

I residui industriali

Una nuova opportunità per la chimica

di Piero Canepa e Luciano Morselli

Sono qui riportati alcuni dei temi discussi in un recente congresso tenutosi a Ginevra, che aveva come obiettivo la progettazione di manufatti e di cicli produttivi con riduzione degli scarti, e/o della loro tossicità, e il recupero, il riciclaggio, il reimpiego, e la combustione degli stessi con recupero di energia. I lavori commentati sono solo quelli relativi all'utilizzo di rifiuti industriali come materie prime o alla loro inertizzazione per diminuirne la tossicità.



Tra i lavori che al convegno "R'02, 6th World Congress on Integrated Resources Management" si sono occupati di riciclo possiamo ricordare uno studio [1] che propone l'uso di una *staged gasification*, un processo di conversione termica molto adatto al trattamento di rifiuti non riciclabili meccanicamente, pericolosi e ad elevato potere calorifico (ad esempio parti di elettrodomestici). Questi rifiuti contengono composti bromurati e il bromo che si forma è convertito in acido bromidrico e recuperato con una doccia alcalina; i bromuri ottenuti sono utilizzati come materia prima per la produzione di ritardanti di fiamma bromurati. Altri ricercatori [2] hanno proposto il recupero degli imballaggi di plastica dalle discariche municipali per utilizzarli come combustibili negli impianti termici per la produzione di energia.

Attualmente le principali strategie per la gestione dei rifiuti plastici sono basate sulla messa a discarica e sul recupero energetico. In ogni modo, la progressiva diminuzione, in molti paesi, dello spazio disponibile per le discariche, la perdita di potenziali materie prime e la possibile immissione di composti tossici nell'ambiente raccomanda lo sviluppo di nuove

tecnologie per fronteggiare questo problema. Il riciclo chimico di rifiuti plastici, quale, per esempio, il riciclo [3] dei teli di plastica utilizzati in agricoltura, per mezzo di cracking catalitico, è apparso negli anni recenti come un'alternativa interessante; esso può permetterne la conversione in prodotti utili, carburanti o materie prime chimiche.

L'uso di zeoliti particolari ha permesso di degradare completamente i rifiuti plastici a 400 °C, ottenendo una miscela di idrocarburi contenente un'elevata concentrazione di olefine gassose. Questi prodotti hanno un alto valore per il loro uso come materie prime nell'industria petrolchimica, aprendo una promettente alternativa al riciclo di rifiuti plastici poliolefinici.

Uno dei problemi principali dei materiali riciclati è la loro nuova applicazione: l'ideale sarebbe riutilizzarli nello stesso ciclo di produzione, ma non sempre ciò è possibile, soprattutto se si tratta di materiali destinati all'industria alimentare. Caso tipico è quello del Pet utilizzato negli imballaggi alimentari. Esiste una crescente domanda per nuove applicazioni nell'uso del Pet riciclato ma vengono richieste caratteristiche simili alla materia prima vergine; il problema è stato affrontato [4] sviluppando un nuovo sistema ad alta prestazione *detention/rejection*. Nello stesso ambito appare interessante una ricerca [5], inserita in un progetto Ue (PL 98-4318), relativa al contenuto di sostanze contaminanti presenti in molti

campioni di Pet recuperato in seguito ai processi di riciclaggio. Anche il recupero dei composti del Pvc riveste un notevole interesse, per questo la Solvay-SDV Vinyls ha messo a punto il Vinylloop [6], un nuovo processo che rigenera i composti del Pvc tramite una dissoluzione selettiva, separazione dei composti non solubili e loro precipitazione, permettendo così di ottenere Pvc rigenerato di qualità paragonabile a quello ottenibile da materiali vergini. Il recupero dei metalli ha un ruolo importante nelle strategie di riciclaggio, mentre la domanda di metalli non ferrosi, specialmente rame, cobalto e zinco, cresce, le tecnologie di riciclaggio acquistano sempre maggiore importanza. Alcuni autori [7] hanno sviluppato un processo idrometallurgico per il riciclo delle scorie granulate di un impianto di fusione del rame. Questo metodo si basa sulla combinazione di una digestione acida delle scorie con H₂SO₄, arrostitimento a 650 °C e lisciviazione con acqua. Con questo processo si riesce ad estrarre dal 90% al 95% dei metalli considerati.

Riduzione della tossicità dei rifiuti

Inquinanti industriali

L'inquinamento dovuto agli scarichi industriali è uno dei principali problemi dei Paesi sviluppati e non. La bonifica dei suoli inquinati presenta costi elevati e risulta essere un problema serio che tocca molti siti.

P. Canepa, Dipartimento di Chimica e Chimica industriale - Università di Genova - Via Dodecaneso, 31 - 16146 Genova; L. Morselli, Dipartimento di Chimica industriale - Via Risorgimento, 4 - 40136 Bologna.

Alcuni ricercatori [8] hanno studiato la bonifica dell'area di Lavrion (Grecia), sfruttata da oltre 5.000 anni, applicando una cenere calcarea locale avente elevata capacità adsorbente a seguito di un pretrattamento sia con soluzioni acide sia alcaline che, miscelata con suolo contaminato, produce un efficace intrappolamento di metalli.

Tra le diverse tecniche introdotte per trattare gli scarichi industriali contenenti cromo esavalente, uno studio [9] propone l'utilizzo di cenere di legno e, sempre con riferimento al cromo, questa volta trivalente, contenuto negli scarichi dell'industria conciaria, si propone [10] una serie di procedure di precipitazione ed eliminazione del metallo dalle acque di scarico. Altri studi considerano i fenomeni di trasformazione di inquinanti organici [11], quali la degradazione di dodecilbenzenosolfato di sodio negli impianti di trattamento delle acque di scarico utilizzando un minerale fibroso, il chrysotile, materiale economico e relativamente abbondante. Un altro studio propone l'uso innovativo di cenere di lignite come agente di ritenzione degli anioni per ridurre il contenuto di solfati nei rifiuti liquidi provenienti dal ciclo della produzione di batterie al piombo, in sostituzione dei più costosi sali di calcio e bario.

In un'ottica più ampia di riduzione delle immissioni in atmosfera di sostanze inquinanti, rientra il lavoro svolto da ricercatori russi [12] che hanno creato un nuovo legante composito ottenuto per attivazione mecanochimica da ceneri di calcio prodotte da un impianto termoelettrico, sabbia da fonderia e prodotti di scarto di un impianto abrasivo. Questo legante si rivela più economico del cemento, fornendo anche benefici ecologici dovuti alla diminuzione dell'uso delle discariche e alla riduzione della CO₂ scaricata nell'atmosfera dalla produzione del cemento. Il problema della riduzione dell'immissione degli impianti a combustione viene affrontata da alcuni lavori. Uno di questi [13] studia un trattamento preventivo di materiali carboniferi attraverso processi di carbonizzazione a bassa temperatura: vengono così rimossi gli inquinanti atmosferici pericolosi, in accordo con le normative europee, e ridotte le immissioni dei gas causanti l'effetto serra, aumentando l'efficienza del processo di combustione. In Finlandia [14] si è invece studiato un intervento a valle della combustione di combustibili fossili per sequestrare la CO₂ prodotta, utilizzando un minerale di silicato di magnesio.

Infine possiamo ricordare un lavoro [15] che si è occupato dell'ottimizzazione della pulizia dei gas di scarico delle autovetture tramite un nuovo catalizzatore. Attualmente i catalizzatori per auto contengono platino o altri metalli del gruppo del platino e per ridurre i costi si sta studiando un catalizzatore a base di Co₃O₄, che ha mostrato di avere un'alta efficienza ossidativa.

Sedimenti contaminanti

Uno dei principali problemi comuni a diversi siti geografici a livello globale riguarda la soluzione del problema dei sedimenti contaminati [16]. In Italia questo problema è sentito particolarmente nella zona della laguna di Venezia ed in altre aree a rischio, dove l'analisi dei campioni ha mostrato come i sedimenti dei canali del porto e della zona industriale siano significativamente contaminati da sostanze chimiche e necessitano di una tempestiva opera di bonifica. Una delle proposte emerse durante il congresso di Ginevra riguarda la possibilità di immobilizzazione attraverso processi di vetrificazione. Tale tecnologia, ampiamente utilizzata per l'inertizzazione dei rifiuti pericolosi contenenti considerevoli quantità di metalli pesanti ed inquinanti organici ed organoclorurati, consente infatti il riutilizzo del materiale vetrificato grazie alla distruzione dei contaminanti organici durante il processo ed alla immobilizzazione della parte inorganica, che risulta chimicamente legata alla matrice vetrosa. A partire dal vetro ottenuto è quindi possibile produrre materiali con apprezzabili caratteristiche, che li rendono adatti per l'utilizzo nell'industria edilizia, mediante sinterizzazione delle polveri e formazione di un materiale ceramico vetroso oppure produzione di fibre di vetro.

Rifiuti solidi urbani

Anche le scorie degli inceneritori di rifiuti solidi urbani contengono considerevoli concentrazioni di metalli pesanti tossici. È stato proposto un metodo per il recupero di metalli pesanti quali cadmio, rame, piombo e zinco mediante un processo termico di separazione. Lo scopo di tale processo è la detossificazione delle ceneri e l'ottenimento di materie prime seconde costituite da un lato da un concentrato di metalli pesanti per l'industria metallurgica e dall'altro un materiale minerale integrativo per l'industria edile [17]. Negli ultimi anni è emerso anche un notevole interesse nello sviluppo di tecnologie per il trattamento dei resi-

dui plastici, ed in particolare per il Pvc [18]. Tra le varie proposte presentate è da citare il processo per la combustione in due stadi di rifiuti ad elevato contenuto di PCV con recupero di HCl, mediante trattamento termico a 300-350 °C, basato sulla decomposizione del rifiuto in un flusso di HCl e in un residuo a basso contenuto di cloro.

Bibliografia

Le citazioni bibliografiche sono tratte dagli atti del convegno.

- [1] H. Boerringer *et al.*, Bromine recycling from electronic scrap (weee) with staged gasification.
- [2] H. Lucas, Subcoal - A cost effective and environmental beneficial recovery process for post sorted municipal plastic waste.
- [3] D.P. Serrano Granados *et al.*, Chemical recycling of agriculture film wastes by catalytic cracking.
- [4] L. Bayer Forrest *et al.*, Purification of post consumer pet feedstreams for food applications via sophisticated flake sorting for material types, colors and contaminants.
- [5] C. Nerin *et al.*, Determination of contaminants in recycled Pet.
- [6] P. Crucifix, Vinyloop, the new process that regenerates Pvc compounds out of Pvc.
- [7] A.N. Banza *et al.*, Base metals recovery from granulated copper slag by using digestion method.
- [8] V. Protonotarios *et al.*, Application of a calcareous fly ash to soil remediation.
- [9] A. Badkoubi *et al.*, Cr(VI) removal from industrial wastewater by wood fly ash.
- [10] K. Kolomaznik *et al.*, Total recycling of chromium from tannery wastes.
- [11] A. Fachini *et al.*, Chrysotile as catalyst in the sodium dodecylbenzenesulfonate degradation. Evaluation of a simulated continuous flow system.
- [12] S.I. Pavlenko *et al.*, Mechanochemistry synthesis of composite binder from industrial wastes.
- [13] G.E. Someus, Clean coal: preventive pretreatment of coal for cleaner energy systems.
- [14] R. Zevenhoven *et al.*, CO₂ sequestration by magnesium silicate mineral carbonation in Finland.
- [15] T. Dovbysheva, Optimization clean-up combustible gases process by new efficient catalyst.
- [16] G. Brusatin *et al.*, Vitrification of hazardous wastes: Venice lagoon dredging spoils.
- [17] H. Lutz, C. Ludwig, The potency of additives for thermal treatment of waste incinerator filter ash.
- [18] L. Saeed, R. Zevenhoven, Experimental study on two-stage combustion of high-Pvc solid waste.