

ALMA MATER STUDIORUM A.D. 1088
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea in Scienze Geologiche

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Relazione di Laurea

Analisi dell'efficienza del chelante EDTA per
l'estrazione di metalli pesanti da lisciviati di fly
ash prodotte da termovalorizzatori

Relatore

Prof. Roberto Braga

Candidato

Simona Di Tullio

Correlatore

Dott. Valerio Funari

Sessione Novembre 2015
Anno Accademico 2014-2015

INDICE

1	INTRODUZIONE	2
2	INQUADRAMENTO DELL'ARGOMENTO CON ANALISI BIBLIOGRAFICA	3
3	MATERIALI E METODI.....	5
	3.1 Materiali	5
	3.2 Metodi.....	5
	3.2.1 Esperimento preliminare con residui ceramici	8
	3.2.2 Esperimento di 24 h con lisciviato di FA (FC4)	9
	3.2.3. Esperimento di 3 h con lisciviato di FA (FC4)	13
4	DESCRIZIONE DEI RISULTATI.....	15
5	CONCLUSIONI	18
6	BIBLIOGRAFIA	19
7	ALLEGATI	20

1 INTRODUZIONE

Gli impianti di termovalorizzazione di rifiuti solidi urbani e industriali (di seguito indicati con l'acronimo MSWI, *Municipal Solid Waste Incinerators*, Fig.1) costituiscono in Europa una parte importante del sistema di gestione dei rifiuti. Tramite la combustione nei MSWI si riduce notevolmente il volume della massa immessa, si distrugge gran parte delle componenti tossiche dei rifiuti e si produce energia elettrica destinata al consumo pubblico. Il processo di termovalorizzazione produce inevitabilmente residui solidi finali che sono differenziati in due categorie: le *bottom ashes* (BA) e le *fly ashes* (FA).

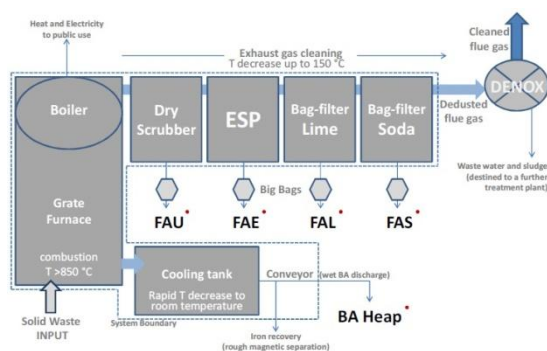


Figura 1: Schema MSWI (Funari et al. 2015)

Le prime, dette ceneri pesanti o scorie, sono il prodotto della combustione nelle fornaci e del successivo “quenching” (rapido raffreddamento), mentre le seconde, dette ceneri volanti, è materiale molto fine che subisce trattamenti differenti (ESP, Scrubber, trattamenti a calce e a soda) prima di essere raccolto e avviato in discarica. I residui solidi finali, devono essere valutati riguardo il contenuto di metalli pericolosi prima dell'eventuale conferimento in discarica o del loro riutilizzo come, ad esempio, inerti da costruzione. Recentemente è stato dimostrato che BA e FA rappresentano un interessante flusso di metalli pesanti il cui recupero potrebbe avere un valore economico (Funari et al. 2015). Di conseguenza, recuperare metalli pesanti dalle FA e BA equivale a renderle più sicure dal punto di vista ambientale. In questa relazione di tesi si è studiato il recupero di metalli pesanti contenuti in lisciviati da FA. Lo studio consiste nel far precipitare alcuni metalli pesanti (Ti, Al, Co, Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, V, Zn) nei lisciviati per mezzo di agenti chelanti (EDTA) e valutare l'efficienza di recupero in funzione del pH e del tempo di reazione. Lo scopo di queste analisi è duplice: da un lato il processo di precipitazione renderà i lisciviati da FA più sicuri dal punto di vista ambientale, dall'altro lato il recupero di questi metalli pesanti avrà una valenza dal punto di vista economico. La maggior parte di questi, infatti, sono considerati Critical Raw Materials (CRM), secondo la definizione della Commissione Europea del 2010 (European Commission, 2010). I CRM hanno un'importanza strategica per l'UE, poiché sono impiegati nell'industria tecnologica e meccanica. Depositi naturali (primari) di CRM si trovano in pochi paesi (Cina e Russia) e hanno bassi tassi di riciclo e sostituzione, pertanto è necessario trovare sorgenti alternative per assicurare un approvvigionamento costante verso l'UE.

2 INQUADRAMENTO DELL'ARGOMENTO CON ANALISI BIBLIOGRAFICA

L'interesse per il recupero di CRM è principalmente per motivi economici. Infatti, i Paesi che dispongono di queste materie prime sono pochi (Cina, Russia, Sud Africa e Brasile), e l'importazione in Europa di queste materie richiede costi piuttosto elevati, ma allo stesso tempo il loro utilizzo è fondamentale nell'industria metallurgica, automobilistica ed elettronica. Poiché questa necessità è messa a rischio dalla scarsa disponibilità e da eventuali interruzioni di fornitura, è necessario che l'Europa sviluppi un metodo per il recupero di materie prime secondarie, possibilmente tramite operazioni semplici, a basso costo e a basso impatto ambientale. L'elenco più recente delle CRM è stato redatto nel 2014 (Fig. 2.1).

Antimonio	Berillio	Borati	Cromo	Cobalto	Carbone Coke	Feldspati
Gallio	Germanio	Indio	Magnesite	Magnesio	Grafite naturale	Niobio
Metalli del gruppo del Platino	Minerali fosfati	Terre rare pesanti	Terre rare leggere	Silicio metallico	Tungsteno	

Figura 2.1: Critical Raw Materials come definite dalla Commissione Europea (2014)
http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index_en.html

Poiché l'Europa non ha importanti giacimenti geologici di CRM (Fig. 2.2), un'alternativa

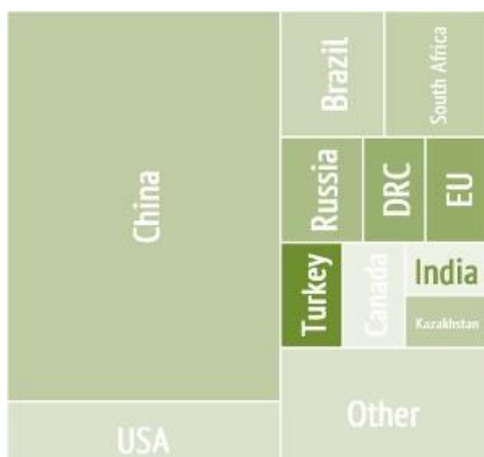


Figura 2.2: Principali fornitori mondiali di CRM secondo il report della Commissione Europea (2014)

valida per l'approvvigionamento di queste materie prime è il recupero di questi importanti metalli da diversi tipi di rifiuti e scarti industriali. I residui solidi da MSWI, i quali producono ogni anno tonnellate di BA e FA contenenti CRM costituiscono una potenziale "miniera urbana" da considerare in dettaglio. Per esempio, è stato calcolato che un'attenta gestione delle diverse frazioni granulometriche delle BA potrebbe portare a un miglioramento dell'efficienza del recupero di CRM (Funari et al. 2015). Esistono molteplici trattamenti che vengono impiegati nella gestione dei sottoprodotti da MSWI. Essi sono essenzialmente divisi in separazioni fisico-

meccaniche oppure separazioni chimiche. Il nostro studio si inserisce in quest'ultimo tipo di approccio in cui il materiale è sottoposto ad un attacco acido con conseguente solubilizzazione dei metalli. Pertanto, sviluppare nuovi metodi per estrarre questi elementi dalle soluzioni può portare non solo un beneficio economico, ma anche ambientale. Infatti, le BA e le FA sono un problema per quanto riguarda la loro re-immissione nell'ambiente, soprattutto le FA che contengono una grande quantità di elementi dannosi e pericolosi. Il loro trattamento è essenziale per salvaguardare l'ambiente e tutelare la salute.

La procedura sperimentale adottata nel trattamento dei residui solidi industriali come le FA è costituita dai seguenti step: estrazione, precipitazione e ossidazione (Fig. 2.3).

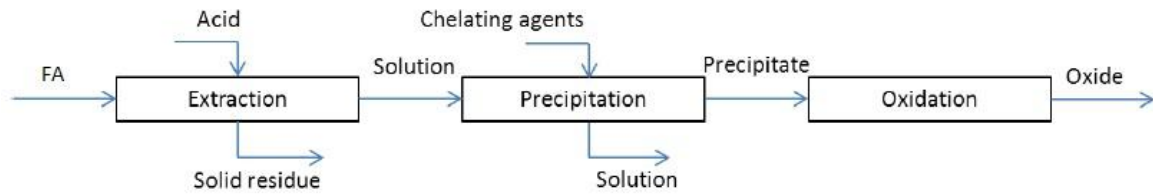


Figura 2.3: Diagramma di flusso della procedura sperimentale di estrazione di metalli da residui solidi industriali (in questo caso: FA, fly ashes). Modificata da Bertani et al. (2014).

Il primo step, ossia l'estrazione, consiste nel trattamento idrometallurgico delle FA. L'idrometallurgia è la tecnica che permette l'estrazione dei metalli dai loro minerali attraverso solubilizzazione con adatto solvente, come HCl, HNO₃ e H₂SO₄. Questi acidi sono in grado di rimuovere quasi tutti gli elementi metallici (Zhang et al. 2006). Il prodotto è una soluzione dalla quale si faranno precipitare i metalli per mezzo di un agente chelante, come acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), acido nitrilotriacetico (NTA), o poliammide (DTPA). Queste molecole sono in grado di legarsi agli ioni metallici (reazione chimica che prende il nome di "chelazione") formando complessi meno stabili, in modo tale da facilitare la separazione di sottoprodotti: solitamente un precipitato ed una soluzione. La fase dell'ossidazione, non considerata nel mio studio, consiste nel convertire il precipitato in ossidi tramite trattamenti termici per ottenere un elemento più puro e finalizzato al riutilizzo nell'industria.

Nella fase della precipitazione, oltre ad agenti chelanti, si può utilizzare una base forte per variare il pH delle soluzioni. Il pH, infatti, ha una grande importanza nella solubilità dei metalli e nei trattamenti idrometallurgici (Astrup et al. 2006). Oltre alla variabile pH, un altro fattore che permette di osservare differenti comportamenti di precipitazione dei metalli è il tempo. Infatti, secondo Tang et al. (2015), poiché i metalli in soluzione acida tendono a rimanere in soluzione, è necessario maggior tempo (più di 20 ore) per far sì che anche a pH bassi l'estrazione dei metalli risulti efficace.

3 MATERIALI E METODI

3.1 Materiali

Per lo studio ho utilizzato due lisciviati, ottenuti dall'attacco chimico, di:

- Scarti di processo di un'industria ceramica (Campione MC2-2)
- Fly Ashes da MSWI (Campione FC4)

L'attacco chimico (e il relativo lisciviato) è stato svolto durante il lavoro di dottorato di Valerio Funari. Il trattamento chimico consiste in un leaching acido del residuo solido con H_2SO_4 .

Le FA provengono da un MSWI Italiano. L'inceneritore selezionato consiste in un impianto di termoriciclo, che brucia il 90 % di rifiuti urbani indifferenziati e il 10 % di rifiuti speciali (ospedalieri, farmaceutici, ecc.). Come spiega Funari et al. (2015), le FA sono generalmente un materiale molto fine proveniente dalle fornaci degli MSWI e sono sottoposte a diversi trattamenti (dry/web scrubbers, ESP, trattamento a soda e a calce), ma lo studio si focalizzerà sulle FA prima di questi trattamenti, ovvero FA non trattate. Il lisciviato da scarto ceramico, derivante dallo stesso attacco acido subito dalle FA, è stato utilizzato per un test di fattibilità preliminare. In Tabella 1 sono indicate le concentrazioni degli elementi nel lisciviato iniziale MC2-2. Dato che queste concentrazioni sono piuttosto basse, se dai test preliminari sul campione si otterrà precipitazione di metalli, nei test definitivi si adotteranno le stesse tecniche di trattamento.

Tabella 1: Contenuto di elementi in ppm nel lisciviato da scarto ceramico.

	Al	Ti	Zn	V	Cr	Cd	Cu	Pb	Ni	Co
MC2-2 RAW	183	0	22	0	0	0	1	0,2	0	1

3.2 Metodi

Il metodo di lavoro (Fig 3.1 evidenziato in rosso) consiste nel far precipitare dai lisciviati la maggior quantità possibile di metalli pesanti tramite l'utilizzo di un agente chelante (EDTA 0,5 M), in subcampioni della stessa soluzione, rispettivamente denominata MC2-2 per l'esperimento preliminare e FC4 per l'esperimento definitivo, ognuna con un range di pH variabile aggiustato per mezzo di una base forte (NaOH 4M). In tutti gli esperimenti sono state considerate due variabili fondamentali: pH e tempo. Per investigare il ruolo del pH si è scelto di studiare un range variabile da 2 a 8 per l'esperimento preliminare e i valori 2, 5, 8, 11, 14 per l'esperimento definitivo. I risultati hanno evidenziato estrazioni differenti per ogni valore del pH. Per investigare il ruolo del tempo, si sono previste due durate dell'esperimento definitivo: 24 h e 3 h.

I campioni sui quali adatteremo questo metodo sperimentale hanno già subito due passaggi (Fig. 3.1) fondamentali:

1. Prelavaggio (WW, Water Washed), ovvero l'utilizzo di acqua distillata (con rapporto liquido/solido uguale a 10:1) per rimuovere i sali solubili, i quali potrebbero compromettere l'esperimento poiché tendono a neutralizzare il pH.
2. Chemical Leaching con H_2SO_4 4M.

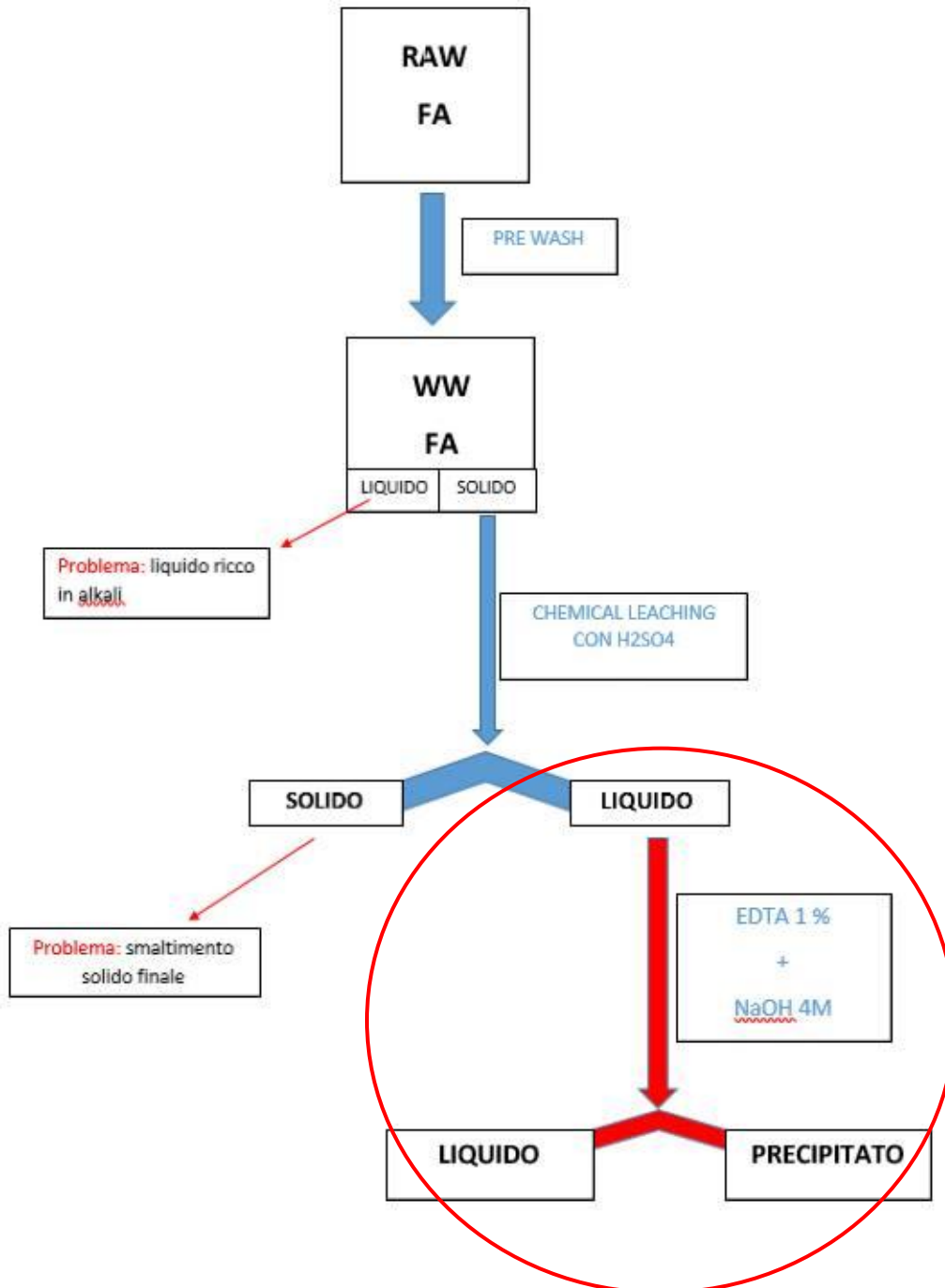


Figura 3.1: Schema concettuale della procedura sperimentale impiegata sulle FA FC4.

Una volta passate rispettivamente le 24 e le 3 ore, ogni campione viene filtrato sottovuoto con un filtro Büchner in modo da ottenere la frazione liquida che viene analizzata dall'ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*), e una parte solida o "precipitato", che viene fatta essiccare in forno a 40 °C .

L'ICP-OES (Fig 3.2) è uno strumento che permette di determinare la composizione chimica di metalli in soluzione. Il principio di funzionamento (da: www.pa.ingv.it) prevede che un flusso di argon trasporti il campione vaporizzato in una torcia ICP, dove raggiunge la temperatura di 6000-8000 K e hanno luogo la ionizzazione e l'atomizzazione. Quando una scintilla raggiunge gli atomi di Argon altamente eccitati, l'eccitazione degli elettroni esterni produce fotoni di luce a lunghezze d'onda specifiche (emissione atomica). In un ICP-OES viene analizzata la composizione spettrale della luce emessa dalla sorgente tramite un monocromatore (reticolo di diffrazione) che scinde la luce entrante in spettri che vengono intercettati da un fotomoltiplicatore.

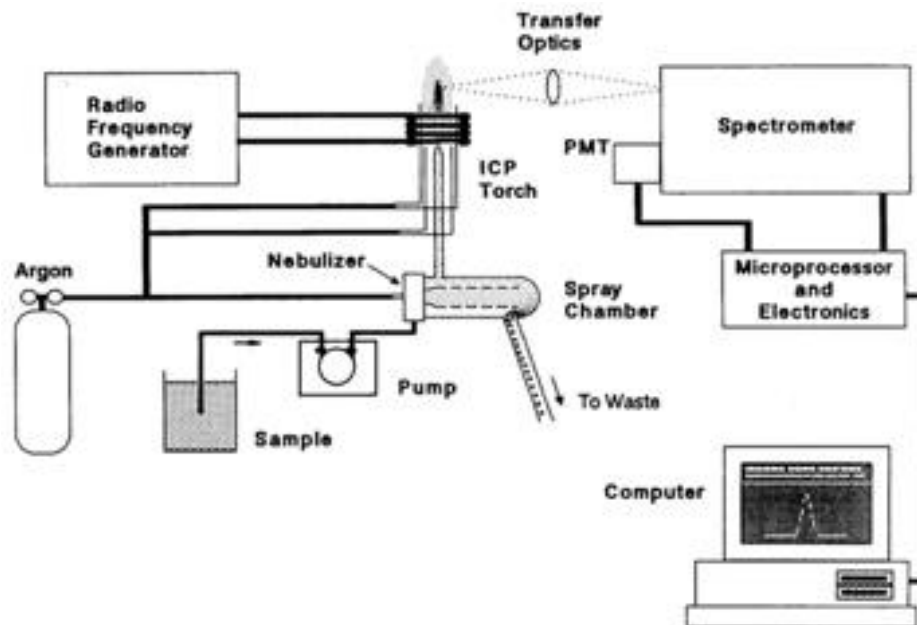


Figura 3.2: schema ICP-OES da INGV Palermo

Ogni elemento della tavola periodica ha un suo distinto set di lunghezze d'onda emesse.

I dati grezzi dell'ICP-OES vengono quantificati con una curva di calibrazione (Fig. 3.3): l'origine di questa retta è rappresentata dal *blank*, ovvero le concentrazioni nell'acqua distillata, la quale dovrebbe essere priva di metalli pesanti. Il punto finale della retta è invece rappresentato dal *multistandard*, costituito da 10 ppm di ogni elemento (10 in totale: Zn, V, Co, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Al, Ti) che andremo a ricercare nei prodotti liquidi dei nostri esperimenti.

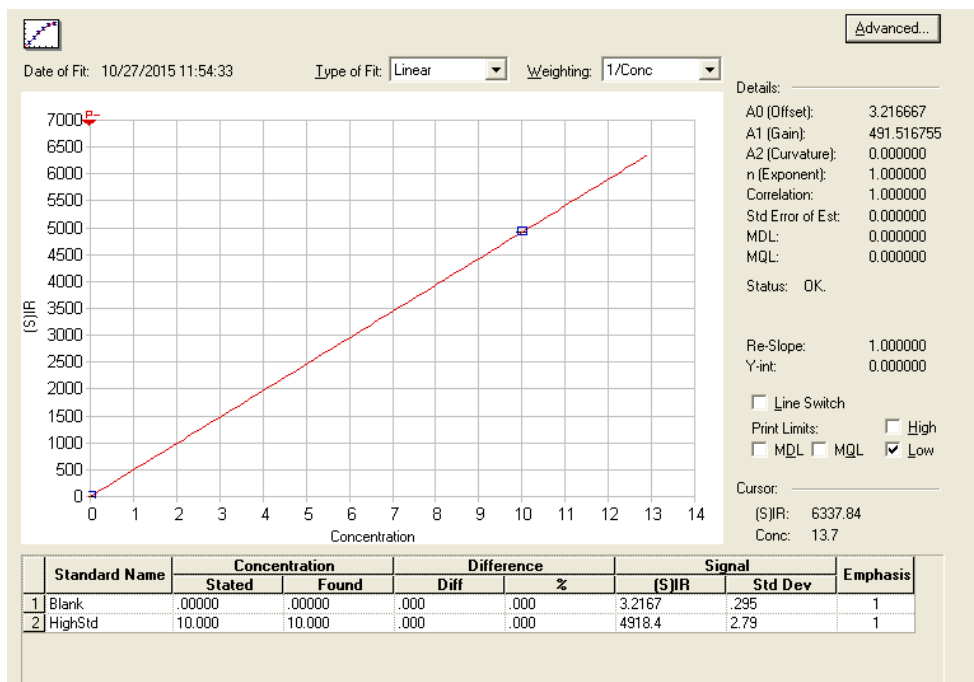


Figura 3.3: Esempio di Curva di Calibrazione impiegata durante la sessione analitica di questo lavoro di tesi

3.2.1 Esperimento preliminare con residui ceramici

La soluzione sulla quale si è effettuato il test di fattibilità è denominata MC2-2 (Materiale Ceramico) e consiste in residui solidi di lavorazione dell'industria ceramica. L'obiettivo di questo test preliminare è quello di assicurarci della funzionalità della procedura analitica adottata. Infatti, MC2-2 contiene basse concentrazioni di elementi: se la procedura analitica risulta efficace, nonostante il limitato contenuto di metalli, allora si dimostrerà altrettanto efficace nei successivi esperimenti definitivi con il lisciviato da FA che ci aspettiamo sia più concentrato.

- Si sono preparati 4 becher con 100 mL ciascuno di soluzione MC2-2 e sono stati posti su quattro agitatori magnetici.
- E' stata preparata la soluzione con EDTA 0,5 M:
18,61 g EDTA + 80 mL H₂O distillata + 2g NaOH ed è stato aggiustato il volume a 100 mL.

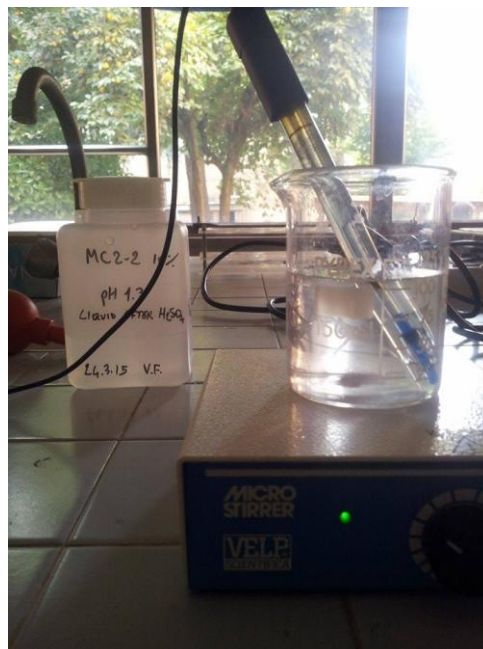


Figura 3.4: Piaccmetro in soluzione MC2-2

- Il pH delle soluzioni è stato misurato con un piaccametro (Fig. 3.4): la soluzione iniziale è caratterizzata da $\text{pH} = 0,1$ (pH iniziale).

In seguito, si è tentato di modificare il pH con H_2O_2 per arrivare a $\text{pH} = 1$. Dopo aver immesso 10 mL di H_2O , il pH è rimasto invariato: l'acqua ossigenata non è risultata efficace per aumentare il pH. E' stato quindi modificato il pH con l'idrossido NaOH 4M, preparato con 286,94 g di NaOH + 500 mL di H_2O distillata. Successivamente, si è aggiunto 10 mL di EDTA 0,5 M in ogni soluzione. Nella Tabella 2 sono riportati i volumi di NaOH 4M e EDTA 0,5 M aggiunti, con i relativi pH finali.

Tabella 2: Volumi di NaOH 4M e EDTA 0,5 M aggiunti, con rispettivi pH finali, nel test preliminare (campione MC2-2)

	NaOH 4M	EDTA 0,5 M	pH finale
CAMPIONE 1	1 mL	1%	7,6
CAMPIONE 2	0,6 mL	1%	4,7
CAMPIONE 2-bis	/	1%	1
CAMPIONE 3	0,5 mL	1%	4,7

Nel CAMPIONE 2-bis non abbiamo aggiunto NaOH perché il pH risultava molto sensibile alle variazioni.

Si sono infine lasciati i 4 campioni su 4 agitatori magnetici per 24 h.

Dopo 24 h nei becher si era prodotto un precipitato, particolarmente evidente nel campione 1 ($\text{pH} \approx 8$). Abbiamo misurato di nuovo il pH che è rimasto circa invariato. Sono state riempite 5 provette con la soluzione del CAMPIONE 1 e sono state poste nella centrifuga (3 min x 5.000 rpm); dopo aver filtrato il campione in provetta nel filtro Büchner, abbiamo posto il precipitato in forno a 40 °C e analizzato il liquido all'ICP-OES. (Il procedimento è stato ripetuto per i CAMPIONI 2, 2-bis, 3).

3.2.2 Esperimento di 24 h con lisciviato di FA (FC4)

Per l'esperimento è stato utilizzato del lisciviato di FA denominato FC4. Il pH di partenza della soluzione è minore di 1.

Ho preparato 5 subcampioni contenenti ciascuno 50 mL di FC4 e ho aggiunto in ogni becher 5 mL di EDTA 0,5 M (lo stesso utilizzato nell'esperimento preliminare). Ho posizionato le 5 soluzioni sugli agitatori magnetici. (Fig. 3.5)



Figura 3.5: Subcampioni FC4 su agitatori magnetici

Osservazioni sperimentali:

- La soluzione di FC4 è molto acida e con l'aggiunta di EDTA il pH rimane inferiore o uguale a 0.
- FC4 è di aspetto opalescente, con l'aggiunta di EDTA diventa giallo-arancio.

Successivamente è stato modificato il pH dei campioni per raggiungere i valori di 2, 5, 8, 11, 14, rispettivamente, utilizzando l'idrossido NaOH 4M (Fig. 3.6). Nella Tabella 3 sono indicati i volumi di NaOH 4M e EDTA 0,5 M utilizzati in ciascun campione per raggiungere il livello di pH desiderato (pH finale).

Tabella 3: Volumi NaOH 4M e EDTA 0,5 M aggiunti, con relativi pH finali (campione FC4, esperimento 24 h).

	NaOH 4 M	EDTA 0,5 M	pH finale
CAMPIONE 1	14 mL	1%	14
CAMPIONE 2	11,8 mL	1%	2
CAMPIONE 3	13,3 mL	1%	11
CAMPIONE 4	12,6 mL	1%	5
CAMPIONE 5	12,8 mL	1%	8



Figura 3.6: Campioni dopo trattamento con NaOH 4M

Osservazioni sperimentali:

- L'aggiunta di NaOH 4M provoca gradualmente: cambiamento di colore (Fig. 3.7), aumento della T, rilascio di una fase gassosa (fenomeni di effervescenza sempre più visibili con aggiunta di volumi di NaOH 4M > 12 mL);
- Con 10 mL NaOH 4M in ogni soluzione, il pH rimane vicino allo zero; questo fenomeno potrebbe essere dovuto ad una notevole capacità tampone, cioè il mix di metalli in soluzione tende a mantenere stabile il pH

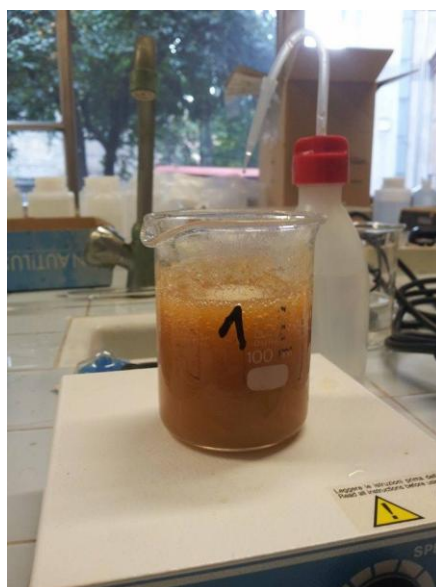


Figura 3.7: Effetti NaOH: cambiamento di colore ed effervescenza

Ho lasciato i campioni sugli agitatori per 24 h. Il giorno successivo era evidente la presenza di precipitato in ogni becher. (Fig. 3.8)

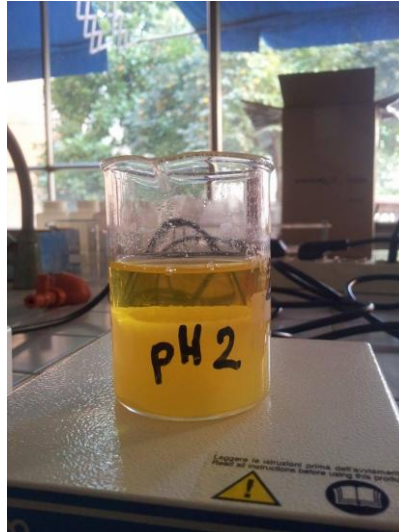


Figura 3.8: Precipitato in pH 2 dopo 24 h

Le soluzioni sono state poste separatamente prima in provette per la centrifuga (3 min x 5000rpm), in modo da rendere più semplice ed efficace la filtrazione nel filtro Büchner. (Fig. 3.9)



Figura 3.9: Campione in provetta e filtro Büchner

Successivamente, i liquidi raccolti (Fig. 3.10) dopo la filtrazione sono stati analizzati con ICP-OES.



Figura 3.10: Liquidi post filtrazione

I precipitati poi sono stati posti su vetrini da orologio e lasciati in forno ad essiccare a 40 °C (Fig. 3.11) per 24 h. In Allegato 7.1 sono riportate le pesate e le percentuali rispetto alla soluzione totale dei precipitati post essiccazione.



Figura 3.11: Precipitati pre e post essiccazione

3.2.3. Esperimento di 3 h con lisciviato di FA (FC4)

Per l'esperimento di 3 h è stato utilizzato il lisciviato proveniente dalle stesse FA del precedente, ma il pH di partenza misurato era leggermente maggiore a quello dell'esperimento a 24 h, circa uguale a 1. Questo può essere dovuto all'eterogeneità del materiale delle FA di partenza durante l'esperimento idrometallurgico (con H_2SO_4), all'eterogeneità della soluzione lisciviata recuperata nei vari contenitori da 500 mL, alla presenza di specie metalliche metastabili in soluzione, alla combinazione dei precedenti fattori.

Ho preparato 5 subcampioni contenenti ciascuno 50 mL di lisciviato FC4 ed ho versato a ciascuna soluzione 5 mL di EDTA 0,5 M. Di seguito (Tabella 4) sono indicati i volumi di NaOH 4M e EDTA 0,5 M utilizzati in ciascun campione per raggiungere il livello di pH desiderato (pH finale).

Tabella 4: Volumi NaOH 4M e EDTA 0,5 M aggiunti, con relativi pH finali (campione FC4, esperimento 3 h).

	NaOH 4 M	EDTA 0,5 M	pH finale
CAMPIONE 1	1,6 mL	1%	5
CAMPIONE 2	0,5 mL	1%	2
CAMPIONE 3	25 mL	1%	13
CAMPIONE 4	3 mL	1%	11
CAMPIONE 5	2 mL	1%	8

Purtroppo non è stato possibile raggiungere l'obiettivo di pH 14 nel CAMPIONE 3, nonostante la notevole aggiunta di NaOH. Questo comportamento, evidentemente differente dall'esperimento di 24 h, può essere spiegato dal fatto che la soluzione di partenza in questo caso era leggermente meno acida. Dopo aver lasciato i becher sugli agitatori magnetici per 3 h, si nota la produzione di un precipitato, nonostante il lasso di tempo inferiore. Come nell'esperienza di 24 h, il campione dopo il tempo di reazione di 3 h è stato centrifugato e filtrato (Fig. 3.12).

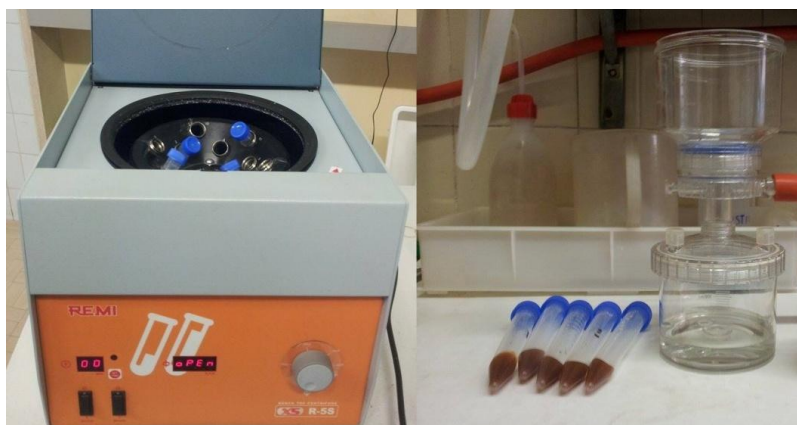


Figura 3.12: Centrifuga e filtrazione

Infine, le frazioni liquide sono state analizzate all'ICP-OES e le frazioni precipitate lasciate essiccare in forno a 40 °C per 24 h.

4 DESCRIZIONE DEI RISULTATI

I risultati elaborati dall'ICP-OES sono riportati nella Tabella 5.

Tabella 5: Concentrazioni in ppm degli elementi

	Al	Ti	Zn	V	Cr	Cd	Cu	Pb	Ni	Co
FC4 raw 24 H	1624	72	642	2	20	6	31	10	11	1
FC4 pH2 24H	1128	49	409	2	14	4	26	7	9	1
FC4 pH5 24H	584	13	427	2	6	4	23	4	1	1
FC4 pH8 24H	223	1	48	0	3	1	16	4	1	0
FC4 pH11 24H	99	0	10	0,5	2,3	0,5	7,3	0,1	0,3	0,1
FC4 pH14 24H	203	0	5	0,6	3,4	0,1	3,5	0,7	0,3	0,1
FC4 raw 3H	2186	7	1022	3	24	11	34	9	3	1
FC4 pH2 3H	2212	7	981	3	23	10	33	9	3	1
FC4 pH5 3H	258	0	547	2	1	8	5	1	2	1
FC4 pH8 3H	223	1	72	1	3	0	13	1	2	1
FC4 pH11 3H	99	0	0	1,5	2,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
FC4 pH14 3H	592	0	66	0,8	1,3	0,2	7,6	2,1	0,0	0,0

Osservazioni:

- Le concentrazioni nei lisciviati dei RAW sono differenti nonostante le FA di partenza e i pre-trattamenti siano gli stessi.
- E' evidente la notevole concentrazione di Al e Zn in entrambi i lisciviati RAW.
- In generale, il contenuto all'interno del lisciviato di partenza è dello stesso ordine di grandezza per Al e Zn (10^3 mg/kg), Ti, Cr e Cu (10^2 mg/kg), V, Cd, Pb, Co e Ni (10^{0-1} mg/kg).
- I livelli di concentrazione, determinati nei diversi intervalli di pH, consentono una valutazione qualitativa dell'efficienza di estrazione, che diventa meno affidabile nel caso di elementi a bassa concentrazione, come Co e V.

Per poter calcolare l'effettiva percentuale di estrazione degli elementi, è stata utilizzata la seguente formula:

$$Estrazione \% = 100 - \left(\frac{conc_{L(pH)}}{conc_{L(RAW)}} \times 100 \right)$$

Dove $conc_L$ sta per la concentrazione dell'elemento analizzato nella soluzione di partenza (RAW) e nelle diverse soluzioni a diverso pH, rispettivamente.

Questa formula ha permesso di costruire grafici (Fig. 4.1) per ogni elemento preso in considerazione, in modo da studiare l'andamento delle precipitazioni durante l'esperimento a 24 h e a 3 h.

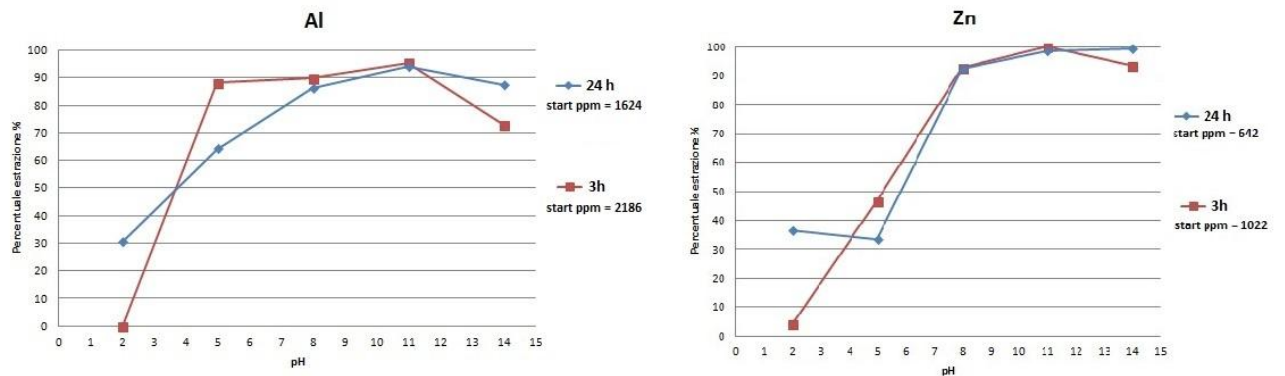


Figura 4.1: Percentuale di estrazione di Al e Zn a pH e tempo (24 h e 3 h) variabili.

Il grafico descrive qualitativamente la percentuale di metalli estratti dai lisciviati (0-100 %) nei diversi intervalli di pH (2-14). La linea blu si riferisce all'esperienza di 24 h, mentre la linea rossa si riferisce all'esperienza di 3 h. In allegato 7.2 sono riportati i grafici dei 10 elementi totali analizzati.

Osservazioni dalla figura 4.1:

- A pH acidi, soprattutto nell'esperienza di 3 h, i metalli sono solubili e rimangono in soluzione. Le percentuali di estrazione sono notevolmente basse (fino a un massimo del 10%).
- A pH alcalini tutti i metalli hanno un elevato tasso di precipitazione. Ciò è dovuto probabilmente alla formazione di idrossidi grazie alla base forte NaOH 4M. È noto, grazie ai diagrammi Eh/pH, che la formazione e precipitazione dell'idrossido di alluminio avviene a pH variabile tra 5 e 11, per poi diminuire a pH maggiori poiché l'Al torna in soluzione come anione complesso (Brookins, 1988). In modo simile, lo Zn forma idrossido a pH variabile tra 8 e 11.
- In generale, le linee dell'esperienza da 24 h mostrano un andamento regolare e graduale. È presente la precipitazione anche a pH più acidi, probabilmente a causa di un maggiore tempo di reazione.
- Le linee dell'esperienza di 3 h mostrano quasi tutte un andamento irregolare: la precipitazione a pH 2 è praticamente nulla per tutti gli elementi, ma già al valore di pH 5 l'estrazione aumenta bruscamente, raggiungendo valori anche oltre il 90%.

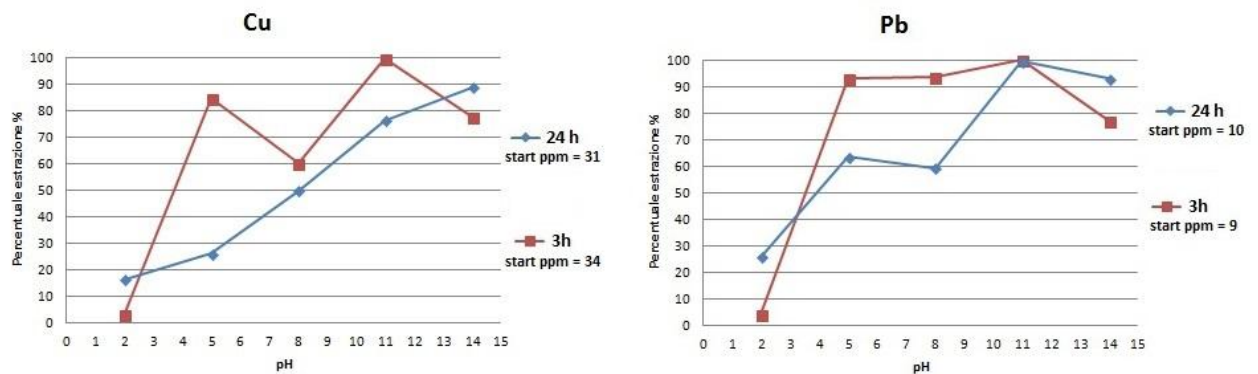


Figura 4.2: Percentuale di estrazione di Cu e Pb a pH e tempo (24 h e 3 h) variabili.

Osservazioni dalla figura 4.2:

- Il Pb e il Cu costituiscono delle eccezioni rispetto agli altri elementi presi in considerazione: il loro trend risulta piuttosto anomalo caratterizzato da percentuali di estrazione variabili.

Le anomalie in corrispondenza del pH 8 possono essere tradotti in un fenomeno di ‘back reaction’: nel corso dell’esperimento i metalli precipitati possono tornare in soluzione. Un’altra spiegazione riguarda l’utilizzo simultaneo di EDTA e della variazione di pH. Si ipotizza infatti che i due fattori siano indipendenti tra di loro e operino reazioni differenti. L’EDTA riesce a catturare solo atomi metallici polivalenti, procedura interessante per l’estrazione di metalli ad elevata purezza. Al contempo, la variazione di pH porta alla precipitazione di ossidi ed idrossidi, poiché è in grado di far reagire e precipitare anche gli ioni più complessi.

Le soluzioni trattate e impoverite di metalli, possono essere confrontate con i livelli guida presenti nell’Allegato 5 del Decreto Legislativo 152/2006 (“Norme in materia ambientale”) e riportate in Tabella 6.

Tabella 6: Livelli guida, in ppm, presenti nell’allegato 5 del D. Lgs. 152/2006

	Al	Zn	V	Cr	Cd	Cu	Pb	Ni	H2S	SO3	SO4	Cl
A	1	0,5		2	0,02	0,1	0,2	2	1	1	1000	1200
B	2	1		4	0,02	0,4	0,3	4	2	2	1000	1200
C	1	0,5	0,1	1		0,1	0,1	0,2	0,5	0,5	500	200

A: limiti di scarico in acque superficiali,

B: limiti di scarico in reti di fognatura .

C: limiti di emissione acque reflue, urbane e industriali che recapitano sul suolo.

Tra le soluzioni prodotte a seguito di questa procedura sperimentale, quelle che rientrano entro i limiti in Tabella 4 sono le soluzioni a pH 11, con l’eccezione di Al e Zn che eccedono i valori limite di legge. Per questo motivo, è necessario studiare ed adottare ulteriori trattamenti al fine di rendere le soluzioni il meno inquinanti possibile.

5 CONCLUSIONI

La procedura sperimentale adottata in questo lavoro di tesi e le successive determinazioni analitiche hanno portato alle seguenti conclusioni:

- Le soluzioni a pH acido non favoriscono la precipitazione dei metalli, che rimangono in soluzione. Al contrario, le soluzioni a pH basico favoriscono altamente la precipitazione dei metalli, sia nell'esperimento di 24 h sia in quello di 3 h.
- L'efficienza della precipitazione è dimostrata anche nel caso dell'esperimento dalla durata di 3 h. Questa efficienza si traduce quindi in un beneficio economico: massimizzare il recupero nel minor tempo possibile.
- I risultati dimostrano come un maggior tempo di reazione (esperimento di 24 h) si traduca in una più probabile reversibilità della reazione, che riporta gli elementi precipitati in soluzione e di conseguenza diminuisce l'efficienza di precipitazione.
- Le condizioni ottimali di estrazione (percentuale di estrazione maggiore dell'80%) dei metalli di interesse economico avviene, per l'Al, nell'intervallo pH 5-11, lo Zn precipita maggiormente nell'intervallo pH 8-14, mentre la precipitazione di Cu avviene a pH 5-6 e 11-12.

I futuri sviluppi della ricerca potranno interessare:

- Identificazione degli effetti dell'EDTA e della variazione del pH nella soluzione, che potrebbero aver contribuito alla diversa efficienza di estrazione per alcuni elementi come il Cu e il Pb.
- Valutazione del livello di purezza dei precipitati.
- Valutazione di successivi trattamenti per abbassare i livelli dei metalli nelle soluzioni, specialmente di Al e Zn, al fine di consentire il loro corretto smaltimento.

6 BIBLIOGRAFIA

Astrup, T., Dijkstra, J. J., Comans, R. N., van der Sloot, H. A., & Christensen, T. H. (2006). Geochemical modeling of leaching from MSWI air-pollution-control residues. *Environmental science & technology*, 40(11), 3551-3557.

Bertani, R., et al. (2014). Treatment of powders coming from exhaust fluorescent lamps: an evaluation of the experimental parameters influencing the recovery of rare earth elements. SUM 2014 - Symposium on Urban Mining. Bergami, Italy, CISA Publisher, Italy.

Brookins, D. G. (1988). Copper. In *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer Berlin Heidelberg, 46-47

European Commission (2010). Critical raw materials for the EU – Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials.

Funari, V., Bokhari, S. N. H., Vigliotti, L., Meisel, T., & Braga, R. (2016). The rare earth elements in municipal solid waste incinerators ash and promising tools for their prospecting. *Journal of hazardous materials*, 301, 471-479.

Funari, V., Braga, R., Bokhari, S. N. H., Dinelli, E., & Meisel, T. (2015). Solid residues from Italian municipal solid waste incinerators: A source for “critical” raw materials. *Waste Management* 45: 206-216.

Tang, J., & Steenari, B. M. (2015). Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: A case study of Cu, Zn, Pb and Cd. *Waste Management*.

Zhang, F. S., & Itoh, H. (2006). Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 663-670.

Sitografia

<http://www.pa.ingv.it/laboratori/tracce/elementi.html>

http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index_en.html

7 ALLEGATI

Allegato 7.1: Caratterizzazione dei precipitati ottenuti durante gli esperimenti di 24 h e 3 h (Campione FC4).

Esperimento 24 h					
pH	Peso Secco (mg)	Peso Relativo	Al (mg)	Zn (mg)	Cr (mg)
2	590	0,9%	0,3	0,1	0,004
5	770	1,1%	0,7	0,2	0,011
8	760	1,1%	1,1	0,5	0,014
11	1440	2,1%	2,1	0,8	0,024
14	1240	1,7%	1,7	0,7	0,02
Esperimento 3 h					
pH	Peso Secco (mg)	Peso Relativo	Al (mg)	Zn (mg)	Cr (mg)
2	680	1,2%	0	0,03	0,001
5	1410	2,5%	2,7	0,7	0,03
8	1520	2,6%	3	1,3	0,03
11	1700	2,9%	3,6	1,7	0,04
14	2200	2,7%	3,5	2,2	0,05

Per Peso Secco (mg) si intendono le pesate dei precipitati post-essiccazione.

Per Peso Relativo si intendono le percentuali di precipitato in rapporto alla massa totale della soluzione del sub campione.

I contenuti di Al, Zn e Cr sono stati calcolati a partire dalle concentrazioni in soluzione e definiscono il peso in mg di quell'elemento nei precipitati ottenuti.

Allegato 7.2: Percentuale di estrazione dei 10 elementi analizzati negli esperimenti di 24 h e 3 h (Campione FC4).

