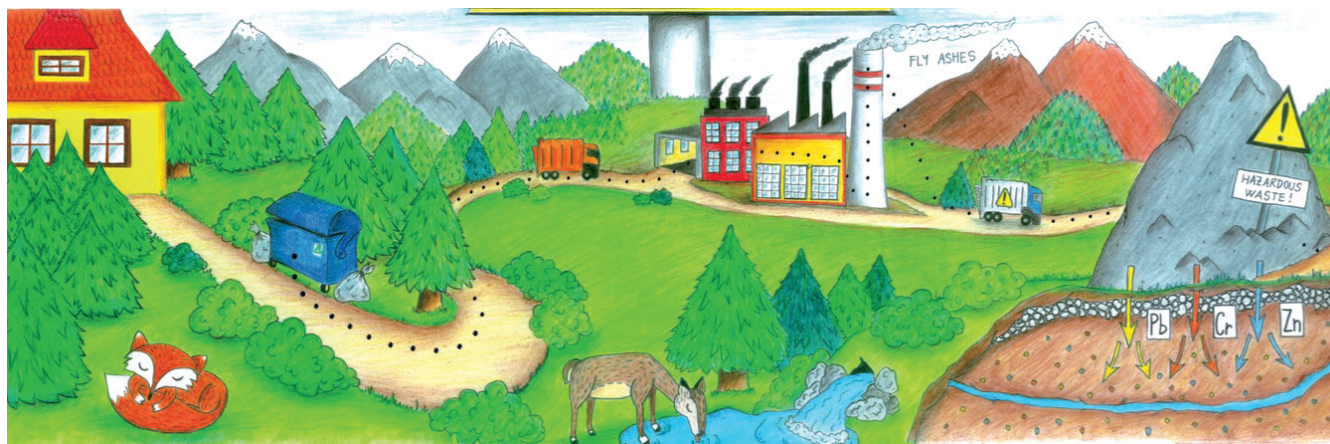


# NUOVI FILLER SOSTENIBILI PRODOTTI DA SCARTI DERIVANTI DA TERMOVALORIZZAZIONE DEI RIFIUTI SOLIDI URBANI

LE **MATERIE PRIME** SONO ESSENZIALI NELL'ECONOMIA DI UN PAESE AVANZATO. RECENTEMENTE LA COMMISSIONE EUROPEA, CON IL **RAW MATERIALS INITIATIVE (RMI)**, HA MESSO IN EVIDENZA COME LA LORO DISPONIBILITÀ POTREBBE DIVENTARE CRITICA NEI PROSSIMI ANNI PER L'EUROPA. RISULTA FONDAMENTALE, PER UN CONTINENTE CHE POSSIEDE POCHE DI QUESTE MATERIE PRIME, CERCARE DI **TROVARE DELLE ALTERNATIVE SOSTENIBILI ED EFFICACI** AL LORO IMPIEGO, SOPRATTUTTO PER ALCUNI SETTORI. PER ESEMPIO, L'EUROPA POTREBBE CERCARE DI TROVARE, NEI **RIFIUTI** CHE PRODUCE, UNA **SORGENTE A BASSO DI COSTO** DI MATERIE PRIME ALTERNATIVE. IN QUESTO CONTESTO SI COLLOCA IL PROGETTO **COSMOS-RICE**, CHE HA SVILUPPATO E DIMOSTRATO LA VALIDITÀ DI UNA **NUOVA TECNOLOGIA DI STABILIZZAZIONE DI MATERIALI DI SCARTO** DERIVANTI DAL PROCESSO DI TERMOVALORIZZAZIONE DEI RIFIUTI SOLIDI URBANI. I MATERIALI PRODOTTI DA TALE PROCESSO POSSONO ESSERE REIMPIEGATI COME **FILLER** IN DIVERSE APPLICAZIONI



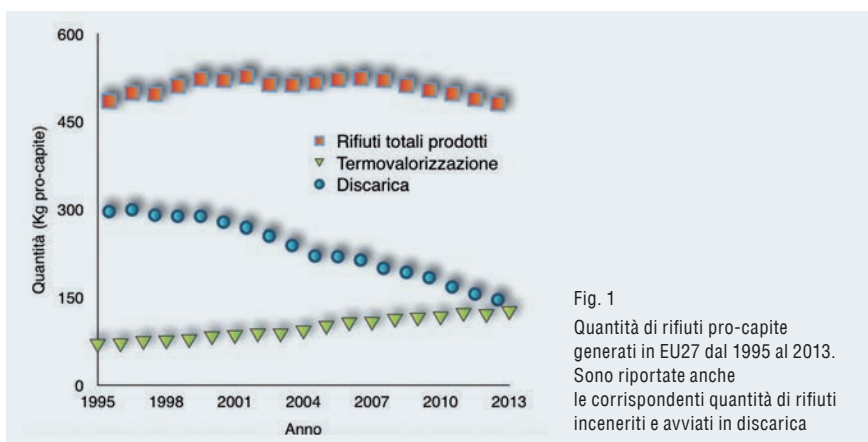


Fig. 1  
Quantità di rifiuti pro-capite generati in EU27 dal 1995 al 2013. Sono riportate anche le corrispondenti quantità di rifiuti inceneriti e avviati in discarica

La produzione di rifiuti solidi urbani (RSU), in Europa e in Italia, sta diventando sempre di più un problema di natura sia economica che ambientale. Lo smaltimento in discarica in Italia è ancora la soluzione più praticata, tuttavia con l'adeguamento alle direttive della Comunità Europea esso dovrà essere drasticamente ridotto.

Per questo motivo il processo di termovalorizzazione dei rifiuti ha avuto un notevole incremento negli ultimi decenni in Europa.

La Fig. 1 mostra la quantità di rifiuti pro-capite generati in EU27 dal 1995 al 2013. In Fig. 1 sono riportate anche le corrispondenti quantità di rifiuti inceneriti e avviati in discarica [1]. È evidente come negli anni stia diminuendo l'impiego di quest'ultima tipologia di smaltimento, come da direttiva europea, in favore dell'aumento dei rifiuti inceneriti. Infatti, i processi di termovalorizzazione dei rifiuti solidi urbani permettono il recupero di energia termica dagli stessi, inoltre essi consentono notevoli riduzioni di massa (circa il 70%) e di volume (circa il 90%) del rifiuto di partenza.

A loro volta, però, i termovalorizzatori producono rifiuti solidi sotto forma di ceneri, classificabili, in base alla loro densità, in pesanti e leggere. Nelle ceneri pesanti si trova il residuo incombustibile dei rifiuti trattati (vetro, ceramiche, metalli, sali e ossidi) che si accumulano sul fondo del forno, mentre le ceneri leggere sono formate dalle polveri presenti nei fumi e separate da questi con adeguati sistemi di depurazione, prima di essere immessi in atmosfera. In particolare, le ceneri pesanti non sono considerate tossiche e vengono quindi già reimpiegate in diverse applicazioni. Invece le ceneri leggere sono le più pericolose, a causa principalmente della presenza di metalli

pesanti. Infatti, se lo smaltimento non è realizzato in appropriate discariche, il rilascio di metalli delle ceneri leggere può contaminare i suoli e le acque di falda.

Inoltre alcuni studi hanno verificato che le ceneri, durante il loro stoccaggio in discarica, sviluppano calore in grado di portare la temperatura delle ceneri stesse all'interno della discarica fino a 90 °C. Questo fenomeno è dovuto a reazioni esotermiche a carico di alcuni componenti delle ceneri, quali l'idrolisi di alluminio e solfuro di ferro, l'idratazione di CaO e la carbonatazione del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [2]. Un'elevata temperatura all'interno di una discarica può avere indirettamente conseguenze negative per la salute pubblica in quanto, a temperature superiori a 40 °C, non può essere garantita la tenuta meccanica delle membrane polimeriche e degli strati di argilla, di regola posti sul fondo della discarica con lo scopo di bloccare la diffusione nel terreno circostante degli eluati derivanti dai rifiuti.

Le ceneri leggere prodotte in Italia risultano essere circa 240.000 t/anno (dati ISPRA). Esse vengono smaltite direttamente in discarica (soprattutto all'estero), con alti costi economici ed ambientali per il nostro Paese. Appare quindi sempre più inevitabile provvedere a forme di riciclo delle ingenti quantità di queste ceneri che si producono e si produrranno in Italia nel prossimo futuro. È necessario però provvedere al loro recupero dopo aver messo a punto opportune metodologie di inertizzazione di tali rifiuti, per ridurne la pericolosità.

Presso l'Università di Brescia, è stato realizzato e ottimizzato un nuovo processo di stabilizzazione delle ceneri leggere da termovalorizzazione di RSU [3, 4]. Il metodo si basa

su reazioni chimiche che avvengono a temperatura ambiente miscelando opportunamente le ceneri leggere da termovalorizzazione degli RSU, alle quali sono state aggiunte ceneri di desolfurazione di effluenti gassosi e ceneri di carbone, con una soluzione commerciale di silice colloidale. Tale processo, definito COSMOS (COLloidal Silica Medium to Obtain Safe inert), è stato sviluppato nell'ambito di un progetto dell'Unione Europea, denominato COSMOS Project (LIFE08 ENV/IT/000434). L'attività di ricerca ha dimostrato che il materiale inertizzato possiede buone proprietà e ha verificato l'effettiva possibilità di un suo riutilizzo come filler (cioè inerte/riempitivo) in diverse matrici (polimeri, malte, resine...) [5]. La silice colloidale che, però, è un materiale commerciale abbastanza costoso, rappresenta la principale voce di costo dell'intero processo. La silice amorfa è un composto inorganico utilizzato in molti campi. Sebbene sia l'ossido più abbondante sulla crosta terrestre, la silice per applicazioni tecnologiche è prodotta principalmente per sintesi. I principali precursori di silice utilizzati in letteratura sono realizzati con composti alcossi-silano come il tetraetilortosilicato, silicato di sodio and tetrametilortosilicato. Ad oggi, il principale processo industriale di produzione della silice si basa sulla reazione tra carbonato di sodio e quarzo [6]. Tale processo è molto dispendioso sia in termini economici, a causa dell'elevato consumo energetico necessario al raggiungimento delle temperature di calcinazione (1.400-1.500°C), sia in termini ambientali per l'inquinamen-



Fig. 2  
Il processo COSMOS-RICE: utilizzo di cenere di scarto di diversa tipologia. Da sinistra: ceneri da termovalorizzazione di RSU, ceneri da desolfurazione (FGD) e ceneri da combustione di carbone

to atmosferico dovuto alle emissioni di CO<sub>2</sub>, polveri, ossidi di azoto e zolfo. La soluzione al problema economico del processo COSMOS, dovuto all'impiego della silice colloidale, è stata proposta dall'Università di Brescia: l'idea è stata quella di impiegare la silice naturalmente presente in alcuni scarti agricoli, come sorgente alternativa di silice, in sostituzione della silice colloidale commerciale.

Il riso, la cui produzione ricopre l'1% della superficie terrestre, è tra le primarie risorse di cibo per miliardi di persone. A livello mondiale, ogni anno sono prodotte circa 600 milioni di tonnellate di riso e per ogni 1.000 kg di riso raccolto sono prodotti circa 220 kg (22%) di lolla di riso (RH - Rice Husk) [7]. La lolla di riso è utilizzata come combustibile in impianti di cogenerazione e le ceneri, derivanti dalla sua combustione, contengono più del 90% in peso di silice. In condizioni di processo controllate, la silice presente nelle ceneri della lolla di riso (RHA - Rice Husk Ash) è amorfa ed è, quindi, molto reattiva grazie alle dimensioni fini delle particelle prodotte e all'elevata area superficiale delle stesse.

Per le sue potenzialità, negli ultimi anni l'interesse scientifico nel riutilizzo della cenere di lolla di riso è in continuo aumento. Inoltre, essendo un materiale di scarto, il suo riutilizzo diminuisce la quantità di rifiuti agricoli da gestire.

In un'ottica di miglioramento della tecnologia COSMOS dal punto di vista economico e ambientale, è stata sviluppata, quindi, una nuova metodologia che prevede l'utilizzo della silice contenuta nella RHA a sostituzione della silice colloidale commerciale, nel processo di inertizzazione delle ceneri leggere da termovalorizzazione di RSU. La nuova tecnologia permette di ottenere un materiale prodotto esclusivamente con materie di rifiuto (ceneri leggere e scarti agricoli), chiamato COSMOS-RICE.

I promettenti risultati ottenuti in seguito al nuovo processo di inertizzazione hanno

inoltre consentito al partenariato di progetto (CSMT, Università degli Studi di Brescia, Contento Trade Srl e Regione Lombardia) di ottenere un nuovo finanziamento dalla Commissione Europea attraverso il progetto triennale COSMOS-RICE (LIFE11 ENV/IT/000256), iniziato il 1° gennaio 2013 e che terminerà il 31 dicembre 2015 ([www.cosmos-rice.csmt.eu](http://www.cosmos-rice.csmt.eu)). Inizialmente è stata verificata l'efficacia del processo utilizzando un gel di silice estratto dalle ceneri di lolla di riso [8]. Il procedimento di estrazione tuttavia necessita di reagenti chimici commerciali (NaOH) e risulta comunque dispendioso in termini energetici e di tempo. Ai fini di ottimizzare ulteriormente il processo e renderlo competitivo in termini economici è stata verificata anche la validità dell'utilizzo di RHA tal quale, evitando quindi il processo di estrazione del gel di silice accennato in precedenza [9].

La tecnologia proposta si basa sull'impiego di tutti materiali di scarto o sottoprodotti, per cui nessun reagente chimico commerciale è aggiunto alla miscela. Oltre alle ceneri leggere derivanti dai processi di termovalorizzazione dei rifiuti solidi urbani e alle ceneri di RHA, le altre ceneri che sono aggiunte sono ceneri da combustione di carbone e ceneri da desolfurazione (FGD) del carbone.

Le ceneri di carbone sono il particolato solido, prevalentemente inorganico, raccolto dai sistemi di depolverazione dei fumi di combustione nelle centrali termoelettriche a carbone. Sono prodotte a una temperatura di circa 1.200-1.700 °C e hanno origine dai vari costituenti organici e inorganici del carbone di partenza. Mediamente, bruciando il carbone, si ottiene circa il 15% di ceneri. Queste in parte precipitano sul fondo della camera di combustione (bottom ash). La maggior parte della cenere prodotta (circa 80-85% del totale) viene trascinata dai fumi della combustione, e, all'uscita della caldaia, subisce un brusco raffreddamento, solidificando sotto forma di particelle vetrose di forma sferoidale. Esse vengono successivamente captate dai filtri per la depolverazione dei fumi (coal fly ash).

La combustione del carbone può convertire le impurità a base di zolfo, presenti nel carbone, in SO<sub>2</sub>, un inquinante atmosferico precursore delle piogge acide. Negli ultimi vent'anni, le restrizioni sulle emissioni di anidride solforosa, per centrali termiche a carbone, sono diventate sempre più stringenti e questo ha costretto gli impianti ad incrementare notevolmente

le efficienze di rimozione di SO<sub>2</sub> dai fumi. Il problema ha motivato lo sviluppo di vari tipi di desolfurazione per convertire l'anidride solforosa da gas a un prodotto solido per il deposito o il riutilizzo. Il termine FGD in generale si riferisce ad un processo di desolfurazione a umido (wet scrubber), dove l'anidride solforica o solforosa interagisce con composti di calcio dando luogo a CaSO<sub>3</sub> e CaSO<sub>4</sub>.

In 15 Paesi europei nel 2010 sono prodotti circa 48 milioni di tonnellate di prodotti dalla combustione del carbone, di cui 38 di ceneri di carbone e 10 di FGD [10]. Ogni anno in Italia si producono circa 1 milione di tonnellate di ceneri di carbone, che vengono quasi interamente destinate al riutilizzo nella produzione di cementi e calcestruzzi, materiali nei quali trovano la loro massima valorizzazione tecnica ed economica. Con la crisi economica, che dura ormai da parecchi anni, anche l'edilizia ha subito un arresto. Quindi rimangono quantità importanti di queste ceneri che risultano non utilizzate. Con la tecnologia COSMOS-RICE esse possono essere valorizzate.

La procedura di inertizzazione, che avviene a temperatura ambiente (oppure a temperature modeste, per esempio intorno ai 50 °C. per accelerare la reazione), prevede il mescolamento in quantità prestabilite delle tre tipologie di ceneri leggere con le seguenti percentuali in peso:

- 65% di ceneri da termovalorizzazione di RSU;
- 20% di ceneri da desolfurazione (FGD);
- 15% di ceneri da combustione di carbone.

Esse vengono miscelate, aggiungendo acqua e il 10% in peso (sul totale di ceneri) di lolla di riso, per almeno dieci minuti fino ad ottenere un composto omogeneo e palabile. Il materiale, depositato in appositi contenitori, viene lasciato riposare a temperatura ambiente per qualche giorno, fino a quando i campioni risultano asciutti (e si completa il processo di inertizzazione) (Fig. 2).

I materiali stabilizzati ottenuti dai rifiuti di partenza risultano sostenibili in quanto il loro utilizzo comporta impatti positivi sull'ambiente. Questi materiali sono anche sicuri, come mostrato da un recente lavoro che ha indagato la tossicità acquatica del materiale inertizzato [11].

La nuova tecnologia COSMOS-RICE presenta quindi notevoli vantaggi:

- la procedura è molto semplice e l'inertizzazione può essere realizzata a temperatura ambiente;





# THE COSMOS REUSE

COSMOS CAN BE USED AS FILLER IN PLASTIC MANUFACTURING, UP TO 35%!



Fig. 3

Alcuni possibili utilizzi del nuovo filler COSMOS-RICE, per la realizzazione di nuovi compositi ad alto valore aggiunto. Lo scopo non è solo quello di ottenere nuovi compositi sostenibili, ma anche avere materiali con buone prestazioni funzionali. Per esempio, questi nuovi compositi devono avere buone caratteristiche meccaniche. Un possibile utilizzo di questo filler, che ha dato ottimi risultati in alcuni test preliminari, potrebbe anche riguardare la sostituzione di materiali ritardanti di fiamma, a base di Sb

- tutti i materiali impiegati nel processo sono rifiuti, poiché anche l'agente stabilizzante, la silice amorfa, è ottenuta da uno scarto agricolo;
- non è necessario l'impiego di alcun reagente chimico commerciale, per cui la tecnologia è conveniente sia dal punto di vista ambientale che economico.

Inoltre è stato recentemente dimostrato [9] che il naturale processo di carbonatazione delle ceneri, che avviene in seguito al mescolamento di vari rifiuti, non solo contribuisce ulteriormente all'inertizzazione di metalli pesanti come Pb e Zn presenti nelle ceneri leggere del termovalorizzatore, ma consente il sequestro della CO<sub>2</sub> atmosferica in modo permanente. Questa tecnologia può quindi essere considerata un valido metodo per lo stoccaggio definitivo dell'anidride carbonica. La Commissione Europea ha finanziato, nell'ambito delle azioni già realizzate, la costruzione di un impianto pilota per l'inertizzazione delle ceneri leggere, che è stato realizzato e ubicato all'interno del Termovalorizzatore di A2A a Brescia. In effetti il più

grande termovalorizzatore italiano è anche "stakeholder" del progetto.

Nell'ambito del progetto COSMOS-RICE si stanno testando ora le proprietà di alcuni compositi, realizzati aggiungendo il nuovo filler al materiale selezionato come matrice.

L'idea è quella di proporre il materiale ottenuto come sostitutivo di alcuni materiali "critici" per l'Europa. Il 2 febbraio 2011 la Commissione Europea ha infatti pubblicato una comunicazione sul tema "Affrontare le sfide relative ai mercati dei prodotti e delle materie prime", nella quale si evince che l'Europa per la prima volta ha riconosciuto la propria vulnerabilità in merito alle materie prime ("raw materials"). Infatti essa è fortemente dipendente dalle importazioni di numerosi materiali (dal 48% per i minerali di rame, 64% per i minerali di zinco e bauxite, 78% per il nichel, 100% per il cobalto, il titanio, il platino, il vanadio e le cosiddette "terre rare") sempre più influenzati dall'aumento della domanda di materie prime, dovuta alla crescita delle economie in via di sviluppo e delle nuove tecnologie emergenti, e da un numero sempre maggiore di misure

statali (tasse sulle esportazioni, divieti, discriminazioni sulle licenze o sulle concessioni, regole restrittive sulle esplorazioni geologiche o le estrazioni minerarie delle materie prime, doppi sistemi di tariffe e prezzi ecc.) il cui scopo, è di creare una scorta per il loro uso esclusivo.

Per affrontare queste complesse sfide, il 4 novembre 2008 la Commissione Europea ha adottato una nuova strategia integrata, Raw Materials Initiative (RMI), che stabilisce nuove misure volte a garantire all'Unione Europea un più facile accesso alle materie prime. La strategia proposta si basa su tre pilastri:

- assicurare un equo accesso alle risorse dei Paesi al di fuori dell'Europa (*importanza economica*);
- promuovere un approvvigionamento sostenibile di materie prime provenienti da fonti europee (*rischi di approvvigionamento*);
- incrementare l'efficienza delle risorse e promuovere il riciclaggio (*rischio ambientale*).

In quest'ottica il progetto COSMOS-RICE, potrebbe fornire materiali a basso costo, promuovendo il riciclaggio di materie e la sostituzione di alcuni materiali critici. In Fig. 3 sono riportati alcuni possibili impieghi del nuovo filler, testati fino ad ora.

I compositi che sono stati realizzati fino ad ora, con il COSMOS-RICE sono i seguenti:

- piastrelle in ceramica e COSMOS-RICE. Sono state realizzate diverse piastrelle in ceramica contenenti il nuovo filler fino al 50%, sia nell'impasto che negli smalti. Come si può vedere nella Fig. 4 i risultati sono molto promettenti. Il nuovo materiale COSMOS-RICE potrebbe sostituire le argille per queste applicazioni, consentendo di risparmiare un materiale naturale;
- compositi in polipropilene (PP) e COSMOS-RICE. Compositi in PP e COSMOS-RICE sono stati realizzati nell'ambito del progetto. La Fig. 4 riporta un'immagine di alcuni compositi realizzati a scopo dimostrativo. Sono state investigate le proprietà meccaniche di questi compositi. Il filler inserito nella matrice plastica è risultato incrementare le sue prestazioni meccaniche, oltre che ambientali. Il COSMOS-RICE potrebbe quindi sostituire la calcite e il talco, materiali oggi utilizzati come riempitivi di questi compositi, consentendo un risparmio delle risorse naturali;
- compositi in polimetilmetacrilato (PMMA) e COSMOS-RICE. Nell'ambito del progetto Green Sinks (<http://www.greensinks.com/>

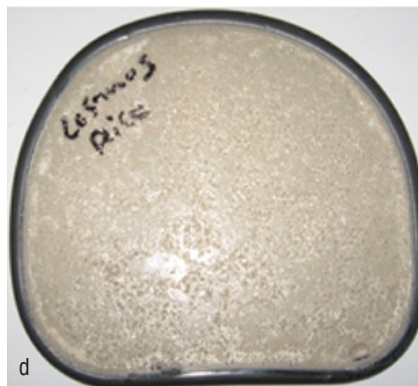
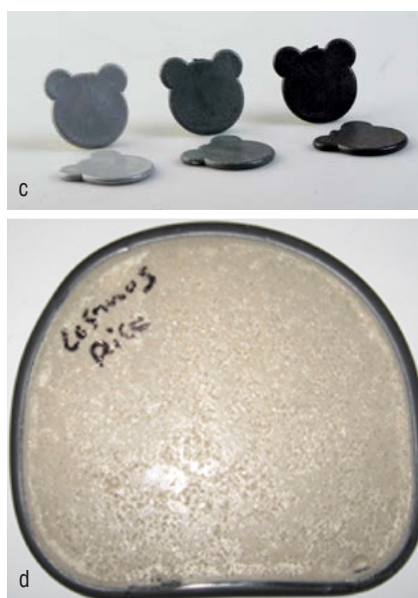


Fig. 4  
Esempi di compositi realizzati con il COSMOS-RICE: a) piastrelle in ceramica e COSMOS-RICE, b) pellicola per imballaggio (verde) realizzata in PE e COSMOS-RICE, c) compositi in PP e COSMOS-RICE (orsetti), d) esempio di lastrina ottenuta impiegando il COSMOS-RICE come filler nel PMMA (materiale per la realizzazione dei lavelli)

en/) COSMOS-RICE è stato impiegato come filler nel polimetilmetacrilato (PMMA) per la produzione di lavandini ecologici. Lo scopo degli esperimenti è stato quello di analizzare il comportamento reologico della dispersione e le caratteristiche estetiche e meccaniche del materiale polimerizzato. La polvere COSMOS-RICE è stata quindi impiegata in diverse percentuali nello scioppo al 23% (di polimero in monomero) e con agenti reticolanti al 4%. L'impiego massimo di COSMOS-RICE è stato del 25%;

- compositi in polietilene (PE) e COSMOS-RICE. Il COSMOS-RICE è stato impiegato come carica nel PE, per realizzare delle pellicole per imballaggio. La prova è stata realizzata per valutare la capacità del filler di non modificare le proprietà del materiale di base e consentire la realizzazione del film. La carica è stata aggiunta in percentuale del 5%. Il PE è stato colorato in verde per mettere in evidenza la capacità di dispersione della carica. Nonostante la bassa concentrazione di filler impiegato, la dispersione del COSMOS-RICE è risultata buona, e la pellicola realizzata si è dimostrata resistente.

Nel corso degli ultimi mesi di progetto si indagherà la possibilità di impiegare questo filler in altre applicazioni. Il progetto verrà presentato anche nel corso di EXPO2015, come esempio di riutilizzo di scarti provenienti dal settore alimentare (scarti di lolla di riso).

#### Ringraziamenti

Si ringraziano tutte le aziende che hanno partecipato alla sperimentazione di impiego di questo nuovo materiale come filler in diverse applicazioni. Si ringraziano in particolare: Velaworks, A2A, Curtiriso, Abax Srl, Oltreceramica, Vusapl, Delta Ltd. e RIFRA Masterbatches SpA.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://ec.europa.eu/eurostat>
- [2] R. Klein *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 2003, **100**, 147.
- [3] E. Bontempi *et al.*, *J. Environ. Monitor.*, 2010, **12**, 2093.
- [4] Patent: E. Bontempi *et al.*, Materiale inerte, metodi di produzione del medesimo da materiali di scarto e relativi impieghi industriali, MI2012A001382, 2012.

- [5] S. Besco *et al.*, *J. Appl. Pol. Sci.*, 2013, **130**, 4157.
- [6] E.L. Foletto *et al.*, *Mat. Res.*, 2006, **9**, 335.
- [7] Rice Husk Ash, 2011, available from: <http://www.ricehuskash.com/details.htm>
- [8] A. Bosio *et al.*, *Env. Chem. Letters*, 2013, **11**, 329.
- [9] A. Bosio *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2014, **253**, 377.
- [10] European Coal Combustion Products Association e.V., available: <http://www.ecoba.com/>
- [11] M. Guarienti *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 2014, **279**, 311.

#### New Sustainable Fillers from Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash Recovery

Raw materials are essential for the Europe's economy and for citizens' daily life. However, despite its strong potential in mining and quarrying, Europe is largely dependent on imports. Recently the European Commission, with the Raw Materials Initiative (RMI), has shown that their availability could become critical in the next few years for Europe. Indeed, for Europe, that owns few of raw materials, it is mandatory try to find alternatives to their use. Moreover alternative materials must be sustainable and effective. For example, Europe can find their wastes, a source of low-cost, alternative raw materials. A major policy EU issue is the need for legal clarity for defining when reprocessed waste can be reclassified as a product. 'Urban mining', which is the process of extracting useful materials from urban waste, is one of the main sources of metals and minerals for European industry. This is the context of the project COSMOS-RICE, which has developed and demonstrated the validity of a new stabilization technology of waste materials resulting from the process of incineration of municipal solid waste. The materials produced by this process can be reused as fillers in many applications.

ELZA BONTEMPI

INSTM AND CHEMISTRY FOR TECHNOLOGIES  
LABORATORY  
UNIVERSITÀ DI BRESCIA

ELZA.BONTEMPI@UNIBS.IT