delle fasi finché la massa non indurisca. Di conseguenza solo in quelle applicazioni in cui l'aumento di volume non è di grande importanza i processi basati sull'accoppiamento di cemento Portland e ceneri volanti sono una scelta ottimale [29] [12].

4.2 GEOPOLIMERIZZAZIONE

4.2.1 INTRODUZIONE

Il termine geopolimero viene assegnato ai polimeri sintetici inorganici composti da silicoalluminati che derivano dalla reazione chimica di geopolimerizzazione [10]. Il disegno di questi materiali e lo studio delle reazioni coinvolte nella loro formazione hanno aperto un nuovo campo di ricerca e investigazione poichè i materiali geopolimerici possono avere un comportamento comparabile agli altri materiali cementizi in moltissimi ambiti con l'ulteriore vantaggio di avere un contributo minore nella produzione di emissioni di CO₂. La reazione di geopolimerizzazione si ottiene in condizioni fortemente alcaline e avviene facendo reagire una polvere di silicoalluminati e una soluzione attivante (basata su una miscela di idrossido sodico e un silicato alcalino, ad esempio, di sodio o di potassio) a temperatura e pressione ambiente. A livello sperimentale in alcuni casi si usa metacaolino come materiale di partenza per la sintesi dei geopolimeri essendo lo stesso metacaolino generato per attivazione termica del caolinite.

Questa nuova classe di materiali sta trovando un ampio campo di applicazioni potenziali nell'industria:

- Della fabbricazione di calcestruzzi speciali, e di malte termoplastiche.
- Della fabbricazione di stampi, farramenta di vario tipo e nel campo metallurgico.
- Del trattamento di rifiuti per l'immobilizzazione di residui pericolosi, radioattivi e tossici.

4.2.II MECCANISMO DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

Il processo di geopolimerizzazione insorge quando si pongono a contatto materiali silicoalluminati con una soluzione attivatrice alcalina; la reazione dà luogo a catene polimeriche attraverso l'orientazione degli ioni nella soluzione. Queste catene sono il risultato di una policondensazione di ioni silicato e alluminato che termina producendo una rete composta di unità di silicoalluminati. Nella figura 10 è rappresentata una di queste reti sovraccitate costituita da alcuni tetraedri di SiO_4 e AlO_4 allacciate le une alle altre alternativamente da un atomo di ossigeno.

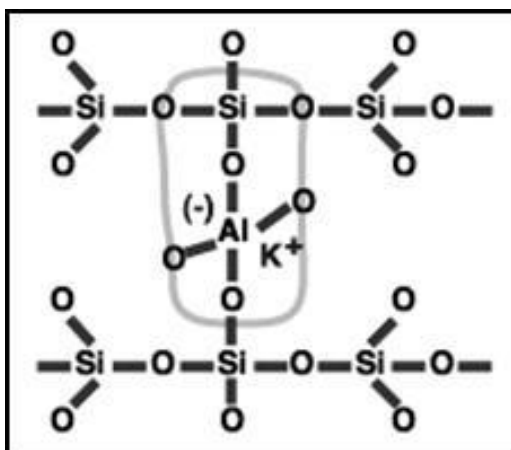


Figura 10. Rete di silicoalluminati

I geopolimeri che sono basati su silicoalluminati sono chiamati poli-silicoalluminati. Questo termine è una abbreviazione di poli-(silico-oxo-alluminato) o $(-\text{Si-O-Al-O-})_n$, essendo n il grado di polimerizzazione [11]. La rete silicoalluminata consiste in tetraedri di SiO_4 e AlO_4 uniti da atomi di ossigeno condivisi. All'interno delle cavità della rete, ioni positivi come Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ e NH_4^+ , devono essere presenti in modo tale da contrastare le cariche negative dell' Al^{3+} affinché l'alluminio possa rimanere unito a quattro ossigeni come il silicio. Secondo Davidovits la formula empirica dei geopolimeri è $\text{Mn}[-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, dove M è uno qualsiasi dei cationi citati in precedenza, n è il grado di polimerizzazione, z , che può assumere i valori di 1, 2 o 3, determina il tipo di geopolimero

risultante, ciò significa che se $z=1$ la rete sarà di tipo polisialato, se $z=2$ la rete sarà di tipo poli (sialato-siloxo) e se $z=3$ la rete sarà di tipo poli (sialato-disoxo), e w è il numero di molecole di acqua associate.

Qualunque composto pozzolanico o composto che sia fonte di silicio e alluminio e che sia facilmente solubile in una soluzione basica è sufficiente per essere un precursore di un geopolimero. I composti che sono necessari per la sintesi dei geopolimeri sono, in generale:

- Materiale pozzolanico attivo, ovvero residui industriali, ceneri volanti e scorie.
- Materiali da riempimento non attivi; principalmente materiali che contengono ioni Al^{3+} , come il caolino e il metacaolino.
- Soluzioni attivatrici come silicato di potassio o di sodio che agiscono come agglomeranti e soluzioni di idrossidi alcalini per il discioglimento del materiale pozzolanico.

Il meccanismo di polimerizzazione tuttavia non è ancora stato determinato completamente anche se si ritiene che il meccanismo citato precedentemente, che ha come intermedio di reazione quello che porta alla polimerizzazione di specie che contengono allumina e silicato, originate dalla dissoluzione parziale delle materie prime in un mezzo alcalino, seguito dalla formazione di una rete macromolecolare tridimensionale a partire da strutture unitarie, spieghi in modo sufficientemente credibile il meccanismo di reazione.

Attualmente si usa un modello dove i passi principali sono i seguenti [16]:

- Scioglimento della parte amorfa del silico alluminato solido, promossa da una soluzione attivatrice alcalina, consumando l'acqua e formando a loro volta la specie alluminato e silicato (monomeri), grazie all'azione dello ione OH^- . Lo scioglimento del solido può essere completa o meno, lasciando così delle particelle che non hanno reagito.

- Quando i monomeri si trovano nella soluzione acquosa si forma una miscela complessa di alluminati, silicati e alluminosilicati in equilibrio che portano alla formazione dei primi alluminosilicati oligomeri.
- Formazione di un gel disordinato a partire dalla condensazione di grandi gruppi di oligomeri. Durante questo passo si libera l'acqua consumata durante la dissoluzione. Il gel è una miscela bifasica di acqua e silicoalluminati che occupa lo spazio tra le differenti particelle senza reagire.
- Riorganizzazione del gel polimerico formato, aumento delle connessioni tra le catene con formazione di una struttura tridimensionale di silicoalluminati alcalini. Questa fase culmina con la polimerizzazione e l'indurimento di tutto il sistema.

In generale, la formazione dei geopolimeri segue la stessa linea della formazioni delle zeoliti differenziandosi solo per la formazione di qualche intermedio differente che portano alla formazione di un prodotto finale diverso. Le principali differenze che si possono constatare sono le seguenti:

- Le zeoliti sono silicoalluminati che contengono ioni grandi e molecole di acqua con libertà di movimento in modo che possano permettere lo scambio ionico. Bisogna anche ricordare che le zeoliti si formano in sistemi chiusi idrotermici mentre i geopolimeri no.
- Le zeoliti tendono a cristallizzare da una soluzione diluita dove le specie precursori si orientano di forma tale che si ottenga una struttura cristallina, al contrario i geopolimeri si formano in maniera rapida, senza che ci sia il tempo di formare una struttura cristallina, dando così luogo ad una struttura amorfa o semiamorfa o microcristallina, dipendendo dalle eatte condizioni di reazione. L'ottenimento di geopolimeri cristallini è il risultato

di un aggiustamento idrotermico delle condizioni di reazione in quanto a temperatura ambiente questa struttura non sarebbe mai ottenibile.

- Le zeoliti necessitano che il mezzo in cui vengono formate contenga una quantità minima di acqua; ovvero in generale necessitano una maggior quantità di soluzione alcalina per la formazione rispetto ai geopolimeri. Questa minor quantità di soluzione basica è un altro motivo per il quale non si denota una struttura cristallina nei geopolimeri, poichè nel mezzo non c'è spazio sufficiente perchè cresca e si produca una cristallinità come avviene nelle zeoliti.

La formulazione proposta da Davidovits perchè avvenga la geopolimerizzazione è la seguente:

- Il rapporto molare $Al_2O_3:SiO_2$ deve essere compreso tra 1:5,5 e 1:6,5.
- Il rapporto molare $SiO_2:M_2O$ deve essere compreso tra 4:1 e 6,6:1 in soluzione acquosa di silicati solubili, dove M è un catione metallico alcalino.
- L'ossido silicoalluminato deve contenere alluminio che deve essere facilmente solubile.

Questi rapporti sono indicativi in quanto dipendono in gran parte dal grado di reazione, infatti è quasi impossibile che tutto il silicio e l'alluminio si dissolvano e reagiscano, soprattutto se il geopolimero viene formato a partire da rifiuti.

4.2.III PROPRIETA' GENERALI DEI GEOPOLIMERI

La principale applicazione dei geopolimeri è l'utilizzo come materiale da costruzione in sostituzione al cemento e ai calcestruzzi poichè le loro caratteristiche chimico-fisiche li

rendono molto competitivi con questi altri materiali. Proprietà come la diminuzione di emissioni di CO₂ in atmosfera e la possibilità di produrre geopolimeri a partire da residui di ceneri volanti di inceneritore o di combustione del carbone hanno portato ad un ulteriore sviluppo della tecnica geopolimerica. I principali vantaggi sono quelli citati qui di seguito:

- Elevata integrità strutturale e resistenza a compressione.
- Buona resistenza all'abrasione.
- Tempo di indurimento molto breve. Tiempos de endurecimiento y curados muy cortos. A seconda delle condizioni di reazione la resistenza e la integrità strutturale sono ottenute in pochissimo tempo, circa 60 minuti. Nella maggior parte dei casi il 70% della resistenza a compressione è ottenuto nelle prime 4 ore di stagionatura; ciò spiega il perchè dei brevissimi tempi di indurimento dei geopolimeri.
- Bassa permeabilità e alta resistenza all'attacco acido.
- Resistenza al fuoco (superiore a 1000° C) e alta resistenza ai cicli di gelo e disgelo.
- Bassa conducibilità termica.
- Basso consumo di energia per la loro fabbricazione e basse emissioni di CO₂ in atmosfera.

Tutte queste proprietà sono ottenute grazie all'utilizzo di specifiche materie prime e grazie alle particolari condizioni di reazione in cui avviene la geopolimerizzazione. Le proprietà sopracitate rendono i geopolimeri dei materiali che possono avere utilizzi differenti, dall'industria delle costruzioni (dove le possibilità di applicazione paiono più

immediate e reali) a quella aerea, utilizzando sempre la stessa tecnica di fabbricazione.

4.2.IV PREPARAZIONE DEI GEOPOLIMERI

Come si è visto precedentemente, la preparazione dei geopolimeri necessita materiale pozzolanico ricco di silicoalluminati e di una soluzione attivatrice alcalina. Qui in seguito verrà descritto il ruolo ricoperto delle varie materie prime nel processo di geopolymerizzazione.

4.2.IV.1 Silicoalluminati e geopolymerizzazione

Sono molti gli studi e le pubblicazioni che trattano i minerali contenenti silicoalluminati e che spiegano il perché sono necessari per il processo di geopolymerizzazione e per la formazione di composti con determinate caratteristiche chimico-fisiche [20]. I silicoalluminati possono derivare da materiali naturali come il caolino o da certi tipi di roccia oppure possono derivare da residui quali, le ceneri volanti e le scorie di alto forno. Un'altra considerazione importante che ha un'influenza rilevante nelle caratteristiche finali dei geopolimeri è quella riguardante i pretrattamenti termici che sono apportati ai silicoalluminati prima di essere utilizzati per la produzione degli stessi geopolimeri. La previa calcinazione produce un cambio della struttura interna del materiale, facendola passare da cristallina ad amorfa in alcuni casi. Il trattamento causa l'immagazzinazione di energia in eccesso che si traduce in maggiore reattività di questi materiali nel processo di geopolymerizzazione, che generalmente porta alla produzione di geopolimeri con maggiore resistenza meccanica [54].

I minerali con struttura composta da silicoalluminati sono solubili in solventi alcalini, maggiormente nell'idrossido di sodio e in quantità minore nell'idrossido di potassio. I materiali con alto grado di solubilità tendono ad avere una maggiore resistenza a compressione una volta formato il geopolimero; i materiali meno reattivi hanno bisogno di un'altra fonte di Si e Al solubile come il caolino o il metacaolino, per produrre un gel con le caratteristiche desiderate [53]. Il caolino è un'argilla molto utilizzata nei processi di

geopolimerizzazione poichè è un silicoalluminato molto economico [20/51/52]. Il metacaolino si ottiene riscaldando il caolino a 750° C per 24 ore, questo è più reattivo del caolino in quanto ha una superficie specifica maggiore ed un grado di cristallinità minore. Il metacaolino viene utilizzato quando la velocità di dissoluzione dell'alluminio o del residuo è insufficiente per produrre un gel con le caratteristiche richieste. D'altra parte, la produzione di metacaolino a partire dal caolino è accompagnata da elevate emissioni di CO₂, il che, unito agli alti costi di produzione del metacaolino e all'alto contenuto di acqua nella miscela, non rende l'utilizzo di metacaolino molto raccomandabile nella produzione di geopolimeri per applicazioni edili.

Nonostante queste caratteristiche i geopolimeri prodotti con caolino e metacaolino presentano caratteristiche di resistenza molto ridotte, per questo motivo si utilizzano sempre solo come supplementi e non come materia prima principale.

Anche le scorie e le ceneri volanti possono essere buoni precursori per la produzione di geopolimeri in quanto permettono di ottenere solidi dalle buone proprietà chimico-fisiche. L'effetto delle scorie dipende dal tipo di attivatore alcalino utilizzato [20].

4.2.IV.2 Comportamento degli idrossidi alcalini e dei silicati

L'obiettivo degli idrossidi alcalini e dei silicati solubili è quello di liberare i materiali che formano la rete di poli-silicoalluminati e attivare la reazione di formazione dei legami superficiali (polimerizzazione) che porta ad un'elevata resistenza della struttura geopolimerica finale.

4.2.IV.2.a Idrossidi alcalini

I minerali hanno un grado di solubilità maggiore all'aumentare della concentrazione della soluzione alcalina. Bisogna però anche tener conto che la solubilità non dipende solo dalla concentrazione della soluzione ma anche dalla struttura e dalle proprietà superficiali dei minerali. In generale, i minerali mostrano una maggior solubilità in NaOH e KOH [28]. La differenza di solubilità è determinata tramite il raggio atomico dello ione, l'interazione anione-catione diventa meno significativa all'aumentare delle dimensioni del catione. I cationi piccoli, come il sodio, favoriscono la reazione di formazione del doppietto ionico

con gli oligomeri dei silicati più piccoli. I cationi del potassio invece, che hanno dimensioni maggiori, favoriscono la formazione dei doppietti con oligomeri più grandi. Di conseguenza, nonostante lo ione di sodio, che ha dimensione minore di quello di potassio, è più attivo e, per questo il grado di dissoluzione dei minerali è maggiore con NaOH che con KOH, il potassio produce un grado di condensazione maggiore, ovvero un grado di polimerizzazione più alto di quello del sodio. Per di più, c'è anche da tenere in considerazione il fatto che il potassio è più alcalino del sodio e che quindi di conseguenza permette una velocità di discioglimento più alta.

Esistono studi [] che dicono che l'aumento di concentrazione di idrossidi alcalini nella soluzione attivante aumenta la resistenza del geopolimero mentre altri studi dicono l'esatto contrario in quanto hanno notato che l'eccesso di NaOH e KOH portano ad una diminuzione della resistenza a lungo andare. Concludendo, la concentrazione di idrossidi alcalini deve essere ottimizzata per ottenere le proprietà meccaniche migliori [7].

4.2.IV.2.b Silicati solubili

Aggiungere silicati solubili al processo, con lo scopo di aumentare la concentrazione di silicati e a sua volta aumentare la fase gel del geopolimero, porta ad un aumento della resistenza del prodotto finale. Esistono studi, che tramite diffrazione con raggi X, hanno rilevato che l'utilizzo di metacaolino produce una riduzione dell'ordine strutturale, ovvero il materiale appare più amorfo [16]. Ugualmente che per quanto accade con gli idrossidi alcalini, un eccesso di silicati solubili nella soluzione attivatrice riduce il grado di reazione; questo è dovuto dal fatto che diminuisce il pH e la soluzione diventa più viscosa. La concentrazione di silicati solubili deve essere ottimizzata per ottenere un geopolimero con le migliori proprietà possibili.

4.2.IV.3 Ceneri volanti derivanti dalla combustione del carbone e geopolimerizzazione

Come già visto precedentemente, le ceneri volanti derivanti dalla combustione del carbone, hanno una concentrazione accettabile di allumina e di silice per essere dei candidati idonei per il processo di geopolimerizzazione. Esistono molti studi che

descrivono le caratteristiche ottimali che devono avere le ceneri volanti per la sintesi dei geopolimeri [18/20]:

- Il rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ deve essere compreso tra 2 e 3,5, nonostante questo numero è solo indicativo e dipenderà anche dall'origine del carbone utilizzato nella combustione.
- Il contenuto di incombusti non deve superare il 5% poiché gli incombusti consumano l'acqua.
- Basso contenuto di CaO. Una bassa concentrazione di CaO favorisce la geopolimerizzazione, nonostante apporta resistenza al prodotto finale che comporta una maggior difficoltà nella reazione di idrolisi del silicato e della seguente interazione con gli alluminati per la formazione del gel geopolimerico.
- Contenuto in Fe_2O_3 inferiore al 10%, maggiori concentrazioni conferirebbero bassa resistenza meccanica al geopolimero.
- Contenuto di silice reattiva contenuto tra il 40 e il 50%. Un alto livello di silice porta alla formazione di una grande quantità di gel geopolimerico.
- Alto contenuto di fase vitra (amorfa) in quanto, maggior è questa fase, più rapido sarà il processo di attivazione e maggiore sarà anche il grado di reazione.
- Percentuale di particelle di dimensioni inferiori a $45 \mu\text{m}$ compresa tra l'80 e il 90%.

4.2.V APPLICAZIONE DEI GEOPOLIMERI COME AGENTI STABILIZZANTI E SOLIDIFICANTI DEI RESIDUI

La geopolimerizzazione applicata al processo di stabilizzazione e solidificazione dei residui è una tecnologia che sta emergendo attualmente. La necessità di trattare i rifiuti dei processi di tipo termico, specialmente ceneri provenienti dalle centrali termiche di combustione del carbone, dalle centrali termiche di combustione combinata di carbone e biomassa e di altri residui radioattivi, hanno reso possibile lo studio di applicazioni, su scala di laboratorio, della stabilizzazione tramite geopolimeri.

4.2.V.1 E/S di metalli pericolosi e di composti organici mediante l'uso di geopolimeri

L'uso massivo di ceneri nel campo della stabilizzazione e solidificazione di rifiuti pericolosi, utilizzando la cenere direttamente come agente agglomerante o come materia di partenza per la formazione di geopolimeri porta ad una immobilizzazione effettiva dei rifiuti pericolosi del rifiuto. I vantaggi che presenta l'uso di questo metodo sono i seguenti: resistenza all'attacco acido, elevata integrità strutturale (che permette di migliorare l'incapsulazione), bassa permeabilità, alta durabilità e grande resistenza a compressione. Il meccanismo coinvolto è quello che unisce l'assorbimento e allo stesso tempo la reazione chimica dei materiali pericolosi con il geopolimero portando all'immobilizzazione dei rifiuti [50/51/52].

A questo proposito sono stati importanti gli studi di stabilizzazione di materiali metallici come Pb, Cr e As utilizzando ceneri volanti attivate alcalinamente [19/39/49]. L'immobilizzazione del Pb si ottiene formando un precipitato di silicato di piombo, il Pb_3SiO_5 , che è poco solubile; per quel che riguarda il Cr si è notato che questo metallo colpisce i meccanismi di attivazione della cenere e il processo di indurimento della pasta risultante, poiché nella miscela analizzata si forma il cromato sodico, che è un'alta solubilità. Un metodo per migliorarne la sua stabilizzazione è quello di ridurlo da Cr (VI) a Cr (III) con dei solfuri, migliorando così la sua lisciviabilità. Per quel che riguarda invece l'Arsenico si è notato che le matrici preparate tramite ceneri volanti rispetto a quelle preparate con metacaolino lo stabilizzano meglio.

Allo stesso tempo si è anche potuto notare come è stato possibile immobilizzare gran parte dei composti organici presenti nei vari rifiuti utilizzando la tecnica della geopolimerizzazione, in quanto a seguito dell'utilizzo di miscele composte da ceneri volanti e scorie d'alto forno, si è arrivati a stabilizzare una percentuale molto elevata del carbonio presente nei rifiuti trattati. A questo proposito si è cercato di creare il geopolimero migliore ottimizzando la capacità di immobilizzare le sostanze organiche mantenendo comunque la capacità di trattenere i metalli pesanti presenti e le proprietà meccaniche del prodotto finale.

5 - PARTE SPERIMENTALE

5.1 MATERIALI E METOLOGIE UTILIZZATE

In questo paragrafo saranno descritti tutti i materiali, le tecnologie, le metologie e le prove sperimentali svolte per produrre i geopolimeri e lo studio e la valutazione dei differenti tipi di processi di stabilizzazione e solidificazione dei residui utilizzati.

5.1.1 MATERIALI

5.1.1.1 Agglomeranti e additivi

Qui di seguito verranno descritti tutti i materiali utilizzati nelle differenti prove sperimentali per la preparazione dei geopolimeri: i reattivi che sono stati studiati sono, ceneri volanti provenienti dalla combustione del carbone, residuo APC derivante dall'incenerimento dei residui solidi urbani e additivi per migliorare le proprietà dei geopolimeri.

5.1.1.1.a Ceneri volanti delle centrali termiche di Compostilla, di Los Barrios e di Tarragona

In questo progetto sono state utilizzate ceneri volanti (CV) con bassa concentrazione di calcio (ASTM classe F), derivanti dalla combustione del carbone polverizzato di alta qualità delle centrali termiche di Compostilla e di Los Barrios.

Le componenti principali di entrambe le ceneri sono riportate nella tabella seguente (figura.11). la composizione di queste ceneri è stata determinata tramite spettrometria di assorbimento atomico.

Ceneri volanti	Umidità 105°C	LOI 750°C	Ossidi (% peso)						
			Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Los Barrios	0,76	5,13	6,99	2,58	2,25	65,12	19,33	1,29	2,42
Compostilla	0,16	5,26	7,14	2,24	1,94	58,99	24,94	0,86	3,85

Figura 11. Componenti principali delle ceneri volanti (analisi effettuate dopo calcinazione a 750°C)

I metalli pesanti presenti sono stati misurati mediante spettroscopia di emissione di atomi usando un plasma di accoppiamento induttivo (ICP-AES) e i risultati sono riportati nella tabella seguente (Figura.12).

Ceneri volantes	Metalli pesanti (mg/kg)													
	Sn	As	Hg	Se	Mo	Sb	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Cr	Cu	V
Los Barrios	≤ 60	≤ 60	≤ 40	≤ 100	≤ 20	≤ 100	1200	≤ 120	≤ 20	≤ 20	80	120	≤ 20	≤ 40
Compostilla	≤ 60	≤ 60	≤ 40	≤ 100	≤ 20	≤ 100	920	≤ 120	≤ 20	≤ 20	360	180	≤ 20	≤ 40

Figura 12. Contenuto di metalli pesanti nelle ceneri volanti (analisi chimica effettuata con campioni calcinati a 750°C)

5.1.1.1.b Scorie d'alto forno BFS e gesso

Come agglomeranti sono anche state utilizzati il gesso (CaSO₄ 2H₂O) grazie alle sue proprietà di legante e le scorie d'alto forno BFS (blast furnace slug). Le scorie sono un sottoprodotto della produzione di ghisa nell'alto forno ed utilizzate in quantità ridotte (sorta di additivo) migliorano le prestazioni dei geopolimeri. Gli elementi principali delle suddette scorie sono riportati nella figura seguente.

	Humedad 105°C	LOI 750°C	Ossidi (% peso)						
			Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
BFS	0,84	2,43	1,44	42,63	6,96	36,96	11,44	0,24	0,29

Figura 13. Componenti principali scorie d'alto forno (analisi chimica effettuata dopo calcinazione a 750°C)

I metalli pesanti sono stati misurati mediante spettroscopia di emissione atomica usando un plasma dall'accoppiamento induttivo (ICP-AES) e i risultati sono riportati qui di seguito nella figura 14.

	Metalli pesanti (mg/kg)													
	Sn	As	Hg	Se	Mo	Sb	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Cr	Cu	V
BFS	≤ 60	≤ 60	≤ 40	≤ 100	≤ 20	≤ 100	1220	≤ 120	≤ 20	≤ 20	≤ 20	960	≤ 20	≤ 40

Figura 14. Contenuto in metalli pesanti delle scorie d'alto forno

5.1.1.2 Soluzioni attivatrici

5.1.1.2.a Silicato di potassio e soluzione di silicato di sodio e soda

Come soluzioni attivatrici ne sono state usate due differenti, la prima composta da una miscela di silicato di sodio (NaSil) e soda (NaOH) in cui veniva fatta variare la percentuale di NaOH disciolto per vedere quale miscela portava alla formazione dei geopolimeri dalle migliori proprietà e la seconda che era una soluzione composta solamente da silicato di potassio (KSil).

Le composizioni e le caratteristiche principali delle soluzioni di silicato di potassio e di sodio sono riportate nella tabella seguente.

	SiO ₂ (% peso)	Na ₂ O (% peso)	K ₂ O (% peso)	Materia secca (% peso)	SiO ₂ /K ₂ O	SiO ₂ /Na ₂ O	Densidad 25 °C (g/cm ³)
KSil	23	-	14,9	37,9	1,54	-	1,38
NaSil	24,2	14,2	-	37,4	-	1,70	1,40

Figura 15. Composizione delle soluzioni di silicato di potassio e di sodio

5.1.1.3 Residuo da trattare (APC)

Il residuo APC deriva dal sistema di separazione del particolato, tramite filtri a maniche e cicloni separatori, proveniente da un inceneritore di residui solidi urbani presente nella provincia di Tarragona.



Figura 16. Vista dall'esterno dell'impianto di incenerimento e separazione del particolato della provincia di Tarragona

L'impianto comprende l'installazione per il trattamento dei rifiuti solidi urbani (impianto che lavora in continuo con capacità di trattamento di 140.000 t/a che portano alla produzione di 2,5 t/a di ceneri) e tutti dispositivi per prevenire la contaminazione

ambientale, un impianto di cogenerazione di energia (calore ed elettricità) ed un centro di gestione, separazione e smistamento dei rifiuti a monte.

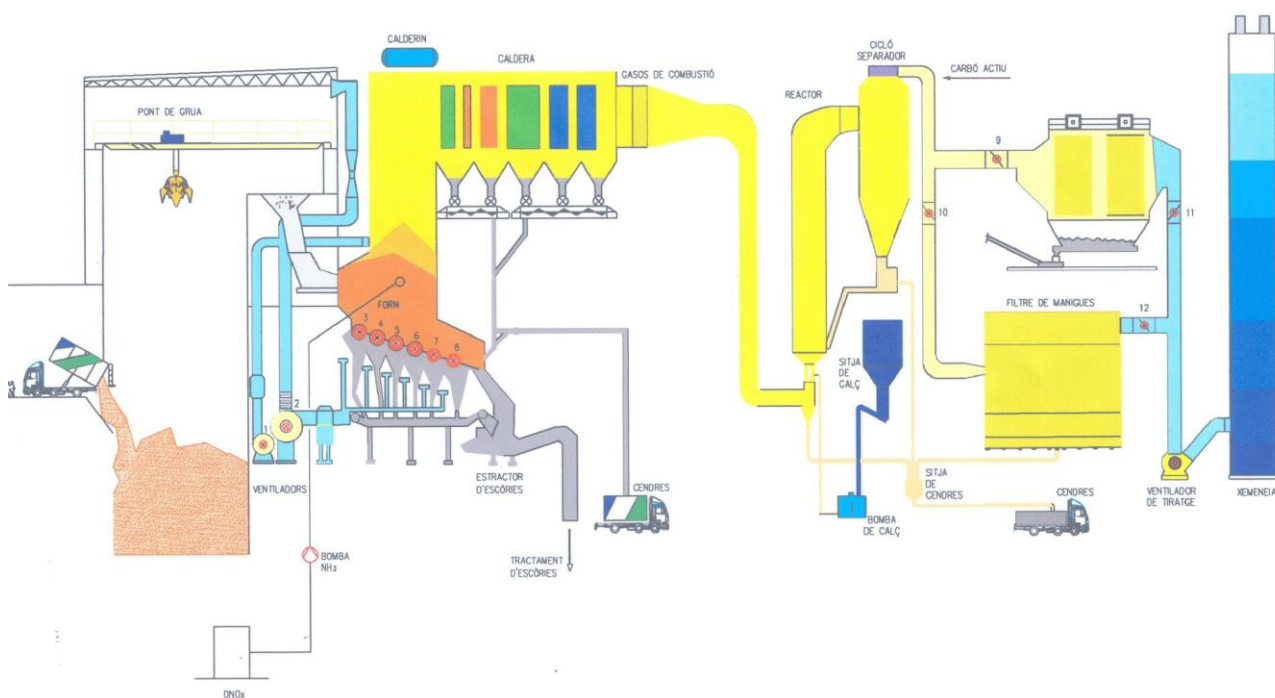


Figura 17. Schema di impianto di incenerimento e separazione dei rifiuti

I componenti principali del residuo proveniente dall'impianto di incenerimento sono mostrati nella tabella seguente. La composizione è stata determinata per spettrometria ICP. Si può osservare l'alta concentrazione di ossido di calcio ed una percentuale elevata di incombusti se confrontati con i dati riguardanti le ceneri volanti derivanti dalla combustione del carbone polverizzato.

Residuo	Humedad 105°C	LOI 750°C	Óxidos (% peso)						
			Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
APC	2,18	30,4	1,62	61,45	3,25	14,97	8,19	0,08	0,1

Figura 18. Componenti principali della miscela di rifiuti solidi urbani uscenti dall'inceneritore (analisi chimica effettuata a seguito di calcinazione a 750°C)

I metalli pesanti sono stati misurati mediante spettrometria ICP. usando un plasma con accoppiamento induttivo (ICP-AES) e i risultati sono riportati nella tabella seguente. Si può notare come il residuo abbia un'elevata quantità di Sn, Sb, Zn, Pb e B.

Residuo	Metales pesados (mg/kg)													
	Sn	As	Hg	Se	Mo	Sb	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Cr	Cu	V
APC	1260	≤ 60	120	≤ 100	≤ 20	880	9740	540	≤ 20	≤ 20	80	320	≤ 20	≤ 40

Figura 19. Contenuto di metalli pesanti nei rifiuti solidi urbani uscenti dall'inceneritore (analisi chimica effettuata a seguito di calcinazione a 750°C)

A seguito di queste misurazioni ne è stata fatta un'altra, molto importante per questo tipo di sperimentazione, ovvero la misurazione della quantità totale di carbonio presente e quindi di conseguenza di tutti quegli elementi organici presenti all'interno dei rifiuti, che tramite questo processo di stabilizzazione e solidificazione per mezzo di geopolimeri, si è cercato di immobilizzare.

Tramite opportuni lavaggi, consistenti nel miscelare le ceneri uscenti dall'inceneritore con acqua in proporzione 10 a 1 con i rifiuti solidi urbani, porre la miscela a roteare in un opportuno macchinario per un tempo variabile tra le 16 e le 20 ore e tramite successive misurazioni con un'appropriata apparecchiatura di rilevamento del carbonio, si è potuta appunto misurare la quantità di carbonio presente all'interno dei residui uscenti dall'inceneritore. Si sono riscontrati all'incirca 200 mg/l di carbonio di cui 170 mg/l di carbonio inorganico (monossido di carbonio, diossido di carbonio, acido carbonico e suoi sali, tetracloruro di carbonio, solfuro di carbonio e carburi) e i restanti di carbonio organico.

5.1.II TECNOLOGIE

5.1.II.1 Preparazione dei geopolimeri

i passi da seguire per la preparazione dei geopolimeri sono i seguenti:

- Si mischiano i rifiuti solidi urbani provenienti dall'inceneritore (sostanzialmente il particolato solido che deve essere stabilizzato) con le ceneri volanti, che fungono da agglomerante, in un miscelatore di tipo planetario, in una proporzione fissata previamente. A seguito di questo primo passo si mischia finchè la miscela diventa omogenea e non si possano più separare agevolmente le due fasi.



Figura 20. Miscelatore planetario

- A seguito di questo primo step, se necessario, vengono aggiunti gli additivi e vengono mescolati fino al punto che la miscela sia nuovamente omogenea. Nel caso studio trattato gli additivi utilizzati sono scorie d'alto

forno e gesso, aggiunti nelle dovute proporzioni in modo tale da aumentare le proprietà stabilizzanti e meccaniche dei geopolimeri finali.

- in un secondo luogo viene aggiunta la soluzione attivatrice di silicato di sodio e soda o di silicato di potassio fino all'ottenimento di una pasta dalle proprietà tixotropiche. La tixotropia o tixotropia è la proprietà di alcuni fluidi pseudo-plastici di variare la loro aeriformità quando sottoposti a sollecitazioni di taglio oppure nel caso di lunghi periodi di quiete o sottoposti a movimenti peristaltici. In queste condizioni il fluido può passare dallo stato di grasso pastoso quasi solido a quello di liquido o, più in generale, da quello di gel a quello di liquido. La tixotropia è anche il nome del processo di trasformazione isoterma reversibile sol-gel. La curva rappresentativa della trasformazione di andata nel piano del reogramma è diversa da quella del ritorno (che avviene a velocità di taglio nulla): quest'ultima appare traslata verso sinistra rispetto alla prima poiché la struttura molecolare del fluido raggiunge le condizioni iniziali con una consistenza diversa, il processo è quindi temporaneamente irreversibile. Questo non accade con i fluidi newtoniani poiché al cessare dell'azione di taglio ritornano allo stato iniziale seguendo a ritroso la curva di trasformazione nel piano del reogramma e operando quindi una trasformazione reversibile. La tixotropia può spiegarsi come una trasformazione gel-sol reversibile e isoterma in cui quando l'azione delle forze di taglio viene a mancare non si riforma la struttura che rende consistente il materiale. I sistemi tixotropici mostrano una struttura reticolata instabile, formata dai numerosi punti di contatto di particelle asimmetriche. Quando il materiale è in quiete la struttura riesce a conferirgli rigidità paragonabile a quella del gel. Quando lo si sottopone a forze di taglio la struttura si frantuma via via poiché diminuisce il numero dei punti di contatto fra le particelle asimmetriche ed esse iniziano ad allinearsi verso la direzione di efflusso; a questo punto la viscosità diminuisce progressivamente e la sostanza inizia a passare dallo stato di gel a quello liquido. Cessata l'azione di taglio, la struttura reticolata

si ricostituisce grazie al moto browniano delle particelle in gioco, senza però seguire a ritroso il cammino reologico. I reogrammi dei sistemi tissotropici sono anche funzione della velocità di variazione delle forze di taglio e del tempo di durata dell'intero processo. Questo può complicare il quadro e sfociare in variazioni della viscosità a riposo se il fluido giace in quiete per lunghi periodi. Se non si riesce ad ottenere una miscela tixotropica con la sola aggiunta di soluzione attivatrice si aggiunge acqua finché la miscela non assuma la consistenza richiesta.

- Con la pasta ottenuta si riempiono poi dei piccoli contenitori (sono stati utilizzati i cilindretti che contengono i rullini fotografici) cilindrici di plastica di 30 mm di diametro e di 46 mm d'altezza. Il riempimento dei cilindretti si realizza con l'aiuto di un macchinario vibrante. Poiché la pasta ha proprietà tixotropiche, applicando un movimento vibratorio al mio composto, questo si fluidizza, facilitando il riempimento delle provette. Per questo motivo, e per evitare la formazione di bolle d'aria nel geopolimero solido finale, risulta conveniente procedere con il riempimento dei cilindretti sotto l'azione vibrante continua applicata da questo speciale macchinario.



Figura 21. Contenitori cilindrici in plastica in cui viene posta la pasta geopolimerica



Figura 22. Macchinario vibrante utilizzato per il riempimento delle provette

- Dopo 7 giorni le provette vengono aperte e si estrae il geopolimero finale in forma solida. A seguito di ciò si lascia il campione a riposare a condizioni atmosferiche per altri 21 giorni (28 giorni totali dalla data di produzione delle provette). Dopo questi 28 giorni vengono effettuate le prove meccaniche di resistenza a compressione.



Figura 23. Geopolimero estratto dalla provetta e sottoposto a prova di resistenza a compressione

- Dopo la rottura dei campioncini, il solido viene sminuzzato in un mortaio di agata finchè le particelle non passino in filtro con la luce della maglia di 9 mm e il particolato finale verrà sottoposto alle misurazioni per valutare la quantità di carbonio residuo e di metalli pesanti tramite trattamenti di lisciviazione. In questa sperimentazione sono stati utilizzati due metodi simili per la valutazione del carbonio totale e dei metalli pesanti (lisciviazione UNI-EN 12457-4) che si differenziavano solamente per il tipo di apparecchiatura utilizzata per la misurazione finale delle quantità di materia indesiderata non stabilizzata. Per la valutazione del carbonio totale si è potuta utilizzare una macchina presente nel laboratorio, mentre per la misurazione dei metalli pesanti residui è sono state inviate le provette ad un laboratorio esterno che con la tecnologia ICP-AES (spettroscopia di emissione atomica utilizzando plasma con accoppiamento induttivo) ha verificato se erano conformi ai criteri di qualità stabiliti.

5.1.II.2 Prove sperimentali

In questa parte vengono descritte le prove alle quali vengono sottoposti i geopolimeri per poter applicare i criteri di valutazione dei risultati dei processi di stabilizzazione e solidificazione tramite geopolimerizzazione realizzati in questa sperimentazione. Le prove fisiche consistono in prove a compressione a cui vengono sottoposti i campioncini cilindrici di geopolimeri mentre le prove chimiche si basano su prove di lisciviazione e seguenti analisi dei componenti pericolosi presenti nel lisciviato.

5.1.II.2.a Prove fisiche

5.1.II.2.a.1 Prove di resistenza a compressione

La prova a compressione è la prova più utilizzata all'interno tra i vari tipi di prove fisiche per valutare il grado di solidificazione. Attraverso questo genere di prove si possono

stabilire la capacità del materiale di sopportare i carichi e le dosi ottimali di agglomerante, additivi e soluzione attivatrice da utilizzare.

Secondo la legislazione spagnola, una volta stabilizzato, un residuo solido deve aver una resistenza minima accettabile di 0,35 Mpa a seguito di 28 giorni in cui il geopolimero è stato prodotto. Questo valore minimo è stato suggerito per il fatto che questi solidi, una volta scaricati in discarica, devono costituire una base ferma che possa sopportare materiali e macchinari da costruzione al di sopra di essa.

Per la misurazione della resistenza a compressione è stata adottata la norma ASTM D-1633-84 e la norma UNE 80-101-84, utilizzando due provette cilindriche per ogni tipo di geopolimero prodotto in modo tale da ottenere il valore medio sperimentale della prova di compressione. Tutti i campioni sono stati lasciati per 28 giorni a riposo in condizioni ambientali e poi sono stati sottoposti alla prova. L'apparecchiatura utilizzata per questo proposito è il macchinario SUZPECAR modello MEM-102/50 t. Questa apparecchiatura è in grado di esercitare una forza dell'ordine della resistenza sopportata poiché dispone di due impostazioni di carico, una da 5 t, per le misurazioni di piccole resistenze a compressione, e un'altra da 50 t per tutte le altre prove in cui lo sforzo che deve essere applicato è maggiore. La macchina è provvista di due scale, essendo il limite superiore della scala inferiore a 1000 kg (1/5 del limite superiore della scala maggiore), proprio come indicato nella normativa UNE citata precedentemente. In aggiunta ho posto un dispositivo per la regolazione della velocità del carico (valore fissato a $5 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$). Il macchinario al suo interno ha anche una funzione che permette la registrazione automatica dei risultati.



Figura 24. Apparecchiatura per la misurazione della resistenza a compressione

La prova consiste nell'applicare progressivamente e costantemente il carico ad un campione ad una velocità prestabilita fino alla rottura della suddetta provetta. Il valore finale del carico di rottura che può essere raggiunto dal campione in questione è ottenuto mediando i risultati ottenuti effettuando la prova con due differenti provette con la stessa composizione chimica.

5.1.II.2.b Prove chimiche

5.1.II.2.b.1 Prove a lisciviazione

Le prove di lisciviazione sono i trattamenti più diffusi per determinare l'efficacia di un processo di stabilizzazione e solidificazione, e consistono nel verificare quanto sono rispettati i limiti stabiliti dalle differenti normative riguardo le concentrazioni di metalli pesanti nel lisciviato dopo la realizzazione di varie prove di lisciviazione. I suddetti limiti sono intrinsecamente legati al tipo di prova effettuata in quanto variano al variare del fluido di estrazione utilizzato. Questo tipo di prove hanno come obiettivo quello di determinare la quantità di contaminante che si libera nell'ambiente quando si trova a contatto con una fase liquida, l'agente lisciviante, in quantità controllata secondo il tipo di lisciviazione effettuata. Proprio per questo motivo, possono essere utilizzati vari modi per effettuare questo tipo di prova sperimentale anche in relazione alle caratteristiche che si vogliono conoscere del solido stabilizzato. Le prove di lisciviazione possono essere divise in tre gruppi, prove standardizzate, prove predittive, o prove investigative. Le prime offrono dati che servono per prendere decisioni consistenti (ad esempio se il residuo continua a restare pericoloso o meno), le prove predittive servono invece per simulare il comportamento del residuo a lungo termine, mentre le prove investigative permettono di conoscere alcune proprietà, quali la velocità di migrazione dei contaminanti nel residuo, la struttura chimica del contaminante all'interno della matrice stabilizzata, il meccanismo di immobilizzazione o permettono semplicemente di confrontare i distinti tipi di stabilizzazione o di lisciviazione. Le prove di lisciviazione possono anche essere classificate come statiche o dinamiche in funzione del raggiungimento o meno dell'equilibrio alla fine della prova. Le prove statiche sono strutturate in modo tale che alla fine venga raggiunto l'equilibrio, in modo da

determinare la quantità lisciviata allo stazionario. Questo tipo di prove necessitano una riduzione della dimensione del campione utilizzato in modo tale di ridurre così il tempo per che serve per il raggiungimento dello stazionario. Oltre a questo primo passaggio è anche necessario agitare il solido in modo tale da conferire un buon contattamento tra solido e liquido. In questo tipo di trattamenti sono comprese le prove di estrazione semplice, nelle quali il campione polverizzato viene estratto con differenti soluzioni acquose, generalmente acide, come accade nelle prove di tipo TCLP e GANC, o con acqua, come invece avviene nel caso della sperimentazione UNI-EN 12457. In maniera totalmente differente, nelle prove di tipo dinamico, una quantità specifica di campione solido viene posta a contatto con l'agente lisciviante che viene continuamente rinnovato ad intervalli regolari definiti dal tipo di trattamento, senza mai raggiungere l'equilibrio e potendo così determinare la velocità di trasporto di massa. Un esempio di questo tipo di trattamento è il NEN 7345 o prova di lisciviazione in serbatoio.

5.1.II.2.b.1.1 Prova di lisciviazione UNI-EN 12457-4.

Nella nostra sperimentazione si è svolta solo la prova di lisciviazione UNI-EN 12457-4 una sperimentazione di tipo statico standardizzato che permette la determinazione della quantità di metalli pesanti ancora presenti nel lisciviato finale. Come soluzione lisciviante (fluido di estrazione) in questo tipo di prova viene utilizzata acqua pura in proporzione di 10 a 1 (generalmente si pesano 10 g di materia secca e si miscelano con 100 ml d'acqua) con la parte secca (geopolimero sminuzzato finemente e pesato tenendo conto dell'umidità relativa – dimensione massima del granulo 4 mm). L'estrazione con acqua fornisce un'informazione molto reale per quel che riguarda il grado di solubilizzazione, ovvero di immobilizzazione dei componenti pericolosi, provocata da cause naturali.

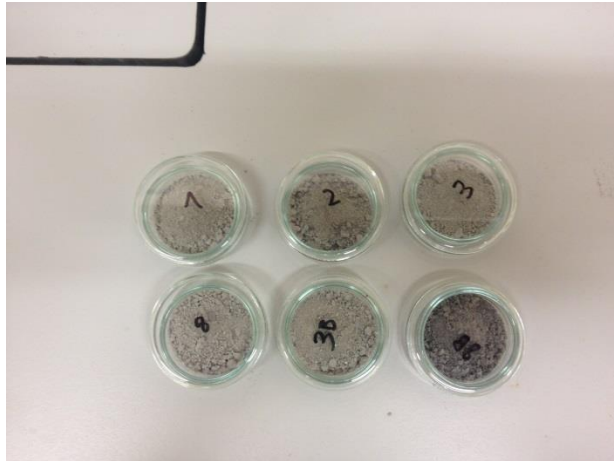


Figura 25. Geopolimero sminuzzato finemente e posto nel forno ad essicare

Il tempo di estrazione è di 24 ore ed avviene tramite l'utilizzo di un apposito macchinario che fa volteggiare i barattoli contenenti la miscela di solido e liquido; a seguito di questo periodo la miscela viene lasciata decantare qualche minuto finchè non viene successivamente filtrata con un filtro a membrana Whatman con dimensione dei pori di $0,45 \mu\text{m}$. Fatto ciò si misura il pH del lisciviato (basico in quanto i geopolimeri sono alcalini) e lo si preserva aggiungendo HNO_3 concentrato (2 ml per ogni l di lisciviato) per poi mandarlo ad analizzare in laboratorio dove, con il metodo ICP-AES, viene determinata la concentrazione di metalli pesanti.



Figura 26. Macchinario per far roteare la miscela composta da geopolimeri solidi e acqua pura

Per quel che riguarda il processo di filtrazione, questo viene realizzato generando il sottovuoto, ma nonostante ciò, in alcuni casi in cui è molto elevato il contenuto di materia solida in sospensione nel lisciviato, questo processo di filtrazione può risultare difficoltoso. Per questo motivo generalmente si realizza un prefiltraggio con carta da filtro in fibra di vetro di tipo Whatman GF/C di 55 mm (1,2 µm).



Figura 27. Apparecchiatura per la filtrazione sotto vuoto

5.1.II.2.b.1.2 Criteri di qualità

Secondo la normativa Spagnola il lisciviato tramite lisciviazione di tipo UNI-EN 12457-4 deve rispettare i parametri riportati nella tabella seguente

Residuo	Metalli Pesanti (mg/l)														
	Sn	As	Hg	Se	Mo	Sb	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Cr	Cu	V	Ba
Limite massimo	0,3	0,05	0,001	0,01	0,05	0,006	0,4	0,05	0,004	0,5	0,04	0,05	0,2	0,5	2

Figura 28. Limiti massimi di metalli pesanti presenti nel lisciviato finale

5.1.II.2.b.2 Misurazione della quantità finale di carbonio organico totale (TOC)

A seguito della misurazione della quantità di metalli pesanti presenti all'interno della massa solida stabilizzata si è passati ad analizzare la quantità di carbonio totale presente all'interno della stessa. Quest'ultimo passaggio è molto simile al precedente riguardante la lisciviazione, differenziandosi solo per la tecnologia di misurazione finale e si suddivide in tre passaggi principali: la preparazione del geopolimero, la preparazione e la filtrazione della soluzione da valutare ed infine la misurazione vera e propria del carbonio organico totale stabilizzato.

Il primo passaggio consiste nello sminuzzamento fisico del geopolimero tramite frantumazione manuale finché non abbia una dimensione massima di 9 mm, nel pesaggio del geopolimero umido e nel porlo successivamente in un forno che lavorava a temperature intorno ai 105°C per 24 ore. A seguito di questa procedura si effettuava nuovamente la pesata del geopolimero per calcolarne successivamente l'umidità relativa. Questo passaggio veniva effettuato in quanto nel secondo step, quello della preparazione della soluzione da analizzare successivamente, era necessario miscelare una quantità precisa di massa secca. A questo proposito veniva utilizzato un rapporto di 10 a 1 tra l'acqua pura (agente utilizzato per il lavaggio) e la massa solida secca stabilizzata. Generalmente si preparavano dei campioni contenenti 10 g di geopolimero e 100 ml di acqua pura. A seguito di questa prima parte di miscelazione, la soluzione veniva posta in agitazione tramite lo stesso macchinario utilizzato anche nella prova di lisciviazione precedente per 16-18 ore e a posteriori di ciò avveniva il filtraggio della soluzione sempre tramite filtro a vuoto. L'ultimo passaggio poi consisteva nella misurazione del carbonio totale attraverso un opportuno macchinario il cui funzionamento viene descritto qui di seguito.

I reattivi utilizzati sono: acqua pura, esente da CO₂, per la preparazione dei bianchi, delle soluzioni di riferimento e per il risciacquo finale della vetreria, acido cloridrico concentrato (HCl d=1,19), una soluzione di riferimento concentrata contenente 1000 mg/l di carbonio organico (soluzione di ftalato di potassio in acqua e acido cloridrico), una soluzione di riferimento concentrata contenente 1000 mg/l di carbonio inorganico (soluzione di idrogeno carbonato di sodio e sodio anidro in acqua), del materiale per il

riempimento dei tubi per lo sviluppo della CO₂ e dell'aria pura esente da CO₂ e idrocarburi.

Il primo passaggio per l'utilizzo del macchinario per la misurazione del carbonio totale consiste nella taratura dello strumento costruendo la curva di taratura all'inizio di ogni ciclo analitico utilizzando soluzioni di riferimento in numero sufficiente a garantire una corretta interpolazione delle concentrazioni misurate. Le concentrazioni delle soluzioni di riferimento saranno scelte all'interno del campo di linearità dello strumento, nell'intervallo di valori atteso per i campioni. A seguito di ciò si verifica ad intervalli regolari la validità della curva di taratura inserendo, in una serie di campioni, l'analisi di un bianco e di una soluzione di riferimento.

Per la valutazione del carbonio organico si preparano le soluzioni di riferimento per la taratura diluendo opportunamente con acqua la soluzione di riferimento concentrata. Si inietta poi a turno un'aliquota delle soluzioni preparate nel tubo di combustione e si registra l'area del picco di assorbimento IR della CO₂ prodotta. Si Effettuano almeno tre repliche per ogni soluzione da analizzare e si costruisce poi la curva di taratura riportando in ascissa le concentrazioni di carbonio organico in mg/L e in ordinata le aree dei picchi corrette del valore ottenuto da un bianco di acqua sottoposto alla stessa procedura delle soluzioni di riferimento.

La curva di taratura può essere ottenuta direttamente se si dispone di un sistema di elaborazione dati collegato all'apparecchio analizzatore.

Per la preparazione delle soluzioni di riferimento per la taratura per la misurazione del carbonio inorganico, si diluisce opportunamente con acqua la soluzione di riferimento concentrata. Anche in questo caso si inietta a turno un'aliquota delle soluzioni preparate nel recipiente di reazione per il carbonio inorganico nel caso di uso di strumenti che prevedono questa possibilità; la CO₂ prodotta viene trasferita dal gas di trasporto al rivelatore IR ed qui viene misurata. Anche in questo caso, vengono effettuate almeno tre repliche per ogni soluzione da analizzare. La curva di taratura viene poi generata nello stesso modo utilizzato in precedenza.

Un aspetto fondamentale di questa procedura è quello che riguarda il dosaggio del campione; se il campione contiene sostanze oleose in superficie e/o sostanze colloidali, il campione (circa 250 ml) deve essere agitato per 10 minuti in modo tale da favorirne la dispersione.

Per campioni che presentano tenori elevati di acidi, basi e Sali invece è opportuno procedere

ad una preventiva diluizione del campione per migliorare la precisione delle misure ed evitare un rapido deterioramento del catalizzatore e la corrosione di parti strumentali.

Per ricavare dal carbonio totale la concentrazione del carbonio organico (TOC), il carbonio inorganico deve essere determinato separatamente o allontanato mediante acidificazione del

campione sotto flusso di gas inerte. La misura del carbonio inorganico viene effettuata seguendo le modalità indicate precedentemente per la costruzione della relativa curva di taratura. La determinazione del carbonio organico può essere effettuata soltanto nel caso in cui le frazioni organica ed inorganica siano confrontabili. Nel caso di differenze marcate (ad esempio qualora la frazione organica sia molto piccola), c'è il rischio che le incertezze associate alle misure del carbonio totale e della frazione inorganica producano errori elevati sulla stima per differenza.



Figura 29. Apparecchiatura per la misurazione del carbonio organico totale (TOC)

5.1.II.2.b.2.1 Criteri di qualità

Il carbonio organico totale (che fondamentalmente è il parametro che vogliamo misurare, in quanto non siamo interessati alla misurazione del carbonio inorganico) secondo la normativa vigente, a seguito della prova fatta, non deve rappresentare più del 5% della

composizione della miscela lavata con acqua pura per mezzo del trattamento sopracitato. Di conseguenza per una soluzione di 1 litro il carbonio organico totale potrà essere al massimo in quantità non superiore a 50 g.

5.2 PROVE SPERIMENTALI EFFETTUATE

Le prove sperimentali effettuate si possono suddividere in 3 parti fondamentali differenziabili per le diverse concentrazioni e composizioni con cui sono stati prodotti i geopolimeri e con le conseguenti diversità riscontrate nelle caratteristiche finali dei vari prodotti stabilizzati.

La prima fase è quella che corrisponde alla formazione di geopolimeri in cui viene usata una quantità di soluzione attivatrice molto bassa e costituita dal 85,1% di NaSil e dal restante 14,9% di NaOH. In questa prima fase sono state svolte diverse prove sperimentali utilizzando ceneri volanti come agglomerante e sia gesso che scorie d'altoforno come additivi rispettando però sempre determinati rapporti in peso tra i vari componenti; alternativamente, sono anche state svolte alcune prove senza utilizzare nessun genere di additivo facendo reagire solamente le ceneri volanti, la soluzione attivatrice e i rifiuti da stabilizzare. Quello che si è fatto variare in questo primo periodo di prove, oltre alla quantità di soluzione attivatrice utilizzata, è stata la quantità di acqua aggiunta per raggiungere la conformazione tixotropica della pasta geopolimerica, mentre tutti gli altri componenti utili alla realizzazione del solido stabilizzato finale sono stati lasciati costanti.

Infatti come si può notare nella tabella seguente la quantità di ceneri volanti utilizzata come agglomerante è sempre la stessa, mentre la quantità di residuo è sempre stata lasciata invariata a parte che in 4 casi nei quali è stata leggermente ridotta (un caso in cui si sono utilizzate scorie d'altoforno come additivo, un caso in cui è stato utilizzato gesso e due casi in cui non è stato aggiunto nessun tipo di additivo).

L'acqua utilizzata è stata sempre aggiunta in quantità minima al fine di raggiungere le caratteristiche tixotropiche della pasta geopolimerica iniziale in quei casi in cui la soluzione attivatrice non era sufficiente a svolgere appieno la sua mansione.

PROVA	APC	CV	BFS	GESSO	NaSil- NaOH	ACQUA (ml)
1	0,7	1,4	0,3	-	0,74	112
2	0,7	1,4	0,3	-	1,07	-
3	0,7	1,4	0,3	-	0,9	30
4	0,7	1,4	0,3	-	0,74	30
5	0,7	1,4	0,3	-	0,74	32
6	0,7	1,4	0,3	-	0,74	70
7	0,525	1,4	0,3	-	0,74	66
8	0,7	1,4	-	-	1,07	46
9	0,7	1,4	-	-	0,9	33
10	0,7	1,4	-	-	0,74	88
11	0,525	1,4	-	-	0,74	76
12	0,525	1,4	-	-	0,74	80
13	0,7	1,4	-	0,3	0,74	34
14	0,7	1,4	-	0,3	0,74	85
15	0,525	1,4	-	0,3	0,74	85

Figura 30. Composizioni utilizzate nella prima fase di sperimentazione (dati riportati in rapporti in peso)

A seguito della preparazione di questi geopolimeri dalle differenti composizioni sono state effettuate tutte le prove sperimentali di tipo fisico (prove di compressione dopo 28 giorni da quando si è prodotto il geopolimero) e chimico (prova di lisciviazione per ottenere dati riguardanti il rilascio di metalli pesanti e misurazione del carbonio organico totale) spiegate nella sezione precedente. Per quel che riguarda la misurazione del carbonio organico totale sono riportate le prove a seguito di due successivi lavaggi, il primo che misura principalmente il rilascio superficiale mentre il secondo che dovrebbe misurare il carbonio stabilizzato all'interno una volta lavato quello superficiale. Qui di seguito nella figura 31 sono riportati tutti i dati relativi alle prove alle quali sono stati sottoposti i geopolimeri.

PROVA	RESISTENZA A COMPRESSIONE (28 g) [Mpa]	TC (1° lavaggio) [mg/l]	TC (2° lavaggio) [mg/l]	TOC (1° lavaggio) [mg/l]	TOC (2° lavaggio) [mg/l]	TIC (1° lavaggio) [mg/l]	TIC (2° lavaggio) [mg/l]
1	0,096	36,36	9,467	5,176	2,776	31,19	6,691
2	0,528	85,64	14,21	7,512	2,807	78,13	11,4
3	0,472	81,21	12,98	7,42	2,751	73,79	10,229
4	0,210	35,67	9,343	5,23	2,812	30,44	6,531
5	0,0106	33,66	9,284	5,544	2,291	28,11	6,993
6	0,120	33,98	9,301	5,671	2,287	28,309	7,014
7	0,250	34,54	9,76	5,87	2,223	28,67	7,537
8	0,287	95,77	11,87	7,241	2,079	88,53	9,789
9	0,271	99,67	12,01	7,34	2,13	92,33	9,88
10	0,203	94,63	11,9	7,429	1,98	87,201	9,92
11	0,14	70,33	15,78	9,234	6,45	61,096	9,33
12	0,042	68,79	14,3	9,189	6,055	59,6	8,243
13	0,057	4,88	2,33	1,76	0,78	3,12	1,55
14	0,048	4,984	2,546	1,837	0,81	3,147	1,736
15	0,132	3,152	3,77	1,272	1,282	1,88	2,488

Figura 31. Valori di resistenza a compressione e di carbonio organico dopo primo e secondo lavaggio

Nella preparazione di questi primi geopolimeri si sono riscontrati alcuni problemi che in seguito si sono ripercossi sulle proprietà dei prodotti finali in quanto il tentativo di mantenere bassa la concentrazione di soluzione attivatrice ha portato a valori di resistenza a compressione molto bassi che non rispettavano la normativa vigente (0,35 MPa a seguito di 28 giorni). Il fatto che il prodotto finale non arrivasse ad ottenere i valori di resistenza richiesti era intuibile già nel momento della preparazione poiché l'impasto iniziale, utilizzando una quantità di soluzione a base di silicato di sodio e soda molto bassa, non otteneva la tixotropicità tipica dei geopolimeri utilizzati nell'ambito della stabilizzazione. L'impasto per potersi definire tale quindi aveva bisogno di una consistente aggiunta di acqua che però, oltre a non portare alle esatte caratteristiche

della miscela (l'impasto non assumeva la consistenza di un gel ma sembrava più sabbia bagnata), abbassava anche il valore di resistenza a compressione delle varie provette.



Figura 32. Pasta geopolimerica che non assumeva la consistenza tixotropica richiesta

Per quel che riguarda invece la capacità di stabilizzare il carbonio organico totale ci siamo accorti come la strada fosse quella giusta in quanto i valori dopo il primo lavaggio (in cui veniva persa la maggior parte del carbonio superficiale) e anche quelli ottenuti dopo il secondo lavaggio rispettavano quelli minimi per la normativa spagnola, ovvero stando al di sotto del 5% del totale della soluzione finale (avendo fatto la misurazione in grammi su litro il nostro limite erano 50 g di TOC per litro di soluzione).

I valori migliori per quel che riguarda il TOC sono stati ottenuti nelle miscele utilizzando gesso come additivo che però sono anche quelle che presentano un valore di resistenza a compressione più basso poiché in aggiunta alla soluzione attivatrice si è dovuta mettere molta acqua. Queste provette non presentano neanche molta differenza di risultati tra il primo e il secondo lavaggio quindi potenzialmente il carbonio trattenuto non si trova sulla superficie del geopolimero bensì all'interno del solido stabilizzato. Per quel che riguarda invece i dati riguardanti gli altri campioni che, o non utilizzavano alcun additivo, o utilizzavano scorie d'altoforno, si è potuto notare come la resistenza a compressione è migliore ma allo stesso tempo i valori di rilascio di TOC peggiorano; a proposito di questo si è visto che quelli che avevano una resistenza a compressione maggiore erano quei campioni in cui si era utilizzata una quantità maggiore di soluzione attivatrice ed una

quantità minore di acqua che però avevano anche il difetto di stabilizzare meno il carbonio, sempre però rispettando le normative.



Figura 33. Geopolimeri dalla bassa resistenza a compressione

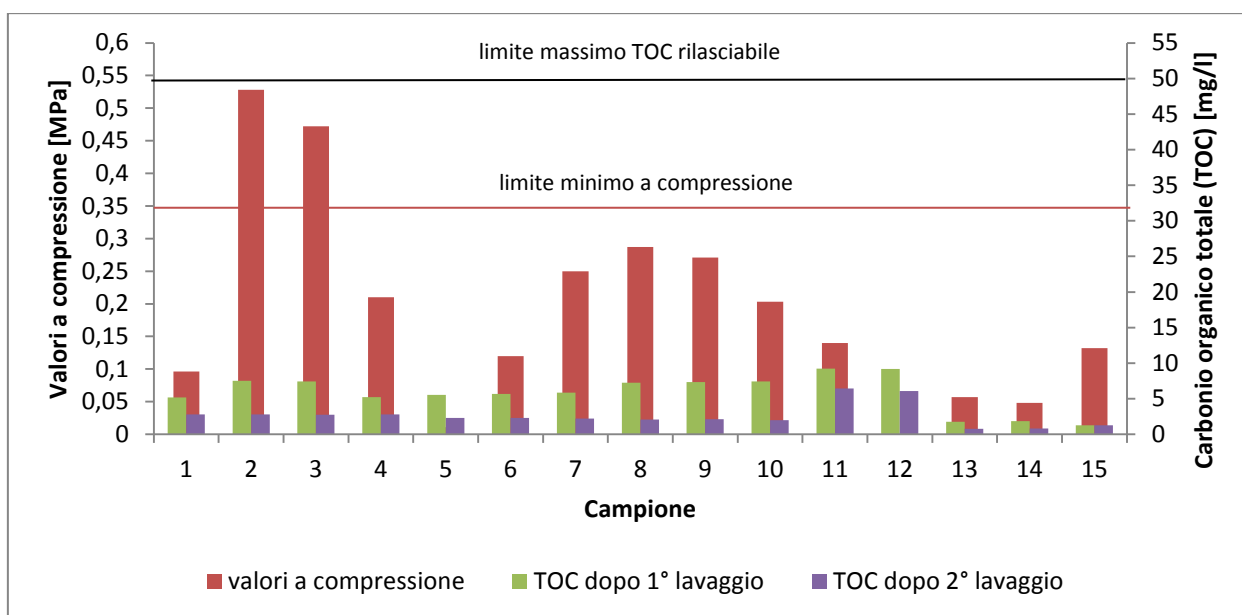


Figura 34. Confronto a compressione e per carbonio organico rilasciato per i primi 15 campioni

Sopra è riportato un istogramma che mette a confronto i primi 15 campioni analizzati, mettendo in luce tutti i problemi a compressione già citati in precedenza e riportando anche i valori di carbonio organico rilasciato (ben al di sotto del limite). Nella tabella seguente invece sono riportati i rilasci di metalli pesanti a seguito della prova di lisciviazione; i valori ottenuti sono accettabili per quel che riguarda ogni campione ma si è

potuto notare come i rilasci aumentassero all'aumentare della soluzione attivatrice utilizzata.

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
1	0,376	0,023	≤ 0,001	≤ 0,001	0,094	0,014	≤ 0,002	0,389	≤ 0,001	0,055	0,591	0,491	≤ 0,003	1,14	0,139
2	0,454	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,135	≤ 0,002	≤ 0,002	0,390	≤ 0,001	0,009	0,480	0,423	≤ 0,003	1,10	0,018
3	0,467	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,125	≤ 0,002	≤ 0,002	0,390	≤ 0,001	0,008	0,450	0,433	≤ 0,003	1,12	0,008
4	0,346	0,021	≤ 0,001	≤ 0,001	0,084	0,014	≤ 0,002	0,39	≤ 0,001	0,05	0,601	0,471	≤ 0,003	1,24	0,209
5	0,765	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,845	0,004	≤ 0,002	0,772	≤ 0,001	≤ 0,006	0,986	0,985	≤ 0,003	1,12	0,009
6	0,296	0,023	≤ 0,001	≤ 0,001	0,097	0,016	≤ 0,002	0,381	≤ 0,001	0,055	0,581	0,501	≤ 0,003	1,14	0,129
7	0,377	0,033	≤ 0,001	≤ 0,001	0,094	0,004	≤ 0,002	0,399	≤ 0,001	0,055	0,611	0,456	≤ 0,003	1,17	0,179
8	≤ 0,003	0,048	≤ 0,001	≤ 0,001	0,547	≤ 0,002	≤ 0,002	0,736	≤ 0,001	≤ 0,006	0,384	0,153	≤ 0,003	0,278	≤ 0,001
9	≤ 0,003	0,046	≤ 0,001	≤ 0,001	0,533	≤ 0,002	≤ 0,002	0,756	≤ 0,001	≤ 0,006	0,334	0,149	≤ 0,003	0,308	≤ 0,001
10	≤ 0,003	0,039	≤ 0,001	≤ 0,001	0,527	≤ 0,002	≤ 0,002	0,736	≤ 0,001	≤ 0,006	0,284	0,187	≤ 0,003	0,268	≤ 0,001
11	0,929	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,067	0,010	≤ 0,002	0,634	≤ 0,001	≤ 0,006	1,22	0,832	≤ 0,003	3,33	0,006
12	0,909	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,091	0,010	≤ 0,002	0,687	≤ 0,001	≤ 0,006	1,24	0,880	≤ 0,003	3,91	0,006
13	0,545	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,835	≤ 0,002	≤ 0,002	0,796	≤ 0,001	0,069	0,7450	0,725	≤ 0,003	1,23	0,033
14	0,520	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,805	≤ 0,002	≤ 0,002	0,846	≤ 0,001	0,071	0,730	0,765	≤ 0,003	1,62	0,034
15	0,568	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,241	0,012	≤ 0,002	0,686	≤ 0,001	≤ 0,006	0,489	0,663	≤ 0,003	3,46	0,006

Figura 35. Rilascio di metalli pesanti a seguito di una prova a lisciviazione [mg/l]

A seguito di questa prima analisi si è quindi cercato di ottimizzare, sia per quel che riguardava il rilascio di carbonio nell'ambiente, ma soprattutto per quel che riguardava la resistenza a compressione.

A questo punto si è quindi passati alla seconda fase nella quale si è cercato di aumentare la resistenza a compressione delle varie provette aggiungendo una quantità rilevante di soluzione attivatrice evitando così di aggiungere acqua e nella quale si è anche evitato di fare prove senza utilizzare alcun additivo poiché le provette precedenti di questo tipo non presentavano né vantaggi dal punto di vista meccanico né dal punto di vista

dell'intrappolamento del carbonio; tutti i campioni prodotti contenevano o gesso o scorie d'altoforno. In questa seconda parte si sono anche usate due differenti composizioni della soluzione attivatrice, la prima equivalente a quella usata in precedenza (85,1% di NaSil e 14,9% di NaOH), mentre la seconda composta dall'80,25% di NaSil e dal restante 19,75% di NaOH.

PROVA	APC	CV	BFS	GESSO	NaSil (85,1%) -NaOH (14,9%)	NaSil (80,25%) – NaOH (19,75%)	ACQUA (ml)
16	0,525	1,4	0,3	-	1,57	-	-
17	0,525	1,4	0,3	-	-	1,25	-
18	0,525	1,4	0,3	-	1,38	-	-
19	0,525	1,4	0,3	-	0,83	-	-
20	0,525	1,4	0,3	-	1,25	-	-
21	0,525	1,4	0,3	-	1,25	-	-
22	0,3	1,4	0,3	-	0,97	-	8
23	0,525	1,4	-	0,3	1,39	-	-
24	0,525	1,4	-	0,3	-	1,25	-

Figura 36. Composizioni utilizzate nella seconda fase di sperimentazione (dati riportati in rapporti in peso)

Anche in questo caso di seguito sono riportate le prove sperimentali a compressione e a lisciviazione per la misurazione del carbonio organico totale.

PROVA	RESISTENZA A COMPRESSIONE (28 g) [Mpa]	TC (1° lavaggio) [mg/l]	TC (2° lavaggio) [mg/l]	TOC (1° lavaggio) [mg/l]	TOC (2° lavaggio) [mg/l]	TIC (1° lavaggio) [mg/l]	TIC (2° lavaggio) [mg/l]
16	0,361	83,45	16,96	10,01	2,958	73,44	14,00
17	0,530	138,5	16,47	15,54	2,283	122,9	14,19
18	0,357	91,34	17,08	11,73	2,99	79,61	14,09
19	0,168	66,98	9,09	5,98	1,98	61	7,11
20	0,349	87,78	16,98	10,43	2,87	77,35	14,11
21	0,351	88,94	17,01	10,78	3,01	78,16	14
22	0,196	61,23	8,78	5,12	1,7	56,11	7,08
23	0,505	26,13	12,42	3,757	1,528	22,37	10,89
24	0,578	30,07	13,77	4,87	2,08	25,2	11,69

Figura 37. Valori di resistenza a compressione e di carbonio organico dopo primo e secondo lavaggio

In questo caso, aumentando la quantità di soluzione attivatrice e non utilizzando l'acqua si riesce ad arrivare alla classica conformazione tixotropica della pasta geopolimerica ottenendo anche dei risultati migliori per quel che riguarda la resistenza a compressione a scapito però della capacità di trattenere il carbonio organico totale. Si può infatti notare come i valori a compressione siano al di sopra del minimo predisposto dalla normativa spagnola (0,35 MPa), mentre i valori del TOC aumentano rispetto ai precedenti restando però nei limiti di accettabilità (la figura 37 confronta i valori di questo secondo gruppo di campioni analizzati). Cambiando invece il rapporto tra NaSil e NaOH si è potuto notare come all'aumentare della quantità di NaOH è aumentata anche la resistenza a compressione ma si è amplificato anche il problema della minor capacità di trattenere il carbonio organico.

Facendo questo tipo di prove sperimentali si è riscontrato un altro problema non trascurabile, infatti i geopolimeri prodotti con una quantità maggiore di soluzione attivatrice (questo problema risulta amplificato nei campioni in cui il rapporto NaSil-NaOH è minore) aumentavano notevolmente il loro volume, gonfiandosi e solidificandosi

sotto forma di solidi porosi. L'aumento dei pori porta ad una minor capacità di trattenere il carbonio superficiale e allo stesso tempo all'aumento del volume dei geopolimeri che quando in seguito dovranno essere depositati in discarica necessiterebbero di un volume molto maggiore per poter stabilizzare la stessa quantità di rifiuti trattati in precedenza. Il rigonfiamento dei geopolimeri era riscontrabili, in quantità sensibilmente minore, anche nella prima fase della sperimentazione ma non era stato preso in considerazione in quanto l'aumento del volume era molto ridotto. Per verificare cosa causasse il rigonfiamento si è provato a creare un geopolimero utilizzando solamente silicato di sodio senza l'aggiunta di soda, ma così facendo è stata necessaria una quantità molto maggiore di soluzione attivatrice e non si è comunque arrivati a creare un geopolimero che nella sua fase di preparazione raggiungesse le proprietà tixotropiche richieste. Si è visto però che così facendo non si aveva nessun tipo di rigonfiamento, di conseguenza la probabile causa del rigonfiamento era la soda. Questa scoperta ci pone però di fronte ad un nuovo problema poiché le soluzioni contenenti una bassa quantità di soluzione attivatrice o solo NaSil non raggiungono le proprietà meccaniche richieste mentre le soluzioni contenenti una percentuale più alta di soluzione attivatrice portano a geopolimeri con miglior resistenza a compressione ma con difetti dal punto di vista dell'aumento del volume e della stabilizzazione del carbonio.

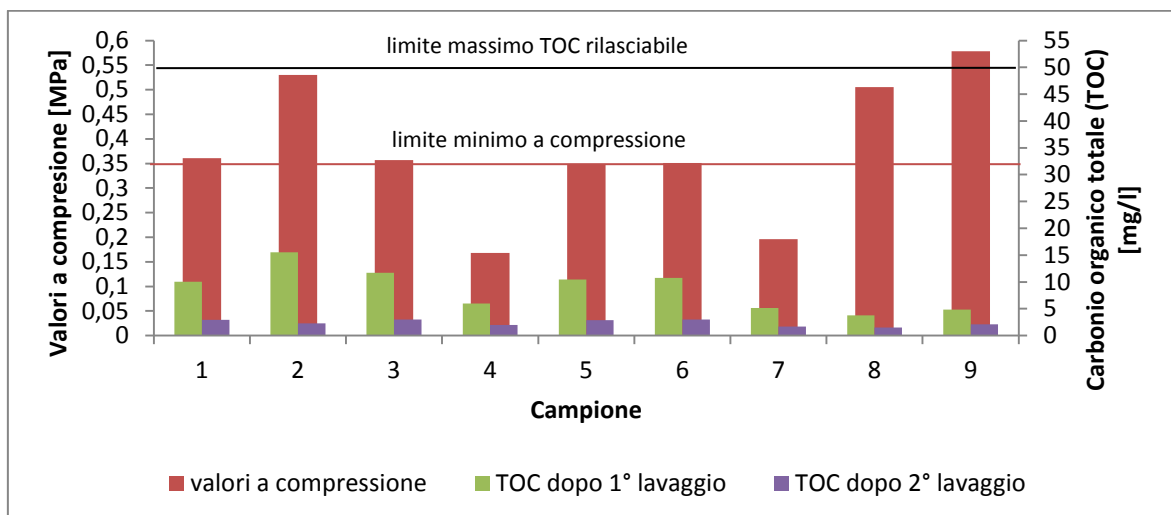


Figura 38. Confronto a compressione e per carbonio organico rilasciato del secondo gruppo di campioni



Figura 39-40. Geopolimeri creati con una quantità maggiore di soluzione di NaSil-NaOH

Un altro difetto che si è riscontrato, come riportato in figura in figura 40, è quello di un rilascio maggiore di metalli pesanti; questo problema risulta però secondario in quanto i limiti di rilascio di metalli resta sempre al di sotto di quello prestabilito dalla legge di conseguenza i risultati ottenuti, da questo punto di vista, sarebbero accettabili.

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
16	0,854	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,965	≤ 0,004	≤ 0,002	0,844	≤ 0,001	0,02	1,05	1,01	≤ 0,003	3,57	0,018
17	0,760	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,095	0,018	≤ 0,002	0,621	≤ 0,001	≤ 0,006	1,02	0,762	≤ 0,003	3,84	0,017
18	0,864	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,935	≤ 0,004	≤ 0,002	0,834	≤ 0,001	0,02	1,22	1,23	≤ 0,003	3,37	0,018
19	0,345	0,021	≤ 0,001	≤ 0,001	0,074	0,014	≤ 0,002	0,39	≤ 0,001	0,05	0,621	0,471	≤ 0,003	1,24	0,209
20	0,833	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,932	≤ 0,004	≤ 0,002	0,872	≤ 0,001	0,02	1,05	1,11	≤ 0,003	3,22	0,019
21	0,834	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,922	≤ 0,004	≤ 0,002	0,863	≤ 0,001	0,02	1,15	0,98	≤ 0,003	3,23	0,018
22	0,346	0,022	≤ 0,001	≤ 0,001	0,084	0,014	≤ 0,002	0,33	≤ 0,001	0,05	0,601	0,481	≤ 0,003	1,27	0,209
23	0,753	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,860	≤ 0,002	≤ 0,002	0,782	≤ 0,001	0,038	1,04	0,882	≤ 0,003	3,16	0,03
24	0,733	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,843	≤ 0,002	≤ 0,002	0,772	≤ 0,001	0,038	1,14	0,877	≤ 0,003	3,2	0,03

Figura 41. Rilascio di metalli pesanti a seguito di una prova a lisciviazione [mg/l]

A questo punto si è passati alla terza fase della produzione dei geopolimeri e per ovviare ai problemi riscontrati in precedenza si è deciso di cambiare il reattivo attivante utilizzato sostituendo la miscela di NaSil e NaOH con del silicato di potassio (KSil). I nuovi campioni

creati si è cercato di farli in modo tale che possedessero tutte le caratteristiche chimico-fisiche richieste, ovvero elevata resistenza a compressione, buona capacità di intrappolare il carbonio organico totale e i metalli pesanti (cosa che facevano già anche i campioni prodotti attraverso le due precedenti sperimentazione) e che non aumentassero notevolmente il volume una volta solidificati. Qui di seguito vengono riportate le nuove composizioni della miscela di partenza.

PROVA	APC	CV	BFS	GESSO	KSil	ACQUA (ml)
25	0,525	1,4	0,3	-	3,47	-
26	0,525	1,4	0,3	-	1,87	2
27	0,525	1,4	-	0,3	2,23	2
28	0,525	1,4	-	0,3	1,90	-

Figura 42. Composizioni utilizzate nella seconda fase di sperimentazione (dati riportati in rapporti in peso)

PROVA	RESISTENZA A COMPRESSIONE (28 g) [Mpa]	TC (1° lavaggio) [mg/l]	TC (2° lavaggio) [mg/l]	TOC (1° lavaggio) [mg/l]	TOC (2° lavaggio) [mg/l]	TIC (1° lavaggio) [mg/l]	TIC (2° lavaggio) [mg/l]
25	3,74	39,62	9,318	1,486	1,23	38,13	8,088
26	1,23	44,8	10,67	2,02	1,78	42,78	8,89
27	1,53	57,94	8,587	5,775	1,683	52,17	6,905
28	1,18	53,98	7,66	4,91	1,55	49,07	6,11

Figura 43. Valori di resistenza a compressione e di carbonio organico dopo primo e secondo lavaggio

Nella tabella precedente vengono riportate le caratteristiche chimico-fisiche dei nuovi geopolimeri ottenuti ed analizzando i risultati ottenuti, si può vedere come i questi rispecchino quelli cercati, infatti la resistenza a compressione di questi ultimi geopolimeri è aumentata di un ordine di grandezza e nei casi migliori è più di dieci volte maggiore al

limite imposto dalla legge; anche la ritenzione del carbonio organico assume valori ottimali stando ben al di sotto dei 50 g per litro di soluzione imposti dalla normativa spagnola (5% del totale). Un altro riscontro positivo si è avuto per quel che riguarda l'aumento del volume, infatti cambiando la soluzione attivatrice togliendo anche la percentuale di soda presente, si è visto come i geopolimeri mantenessero le dimensioni iniziali senza gonfiarsi e senza aumentare la loro porosità. Cambiando l'attivatore della reazione si è avuta anche un'altra inversione di tendenza in quanto, a differenza dei casi precedenti in cui i campioni che utilizzavano gesso come additivo stabilizzavano meglio il carbonio organico, qui la stabilizzazione migliore si ottiene utilizzando le ceneri d'altoforno come additivo. Utilizzando il silicato di potassio si è anche visto, come riportato nella figura 46, che si sono ottenuti i risultati migliori per la stabilizzazione di quasi tutti i metalli pesanti presenti nelle ceneri provenienti da incenerimento di rifiuti domestici e commerciali da immobilizzare (si sono ottenuti i risultati migliori per quel che riguarda la stabilizzazione di As, Cu, Mo, Pb, Sb, Se, V, Zn e risultati molto simili ai precedenti per quel che la stabilizzazione dei restanti metalli pesanti).



Figura 44. Geopolimero ottenuto con KSil

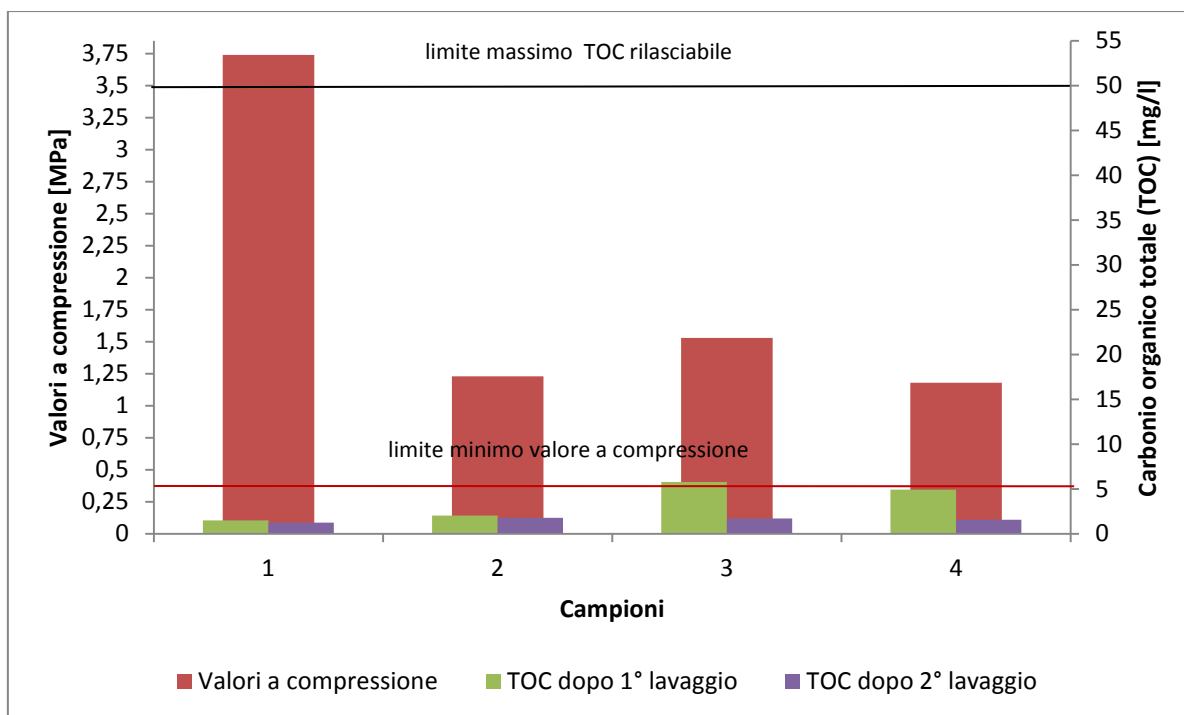


Figura 45. Confronto a compressione e per carbonio organico rilasciato dagli ultimi 4 campioni

Nella figura 44 si può notare come il limite minimo a compressione sia superato di gran lunga da tutti e 4 i provini utilizzati, mentre il limite di rilascio organico nell'ambiente si mantiene molto basso, all'incirca di un quinto del limite imposto dalla normativa spagnola vigente.

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
25	≤ 0,003	0,050	≤ 0,001	≤ 0,001	0,449	≤ 0,002	≤ 0,002	0,347	≤ 0,001	≤ 0,006	0,027	0,093	≤ 0,003	0,095	≤ 0,001
26	≤ 0,004	0,049	≤ 0,001	≤ 0,001	0,459	≤ 0,002	≤ 0,002	0,356	≤ 0,001	≤ 0,006	0,028	0,102	≤ 0,003	0,095	≤ 0,001
27	0,414	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,724	≤ 0,002	≤ 0,002	0,734	≤ 0,001	0,013	0,778	0,616	≤ 0,003	2,18	0,006
28	0,401	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,702	≤ 0,002	≤ 0,002	0,722	≤ 0,001	0,013	0,788	0,598	≤ 0,003	2,28	0,006

Figura 46. Rilascio di metalli pesanti a seguito di una prova a lisciviazione [mg/l]

5.3 ANALISI DEI RISULTATI

Dopo aver effettuato tutte le precedenti prove sperimentali si è passati all'analisi dei risultati selezionando solamente i 12 campioni più interessanti dal punto di vista chimico fisico che permettono di fare un confronto migliore sulle proprietà a compressione, di stabilizzazione dei metalli pesanti e per quel che riguarda il rilascio del carbonio organico totale.

Come si è potuto notare nel capitolo precedente trattante le prove sperimentali, la ricerca, con il susseguirsi delle sperimentazioni, è sempre diventata più settoriale e funzionale all'ottimizzazione delle varie caratteristiche dei solidi finali; proprio per questo motivo è anche diminuita la quantità di campioni prodotti con il susseguirsi delle prove, in quanto ad ogni fase veniva apportata una nuova miglioria che permetteva di capire quali tipi di sperimentazioni dovevano ancora essere svolti e quali invece non era più necessario effettuare.

I campioni scelti, come riportato nella tabella seguente (figura 47), sono stati 7 (campioni 1, 2, 5, 8, 12, 14, 15) per quel che riguarda la prima fase della sperimentazione, comprendenti sia prove effettuate con l'aggiunta di un additivo (scorie d'altoforno e gesso) che prove senza nessun tipo di additivo aggiunto, 3 (campioni 16, 17, 23) per quel che riguarda la seconda fase e 2 (campioni 25, 27) per la terza fase, di cui nessuno di questi ultimi 5 campioni prodotti senza l'aggiunta di alcun tipo di additivo.

Nelle due tabelle seguenti sono riportate, le composizioni dei vari campioni nella prima, mentre nella seconda sono riportati i dati di resistenza a compressione e quelli riguardanti il carbonio organico totale rilasciato a seguito di un primo lavaggio ed a seguito di un secondo dei 12 campioni selezionati per il confronto finale.

I campioni sono ordinati in ordine cronologico secondo la data di produzione in modo tale che risultino immediate le migliorie effettuate passando dalla prima alla terza fase di sperimentazione.

FASE	CAMPIONE	COMPOSIZIONE						
		APC	CV	BFS	GESSO	NaSil-NaOH (85,1%-14,9%)	Ksil	ACQUA [ml]
1 [^]	1	0,7	1,4	0,3	-	0,74	-	112
	2	0,7	1,4	0,3	-	1,07	-	-
	3	0,7	1,4	-	-	1,07	-	46
	4	0,7	1,4	0,3	-	0,74	-	32
	5	0,7	1,4	-	0,3	0,74	-	85
	6	0,525	1,4	-	0,3	0,74	-	85
	7	0,525	1,4	-	-	0,74	-	80
2 [^]	8	0,525	1,4	0,3	-	1,57	-	-
	9	0,525	1,4	-	0,3	1,39	-	-
	10	0,525	1,4	0,3	-	1,25	-	-
3 [^]	11	0,525	1,4	0,3	-	-	3,47	-
	12	0,525	1,4	-	0,3	-	2,23	2

Figura 47. Composizione campioni più significativi (composizione espressa in rapporti in peso)

FASE	CAMPIONE	PROVE SPERIMENTALI		
		VALORI A COMPRESSIONE [MPa]	TOC DOPO 1° LAVAGGIO [mg/l]	TOC DOPO 2° LAVAGGIO [mg/l]
1 [^]	1	0,096	5,176	2,776
	2	0,528	7,512	2,807
	3	0,287	7,241	2,079
	4	0,106	5,545	0,8103
	5	0,048	1,837	1,282
	6	0,132	1,272	6,055
	7	0,042	9,189	2,291
2 [^]	8	0,361	10,01	2,958
	9	0,505	3,757	1,528
	10	0,53	15,54	2,283
3 [^]	11	3,74	1,486	1,23
	12	1,53	5,775	1,683

Figura 48. Valori a compressione e di rilascio di carbonio organico a seguito di due lavaggi

Analizzando i dati riportati nelle tabelle precedenti si deduce immediatamente come i dati che riguardano i valori a compressione vadano aumentando con il succedersi delle prove sperimentali, infatti il problema più grosso riscontratosi nella prima fase di produzione era quello della resistenza meccanica inferiore a quella minima prestabilita dalla normativa spagnola (0,35 MPa). Solamente un campione (il secondo) rispettava questo vincolo e il suddetto campione era uno dei pochi prodotti con una quantità di soluzione attivatrice superiore rispetto agli altri; la conseguenza immediata di questo risultato mi ha portato a produrre geopolimeri con una quantità di soluzione attivatrice molto superiore. A questo punto i risultati non si sono dimostrati soddisfacenti quanto immaginato, infatti, nonostante l'aumento della resistenza a compressione e delle relative proprietà meccaniche, i solidi finali presentavano problemi per quel che riguardava la stabilizzazione del carbonio organico (minore della precedente però sempre al di sotto del limite massimo ma in aumento rispetto alla fase precedente) e soprattutto per quel che riguardava l'aumento di volume effetto della maggior quantità di soda) dei geopolimeri, che con questa nuova composizione si gonfiavano eccessivamente portando ad un aumento di volume di quasi 1/3 in più rispetto al volume iniziale.

Per ovviare ai problemi riscontrati nelle due precedenti fasi si è quindi pensato di cambiare la soluzione attivatrice sostituendo la precedente composta da silicato di sodio ed idrossido di sodio con una composta solamente da silicato di potassio. Utilizzando questa nuova composizione si è arrivati ai risultati sperati sia per quel che riguardava la resistenza a compressione, molto più elevata che in entrambe le due fasi precedenti, sia per quel che riguarda la stabilizzazione del carbonio organico totale, che si è riportata sui valori ottimali riscontrati nella prima fase, sia per quel che riguarda l'aumento del volume del solido finale.

Nel grafico seguente (figura 49) viene riportato il confronto tra i 12 campioni selezionati per quel che riguarda i valori a compressione, sia per quel che riguarda il rilascio di carbonio organico a seguito dei due lavaggi effettuati.

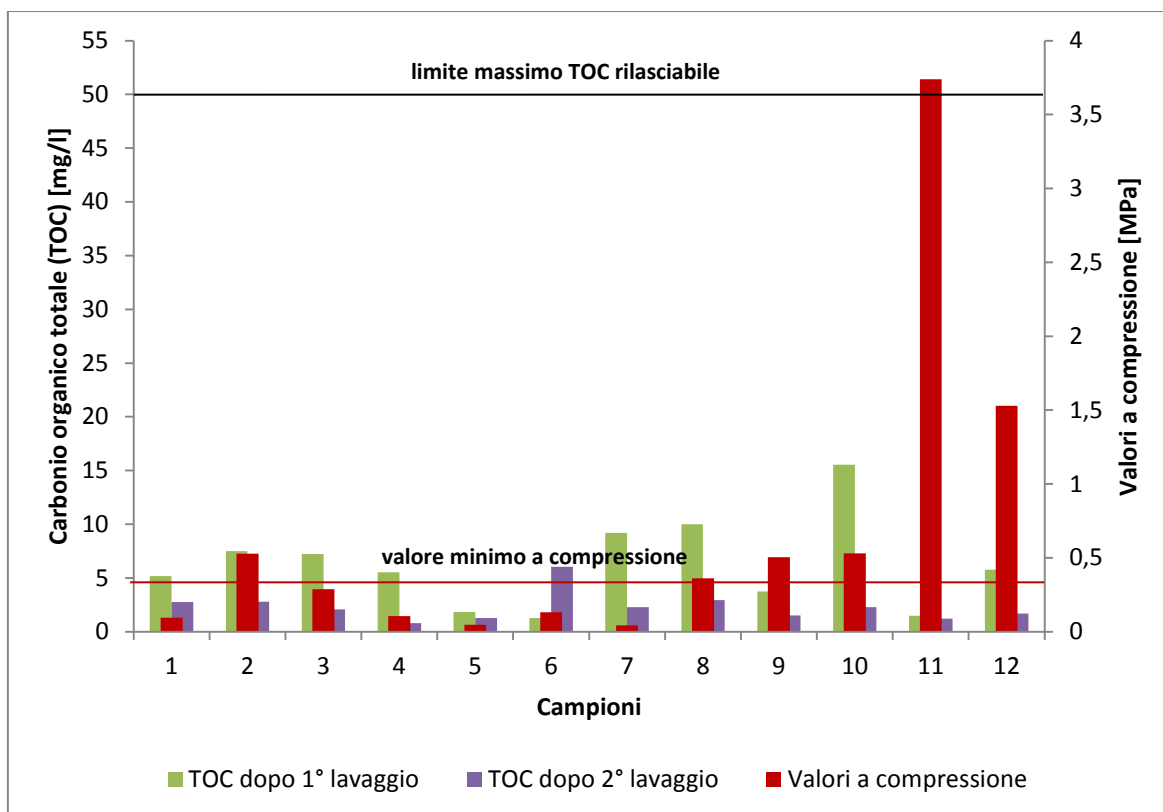


Figura 49. Confronto a compressione e per carbonio organico rilasciato nei 12 campioni selezionati

A seguito di queste valutazioni riferite alle proprietà meccaniche dei materiali e alla capacità di stabilizzare il carbonio organico totale è anche stata fatta una valutazione per quel che riguarda la quantità di metalli pesanti presenti nella soluzione lisciviata.

Come si può notare nella tabella seguente (Figura 50) i valori di rilascio di metalli sono bassi e generalmente al di sotto dei limiti imposti dalla legge spagnola. I valori evidenziati in giallo in tabella sono i valori più bassi per quel che riguarda il grado di rilascio per ciascun metallo e si può vedere come diverse composizioni siano migliori per la stabilizzazione di determinati metalli, mentre altre composizioni siano più adatte per l'immobilizzazione di altri metalli. Si può però anche vedere che i risultati più positivi sono stati ottenuti con il secondo e il terzo campione e soprattutto con l'undicesimo campione, il quale è anche il campione migliore per quel che riguarda tutte le altre proprietà chimiche e fisiche.

PROVA	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
1	0,376	0,023	≤ 0,001	≤ 0,001	0,094	0,014	≤ 0,002	0,389	≤ 0,001	0,055	0,591	0,491	≤ 0,003	1,14	0,139
2	0,454	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,135	≤ 0,002	≤ 0,002	0,390	≤ 0,001	0,009	0,480	0,423	≤ 0,003	1,10	0,018
3	≤ 0,003	0,048	≤ 0,001	≤ 0,001	0,547	≤ 0,002	≤ 0,002	0,736	≤ 0,001	≤ 0,006	0,384	0,153	≤ 0,003	0,278	≤ 0,001
4	0,765	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,845	0,004	≤ 0,002	0,772	≤ 0,001	≤ 0,006	0,986	0,985	≤ 0,003	1,12	0,009
5	0,520	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,805	≤ 0,002	≤ 0,002	0,846	≤ 0,001	0,071	0,730	0,765	≤ 0,003	1,62	0,034
6	0,568	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,241	0,012	≤ 0,002	0,686	≤ 0,001	≤ 0,006	0,489	0,663	≤ 0,003	3,46	0,006
7	0,909	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,091	0,010	≤ 0,002	0,687	≤ 0,001	≤ 0,006	1,24	0,880	≤ 0,003	3,91	0,006
8	0,854	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,965	0,004	≤ 0,002	0,844	≤ 0,001	0,020	1,05	1,01	≤ 0,003	3,57	0,018
9	0,753	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,860	≤ 0,002	≤ 0,002	0,782	≤ 0,001	0,038	1,04	0,882	≤ 0,003	3,16	0,030
10	0,760	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,095	0,018	≤ 0,002	0,621	≤ 0,001	≤ 0,006	1,02	0,762	≤ 0,003	3,84	0,017
11	≤ 0,003	0,050	≤ 0,001	≤ 0,001	0,449	≤ 0,002	≤ 0,002	0,347	≤ 0,001	≤ 0,006	0,027	0,093	≤ 0,003	0,095	≤ 0,001
12	0,414	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,724	≤ 0,002	≤ 0,002	0,734	≤ 0,001	0,013	0,778	0,616	≤ 0,003	2,18	0,006

Figura 50. Rilascio di metalli pesanti a seguito di una prova a lisciviazione [mg/l]

In conclusione si può quindi dire che il campione migliore, sia per qual che riguarda le proprietà meccaniche, sia per quel che riguarda il rilascio di carbonio organico totale e sia per quel che riguarda l'immobilizzazione dei metalli pesanti è il campione numero 11, quello composto da rifiuto da stabilizzare, ceneri volanti come agglomerante, scorie d'altoforno come additivo e silicato di potassio come soluzione attivatrice.

6 - CONCLUSIONI

A seguito delle analisi sperimentali svolte presso l'Universidad de Sevilla, si è arrivati a concludere che la scelta della tecnologia di stabilizzazione e solidificazione per mezzo di geopolimerizzazione per l'immobilizzazione di materia organica proveniente da rifiuti commerciali e domestici è una scelta che, attraverso adeguati accorgimenti, si può definire vincente.

Questo lo si può affermare in quanto, a seguito di determinate prove sperimentali di tipo fisico e chimico, e cambiando diverse composizioni per la formulazione dei geopolimeri atti alla stabilizzazione dei rifiuti, si è riusciti ad ottenere dei campioni che rispettavano le normative e la legislazione spagnola.

Queste normative erano rispettate sia dal punto di vista fisico, poiché erano verificati i limiti a compressione, sia dal punto di vista chimico in quanto i rilasci di carbonio organico e di metalli pesanti riscontrati risultavano ben al di sotto dei limiti imposti.

Di conseguenza si può quindi affermare che la soluzione adottata in questa sperimentazione potrebbe essere una valida alternativa per il trattamento dei rifiuti al semplice incenerimento o al deposito in discarica senza previo pretrattamento.

7 - BIBLIOGRAFIA

- [1] Alonso, J. L.; Wesche, K. 1991. Fly ash in concrete - Properties and Performance. Report of Technical Committee 67-FAB. Use of Fly Ash in Building. RILEM. Ed. Wesche, K.
- [2] Anderson, M.; Jones, R.; McCarthy, M. 2008. Established uses of combustion residues. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications. Wiley and Sons Ltd. Chichester, England.
- [3] Ahmaruzzaman, M. 2010. A review on the utilization of fly ash. Progress in Energy and Combustion Science. 36. 327-363.
- [4] Akhter, H.; Buttler, L.G.; Branz, S.; Cartledge, F.K.; Tittlebaum, M.E. 1990. Immobilization of As, Cd, Cr and Pb-containing soils by using cement or pozzolanic fixing agents. Journal of Hazardous Materials. 24 (2-3). 145-155.
- [5] Blanco, F.; Garcia, P.; Mateos, P.; Ayala, J. 2000. Characteristics and properties of lightweight concrete manufactured with cenospheres. Cement and Concrete Research. 30. 1715-1722.
- [6] Braymand-Morel, S.; Clastres, P.; Pellequer, A. 2000. Mineralogical, hydraulic and mechanical characterisation of solidified and stabilised MSWI fly ash. Contribution of blast furnace slag. In: G.R. Wooley, J.J.J.M. Goumans, P.J. Wainwright (Eds.). Waste Materials in Construction, Elsevier Science Ltd. 260-266.
- [7] Cheng, T.W.; Chiu, J.P. 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. Minerals Engineering. 16. 205-210.

- [8] Conner, J.R. 1990. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. Van Nostrand-Reinhold. New York.
- [9] Conner J.R., Hoeffner, S.L. 1998. Critical review of stabilisation/solidification technology, Critical Reviews in Environmental Science and technology. 28 (4): 397-462).
- [10] Davidovits, J. 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis. 37. 1633-1656.
- [11] Davidovits, J. 1993. From ancient concrete to geopolymers. Arts et Metiers Mag. 180, 8-16.
- [12] Dermatas, D.; Meng, X. 2003. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. Engineering Geology. 70. 377-394
- [13] Directiva del Consejo 75/442/CEE, de 15 de julio de 1975, relativa a los residuos (con las modificaciones de la Directiva del Consejo 91/156/CEE, de 18 de marzo de 1991).
- [14] Directiva del Consejo 91/689/CEE, relativa a residuos peligrosos.
- [15] Directiva del Consejo 2000/76/CE, relativa a la incineración de residuos.
- [16] Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Palomo, A.; Van Deventer, J.S.J. 2007-3. Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science. 42. 2917-2933.
- [17] EIPPCB 2006-1. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incinerator.

- [18] Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2003. Characterization of fly ashes. Potencial reactivity as alkaline cements. *Fuel*. 82 (8), 2259-2265.
- [19] Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Macphee, D.E.; Lachowski, E.E. 2005-1. Fixing arsenic in alkali-activated cementitious matrices. *Journal of American Ceramic Society*. 88 (5). 1122-1126.
- [20] Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Sobrados, I.; Sanz, J. 2006-1. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 91. 111-119.
- [21] Fernández-Olmo, I.; Lasa, C.; Irabien, A. 2007. Modeling of zinc solubility in stabilized/solidified electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 144 (3). 720-724.
- [22] Fuoco, R.; Ceccarini, A.; Tassone, P.; Wei, Y.; Brongo, A.; Francesconi, S. Innovative stabilization/solidification processes on fly ash from an incinerator plant of urban solid waste. *Microchemical Journal*. 79. 29-35.
- [23] Gebler, S.H.; Klieger, P. 1986. Effect of Fly Ash on Physical Properties of Concrete. *ACI Special Publication (SP-91) on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*. 1-50.
- [24] Hjelmar O. "Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues". *Journal of Hazardous Materials* 47, 345-368 (1996).
- [25] Hjelmar, O.; Birch, H.; Hansen, J.B. 1999. Development of a process for treatment of APC residues from MSW incinerators prior to landfilling. In: T.H. Christensen, R. Cossu, R. Stegemann (Eds.). *Proceedings of the Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, SARDINIA`99, Cagliari, Italy. Volumen I*. 543-548.

- [26] IAWG. 1997. Municipal solid waste incinerator residues. Studies in Environmental Science. Volume 67, Pages 1-974. Elsevier.1997.
- [27] Isenburg, J.; Moore, M. 1992. Generalized acid neutralization capacity test. In: T.M. Gilliam and C.C. Wiles (Eds.). Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes 2, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, PA. ASTM STP 1123. 361–377.
- [28] Kumar, S.; Kumar, R.; Alex, T.C.; Bandopadhyay, A.; Mehrotra, S.P. 2005. Effect of mechanically activated fly ash on the properties of geopolymers. In: Proceeding of the World Congress Geopolymer 2005. Saint-Quentin, Francia. 113-116.
- [29] Kumpiene, J.; Lagerkvist, A.; Maurice, C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. Waste Management. 28. 215-225.
- [30] Lasa, M^a Cristina. 2007. Estudio u modelado de la solubilidad de metales pesados en polvo de acería estabilizado/solidificado con cemento Portland. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. España.
- [31] Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. BOE número 96 de 22 de abril de 1998.
- [32] Ley 22/2011, de residuos y suelos contaminados (la “LRSC”) que deroga la Ley 10/1998 de Residuos y transpone la Directiva 2008/98/CE de 19 de noviembre de 2008.
- [33] Lin, K.L.; Wang, K.S.; Lin, C.Y.; Lin, C.H. 2004. The hydration properties of pastes containing municipal solid waste incinerator fly ash slag. Journal of Hazardous Materials. 109 (1-3). 173-181.

- [34] Ling, Y.; Hui-Sheng, S. 2004. Leaching behaviors of heavy metals in MSWI fly ash and the immobilization mechanism of cement. *Jianzhu Cailiao Xuebao*. 7(1). 76-80.
- [35] Luna Galiano, Y.; Fernández Pereira, C.; Izquierdo, M.; Vale Parapar, J. Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers. *Journal of Hazardous Materials*. 185 (2011) 373–381.
- [36] Lundtorp, K.; Jensen, D.L.; Sorensen, M.A.; Morgensen, E.P.B. 1999. Stabilization of APC-Residues with FeSO₄. In: T.H. Christensen, R. Cossu, R. Stegemann (Eds.). *Proceeding in the Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, SARDINIA`99*. Cagliari, Italy. Volumen I. 549-556.
- [37] Madani, A.; Aznar, A.; Sanz, J.; Serratosa, J.M. 1990. Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites: influence of thermal preactivation. *Journal of Physical Chemistry*. 94 (2). 760-5.
- [38] Mangialardi, T. Paolini. A.E.; Poletti. A.; Sirini. P. 1999. Optimization of the solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementitious matrices. *Journal of Hazardous Materials B70*. 53-70.
- [39] Palacios, M.; Palomo, A. 2004. Alkali-activated fly ash matrices for lead immobilisation: a comparison of different leaching test. *Advances in Cement Research*. 16. 137-144.
- [40] Palomo, A.; Palacios, M. 2003-2. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous waste. Part II. Stabilisation of chromium and lead. *Cement and Concrete Research*. 33 (2). 289-295.

- [41] Pieteersen, Hans S., Bijen, Jan M., 1991. Reactivity of low-Ca fly ash in cement; Waste Materials in Construction. J.J.J.R. Goumans, H.A. Van der Sloot y Th. G. Aalbers, Eds. 651-654. Elsevier.
- [42] Poletini, A.; Pomi, R.; Sirini, P.; Testa, F. 2001. Properties of Portland cement-stabilised MSWI fly ashes. Journal of Hazardous Materials. B88. 123-138.
- [43] Quina, M.J.; Bordado, J.C.; Quinta-Ferreira, R.M. 2008. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview. Waste Management. 28. 2097-2121
- [44] Real Decreto 833/1988, de 20 de Julio, por el que se aprueba el reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, básica de residuos tóxicos y peligrosos.
- [45] Real Decreto 363/1995, de 10 de Marzo, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas.
- [46] Real Decreto 952/1997, de 20 de Junio, por el que se modifica el Reglamento para la Ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, aprobado mediante Real Decreto 833/1988, de 20 de julio. BOE número 160 de 5 de julio de 1997.
- [47] Sorensen, M.A.; Stackpoole, M.; Bender-Koch, C.; Bordia, R.; Benjamin, M.M.; Christensen, T.H. 2000. Thermal treatment of iron oxide stabilized APC residues from waste incineration and the effect on heavy metal binding. In: G.R. Wooley, J.J.J.M. Goumans, P.J. Wainwright (Eds.). Waste Materials in Construction, Elsevier Science Ltd. 2000. 281-286.
- [48] Thompson, A. 2008. The current and future nature of combustion ashes. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). Combustion

Residues. Current, Novel and Renewable Applications. Wiley and Sons Ltd, (2008) Chichester, England.

- [49] Uchida, T.; Itoh, I.; Harada, K. 1996. Immobilization of heavy metals contained in incinerator fly ash by application of soluble phosphate— Treatment and disposal cost reduction by combined use of “High Specific Surface Area Lime”. *Waste Management*. 5/6 16. 475-481.
- [50] Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lorenzen, L. 1998. Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerized fly ash. *Metallurgical and Materials Transactions*. B29. 659-669/283-291.
- [51] Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Schwartzman, A. 1999-3. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Materials and leaching characteristics. *Minerals Engineering*. 12 (1). 75-91.
- [52] Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J. 1999-1. The effects of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*. 29 (8). 1189-1200.
- [53] Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2000. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Internacional Journal of Mineral Processing*. 59 (3). 247-266.
- [54] Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2003-1. Effect of source materials on geopolymerisation. *Industrial Engineering and Chemical Research*. 42. 1698-1706.
- [56] Yip, C.K.; Van Deventer, J.S.J. 2003. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science*. 38 (18). 3851-3860.

- [57] Zhang, J.; Provis, J.L.; Feng, D.; Van Deventer, J.S.J. 2008-2. The role of sulphide in the immobilization of Cr (VI) in fly ash geopolymers. *Cement and Concrete Research*. 38 (5). 681-688.
- [58] Coz A.; Andres A.; Soriano S.; Viguri J.R.; Ruiz M.C.; Irabien J.A.; *Journal of Hazardous Materials*. Influence of commercial and residual sorbents silicates as additives on the stabilization/solidification of inorganic and inorganic industrial waste.
- [59] Conner J.R.; Hoeffner S.L.; WMX Technologies, Inc., WMX Technology center-West, 1950 S Batavia Ave., Geneva, Illinois 60134. A critical review of Stabilization/Solidification Technology.
- [60] Lancellotti I.; Kamseu E.; Barbieri L.; Corradi A.; Leonelli C.; Dipartimento di ingegneria dei materiali e dell'ambiente, Università di Modena e di Reggio Emilia. Municipal solid waste incinerator fly ash to obtain geopolymers.
- [61] Lancellotti I.; Kamseu E.; Barbieri L.; Leonelli C.; Ponzoni C.; Romagnoli M.; Dipartimento di ingegneria dei materiali e dell'ambiente, Università di Modena e di Reggio Emilia. Geopolimeri: l'attivazione chimica per materiali sostenibili.
- [62] Comrie D.C.; Ritcey D.J.; Paterson J.H.; D Comrie Consulting Ltd. 120 Traders Boulevard East Suite 209 Mississauga, Ontario L4Z 2H7. Application of geopolymer technology to waste stabilization.
- [63] U.S. EPA/National service center for environmental publications; Solidification/stabilization use at superfund sites
- [64] Luna Y.; Fernandez-Pereira C.; Vale J.F.; Alberca L.; Escuela superior de ingenieros de Sevilla; ingeniería química y ambiental; Waste stabilization/solidification (S/S) using fly ash-based geopolymers. Influence of carbonation on the S/S of an eaf dust.

- [65] Phair J.W.; Van Deventer J.S.J.; Departement of chemical engineering, the university of Melbourne, Victoria 3010, Australia. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers.

- [66] Ogundiran M.B.; Nugteren H.W.; Witkamp G.J.; Delft university of technology, department of chemical engineering, product and process engineering group, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands; Immobilization of lead smelting slag within spent aluminate-fly ash based geopolymers.

- [67] Spence R.; Barton J.; Oak Ridge national laboratory, Tennessee, USA; Using fly ash and slag to improve the stabilization properties of cement waste forms

- [68] Bates E.R.; Dean V.P.; Klich I.; U.S. environmental protection agency, Cincinnati, Ohio, USA; Chemical stabilization of mixed organic metal compounds: EPA SITE program demonstration of the silicate technology corporation process.

RINGRAZIAMENTI

Vorrei ringraziare il Professor Maurizio Masi per la sua grande disponibilità, sia inizialmente, avendomi permesso di svolgere la parte sperimentale del mio lavoro di tesi presso l'Universidad de Sevilla, sia per quel che riguarda il lavoro svolto in collaborazione presso il Politecnico di Milano, un lavoro svolto sempre serenamente e terminato grazie all'apporto di fondamentali consigli da parte del Professore.

In secondo luogo vorrei ringraziare l'Universidad de Sevilla che mi ha permesso di svolgere il mio progetto di tesi mettendomi a disposizione strutture e soprattutto personale che mi è stato di grande aiuto. A questo proposito un ringraziamento molto sentito va al Professor Costantino Fernandez Pereira e alla Professoressa Yolanda Luna Galiano che mi hanno supportato per l'intero percorso di sperimentazioni svolto nei laboratori sivigliani.