

IMPIANTO IPPC (CODICE IPPC ex 5.1.-5.3. ora 5.1.b.c.d.-5.3.a.2.3.-5.3.b.2.):

IMPIANTO COMPLESSO DI STOCCAGGIO (DEPOSITO PRELIMINARE E MESSA IN RISERVA),

RECUPERO E TRATTAMENTO DI RIFIUTI PERICOLOSI E NON PERICOLOSI

sito nel Comune di Ostuni (BR), in Zona Industriale, alla Strada Comunale "Sansone-Monticelli" n°13
nonché individuato nel N.C.E.U. del Comune di Ostuni (BR) al foglio di mappa n°74, particella n°656

AUTORIZZAZIONE INTEGRATA AMBIENTALE (AIA):

Regione Puglia - Ufficio Tutela dall'Inquinamento Atmosferico - IPPC/AIA:

Determinazione del Dirigente n°245 del 12/05/2009 (AIA)

Determinazione del Dirigente n°450 del 05/08/2009 (Rettifica all'AIA)

Determinazione del Dirigente n°480 del 15/09/2009 (Integrazione ed ulteriore rettifica all'AIA)

DOMANDA DI RINNOVO DELL'AIA

ai sensi dell'articolo 29-octies del Decreto Legislativo n°152 del 03/04/2006,
come integrato e/o modificato dal Decreto Legislativo n°46 del 04/03/2014

Allegato 14.3:

Scheda di associazione inquinanti-trattamenti e Schede di trattamento

ECO.IMPRESA S.r.l.

Sede legale e Impianto IPPC:

Zona Industriale, Strada Comunale "Sansone-Monticelli" n°13, 72017 Ostuni (BR)

C.F./P.IVA: 01684690744

Tel.: 0831/340000 - **Fax:** 0831/305977

Web: www.ecoimpresa.it

E-mail: info@ecoimpresa.it

PEC: info@pec.ecoimpresa.it

Referente IPPC: Sig. Francesco NOSARTI

Il Gestore

ECO.IMPRESA S.r.l.

Amministratore Unico e Legale Rappresentante
(Sig. Cosimo PATISSO)

I Tecnici Incaricati

Dott. Ing. Giammarco LUPO
Dott. Geol. Gianfranco MORO
Dott. Ing. Domenico SPECIALE

Data: 24/10/2014	Revisione: 01	Causale: Domanda di rinnovo dell'AIA
Data: 23/07/2008	Revisione: 00	Causale: Domanda di AIA
Questo elaborato, ai sensi di legge, non può essere copiato, riprodotto e/o divulgato, anche in parte, senza le previste autorizzazioni.		

N°	Tipologia delle sostanze	Elenco delle sostanze di cui all'Allegato 5 al Titolo V "Bonifica di siti contaminati" (ex D.Lgs. 152/2006)	Range di concentrazione sul rifiuto tal quale		Rif. Scheda di trattamento								Percentuale di conversione dell'inquinante in prodotti poco solubili	Risultato atteso al test di cessione (ex D.M. 27/09/2010)		Possibili emissioni derivanti dal trattamento	Sistema di abbattimento delle emissioni
			da mg/kg	a mg/kg	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°		da mg/l	a mg/l		
1	Composti inorganici	Antimonio	0	5000	A	B	C	H	I				70-98	0,01	5	Particolato	Scrubber
2		Arsenico	0	5000	A	B	C	F	H	I			70-98	0,05	2,5	Particolato	Scrubber
3		Berillio	0	10000	A	B	C	D	E	F	H	I	70-98	0,01	5	Particolato	Scrubber
4		Cadmio	0	10000	A	B	C	F	H	I			70-98	0,001	0,2	Particolato	Scrubber
5		Cobalto	0	5000	A	B	C	D	E	F	H	I	70-98	0,01	5	Particolato	Scrubber
6		Cromo totale	0	20000	A	B	C	H	I				70-98	0,005	7	Particolato	Scrubber
7		Cromo VI	0	5000	G								70-98	0,005	7	Particolato	Scrubber
8		Mercurio	0	1000	F	H	I						70-98	0,0001	0,05	Particolato	Scrubber
9		Nichel	0	10000	A	B	C	D	E	F	H	I	70-98	0,01	4	Particolato	Scrubber
10		Piombo	0	50000	A	B	C	D	E	F	H	I	70-98	0,01	5	Particolato	Scrubber
11		Rame	0	50000	A	B	C	D	E	F	H	I	70-98	0,02	10	Particolato	Scrubber
12		Selenio	0	50000	A	B	C	H	I				70-98	0,001	0,7	Particolato	Scrubber
13		Stagno	0	50000	A	B	C	F	H	I			70-98	0,02	5	Particolato	Scrubber
14		Tallio	0	50000	A	B	C	H	I				70-98	0,02	5	Particolato	Scrubber
15		Vanadio	0	50000	A	B	C	H	I				70-98	0,02	2	Particolato	Scrubber
16		Zinco	0	50000	A	B	C	D	E	F	H	I	70-98	0,01	20	Particolato	Scrubber
17		Cianuri (liberi)	0	50000	A	B	C	H	I				70-98	0,02	5	Particolato	Scrubber
18		Fluoruri	0	50000	A	B	C	D	E	H	I		70-98	0,1	50	Particolato	Scrubber

N°	Tipologia delle sostanze	Elenco delle sostanze di cui all'Allegato 5 al Titolo V "Bonifica di siti contaminati" (ex D.Lgs. 152/2006)	Range di concentrazione sul rifiuto tal quale		Rif. Scheda di trattamento								Percentuale di conversione dell'inquinante in prodotti poco solubili	Risultato atteso al test di cessione (ex D.M. 27/09/2010)		Possibili emissioni derivanti dal trattamento	Sistema di abbattimento delle emissioni
			da mg/kg	a mg/kg	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°		da mg/l	a mg/l		
19	Aromatici	Benzene	0	500	B	C	E	H	L				98	0,01	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
20		Etilbenzene	0	25000	B	C	E	H	L				98	0,1	500	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
21		Stirene	0	25000	B	C	E	H	L				98	0,1	500	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
22		Toluene	0	25000	B	C	E	H	L				98	0,1	500	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
23		Xilene	0	50000	B	C	E	H	L				98	0,2	1000	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
24		Sommatoria organici aromatici	0	50000	B	C	E	H	L				98	0,5	1000	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
25	Aromatici policiclici	Benzo(a)antracene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,1	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
26		Benzo(a)pirene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,05	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
27		Benzo(b)fluorantene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,1	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
28		Benzo(k)fluorantene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,1	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
29		Benzo(g, h, i)perilene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,05	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
30		Crisene	0	100	B	C	E	H	L				80	1	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
31		Dibenzo(a,e)pirene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,05	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
32		Dibenzo(a,l)pirene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,05	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
33		Dibenzo(a,i)pirene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,05	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
34		Dibenzo(a,h)pirene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,05	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
35		Dibenzo(a, h)antracene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,05	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
36		Indenopirene	0	100	B	C	E	H	L				80	0,05	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi

N°	Tipologia delle sostanze	Elenco delle sostanze di cui all'Allegato 5 al Titolo V "Bonifica di siti contaminati" (ex D.Lgs. 152/2006)	Range di concentrazione sul rifiuto tal quale		Rif. Scheda di trattamento								Percentuale di conversione dell'inquinante in prodotti poco solubili	Risultato atteso al test di cessione (ex D.M. 27/09/2010)		Possibili emissioni derivanti dal trattamento	Sistema di abbattimento delle emissioni
			da mg/kg	a mg/kg	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°		da mg/l	a mg/l		
37	Aromatici policiclici	Pirene	0	100	B	C	E	H	L				80	1	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
38		Sommatoria policiclici aromatici (da 25 a 34)	0	100	B	C	E	H	L				80	5	20	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
39	Alifatici clorurati cancerogeni	Clorometano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,05	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
40		Diclorometano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,05	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
41		Triclorometano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,05	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
42		Cloruro di vinile	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,005	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
43		1,2-Dicloroetano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
44		1,1 Dicloroetilene	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,05	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
45		Tricloroetilene	0	10000	B	C	E	H	L				90	0,5	1000	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
46		Tetracloroetilene (PCE)	0	10000	B	C	E	H	L				90	0,1	1000	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
47	Alifatici clorurati non cancerogeni	1,1-Dicloroetano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
48		1,2-Dicloroetilene	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
49		1,1,1-Tricloroetano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
50		1,2-Dicloropropano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
51		1,1,2-Tricloroetano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
52		1,2,3-Tricloropropano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
53		1,1,2,2-Tetracloroetano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi

N°	Tipologia delle sostanze	Elenco delle sostanze di cui all'Allegato 5 al Titolo V "Bonifica di siti contaminati" (ex D.Lgs. 152/2006)	Range di concentrazione sul rifiuto tal quale		Rif. Scheda di trattamento								Percentuale di conversione dell'inquinante in prodotti poco solubili	Risultato atteso al test di cessione (ex D.M. 27/09/2010)		Possibili emissioni derivanti dal trattamento	Sistema di abbattimento delle emissioni
			da mg/kg	a mg/kg	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°		da mg/l	a mg/l		
54	Alifatici alogenati cancerogeni	Tribromometano (bromoformio)	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
55		1,2-Dibromometano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,005	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
56		Dibromoclorometano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
57		Bromodiclorometano	0	1000	B	C	E	H	L				90	0,1	100	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
58	Nitrobenzeni	Nitrobenzene	0	500	B	C	E	H	L				98	0,1	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
59		1,2-Dinitrobenzene	0	500	B	C	E	H	L				98	0,05	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
60		1,3-Dinitrobenzene	0	500	B	C	E	H	L				98	0,05	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
61		Cloronitrobenzeni	0	500	B	C	E	H	L				98	0,05	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
62	Clorobenzeni	Monoclorobenzene	0	500	B	C	E	H	L				98	0,1	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
63		Diclorobenzeni non cancerogeni (1,2-diclorobenzene)	0	500	B	C	E	H	L				98	0,5	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
64		Diclorobenzeni cancerogeni (1,4-diclorobenzene)	0	500	B	C	E	H	L				98	0,05	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
65		1,2,4-Triclorobenzene	0	500	B	C	E	H	L				98	0,5	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
66		1,2,4,5-Tetraclorobenzene	0	500	B	C	E	H	L				98	0,5	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
67		Pentaclorobenzene	0	500	B	C	E	H	L				98	0,05	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
68		Esaclorobenzene	0	500	B	C	E	H	L				98	0,01	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
69	Fenoli non clorurati	Metilfenolo (o-, m-, p-)	0	1000	B	C	H	L					99	0,05	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
70		Fenolo	0	1000	B	C	H	L					99	0,5	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi

N°	Tipologia delle sostanze	Elenco delle sostanze di cui all'Allegato 5 al Titolo V "Bonifica di siti contaminati" (ex D.Lgs. 152/2006)	Range di concentrazione sul rifiuto tal quale		Rif. Scheda di trattamento								Percentuale di conversione dell'inquinante in prodotti poco solubili	Risultato atteso al test di cessione (ex D.M. 27/09/2010)		Possibili emissioni derivanti dal trattamento	Sistema di abbattimento delle emissioni
			da mg/kg	a mg/kg	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°		da mg/l	a mg/l		
71	Fenoli clorurati	2-clorofenolo	0	1000	B	C	H	L					99	0,1	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
72		2,4-diclorofenolo	0	1000	B	C	H	L					99	0,1	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
73		2,4,6-Triclorofenolo	0	1000	B	C	H	L					99	0,005	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
74		Pentaclorofenolo	0	1000	B	C	H	L					99	0,005	10	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
75	Ammine aromatiche	Anilina	0	500	B	C	H	L					85	0,01	75	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
76		o-Anisidina	0	500	B	C	H	L					85	0,05	75	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
77		m,p-Anisidina	0	500	B	C	H	L					85	0,05	75	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
78		Difenilamina	0	500	B	C	H	L					85	0,05	75	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
79		p-Toluidina	0	500	B	C	H	L					85	0,05	75	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
80		Sommatoria Ammine aromatiche (da 75 a 79)	0	500	B	C	H	L					85	0,1	75	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
81	Fitofarmaci	Alaclor	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
82		Aldrin	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
83		Atrazina	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
84		a-esacloroesano	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
85		β-esacloroesano	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
86		g-esacloroesano (lindano)	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
87		Clordano	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
88		DDD, DDT, DDE	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

N°	Tipologia delle sostanze	Elenco delle sostanze di cui all'Allegato 5 al Titolo V "Bonifica di siti contaminati" (ex D.Lgs. 152/2006)	Range di concentrazione sul rifiuto tal quale		Rif. Scheda di trattamento								Percentuale di conversione dell'inquinante in prodotti poco solubili	Risultato atteso al test di cessione (ex D.M. 27/09/2010)		Possibili emissioni derivanti dal trattamento	Sistema di abbattimento delle emissioni
			da mg/kg	a mg/kg	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°	%	da mg/l	a mg/l		
89	Fitofarmaci	Dieldrin	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
90		Endrin	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
91	Diossine e Furani	Sommatoria PCDD, PCDF (conversione TE)	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
92	PCB	PCB	0	500	B	C	L						90	0,02	50	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
93	Idrocarburi	Idrocarburi leggeri C < 12	0	1000	B	C	E	H	L				95	5	50	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
94		Idrocarburi pesanti C > 12	0	5000	B	C	E	H	L				80	20	1000	Particolato + COV	Scrubber + filtro a carboni attivi
95	Altre sostanze	Amianto (fibre libere)	n.a.	n.a.									n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

SCHEDA DI TRATTAMENTO A (PROCESSO A BASE DI CEMENTO)

Descrizione del processo

Questi processi impiegano generalmente cemento Portland, che è costituito da una miscela di ossidi di calcio, di silicio, di alluminio e di ferro; i costituenti principali sono silicati di calcio.

Possono essere utilizzati cinque diversi tipi di cemento Portland, che differiscono tra loro per la composizione chimica e le proprietà fisiche:

- il Tipo I è il cemento "normale", utilizzato come materiale da costruzione;
- il Tipo II è utilizzato in presenza di concentrazioni moderate di solfati (150-1.500 mg/kg);
- il Tipo III è un cemento ad elevata forza, utilizzato quando è richiesto un rapido indurimento;
- il Tipo IV produce un calore di idratazione molto basso ed è utilizzato per ottenere un conglomerato cementizio semplice;
- il Tipo V è un cemento speciale a basso contenuto di allumina, resistente ai solfati, utilizzato in presenza di elevate concentrazioni di solfati.

La maggior parte dei processi di fissazione utilizza il cemento Portland del Tipo I; il Tipo II ed il Tipo V sono spesso utilizzati per rifiuti pericolosi contenenti solfiti o solfati.

Nei processi di stabilizzazione/solidificazione con leganti idraulici i meccanismi di fissazione degli inquinanti nella matrice cementizia sono dovuti a reazioni di ionizzazione, idrolisi, neutralizzazione, precipitazione, complessazione e adsorbimento.

La solidificazione è legata al fenomeno di presa e indurimento proprio del legante idraulico.

Il legante idraulico è un sistema chimico di composti anidri (silicati: 3CaOSiO_2 ; alluminati: CaAl_2O_3 , 4CaOAlO_3 ; Fe_2O_3 ; manganese, calce libera, solfato di calcio) instabili in presenza di acqua, stabili e meno solubili se idratati.

La formazione dei composti idratati avviene a spese di parte dell'acqua presente che si fissa come acqua di cristallizzazione nelle molecole formate.

I principali meccanismi di fissazione chimica degli inquinanti nella matrice cementizia sono:

- reazioni di precipitazione: durante l'idratazione del legante si ha un notevole aumento della concentrazione di ioni calcio, i quali fanno precipitare come sali poco solubili parecchi anioni, quali fosfati, solfati, borati, fluoruri, ecc. L'alcalinità dell'ambiente fornisce inoltre la precipitazione di metalli pesanti sotto forma di idrossidi;
- reazioni di adsorbimento: il notevole incremento della superficie specifica dei costituenti dei leganti idraulici durante l'idratazione permette l'adsorbimento sulla fase solida di metalli e di alcune sostanze organiche con la formazione di composti insolubili. L'adsorbimento può essere di tipo fisico, chimico, di legame o di scambio ionico;
- reazioni di complessazione: le elevate condizioni di pH rendono possibile la formazione di complessi, in particolare con lo ione alluminato, capaci di legare numerosi anioni, con la formazione di sali di calcio insolubili a struttura cristallina. Il silicato tricalcico, costituente il legante, può reagire con ossidi, idrossidi e sali di metalli, formando idrossidi complessi che entrano nel reticolo cristallino. Vengono fissati in tal modo molti metalli pesanti.

Il fenomeno di presa e indurimento proprio del legante idraulico consente l'intrappolamento fisico di tutte le sostanze, incluse quelle non reattive.

L'idratazione continua nel tempo anche dopo la definitiva messa a dimora dei rifiuti trattati.

Di seguito si riportano alcune ricette, a titolo esemplificativo, per il suddetto processo di trattamento:

Prodotti da utilizzare per il trattamento	Dosaggio 1	Dosaggio 2	Dosaggio 3	Dosaggio 4
Fluidificante *2	20-25% *1	20-25% *1	20-25% *1	20-25% *1
Cemento Portland 3.25	3-5%	5-15%	15-20%	20-25%

Possibilità di eseguire il trattamento in continuo: Sì

Nel trattamento in continuo i prodotti chimici e i rifiuti da trattare vengono dosati nel miscelatore di reazione secondo la sopra indicata ricetta di trattamento.

L'operatore può inserire i dati direttamente sul pannello operatore oppure (se l'impianto ne è dotato) sul PC di supervisione.

Sequenze e tempi di miscelazione per trattamento realizzato a batch

Miscelazione dopo aggiunta di fluidificante	5 minuti
Miscelazione dopo aggiunta di cemento Portland	5 minuti

Caratteristiche del rifiuto in uscita

Stato fisico	Solido palabile
pH	Alcalino

SCHEDA DI TRATTAMENTO A (PROCESSO A BASE DI CEMENTO)

Note:

*1 Valore variabile in riferimento al grado di umidità del rifiuto tal quale.

*2 È possibile utilizzare acque di rifiuto come fluidificanti e/o reagenti in modo da consentire il risparmio di risorse naturali e di prodotti chimici. La maggior parte delle acque di rifiuto richieste, oltre ad essere utilizzate come fluidificanti, contengono sostanze che possono essere efficacemente utilizzate come reagenti, quali ad esempio:

- le acque basiche, che contengono elevate concentrazioni dell'ossidrile OH^- , che serve come precipitante poiché forma gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione;
- le acque contenenti solfuri, poiché il solfuro agisce come precipitante di quasi tutti i metalli pesanti, anche in forma complessata;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferroso Fe^{++} , che servono per l'inertizzazione di rifiuti contenenti Cr^{VI} : infatti per precipitare il Cr^{VI} come idrossido bisogna prima ridurlo a Cr^{III} utilizzando un riducente quale lo ione ferroso Fe^{++} . Non disponendo di un acido esausto si dovrebbero utilizzare reagenti acquistati dal mercato quali il bisolfito di sodio e/o il solfato ferroso;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferrico Fe^{+++} utilizzati nel trattamento di fanghi contenenti arsenico;
- acque meteoriche;
- acque reflue esauste provenienti dal sistema di spurgo dell'impianto di abbattimento emissioni (Scrubber).

SCHEDA DI TRATTAMENTO B (PROCESSO A BASE DI ARGILLA/CEMENTO)

Descrizione del processo

Nei processi di stabilizzazione/solidificazione con leganti idraulici i meccanismi di fissazione degli inquinanti nella matrice cementizia sono dovuti a reazioni di ionizzazione, idrolisi, neutralizzazione, precipitazione, complessazione e adsorbimento.

La solidificazione è legata al fenomeno di presa e indurimento proprio del legante idraulico.

Il legante idraulico è un sistema chimico di composti anidri (silicati: 3CaOSiO_2 ; alluminati: CaPAI_2O_3 , 4CaOAlO_3 ; Fe_2O_3 ; manganese, calce libera, solfato di calcio) instabili in presenza di acqua, stabili e meno solubili se idratati.

La formazione dei composti idratati avviene a spese di parte dell'acqua presente che si fissa come acqua di cristallizzazione nelle molecole formate.

I principali meccanismi di fissazione chimica degli inquinanti nella matrice cementizia sono:

- reazioni di precipitazione: durante l'idratazione del legante si ha un notevole aumento della concentrazione di ioni calcio, i quali fanno precipitare come sali poco solubili parecchi anioni, quali fosfati, solfati, borati, fluoruri, ecc. L'alcalinità dell'ambiente fornisce inoltre la precipitazione di metalli pesanti sotto forma di idrossidi;
- reazioni di adsorbimento: il notevole incremento della superficie specifica dei costituenti dei leganti idraulici durante l'idratazione permette l'adsorbimento sulla fase solida di metalli e di alcune sostanze organiche con la formazione di composti insolubili. L'adsorbimento può essere di tipo fisico, chimico, di legame o di scambio ionico;
- reazioni di complessazione: le elevate condizioni di pH rendono possibile la formazione di complessi, in particolare con lo ione alluminato, capaci di legare numerosi anioni, con la formazione di sali di calcio insolubili a struttura cristallina. Il silicato tricalcico, costituente il legante, può reagire con ossidi, idrossidi e sali di metalli, formando idrossidi complessi che entrano nel reticolo cristallino. Vengono fissati in tal modo molti metalli pesanti.

Il fenomeno di presa e indurimento proprio del legante idraulico consente l'intrappolamento fisico di tutte le sostanze, incluse quelle non reattive.

L'idratazione continua nel tempo anche dopo la definitiva messa a dimora dei rifiuti trattati.

Per poter applicare i processi di inertizzazione a base cemento anche in presenza (più o meno marcata) di contaminanti organici viene dosata bentonite (famiglia delle montmorilloniti) che, una volta premiscelata con il rifiuto, esplica un'azione adsorbente sui contaminanti organici, riducendone gli effetti negativi sul processo di idratazione del cemento.

Tra le argille più utilizzate vi sono quelle QAS (montmorilloniti scambiate con sali quaternari di ammonio); tali argille, se modificate, scambiandole con cationi alchilammonici, aumentano la capacità di adsorbimento del 95%.

L'applicazione di argille QAS modificate consente di operare con contenuti di contaminanti organici (solventi ed ammine) superiori al 12%.

Di seguito si riportano alcune ricette, a titolo esemplificativo, per il suddetto processo di trattamento:

Prodotti da utilizzare per il trattamento	Dosaggio 1	Dosaggio 2	Dosaggio 3	Dosaggio 4
Bentonite	5-20% *2	5-20% *2	5-20% *2	5-20% *2
Fluidificante *3	20-25% *1	20-25% *1	20-25% *1	20-25% *1
Cemento Portland 3.25	3-5%	5-15%	15-20%	20-25%

Possibilità di eseguire il trattamento in continuo: Sì (con premiscelazione bentonite)

Nel trattamento in continuo i prodotti chimici e i rifiuti da trattare vengono dosati nel miscelatore di reazione secondo la sopra indicata ricetta di trattamento.

L'operatore può inserire i dati direttamente sul pannello operatore oppure (se l'impianto ne è dotato) sul PC di supervisione.

Sequenze e tempi di miscelazione per trattamento realizzato a batch

Miscelazione dopo aggiunta di bentonite	10 minuti
Miscelazione dopo aggiunta di fluidificante *3	5 minuti
Miscelazione dopo aggiunta di cemento Portland	5 minuti

Caratteristiche del rifiuto in uscita

Stato fisico	Solido palabile
pH	Alcalino

SCHEDA DI TRATTAMENTO B (PROCESSO A BASE DI ARGILLA/CEMENTO)

Note:

*¹ Valore variabile in riferimento al grado di umidità del rifiuto tal quale.

*² Valore variabile in riferimento al grado di contaminanti organici presenti sul rifiuto tal quale.

*³ È possibile utilizzare acque di rifiuto come fluidificanti e/o reagenti in modo da consentire il risparmio di risorse naturali e di prodotti chimici. La maggior parte delle acque di rifiuto richieste, oltre ad essere utilizzate come fluidificanti, contengono sostanze che possono essere efficacemente utilizzate come reagenti, quali ad esempio:

- le acque basiche, che contengono elevate concentrazioni dell'ossidrile OH^- , che serve come precipitante poiché forma gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione;
- le acque contenenti solfuri, poiché il solfuro agisce come precipitante di quasi tutti i metalli pesanti, anche in forma complessata;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferroso Fe^{++} , che servono per l'inertizzazione di rifiuti contenenti Cr^{VI} : infatti per precipitare il Cr^{VI} come idrossido bisogna prima ridurlo a Cr^{III} utilizzando un riducente quale lo ione ferroso Fe^{++} . Non disponendo di un acido esausto si dovrebbero utilizzare reagenti acquistati dal mercato quali il bisolfito di sodio e/o il solfato ferroso;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferrico Fe^{+++} utilizzati nel trattamento di fanghi contenenti arsenico;
- acque meteoriche;
- acque reflue esauste provenienti dal sistema di spurgo dell'impianto di abbattimento emissioni (Scrubber).

SCHEDA DI TRATTAMENTO C (PROCESSO A BASE DI ARGILLA)

Descrizione del processo

Sono processi di inertizzazione che sfruttano le attitudini di alcuni minerali argillosi allo scambio cationico ovvero alla fissazione di metalli per scambio con ioni mobili (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) presenti nel reticolo cristallino dell'argilla.

Solo le argille, che possiedono questa caratteristica in maniera accentuata e che hanno una elevata superficie specifica, sono adatte per il trattamento dei rifiuti.

Tra esse si possono citare la vermiculite e le montmorilloniti.

I processi a base di argille sono meno sensibili alle variazioni di pH rispetto alla procedura di trattamento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ma la loro efficacia non è in ogni caso comparabile con l'inertizzazione ottenuta con leganti idraulici.

Questo è dovuto al fatto che, mentre in quest'ultimo caso gli ioni dei metalli tossici sono inglobati all'interno del gel e sono quindi estremamente protetti rispetto all'eluizione, l'adsorbimento sulle micro particelle di argilla è un fenomeno superficiale e gli ioni dei metalli tossici possono essere rilasciati abbastanza facilmente qualora, ad esempio, nel caso di allocazione in discarica il percolato raggiunga elevate concentrazioni di ioni metallici alcalini (Na^+ e K^+) od alcalino terrosi (Ca^{2+} e Mg^{2+}).

Di seguito si riportano alcune ricette, a titolo esemplificativo, per il suddetto processo di trattamento:

Prodotti da utilizzare per il trattamento	Dosaggio 1	Dosaggio 2	Dosaggio 3	Dosaggio 4
Bentonite	3-5%	5-15%	15-20%	20-25%
Fluidificante ^{*2}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}

Possibilità di eseguire il trattamento in continuo: Sì

Nel trattamento in continuo i prodotti chimici e i rifiuti da trattare vengono dosati nel miscelatore di reazione secondo la sopra indicata ricetta di trattamento.

L'operatore può inserire i dati direttamente sul pannello operatore oppure (se l'impianto ne è dotato) sul PC di supervisione.

Sequenze e tempi di miscelazione per trattamento realizzato a batch

Miscelazione dopo aggiunta di bentonite	5 minuti
Miscelazione dopo aggiunta di fluidificante ^{*2}	5 minuti

Caratteristiche del rifiuto in uscita

Stato fisico	Solido palabile
pH	Neutro-alcalino

Note:

^{*1} Valore variabile in riferimento al grado di umidità del rifiuto tal quale.

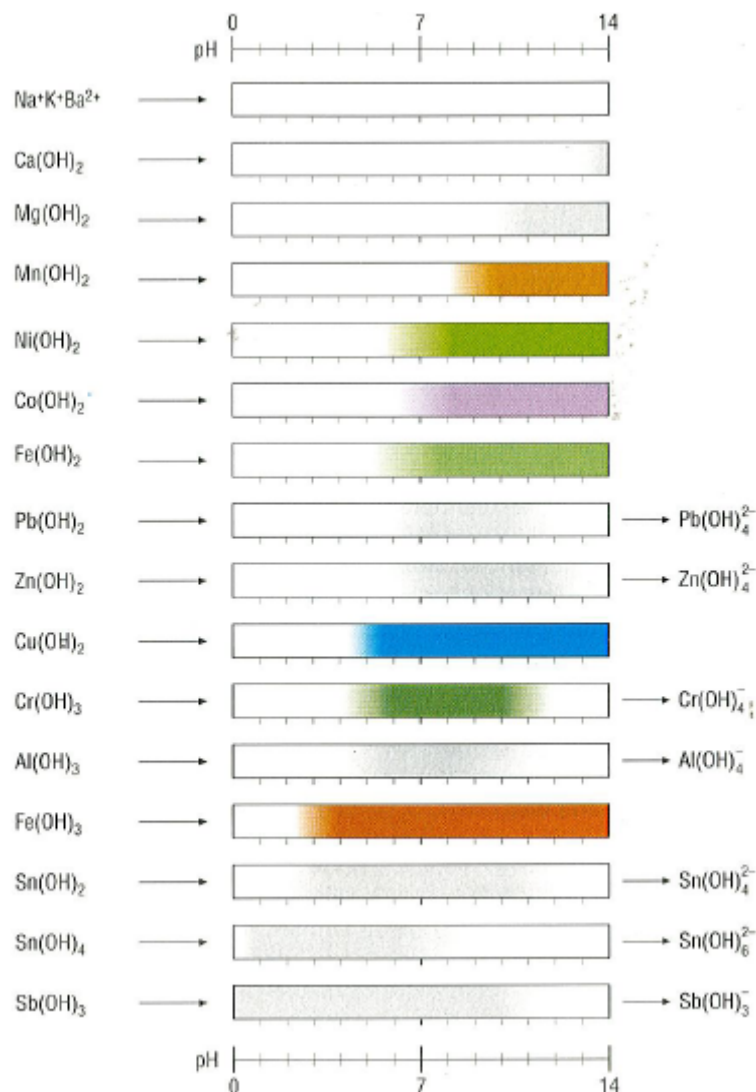
^{*2} È possibile utilizzare acque di rifiuto come fluidificanti e/o reagenti in modo da consentire il risparmio di risorse naturali e di prodotti chimici. La maggior parte delle acque di rifiuto richieste, oltre ad essere utilizzate come fluidificanti, contengono sostanze che possono essere efficacemente utilizzate come reagenti, quali ad esempio:

- le acque basiche, che contengono elevate concentrazioni dell'ossidrile OH^- , che serve come precipitante poiché forma gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione;
- le acque contenenti solfuri, poiché il solfuro agisce come precipitante di quasi tutti i metalli pesanti, anche in forma complessata;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferroso Fe^{++} , che servono per l'inertizzazione di rifiuti contenenti Cr^{VI} : infatti per precipitare il Cr^{VI} come idrossido bisogna prima ridurlo a Cr^{III} utilizzando un riducente quale lo ione ferroso Fe^{++} . Non disponendo di un acido esausto si dovrebbero utilizzare reagenti acquistati dal mercato quali il bisolfito di sodio e/o il solfato ferroso;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferrico Fe^{+++} utilizzati nel trattamento di fanghi contenenti arsenico;
- acque meteoriche;
- acque reflue esauste provenienti dal sistema di spurgo dell'impianto di abbattimento emissioni (Scrubber).

SCHEMA DI TRATTAMENTO D (PROCESSO A BASE DI CALCE)

Descrizione del processo

Il processo di trattamento può essere utilizzato per formazione di idrossidi insolubili, mediante aggiunta di calce. La seguente tabella mostra il pH di precipitazione di alcuni idrossidi:



La reazione di precipitazione più esattamente è dovuta alla combinazione degli ioni OH^- caratteristici dell'ambiente basico con gli ioni elettropositivi (cationi) del metallo.

Di seguito si riportano alcune ricette, a titolo esemplificativo, per il suddetto processo di trattamento:

Prodotti da utilizzare per il trattamento	Dosaggio 1	Dosaggio 2	Dosaggio 3	Dosaggio 4
Idrossido di calcio	3-5%	5-15%	15-20%	20-25%
Fluidificante ^{*2}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}

Possibilità di eseguire il trattamento in continuo: Si

Nel trattamento in continuo i prodotti chimici e i rifiuti da trattare vengono dosati nel miscelatore di reazione secondo la sopra indicata ricetta di trattamento.

L'operatore può inserire i dati direttamente sul pannello operatore oppure (se l'impianto ne è dotato) sul PC di supervisione.

Sequenze e tempi di miscelazione per trattamento realizzato a batch

Miscelazione dopo aggiunta di idrossido di calcio	5 minuti
Miscelazione dopo aggiunta di fluidificante ^{*2}	5 minuti

SCHEDA DI TRATTAMENTO D (PROCESSO A BASE DI CALCE)

Caratteristiche del rifiuto in uscita	
Stato fisico	Solido palabile
pH	Alcalino
Note:	
* ¹ Valore variabile in riferimento al grado di umidità del rifiuto tal quale.	
* ² È possibile utilizzare acque di rifiuto come fluidificanti e/o reagenti in modo da consentire il risparmio di risorse naturali e di prodotti chimici. La maggior parte delle acque di rifiuto richieste, oltre ad essere utilizzate come fluidificanti, contengono sostanze che possono essere efficacemente utilizzate come reagenti, quali ad esempio:	
<ul style="list-style-type: none">- le acque basiche, che contengono elevate concentrazioni dell'ossidrile OH⁻, che serve come precipitante poiché forma gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione;- le acque contenenti solfuri, poiché il solfuro agisce come precipitante di quasi tutti i metalli pesanti, anche in forma complessata;- gli acidi esausti contenenti lo ione ferroso Fe⁺⁺, che servono per l'inertizzazione di rifiuti contenenti Cr^{VI}: infatti per precipitare il Cr^{VI} come idrossido bisogna prima ridurlo a Cr^{III} utilizzando un riducente quale lo ione ferroso Fe⁺⁺. Non disponendo di un acido esausto si dovrebbero utilizzare reagenti acquistati dal mercato quali il bisolfito di sodio e/o il solfato ferroso;- gli acidi esausti contenenti lo ione ferrico Fe⁺⁺⁺ utilizzati nel trattamento di fanghi contenenti arsenico;- acque meteoriche;- acque reflue esauste provenienti dal sistema di spurgo dell'impianto di abbattimento emissioni (Scrubber).	

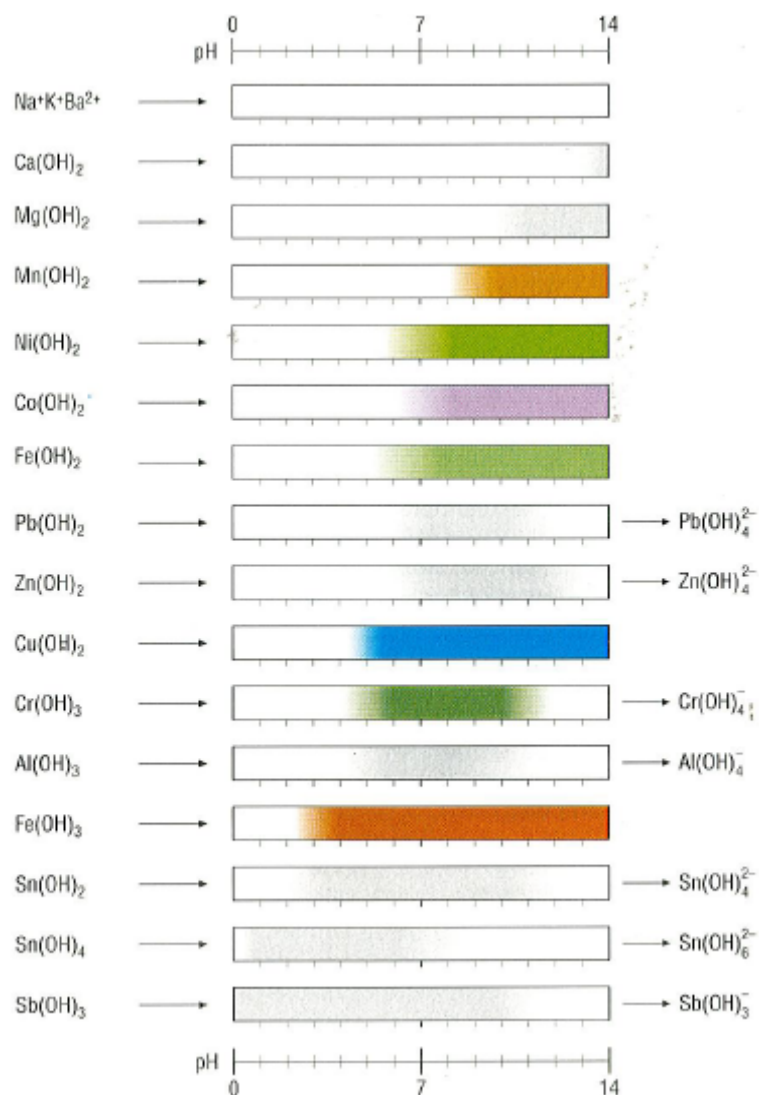
SCHEDA DI TRATTAMENTO E (PROCESSO A BASE DI OSSIDO DI CALCIO)

Descrizione del processo

L'inertizzazione si realizza mediante tre fasi concomitanti, complementari e sinergiche:

Stabilizzazione: che comporta l'aggiunta di materiali i quali assicurano che i costituenti pericolosi del rifiuto siano mantenuti nella loro forma di minor solubilità-mobilità e tossicità.

La seguente tabella mostra il pH di precipitazione di alcuni idrossidi:



La reazione di precipitazione più esattamente è dovuta alla combinazione degli ioni OH^- caratteristici dell'ambiente basico con gli ioni elettropositivi (cationi) del metallo.

Microincapsulazione: è il fenomeno per cui i contaminanti non reagiscono necessariamente tutti in maniera chimica con i reagenti, ma certi sono meccanicamente sequestrati-inglobati all'interno della matrice solidificata.

Solidificazione: che implica l'ottenimento di una matrice solida a tessitura fine, facilmente maneggiabile che annulla i rischi di volatilizzazione, deliquescenza o percolamento.

I rifiuti che vengono trattati con questo processo possono essere i più disparati: inorganici ed organici, nello stato di aggregazione liquido, melmoso o solido.

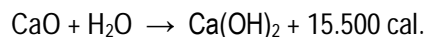
Il rifiuto qualora non la contenga già è addizionato con il 5-15% di acqua in quantità stechiometricamente determinate.

L'ossido di calcio che viene utilizzato ha una granulometria variabile tra 0,1 e 0,3 millimetri.

La granulometria utilizzata fa sì che i suoi piccoli granuli vengano rivestiti da uno strato di fango o melma nel tratto iniziale del reattore rendendo la stessa più facilmente miscelabile aumentandone la superficie di contatto e quindi il numero di centri attivi disponibili per l'assorbimento.

Successivamente avviene l'innesco del processo mediante la nota reazione esotermica:

SCHEDA DI TRATTAMENTO E (PROCESSO A BASE DI OSSIDO DI CALCIO)



L'ossido di calcio reagisce piuttosto rapidamente con l'acqua contenuta nei fanghi formando l'idrossido di calcio: ogni chilogrammo di CaO consuma 0,32 litri di acqua, contemporaneamente si libera calore.

Infatti il trattamento necessita di una costante temperatura di esercizio.

Il range entro cui può variare la temperatura di esercizio è da 55 a 135 °C e la scelta è subordinata alla presenza nel rifiuto di frazioni più o meno bassobollenti.

La velocità, e conseguentemente la quantità di calore liberato per reazione nell'unità di tempo, dipende dalla reattività della calce utilizzata.

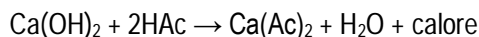
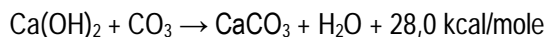
L'idrossido di calcio, che si forma dopo l'innesco della reazione, ha le seguenti funzioni di controllo:

- del pH globale del processo;
- del corpo e della porosità della massa solidificante;
- delle temperature di completamento di reazione nella maturazione del solidificato;
- del grado di inertizzazione del solidificato nel medio-lungo periodo.

L'attento e stechiometrico dosaggio del succitato reagente, unitamente alla valutazione di altri parametri quali la velocità di avanzamento, di mescolamento, temperatura di reazione, ecc. (questi dati vengono elaborati ed analizzati con prove mirate utilizzando un impianto pilota), sono le condizioni che è necessario personalizzare su ciascun rifiuto da trattare affinché sia garantito il miglior risultato di inertizzazione e quindi la miglior qualità del solidificato.

Le principali reazioni che possono avvenire sono le seguenti:

- salificazione di eventuali acidi liberi, inorganici od organici presenti nel rifiuto o formati nel processo, inoltre, nel caso in cui il fango contenga anche sostanze di tipo acido, come bicarbonato solubili od acidi organici, in aggiunta a quello liberato per idratazione della calce, si può avere svolgimento di altro calore, per salificazione dei predetti composti con la calce:



La neutralizzazione combina 2 molecole di acido monobasico con una molecola di calce idrata, con la formazione del corrispondente sale di calcio;

- reazioni di scambio tra calcio e metalli pesanti con la formazione di idrossidi dei metalli pesanti aventi prodotto di solubilità basso: l'idrossido di calcio è una base forte bivalente e si decompone completamente, in presenza di acqua, negli ioni Ca^{++} e 2OH^- ;
 - complessazione-chelazione con formazione di composti di coordinazione molto stabili;
 - reazioni di idrolisi su alogenuri alchilici ed acrilici;
 - reazioni di saponificazione ed idrolisi su composti carbossilici, carbonilici e carbonilici-eteroanaloghi;
 - idratazione del CaO in eccesso con conseguente fissazione di gran parte dell'acqua contenuta nel rifiuto;
 - passivazione;
 - denaturazione biologica;
 - nella zona centrale del reattore, ove avviene una miscelazione vorticoso dei materiali, si formano dei microgranuli di materiale solido poroso con altissimo potere adsorbente; gli addensamenti elettrici che si producono su questa estesissima superficie di microgranuli inducono od accentuano momenti dipolari nelle molecole dei fluidi che vengono in loro contatto e permettono di inglobare: gli idrocarburi, le sostanze volatili, i più diversi gas e vapori e i metalli pesanti o in forma stabile.

Il prodotto finito che risulta dal processo, detto solidificato, presenta le seguenti caratteristiche:

- ha una densità in alcuni casi minore di 1 gr/cm³;
- ha un comportamento idrofobo e liofobo;
- ha scarsissima permeabilità all'acqua;
- ha una ridottissima frazione lisciviabile;
- ha un pH compreso tra 9 e 12;
- ha un basso contenuto di umidità;
- ha assenza totale o quasi di odore.

La temperatura di uscita del solidificato può variare, ed è compresa tra 65 e 135 °C circa, e il mantenimento di tale temperatura può protrarsi per alcune ore.

Per una valutazione ponderale del processo si deve tener conto dell'aggiunta dell'additivo, che normalmente è da ritenersi compresa tra il 10% e il 45% del volume complessivo della miscela in lavorazione.

È interessante notare che mentre i rifiuti hanno densità apparente per lo più uguale ad 1 il CaO ha una densità

SCHEDA DI TRATTAMENTO E (PROCESSO A BASE DI OSSIDO DI CALCIO)

apparente di 0,7-0,8 e quindi il rapporto ponderale complessivo risulta vantaggioso nel bilancio finale di massa; non dimenticando anche che gran parte dell'acqua è allontanata durante il processo come vapor acqueo.

Di seguito si riportano alcune ricette, a titolo esemplificativo, per il suddetto processo di trattamento:

Prodotti da utilizzare per il trattamento	Dosaggio 1	Dosaggio 2	Dosaggio 3	Dosaggio 4
Fluidificante ^{*2}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}
Ossido di calcio	5-10%	10-20%	20-30%	30-40%

Possibilità di eseguire il trattamento in continuo: Sì

Nel trattamento in continuo i prodotti chimici e i rifiuti da trattare vengono dosati nel miscelatore di reazione secondo la sopra indicata ricetta di trattamento.

L'operatore può inserire i dati direttamente sul pannello operatore oppure (se l'impianto ne è dotato) sul PC di supervisione.

Sequenze e tempi di miscelazione per trattamento realizzato a batch

Miscelazione dopo aggiunta di fluidificante ^{*2}	5 minuti
Miscelazione dopo aggiunta di ossido di calcio	10 minuti

Caratteristiche del rifiuto in uscita

Stato fisico	Solido palabile
pH	Alcalino

Note:

^{*1} Valore variabile in riferimento al grado di umidità del rifiuto tal quale.

^{*2} È possibile utilizzare acque di rifiuto come fluidificanti e/o reagenti in modo da consentire il risparmio di risorse naturali e di prodotti chimici. La maggior parte delle acque di rifiuto richieste, oltre ad essere utilizzate come fluidificanti, contengono sostanze che possono essere efficacemente utilizzate come reagenti, quali ad esempio:

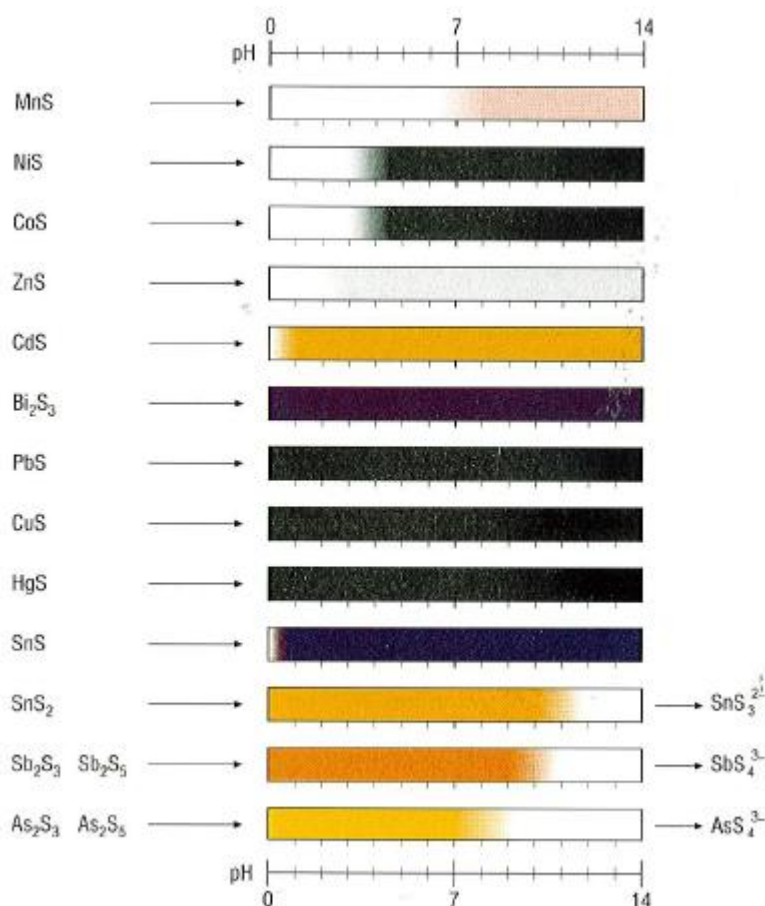
- le acque basiche, che contengono elevate concentrazioni dell'ossidril OH⁻, che serve come precipitante poiché forma gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione;
- le acque contenenti solfuri, poiché il solfuro agisce come precipitante di quasi tutti i metalli pesanti, anche in forma complessata;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferroso Fe⁺⁺, che servono per l'inertizzazione di rifiuti contenenti Cr^{VI}: infatti per precipitare il Cr^{VI} come idrossido bisogna prima ridurlo a Cr^{III} utilizzando un riducente quale lo ione ferroso Fe⁺⁺. Non disponendo di un acido esausto si dovrebbero utilizzare reagenti acquistati dal mercato quali il bisolfito di sodio e/o il solfato ferroso;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferrico Fe⁺⁺⁺ utilizzati nel trattamento di fanghi contenenti arsenico;
- acque meteoriche;
- acque reflue esauste provenienti dal sistema di spurgo dell'impianto di abbattimento emissioni (Scrubber).

SCHEDA DI TRATTAMENTO F (PROCESSO A BASE DI SOLFURO DI SODIO/CEMENTO)

Descrizione del processo

Il solfuro di sodio, oltre a consentire la precipitazione dei metalli complessati, forma precipitanti che sono meno solubili e meno sensibili alle variazioni di pH rispetto ai corrispondenti idrossidi.

Di seguito è riportato il pH di precipitazione di alcuni solfuri:



Trattamento rifiuti contenente metalli complessati

Il solfuro di sodio è inoltre idoneo nel trattamento di metalli complessati costituiti da ioni circondati da una sostanza solvatante che ne impedisce la precipitazione.

Un metallo che nei rifiuti da inertizzare è spesso presente sotto forma complessata è il rame, solvatato con ammoniaca.

Per precipitare i metalli complessati si può ricorrere ad una energica ossidazione in grado di rompere i complessi, seguita da una stabilizzazione a base di calce-cemento, oppure si può dosare un precipitante in grado di precipitare anche i metalli complessati.

Il trattamento dei rifiuti contenente rame e/o altri metalli complessati viene quindi effettuato efficacemente con solfuro di sodio.

Il solfuro di sodio, oltre a consentire la precipitazione dei metalli complessati, forma precipitanti che sono meno solubili e meno sensibili alle variazioni di pH rispetto ai corrispondenti idrossidi.

Trattamento rifiuti contenente mercurio

Il mercurio in soluzione non precipita come idrossido, bensì come HgS.

Il trattamento per ottenere la completa precipitazione dello ione Hg⁺⁺ consiste quindi nel dosare Na₂S.

Per ottenere la completa precipitazione dello ione Hg⁺⁺ è necessario operare con dosaggio di Na₂S oltre i valori stechiometrici.

Di seguito si riportano alcune ricette, a titolo esemplificativo, per il suddetto processo di trattamento:

Prodotti da utilizzare per il trattamento	Dosaggio 1	Dosaggio 2	Dosaggio 3	Dosaggio 4
Fluidificante ^{*2}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}

SCHEDA DI TRATTAMENTO F (PROCESSO A BASE DI SOLFURO DI SODIO/CEMENTO)

Solfuro di sodio in soluzione acquosa	1%	2%	3%	4%
Cemento Portland 3.25	3-5%	5-15%	15-20%	20-25%

Possibilità di eseguire il trattamento in continuo: Si

Nel trattamento in continuo i prodotti chimici e i rifiuti da trattare vengono dosati nel miscelatore di reazione secondo la sopra indicata ricetta di trattamento.

L'operatore può inserire i dati direttamente sul pannello operatore oppure (se l'impianto ne è dotato) sul PC di supervisione.

Sequenze e tempi di miscelazione per trattamento realizzato a batch

Miscelazione dopo aggiunta di fluidificante ^{*2}	5 minuti
Miscelazione dopo aggiunta del solfuro di sodio	10 minuti
Miscelazione dopo aggiunta di cemento Portland 3.25	5 minuti

Caratteristiche rifiuto in uscita

Stato fisico	Solido palabile
pH	Alcalino

Note:

^{*1} Valore variabile in riferimento al grado di umidità del rifiuto tal quale.

^{*2} È possibile utilizzare acque di rifiuto come fluidificanti e/o reagenti in modo da consentire il risparmio di risorse naturali e di prodotti chimici. La maggior parte delle acque di rifiuto richieste, oltre a essere utilizzate come fluidificanti, contengono sostanze che possono essere efficacemente utilizzate come reagenti, quali ad esempio:

- le acque basiche, che contengono elevate concentrazioni dell'ossidrile OH⁻, che serve come precipitante poiché forma gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione;
- le acque contenenti solfuri, poiché il solfuro agisce come precipitante di quasi tutti i metalli pesanti, anche in forma complessata;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferroso Fe⁺⁺, che servono per l'inertizzazione di rifiuti contenenti Cr^{VI}: infatti per precipitare il Cr^{VI} come idrossido bisogna prima ridurlo a Cr^{III} utilizzando un riducente quale lo ione ferroso Fe⁺⁺. Non disponendo di un acido esausto si dovrebbero utilizzare reagenti acquistati dal mercato quali il bisolfito di sodio e/o il solfato ferroso;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferrico Fe⁺⁺⁺ utilizzati nel trattamento di fanghi contenenti arsenico;
- acque meteoriche;
- acque reflue esauste provenienti dal sistema di spurgo dell'impianto di abbattimento emissioni (Scrubber).

SCHEDA DI TRATTAMENTO G (PROCESSO DI RIDUZIONE CHIMICA/CEMENTAZIONE)

Descrizione del processo

La riduzione chimica prevede la conversione di sostanze inquinanti in composti meno nocivi e pericolosi mediante l'utilizzo di agenti riducenti.

I reattivi più comunemente utilizzati sono:

- bisolfito di sodio;
- solfato ferroso;
- solfuro di sodio.

Nel caso del cromo la reazione principale è la seguente:

- $\text{Cr}^{6+} + \text{riducente} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$;
- lo ione trivalente è precipitato come $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mediante aggiunta di idrossido di sodio, cemento od altra base.

La solubilizzazione dell'idrossido di cromo trivalente ha luogo solo a pH molto elevati e non è comunque tale da creare problemi allo stadio normativo attuale.

Scelta dell'agente riducente *2:

La scelta deve normalmente ottimizzare contemporaneamente alcuni parametri.

Nel caso del cromo si devono prendere in considerazione i parametri descritti nei paragrafi seguenti:

IL RESIDUO PRESENTA UN PH ELEVATO? USARE $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

- lavora al pH naturale di molti rifiuti (> 7) e perciò non richiede la regolazione del pH;
- la sua efficacia non è modificata dall'aggiunta finale degli idrossidi per solidificare il rifiuto ridotto.

IL RESIDUO PRESENTA PH ACIDO? USARE $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

- basse velocità di reazione;
- è il più diffuso per Cr^{6+} ; dà elevato volume finale;
- aumento del pH ad oltre 7 per far precipitare l'idrossido di Cr^{3+} .

È NECESSARIO AVERE PRODOTTI FINALI A BASSA SOLUBILITÀ? USARE IL Na_2S

- si tratta di una tecnica molto diffusa;
- l'impiego dei solfuri consente di avere prodotti finali a bassa solubilità.

Di seguito si riportano alcune ricette, a titolo esemplificativo, per il suddetto processo di trattamento:

Prodotti da utilizzare per il trattamento	Dosaggio 1	Dosaggio 2	Dosaggio 3	Dosaggio 4
Fluidificante *2	20-25% *1	20-25% *1	20-25% *1	20-25% *1
Agente riducente	1%	2%	3%	4%
Cemento portland 3.25	3-5%	5-15%	15-20%	20-25%

Possibilità di eseguire il trattamento in continuo: No

Sequenze e tempi di miscelazione per trattamento realizzato a batch

Miscelazione dopo aggiunta di fluidificante *2	5 minuti
Miscelazione dopo aggiunta dell'agente riducente	15 minuti
Miscelazione dopo aggiunta di cemento Portland 3.25	5 minuti

Caratteristiche rifiuto in uscita

Stato fisico	Solido palabile
pH	Alcalino

Note:

*¹ Valore variabile in riferimento al grado di umidità del rifiuto tal quale.

*² È possibile utilizzare acque di rifiuto come fluidificanti e/o reagenti in modo da consentire il risparmio di risorse naturali e di prodotti chimici. La maggior parte delle acque di rifiuto richieste, oltre ad essere utilizzate come fluidificanti, contengono sostanze che possono essere efficacemente utilizzate come reagenti, quali ad esempio:

- le acque basiche, che contengono elevate concentrazioni dell'ossidrile OH^- , che serve come precipitante poiché forma gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione;
- le acque contenenti solfuri, poiché il solfuro agisce come precipitante di quasi tutti i metalli pesanti, anche in forma complessata;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferroso Fe^{++} , che servono per l'inertizzazione di rifiuti contenenti Cr^{VI} : infatti per precipitare il Cr^{VI} come idrossido bisogna prima ridurlo a Cr^{III} utilizzando un riducente quale lo ione ferroso Fe^{++} . Non disponendo di un acido esausto si dovrebbero utilizzare reagenti acquistati dal mercato quali il bisolfito di sodio e/o il solfato ferroso;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferrico Fe^{+++} utilizzati nel trattamento di fanghi contenenti arsenico;
- acque meteoriche;
- acque reflue esauste provenienti dal sistema di spurgo dell'impianto di abbattimento emissioni (Scrubber).

SCHEDA DI TRATTAMENTO H (PROCESSO A BASE DI CEMENTO/SILICATI)

Descrizione del processo

Le proprietà inertizzanti dei silicati si fondano sulle seguenti caratteristiche:

1. tendenza a polimerizzare;
2. potere neutralizzazione e tampone;
3. insolubilità dei sali dei metalli non alcalini;
4. potere adsorbente;
5. capacità di scambio-ionica e chelazione.

I silicati sono sali dell'acido orto silicico Si(OH)_4 e molto più frequentemente dell'acido polisilicico, data la spiccata tendenza dell'acido silicico a polimerizzare.

Tutti questi polimeri sono costituiti dall'unità rispettiva e fondamentale SiO_4 che ha forma di tetraedro con l'atomo di silicio al centro dei quattro atomi di ossigeno ai vertici.

Gli unici silicati solubili sono silicati dei metalli alcalini e quelli delle basi ammoniche, tutti gli altri sono insolubili.

I silicati solubili, in soluzione acquosa, hanno tutti un comportamento analogo, ma qui verrà preso in considerazione solo il silicato di sodio, perché più facilmente e quasi sempre preferito, per il basso costo, in tutte le applicazioni industriali.

Quando una soluzione di un silicato alcalino viene in contatto con una soluzione di un sale di un metallo non alcalino, si forma subito un precipitato amorfo. Ad esempio:



Dove M è un generico metallo non alcalino, in questo caso supposto bivalente.

I metallo silicati colloidali, in soluzione diluita, sono precipitati ad un pH più basso di quello a cui sono precipitati gli idrossidi.

Ciò indica che si formano composti non definiti e che gli idrossidi sono precipitati con la silice, mediante una mutua coagulazione.

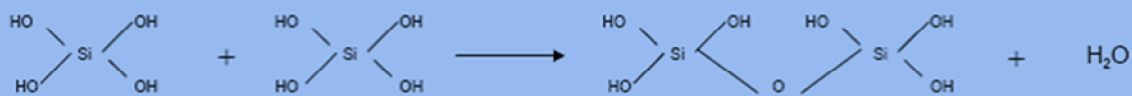
Operando con soluzioni di silicato concentrato ha luogo la coagulazione o la gelificazione.

Nella gelificazione tutta la fase liquida viene imprigionata nella struttura rigida del gel.

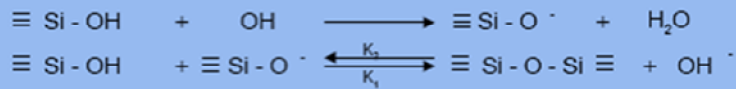
In tal modo il gel di SiO_2 , oltre a trattenere i cationi metallici e molecole polari, trattiene assieme al liquido tutto quanto in esso disciolto o sospeso, anche in gran parte degli anioni inerti verso la SiO_2 .

Nella seguente tabella sono riportate le reazioni tipiche dei silicati:

• Polimerizzazione acido silicico con formazione H_2O



• Effetto tampone acido silicico



• Insolubilità dei sali dei metalli alcalini



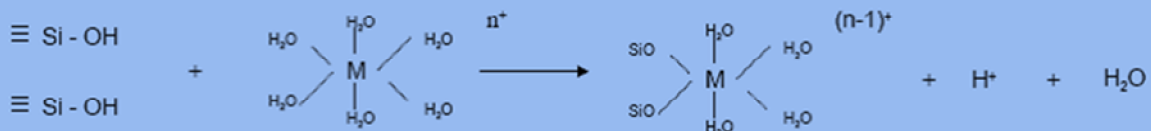
• Adsorbimento sostanze organiche

$\equiv \text{Si} - \text{OH}$ A pH neutro o acido si formano legami ad idrogeno tra il gruppo silanionico e le sostanze organiche presenti nel rifiuto

• Scambio ionico sulla superficie della silice



• Chelazione



I gruppi SiOH , per la loro vicinanza, entrano nella sfera di coordinazione dello ione idrato metallico, sostituendo alcune molecole di acqua e provocando l'adsorbimento irreversibile del metallo

Gel ancor più omogenei si possono ottenere mantenendo basso il pH, fino a completa miscelazione del sale metallico e silicato, provocando infine la gelificazione per aumento controllato del pH con il dosaggio di cemento in modo da provocare la successiva solidificazione del prodotto.

Il legante idraulico è un sistema chimico di composti anidri (silicati: 3CaOSiO_2 ; alluminati: CaPAI_2O_3 , 4CaOAlO_3 ; Fe_2O_3 , manganese, calce libera, solfato di calcio) instabili in presenza di acqua, stabili e meno solubili se idratati.

La formazione dei composti idratati avviene a spese di parte dell'acqua presente che si fissa come acqua di cristallizzazione nelle molecole formate.

I principali meccanismi di fissazione chimica degli inquinanti nella matrice cementizia sono:

- reazioni di precipitazione: durante l'idratazione del legante si ha un notevole aumento della concentrazione di ioni calcio, i quali fanno precipitare come sali poco solubili parecchi anioni, quali fosfati, solfati, borati, fluoruri, ecc. L'alcalinità dell'ambiente fornisce inoltre la precipitazione di metalli pesanti sotto forma di idrossidi;
- reazioni di adsorbimento: il notevole incremento della superficie specifica dei costituenti dei leganti idraulici durante l'idratazione permette l'adsorbimento sulla fase solida di metalli e di alcune sostanze organiche con la formazione di composti insolubili. L'adsorbimento può essere di tipo fisico, chimico, di legame o di scambio ionico;
- reazioni di complessazione: le elevate condizioni di pH rendono possibile la formazione di complessi in particolare con lo ione alluminato capaci di legare numerosi anioni, con la formazione di sali di calcio insolubili a struttura cristallina. Il silicato tricalcico, costituente il legante, può reagire con ossidi, idrossidi e sali di metalli, formando idrossidi complessi che entrano nel reticolo cristallino. Vengono fissati in tal modo molti metalli pesanti.

Il fenomeno di presa e indurimento proprio del legante idraulico consente l'intrappolamento fisico di tutte le sostanze, incluse quelle non reattive.

L'idratazione continua nel tempo anche dopo la definitiva messa a dimora dei rifiuti trattati.

Di seguito si riportano alcune ricette, a titolo esemplificativo, per il suddetto processo di trattamento:

Prodotti da utilizzare per il trattamento	Dosaggio 1	Dosaggio 2	Dosaggio 3	Dosaggio 4
Fluidificante *2	20-25% *1	20-25% *1	20-25% *1	20-25% *1
Silicato di sodio	1%	2%	3%	4%
Cemento portland 3.25	3-5%	5-15%	15-20%	20-25%

Possibilità di eseguire il trattamento in continuo: Sì

SCHEDA DI TRATTAMENTO H (PROCESSO A BASE DI CEMENTO/SILICATI)

Nel trattamento in continuo i prodotti chimici e i rifiuti da trattare vengono dosati nel miscelatore di reazione secondo la sopra indicata ricetta di trattamento.

L'operatore può inserire i dati direttamente sul pannello operatore oppure (se l'impianto ne è dotato) sul PC di supervisione.

Sequenze e tempi di miscelazione per trattamento realizzato a batch

Miscelazione dopo aggiunta di fluidificante ^{*2}	5 minuti
Miscelazione dopo l'aggiunta del silicato di sodio	10 minuti
Miscelazione dopo l'aggiunta del cemento Portland 3.25	5 minuti

Caratteristiche del rifiuto in uscita

Stato fisico	Solido palabile
pH	Alcalino

Note:

*1 Valore variabile in riferimento al grado di umidità del rifiuto tal quale.

*2 È possibile utilizzare acque di rifiuto come fluidificanti e/o reagenti in modo da consentire il risparmio di risorse naturali e di prodotti chimici.

La maggior parte delle acque di rifiuto richieste, oltre ad essere utilizzate come fluidificanti, contengono sostanze che possono essere efficacemente utilizzate come reagenti, quali ad esempio:

- le acque basiche, che contengono elevate concentrazioni dell'ossidrile OH^- , che serve come precipitante poiché forma gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione;
- le acque contenenti solfuri, poiché il solfuro agisce come precipitante di quasi tutti i metalli pesanti, anche in forma complessata;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferroso Fe^{++} , che servono per l'inertizzazione di rifiuti contenenti Cr^{VI} : infatti per precipitare il Cr^{VI} come idrossido bisogna prima ridurlo a Cr^{III} utilizzando un riducente quale lo ione ferroso Fe^{++} . Non disponendo di un acido esausto si dovrebbero utilizzare reagenti acquistati dal mercato quali il bisolfito di sodio e/o il solfato ferroso;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferrico Fe^{+++} utilizzati nel trattamento di fanghi contenenti arsenico;
- acque meteoriche;
- acque reflue esauste provenienti dal sistema di spurgo dell'impianto di abbattimento emissioni (Scrubber).

SCHEDA DI TRATTAMENTO I (PROCESSO A BASE DI POLIMERI INORGANICI)

Descrizione del processo

Le proprietà inertizzanti dei silicati si fondano sulle seguenti caratteristiche:

1. tendenza a polimerizzare;
2. potere neutralizzazione e tampone;
3. insolubilità dei Sali dei metalli non alcalini;
4. potere adsorbente;
5. capacità di scambio-ionica e chelazione.

I silicati sono sali dell'acido orto silicico Si(OH)_4 e molto più frequentemente dell'acido polisilicico, data la spiccata tendenza dell'acido silicico a polimerizzare.

Tutti questi polimeri sono costituiti dall'unità rispettiva e fondamentale SiO_4 che ha forma di tetraedro con l'atomo di silicio al centro dei quattro atomi di ossigeno ai vertici.

Gli unici silicati solubili sono silicati dei metalli alcalini e quelli delle basi ammoniche, tutti gli altri sono insolubili.

I silicati solubili, in soluzione acquosa, hanno tutti un comportamento analogo, ma qui verrà preso in considerazione solo il silicato di sodio, perché più facilmente e quasi sempre preferito, per il basso costo, in tutte le applicazioni industriali.

Quando una soluzione di un silicato alcalino viene in contatto con una soluzione di un sale di un metallo non alcalino, si forma subito un precipitato amorfo. Ad esempio:



Dove M è un generico metallo non alcalino, in questo caso supposto bivalente.

I metallo silicati colloidali, in soluzione diluita, sono precipitati ad un pH più basso di quello a cui sono precipitati gli idrossidi.

Ciò indica che si formano composti non definiti e che gli idrossidi sono precipitati con la silice, mediante una mutua coagulazione.

Operando con soluzioni di silicato concentrato ha luogo la coagulazione o la gelificazione.

Nella gelificazione tutta la fase liquida viene imprigionata nella struttura rigida del gel.

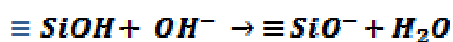
In tal modo il gel di SiO_2 , oltre a trattenere i cationi metallici e molecole polari, trattiene assieme al liquido tutto quanto in esso disciolto o sospeso, anche in gran parte degli anioni inerti verso la SiO_2 .

Sulla superficie della silice i gruppi silanolic, aventi debole carattere acido, si ionizzano in parte, generando siti con carica elettronegativa:



A partire da pH 2 (punto di carica zero) fino a pH 6 la concentrazione di queste cariche aumenta mantenendosi a livelli molto bassi.

Da pH 6 fino a pH 9 la concentrazione delle cariche negative incrementa decisamente per la presenza di idrossiloni:



È stato anche ipotizzato che lo ione OH^- possa essere catturato da un atomo di silicio superficiale, che espande il suo numero di coordinazione da 4 a 5, generando un sito anionico:



Questa carica (-) superficiale attira ioni di carica opposta (+), ed è responsabile delle capacità di scambio ionico della SiOH_2 .

Oltre pH 9 la SiO_2 si discioglie formando ioni silicato.

A pH 11,7 tutta la silice è convertita a silicato.

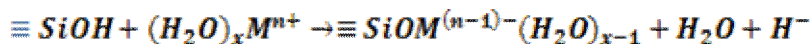
La semplice attrazione ionica spiega il fenomeno dello scambio ionico (adsorbimento ionico reversibile).

In realtà le forze coinvolte nell'adsorbimento sono molto più intense ed implicano la coordinazione o la formazione di legami covalenti fra il gruppo $\equiv \text{SiOH}$ e lo ione metallico, oppure la formazione del legame idrofobico fra i cationi

organici adsorbiti.

Nonostante il debole carattere acido della SiO_2 , molti ioni sono attratti fortemente ed irreversibilmente da forze che si sovrappongono alla attrazione ionica.

Queste forze sono essenzialmente di due tipi: il primo riguarda la formazione di legami fra il catione metallico M^{n+} ed il gruppo silanico $\equiv \text{SiOH}$:



Il secondo tipo riguarda la formazione del legame idrofobico, ad esempio fra cationi idrofobici a lunga catena come $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ (\text{C}_{16}\text{H}_{31})$.

In questo caso la tensione superficiale dell'acqua che non bagna il gruppo idrocarburico, mantiene uniti i gruppi adsorbiti contro la superficie, mentre gli atomi di azoto cationico e gli anioni ad essi associati sono adsorbiti sulla superficie idrossilata.

Gli ioni dei metalli alcalini adsorbiti su SiO_2 si limitano a neutralizzare la carica anionica superficiale; i metalli-alcalino-terrosi provocano l'inversione di carica sul sito:



Lo ione più fortemente adsorbito è il Ca^{2+} (da qui l'importanza della calce), seguito nell'ordine da Ba^{2+} e Sr^{2+} .

Nel caso dei metalli polivalenti (valenza > 2), l'adsorbimento degli ioni su silice, inizia ad un pH di 1-2 unità al di sotto di quello a cui avviene la precipitazione dell'idrossido.

Nella seguente tabella sono riportate le reazioni tipiche dei silicati:

• Polimerizzazione acido silicico con formazione H_2O

• Effetto tampone acido silicico

$$\equiv \text{Si-OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \equiv \text{Si-O}^- + \text{H}_2\text{O}$$

$$\equiv \text{Si-OH} + \equiv \text{Si-O}^- \xrightleftharpoons[K_1]{K_2} \equiv \text{Si-O-Si} \equiv + \text{OH}^-$$

• Insolubilità dei sali dei metalli alcalini

$$\text{Na}_2\text{Si}_n\text{O}_{2n+1} + \text{MCl}_2 \longrightarrow \text{M Si}_n\text{O}_{2n+1} + 2 \text{NaCl}$$

• Adsorbimento sostanze organiche

$\equiv \text{Si-OH}$ A PH neutro o acido si formano legami ad idrogeno tra il gruppo silanionico e le sostanze organiche presenti nel rifiuto

• Scambio ionico sulla superficie della silice

$$\equiv \text{Si-OH} \longrightarrow \equiv \text{Si-O}^- + \text{H}^+$$

Formazione legami di tipo ionico con i metalli del rifiuto (ambiente basico)

• Chelazione

I gruppi SiOH , per la loro vicinanza, entrano nella sfera di coordinazione dello ione idrato metallico, sostituendo alcune molecole di acqua e provocando l'adsorbimento irreversibile del metallo

Di seguito si riportano alcune ricette, a titolo esemplificativo, per il suddetto processo di trattamento:

Prodotti da utilizzare per il trattamento	Dosaggio 1	Dosaggio 2	Dosaggio 3	Dosaggio 4
Fluidificante ^{*2}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}

SCHEDA DI TRATTAMENTO I (PROCESSO A BASE DI POLIMERI INORGANICI)

Silicato di sodio	5%	10%	15%	20%
Calce	5%	10%	15%	20%

Possibilità di eseguire il trattamento in continuo: Sì

Nel trattamento in continuo i prodotti chimici e i rifiuti da trattare vengono dosati nel miscelatore di reazione secondo la sopra indicata ricetta di trattamento.

L'operatore può inserire i dati direttamente sul pannello operatore oppure (se l'impianto ne è dotato) sul PC di supervisione.

Sequenze e tempi di miscelazione per trattamento realizzato a batch

Miscelazione dopo aggiunta di fluidificante ^{*2}	5 minuti
Miscelazione dopo l'aggiunta del silicato di sodio	10 minuti
Miscelazione dopo l'aggiunta di calce	5 minuti

Caratteristiche rifiuto in uscita

Stato fisico	Solido palabile
pH	Alcalino

Note:

^{*1} Valore variabile in riferimento al grado di umidità del rifiuto tal quale.

^{*2} È possibile utilizzare acque di rifiuto come fluidificanti e/o reagenti in modo da consentire il risparmio di risorse naturali e di prodotti chimici.

La maggior parte delle acque di rifiuto richieste, oltre ad essere utilizzate come fluidificanti, contengono sostanze che possono essere efficacemente utilizzate come reagenti, quali ad esempio:

- le acque basiche, che contengono elevate concentrazioni dell'ossidrile OH⁻, che serve come precipitante poiché forma gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione;
- le acque contenenti solfuri, poiché il solfuro agisce come precipitante di quasi tutti i metalli pesanti, anche in forma complessata;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferroso Fe⁺⁺, che servono per l'inertizzazione di rifiuti contenenti Cr^{VI}: infatti per precipitare il Cr^{VI} come idrossido bisogna prima ridurlo a Cr^{III} utilizzando un riducente quale lo ione ferroso Fe⁺⁺. Non disponendo di un acido esausto si dovrebbero utilizzare reagenti acquistati dal mercato quali il bisolfito di sodio e/o il solfato ferroso;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferrico Fe⁺⁺⁺ utilizzati nel trattamento di fanghi contenenti arsenico;
- acque meteoriche;
- acque reflue esauste provenienti dal sistema di spurgo dell'impianto di abbattimento emissioni (Scrubber).

SCHEDA DI TRATTAMENTO L (PROCESSO DI OSSIDAZIONE CHIMICA)

Descrizione del processo

L'ossidazione chimica consiste nel trattamento dei rifiuti con un ossidante diluito per ossidare chimicamente contaminanti organici quali gli idrocarburi clorurati, derivati dal petrolio, ecc.

Forti ossidanti quali il perossido di idrogeno o il permanganato di potassio in congiunzione con un catalizzatore vengono tipicamente iniettati sotto pressione in forma di miscele acquose.

Tali composti si scindono in radicali ossidrilici che sono forti ossidanti e che sono in grado di reagire con la maggior parte delle molecole organiche portando alla degradazione dei contaminanti a biossido di carbonio, acqua e ad altri prodotti finali non tossici.

L'ossidazione chimica sta incontrando un diffuso interesse in tutto il mondo perché è rapida, poco costosa e relativamente non influenzata dalle caratteristiche e concentrazioni dei contaminanti.

Gli ossidanti che sono commercialmente disponibili e più frequentemente utilizzati sono il reagente di Fenton (perossido di idrogeno e ferro) e permanganato di potassio.

Il reagente di Fenton, che consiste in perossido di idrogeno con il ferro come catalizzatore, è l'ossidante usato più comunemente.

La chimica di Fenton è un processo utilizzato molto spesso, essendo stato descritto da Fenton oltre un secolo fa.

L'industria del trattamento generalmente valuta la chimica di Fenton come un Processo di Ossidazione Avanzato (AOP).

La chimica di Fenton applicata al trattamento di residui industriali si è diffusa principalmente negli ultimi dieci anni.

La chimica di Fenton consiste nella reazione di perossido di idrogeno con un substrato organico in presenza di un catalizzatore di ferro per produrre radicali ossidrilici che ossidano i contaminanti a biossido di carbonio, ioni ed acqua:



Il reagente di Fenton è utilizzato al posto del solo perossido di idrogeno perché la presenza di un catalizzatore di ferro facilita la formazione del radicale ossidrilico che è un ossidante molto più forte del perossido di idrogeno.

Il potenziale di ossidazione degli ossidanti è importante perché indica la quantità di materiale organico che può essere ossidato per un dato volume di ossidante.

La capacità di degradazione dei contaminanti aumenta proporzionalmente al potenziale di ossidazione.

L'utilizzo della chimica di Fenton per formare radicali ossidrilici, invece della semplice iniezione di perossido di idrogeno è preferibile perché il radicale ossidrilico è un ossidante molto più forte.

Le reazioni di Fenton sono relativamente poco costose e molto veloci, ma richiedono un catalizzatore e possono anche richiedere aggiustamenti di pH a condizioni acide per la reazione di Fenton classica, sebbene ricerche abbiano verificato che reazioni simili a quella di Fenton possono avvenire anche in condizioni di pH neutro usando un catalizzatore di ferro chelato (Watts e Stanton, 1994).

Il catalizzatore di ferro chelato rimane in soluzione anche in assenza di una soluzione a basso pH, condizione invece richiesta per la chimica di Fenton convenzionale.

Il permanganato di potassio (KMnO₄) ossida i contaminanti direttamente senza catalizzatore o aggiustamenti del pH.

Il risultato dell'ossidazione è la produzione di biossido di carbonio, ioni ed ossido di manganese.

Il permanganato di potassio non è un ossidante così forte come il radicale ossidrilico.

Un paragone diretto tra il potenziale di ossidazione dei diversi ossidanti è riportato nella seguente tabella.

Il potenziale di ossidazione del permanganato di potassio è inferiore del 40 % rispetto al reagente di Fenton, il che significa che il permanganato richiede più tempo per ottenere lo stesso risultato.

Il vantaggio di un minore potenziale di ossidazione del permanganato di potassio è che l'ossidante ha la possibilità di miscelarsi meglio con i rifiuti all'interno del reattore prima di reagire.

Perciò, il permanganato di potassio può raggiungere una distribuzione maggiore nel rifiuto e venire a contatto con un volume maggiore dello stesso.

I contaminanti che possono essere trattati usando l'ossidazione chimica in includono idrocarburi derivati dal petrolio, idrocarburi clorurati, PCB, Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).

Gli idrocarburi derivati dal petrolio che possono essere trattati includono:

- frazioni volatili come benzene, toluene, etilbenzene ed xileni;
- idrocarburi combustibili come benzine, diesel, combustibile per aerei;
- idrocarburi pesanti come l'olio idraulico.

SCHEMA DI TRATTAMENTO L (PROCESSO DI OSSIDAZIONE CHIMICA)

Di seguito si riportano alcune ricette, a titolo esemplificativo, per il suddetto processo di trattamento:

Prodotti da utilizzare per il trattamento	Dosaggio 1	Dosaggio 2	Dosaggio 3	Dosaggio 4
Fluidificante ^{*3}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}	20-25% ^{*1}
Solfato ferroso (catalizzatore)	1%	2%	3%	4%
Acido inorganico ^{*2}	5-10%	5-10%	5-10%	5-10%
Acqua ossigenata	3-5%	5-10%	10-15%	15-20%
Ossido di calcio	5-10%	10-15%	15-20%	20-25%

Possibilità di eseguire il trattamento in continuo: No

Sequenze e tempi di miscelazione per trattamento realizzato a batch

Miscelazione dopo aggiunta di fluidificante ^{*3}	5 minuti
Miscelazione dopo l'aggiunta di solfato ferroso	2 minuti
Miscelazione dopo l'aggiunta di acido inorganico ^{*2}	5 minuti
Miscelazione dopo l'aggiunta di acqua ossigenata	15 minuti
Miscelazione dopo l'aggiunta di ossido di calcio	5 minuti

Caratteristiche del rifiuto in uscita

Stato fisico	Solido palabile
pH	Alcalino

Note:

^{*1} Valore variabile in riferimento al grado di umidità del rifiuto tal quale.

^{*2} Bisogna valutare l'effettiva esigenza di portare a pH acido il rifiuto, infatti, è stato dimostrato che le suddette reazioni di ossidazione possono avvenire anche a pH neutro-alcalini.

^{*3} È possibile utilizzare acque di rifiuto come fluidificanti e/o reagenti in modo da consentire il risparmio di risorse naturali e di prodotti chimici.

La maggior parte delle acque di rifiuto richieste, oltre ad essere utilizzate come fluidificanti, contengono sostanze che possono essere efficacemente utilizzate come reagenti, quali ad esempio:

- le acque basiche, che contengono elevate concentrazioni dell'ossidrile OH⁻, che serve come precipitante poiché forma gli idrossidi dei metalli presenti in soluzione;
- le acque contenenti solfuri, poiché il solfuro agisce come precipitante di quasi tutti i metalli pesanti, anche in forma complessata;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferroso Fe⁺⁺, che servono per l'inertizzazione di rifiuti contenenti Cr^{VI}: infatti per precipitare il Cr^{VI} come idrossido bisogna prima ridurlo a Cr^{III} utilizzando un riducente quale lo ione ferroso Fe⁺⁺. Non disponendo di un acido esausto si dovrebbero utilizzare reagenti acquistati dal mercato quali il bisolfito di sodio e/o il solfato ferroso;
- gli acidi esausti contenenti lo ione ferrico Fe⁺⁺⁺ utilizzati nel trattamento di fanghi contenenti arsenico;
- acque meteoriche;
- acque reflue esauste provenienti dal sistema di spurgo dell'impianto di abbattimento emissioni (Scrubber).