

Isabella Lancellotti, Chiara Ponzoni,
Luisa Barbieri, Cristina Leonelli
Dipartimento di Ingegneria “Enzo Ferrari”
Università di Modena e Reggio Emilia, Modena
cristina.leonelli@unimore.it

L'ATTIVAZIONE ALCALINA PER LA STABILIZZAZIONE DI RIFIUTI PERICOLOSI

Duranti gli ultimi decenni, l'attivazione alcalina è emersa come una delle possibili soluzioni tecniche per l'immobilizzazione e la stabilizzazione di diversi rifiuti pericolosi, in particolare per l'inertizzazione di rifiuti industriali o urbani dopo incenerimento, sia allo stato solido che liquido, contenenti ioni di metalli pesanti (piombo, cadmio, rame, zinco ecc.). La stabilizzazione/solidificazione di questi rifiuti pericolosi in una matrice geopolimerica è stata valutata nel presente lavoro tramite test di lisciviazione secondo la norma UNI-EN 12457. La ricerca proposta è un esempio dello sviluppo di una nuova tecnologia chimica sostenibile per la riduzione ed il riciclo di rifiuti.

L'attivazione alcalina di alluminosilicati ha da sempre attirato i geochimici che hanno studiato processi naturali di trasformazione di minerali in ambiente acquoso o, più frequentemente, idrotermale (Fig. 1). L'aggressione da parte di soluzioni alcaline concentrate sulla superficie di particelle fini di silicati naturali a diverso contenuto di alluminio porta alla formazione di gruppi silanoli Si-O-H , Si(OH)_n , dove n può variare da 1 fino ad un massimo di 4, quando si arriva alla formazione di acido silicico. La presenza di Al^{+3} al posto di Si^{+4} nella catena dei silicati porta alla formazione di gruppi Al-O-H , Al(OH)_n , dove n può arrivare fino a 4 se l'alluminio sostituisce il silicio in coordinazione tetraedrica. Chiaramente la differenza di carica tra i due cationi comporta la presenza di un catione monovalente a compensazione dell'elettronegatività della struttura (Fig. 2a) [1]. La superficie della polvere di silicoalluminati o alluminosilicati (a seconda del contenuto di Al), si trova in una condizione di equilibrio solamente se permane la soluzione alcalina; qualora questa scompaia, per esempio per evaporazione, si vengono a formare nuovi legami fra le particelle contigue o gruppi silossanici (Si-O-Si) affacciati, con eliminazione di una molecola di acqua (Fig. 2b). Ciò porta ad un corpo più o meno coeso a seconda del livello/profondità di attivazione, a seconda del livello di reticolazione delle catene silossaniche (Si-O-Si) e dipende anche dal rapporto molare Si/Al . Si è infatti classificato il tipo di reticolazione in funzione di questo parametro (Tab. 1), così come evidenziato da studi NMR sui nuclei di ^{29}Si e ^{27}Al piuttosto che da studio di diffrazione, in quanto il

solido che si ottiene dopo evaporazione della soluzione alcalina è prevalentemente amorfo [2, 3].

Il processo di attivazione alcalina è tanto più rapido ed efficace quanto più la polvere silicoalluminosa di partenza è reattiva e questa condizione è facilmente raggiungibile per polveri fini (spesso la macinazione è un'operazione preliminare) che presentino un certo grado di amorficità (in tal

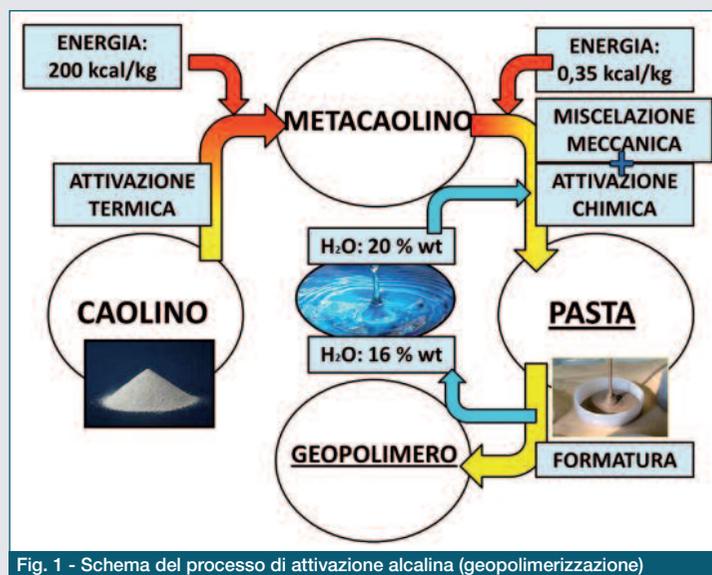


Fig. 1 - Schema del processo di attivazione alcalina (geopolimerizzazione)

CHIMICA & GREEN CHEMISTRY

senso i processi termici sono ampiamente utilizzati). A questo proposito è possibile trovare, sia in natura che fra gli scarti industriali ed i rifiuti, delle polveri fini di silicoalluminati amorfi o parzialmente amorfi, per i quali non è necessaria alcuna operazione preliminare di macinazione o trattamento termico. Si tratta, ad esempio, di ceneri volanti derivanti da processi di combustione [4] o di fanghi e scorie di metallurgie varie [5] dell'industria del taglio di pietra naturale e dei fanghi di colata [6].

Il consolidamento a freddo

Una volta attivata la polvere è necessario trovare le condizioni ottimali iniziali di consolidamento, vale a dire di lenta reticolazione che porti alla connettività desiderata della struttura, per esempio la tridimensionalità delle catene silicoalluminose è necessaria per materiali con applicazioni strutturali per i quali si richiede una buona resistenza meccanica (Tab. 1).

Tipicamente il processo di consolidamento avviene a freddo (temperatura ambiente) o ad una temperatura attorno ai 50-60 °C. Temperature superiori, senza la presenza di un ambiente pressurizzato, sono da escludersi per evitare che l'acqua evaporando non permetta alla reazione di attivazione di avere luogo.

La miscela di polveri e soluzione alcalina è simile ad una pasta cementizia come viscosità e densità e può essere formata in stampi (Fig. 3). È possibile produrre geopolimeri altamente porosi introducendo un additivo, detto porizzante, che viene aggiunto durante il consolidamento, lasciando nella matrice che si sta indurendo porosità di varie dimensioni (Fig. 4) [7].

Le proprietà dei materiali geopolimerici

Le caratteristiche principali di tali materiali possono essere così riassunte:

- a) elevata resistenza a compressione e rapidi tempi di formatura e presa;
- b) buona resistenza all'abrasione;
- c) resistenza al fuoco (fino a 1000 °C) senza emissione di gas nocivi;
- d) ottima resistenza chimica a numerosi agenti chimici;
- e) assenza di reazioni indesiderate tra matrice ed aggregati;
- f) ottima definizione superficiale nel replicare strutture a rilievo in stampi;
- g) bassa conducibilità termica;
- h) buona adesione a calcestruzzo, acciaio, vetro e ceramica;
- i) costo inferiore al cemento Portland del 10-30% se si utilizzano rifiuti.

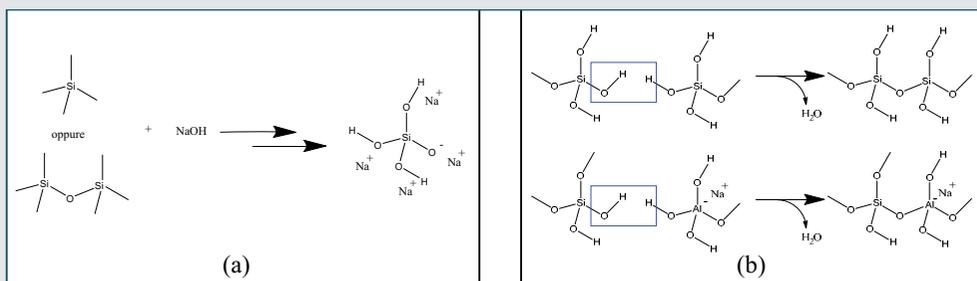


Fig. 2 - Schema della reazione di attivazione/idratazione (a) e della reazione di condensazione/consolidamento (b)

I geopolimeri come matrici inertizzati per rifiuti pericolosi

La struttura geopolimerica di alluminosilicati amorfi, molto vicina alle zeoliti ma con estesa tridimensionalità, permette l'inglobamento efficace di rifiuti di diversa natura che contengono ioni di metalli pesanti. L'interazione non è di tipo fisico, con processi di semplice adsorbimento, ma è di tipo chimico, tant'è che quando si valuta l'efficacia dell'inglobamento attraverso i test di rilascio (per esempio secondo la UNI-EN 12457), la presenza dei metalli risulta molto ridotta rispetto al contenuto introdotto con il rifiuto.

Le prove di inertizzazione realizzate fin dal 2007 a Modena presso il Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari" hanno riguardato diverse tipologie di rifiuti sia pericolosi che non pericolosi di reale interesse industriale [4, 8]. I rifiuti inertizzati, prevalentemente in matrici di metacaolino, ma anche in matrici derivanti da attivazione alcalina di scorie di griglia di inceneritore urbano, si sono presentati in forma sia solida che liquida.

Nel primo caso è stato indispensabile preparare la pasta geopolimerica con l'aggiunta di soluzioni di idrossido di sodio e/o silicato di sodio, men-

Tab. 1 - Relazione tra rapporto Si/Al proprietà strutturali e applicazioni dei materiali

Si/Al rapporto molare	Livello di reticolazione	Schema di struttura	Campi di applicazione
<3	tridimensionale	$\begin{array}{c} \text{-Si-O-Al-O-} \\ \text{-Si-O-Al-O-Si-} \\ \text{-Si-O-Al-O-Si-} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	Materiali da costruzione, inertizzazione rifiuti
3-35	bidimensionale	$\begin{array}{c} \text{-O-Si-O-Si-O-Si-O-} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{-O-Si-O-Si-O-Si-O-} \end{array}$	Collanti, sigillanti, matrici per compositi

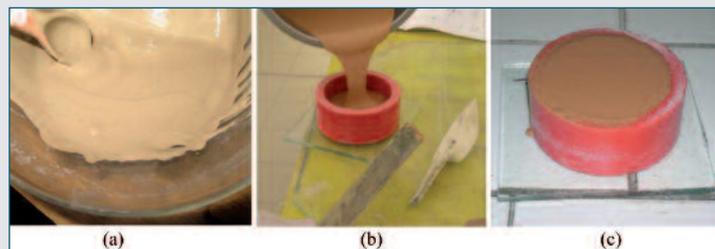


Fig. 3 - Il processo di preparazione di un geopolimero: (a) miscelazione delle polveri con la soluzione, (b) omogeneizzazione della pasta e (c) formatura per colaggio in stampo di plastica

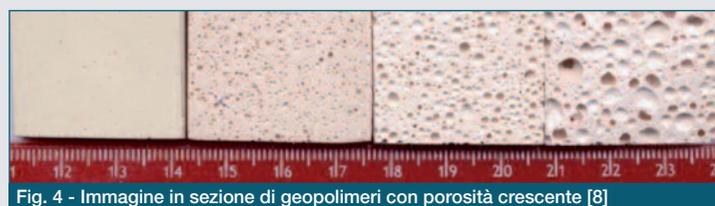


Fig. 4 - Immagine in sezione di geopolimeri con porosità crescente [8]

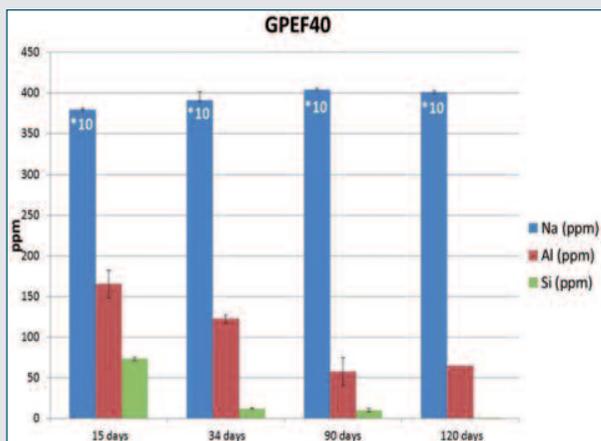


Fig. 5 - Rilascio degli elementi costitutivi Na, Al, Si a diversi tempi del geopolimero contenente il 40% di ceneri da elettrofiltro (GPEF40) in acqua distillata

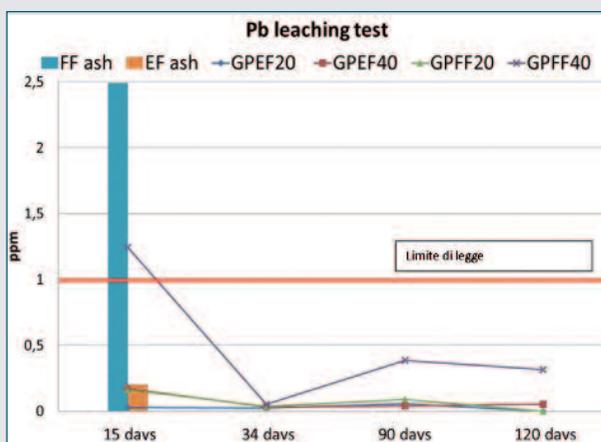


Fig. 6 - Rilascio del piombo presente nelle ceneri leggere da elettrofiltro (EF) e da filtro a maniche (FF) tal quali e dopo inglobamento nelle diverse formulazioni geopolimeriche (GPEF20 e GPFF20 = 20% di ceneri inglobate; GPEF40 e GPFF40 = 40% di ceneri inglobate) a diversi tempi

tre nel caso di rifiuti liquidi è stato possibile operare un risparmio di acqua aggiungendo direttamente le pastiglie di NaOH alla miscela di rifiuto e polvere di alluminosilicati. L'assenza dell'azione preventiva di essiccamento porta evidentemente ad un risparmio energetico già ottimizzato nella fase di consolidamento che viene eseguito a temperatura ambiente. Rispetto ad altre procedure di inertizzazione, la più vicina delle quali è sicuramente la cementificazione, l'uso dei geopolimeri non richiede l'eliminazione dei sali solubili presenti nel rifiuto, che spesso vengono asportati per lavaggi successivi con conseguente utilizzo di enormi quantità di acqua che deve poi essere trattata. L'esperienza fatta a Modena ha permesso di valutare come nel tempo la matrice geopolimerica evolva verso una crescente stabilizzazione, che si evidenzia con una significativa diminuzione sia degli elementi costitutivi del reticolo come Si, Al e Na sia del rilascio dei metalli pesanti, anche per tempi lunghi (18 mesi) (Fig. 5 e 6).

La sostenibilità del processo

Per quanto riguarda la sostenibilità economica e tecnologica del processo si evidenzia che la preparazione di manufatti in geopolimeri risulta un processo poco costoso in quanto richiede solamente soda come reattivo di sintesi, mentre la polvere da attivare è facilmente reperibile fra scarti di lavorazione di materie prime naturali o da calcinazione di caolino (700 °C rispetto ai 1.500 °C del clinker). A questo si aggiunge che si tratta di un processo semplice, che avviene a freddo e che è assimilabile a quello dei cementi.

L'eco-compatibilità del processo di geopolimerizzazione, che prevede l'impiego di reagenti chimici a basso impatto ambientale e basse temperature, soddisfa pienamente gli obiettivi della *green chemistry*. Un altro vantaggio di questa tecnologia è la sua capacità di inertizzare numerose tipologie di rifiuti, anche pericolosi altrimenti posti in discarica, quali ceneri volanti, ceneri di griglia, fanghi di levigatura, scarti del taglio di pietre naturali, rifiuti liquidi contenenti sali solubili di metalli pesanti ed altro ancora.

Concludendo, la geopolimerizzazione appare ad oggi una tecnologia di inertizzazione pienamente in accordo con gli obiettivi di Horizon 2020 anche per gli aspetti delle emissioni di gas clima-alteranti e, viste le basse temperature richieste (eventualmente si tratta termicamente il solo caolino), senza alcun significativo consumo di energia.

Bibliografia

- [1] J. Davidovits, *J. Thermal. Anal.*, 1991, **37**, 1633.
- [2] a) P. Duxson *et al.*, *Langmuir*, 2005, **21**(7), 3028; b) P.S. Singh *et al.*, *Journal of Materials Science*, 2005, **40**, 3951.
- [3] R.P. Williams, A. van Riessen, *Fuel*, 2010, 3683.
- [4] I. Lancellotti *et al.*, *Waste Management*, 2010, **30**, 673.
- [5] M.C. Bignozzi, *et al.*, *Special Issue of Applied Clay Science*, 2012, in press.
- [6] AA.VV. *Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati*, C. Leonelli *et al.* (Eds.), copyright di I. Cer. S. 2011, pubblicato on demand da lullu.com.
- [7] E. Kamseu *et al.*, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2012, **32**, 1593.
- [8] "Procedimento per l'inertizzazione di rifiuti liquidi", domanda di brevetto italiana, N. dep. RE2012A000028, 12/04/2012, UNIMORE, inventori: L. Barbieri, I. Lancellotti, E. Kamseu, C. Leonelli, C. Ponzoni.

ABSTRACT

Alkanline Activation for Stabilization of Hazardous Wastes

Alkali activated materials, also known as geopolymers, are a class of synthetic aluminosilicate inorganic polymers organized in tridimensional structures with a potential broad use. Starting materials are usually aluminosilicate precursors with a SiO₂ and Al₂O₃ content >80% w/w, therefore different industrial waste and/or residues from treatments of natural raw materials can be potentially exploited as precursors. During the last decades the alkali activation has emerged as a possible technological solution for the immobilization and stabilization of hazardous waste. The present research develops a new sustainable chemical technology for waste reduction and recycling.