



**DGR 1800 del 15 dicembre 2021**

**2° PERIODO DI PROGETTO –RELAZIONE INTERMEDIA PROGETTO INERTEX**

**WP-3**

**TITOLO DELIVERABLE**

**D7** -Report contenente la metodologia e la procedura utilizzata per neutralizzare i fanghi da galvanica attraverso una miscelazione tra rifiuti, cercando di limitare (ridurre) il consumo di materie prime, diminuire il potenziale inquinante e la pericolosità dei rifiuti, rendendoli idonei alle successive fasi di smaltimento in discarica oppure al recupero.

## **CONTENUTI**

1. Obiettivi iniziali
2. Metodologia adottata
  - 2.1 Fanghi galvanici
  - 2.2 Materiali e strumentazione
  - 2.3 Protocollo operativo
3. Risultati ottenuti
4. Ruoli e attività svolta dai partner
5. Ruoli e attività svolta dai consulenti
6. Bibliografia

## 1. Obiettivi iniziali

Definire e sperimentare una soluzione per neutralizzare i fanghi da galvanica attraverso una miscelazione tra rifiuti capace di garantire una migliore stabilizzazione del rifiuto di partenza, convertendo i contaminanti nella loro forma meno solubile, meno mobile e meno tossica e riducendo quindi la possibilità di dispersione nell'ambiente.

## 2. Metodologia adottata

### 2.1 Fanghi galvanici

Il trattamento galvanico comprende lavorazioni condotte con soluzioni acquose contenenti sali di metalli, acidi, basi, detersivi e additivi specifici, effettuate a temperatura ambiente o poco superiori e pressione atmosferica<sup>[1]</sup>. Queste soluzioni chiamate bagni galvanici sono riposte in delle vasche che in sequenza effettuano preparazione di pulizia e pretrattamento concludendosi con delle deposizioni elettrochimiche<sup>[2]</sup>. I bagni galvanici tipici dei processi di cromatura, cadmiatura, nichelatura, ecc, prevedono l'utilizzo di bagni acidi e basici. I fanghi prodotti dai trattamenti galvanici contengono una notevole quantità di metalli pesanti, idrossido di alluminio, solfato di alluminio (usato come agente flocculante), ioni sodio e calcio e acqua, per questo sono considerati potenziali residui eco-tossici<sup>[1,2]</sup>. Le soluzioni esauste vengono smaltite periodicamente in impianti chimico-fisici per il trattamento della frazione liquida e di inertizzazione per la frazione fangosa utilizzando prodotti chimici nuovi come la stabilizzazione e la solidificazione con ossidi di calcio<sup>[1,3]</sup>. In questo secondo caso si prevedono numerose possibilità di neutralizzazione dei fanghi attraverso una miscelazione tra rifiuti, cercando quindi di limitare (ridurre) il consumo di materie prime.

### 2.2 Materiali e strumentazione

- Fango da galvanica (Figura 1)
- Reagente: idrossido di calcio.
- Strumento ICP-OES 5110.
- Miscelatore Rotax.
- Attrezzatura generica da laboratorio (es. recipienti, pipette, cilindro graduato, ecc.).



Figura 1:Fango da galvanica

### 2.3 Protocollo operativo

Inizialmente è stata fatta l'analisi del campione di fango da galvanica tal quale per valutarne la pericolosità di partenza andando a ricercare la concentrazione di metalli e anioni.

Il campione è stato poi miscelato con idrossido di calcio e, successivamente, rianalizzato con le stesse metodologie per verificarne la perdita di pericolosità post-miscelazione garantita da un minore rilascio dei parametri precedentemente rilevati.

Nel dettaglio, è stata eseguita l'analisi del fango da galvanica tal quale mediante test di cessione secondo EN 12457 e in seguito sono state eseguite prove di verifica del rilascio di metalli (Figura 2) e anioni, secondo i metodi EPA 6020B e APAT 4020, rispettivamente.

Sono state preparate due miscele rifiuto + reagente (idrossido di calcio) fino ad ottenere due diversi pH: 10 e 12. Entrambe le soluzioni sono state miscelate mediante agitazione continua con strumento Rotax per 1 ora in modo da assicurare una buona miscelazione tra rifiuto e reagente (Figura 3) e anche in questo caso sono state eseguite analisi sulle due diverse miscele preparate mediante test di cessione (EN 12457) e prove di verifica del rilascio di metalli e anioni (EPA 6020B e APAT 4020).



Figura 2: analisi dei prodotti da galvanica mediante ICP-OES 5110



Figura 3: Strumento Rotax per la miscelazione tra rifiuto e reagente

### 3. Risultati ottenuti

I risultati ottenuti sul rifiuto tal quale e sulle miscele a pH 10 e 12 sono stati confrontati per verificare un'eventuale riduzione del rilascio di sostanze pericolose e quindi di pericolosità del rifiuto inertizzato e sono state, quindi, determinate le concentrazioni dei metalli rilasciati.

Successivamente, sono state calcolate le riduzioni % per ciascun metallo ottenute dal confronto delle miscele rifiuto + reagente con i dati di partenza ottenuti dal rifiuto tal quale. Di seguito sono riportate le tabelle riepilogative (Tabella 1, 2) e la rappresentazione grafica (Grafico 1) dei risultati ottenuti:

Tabella 1: Riepilogo delle concentrazioni di metalli determinate nel rifiuto tal quale (fango da galvanica) e nelle miscele rifiuto + idrossido di calcio.

Concentrazioni metalli ( $\mu\text{g/l}$ )							
Campione	Arsenico	Cromo	Mercurio	Nichel	Rame	Zinco	Fluoruri
Rifiuto tal quale	102	2590	1.2	59900	144000	815	19000
Rifiuto + reagente (pH=10)	8	203	0.7	65400	111000	67	10000
Rifiuto + reagente (pH=12)	4	237	0.3	60100	138000	29	11000

Tabella 2: Riepilogo delle riduzioni % ottenute confrontando i risultati ottenuti dalle due miscele rifiuto + idrossido di calcio, con i valori di partenza ottenuti sul rifiuto tal quale (fango da galvanica).

Riduzione metalli (%)							
Campione	Arsenico	Cromo	Mercurio	Nichel	Rame	Zinco	Fluoruri
Rifiuto + reagente (pH=10)	94	92	42	-	23	92	47
Rifiuto + reagente (pH=12)	96	91	75	-	4	96	42

## Concentrazione dei metalli rilasciati %

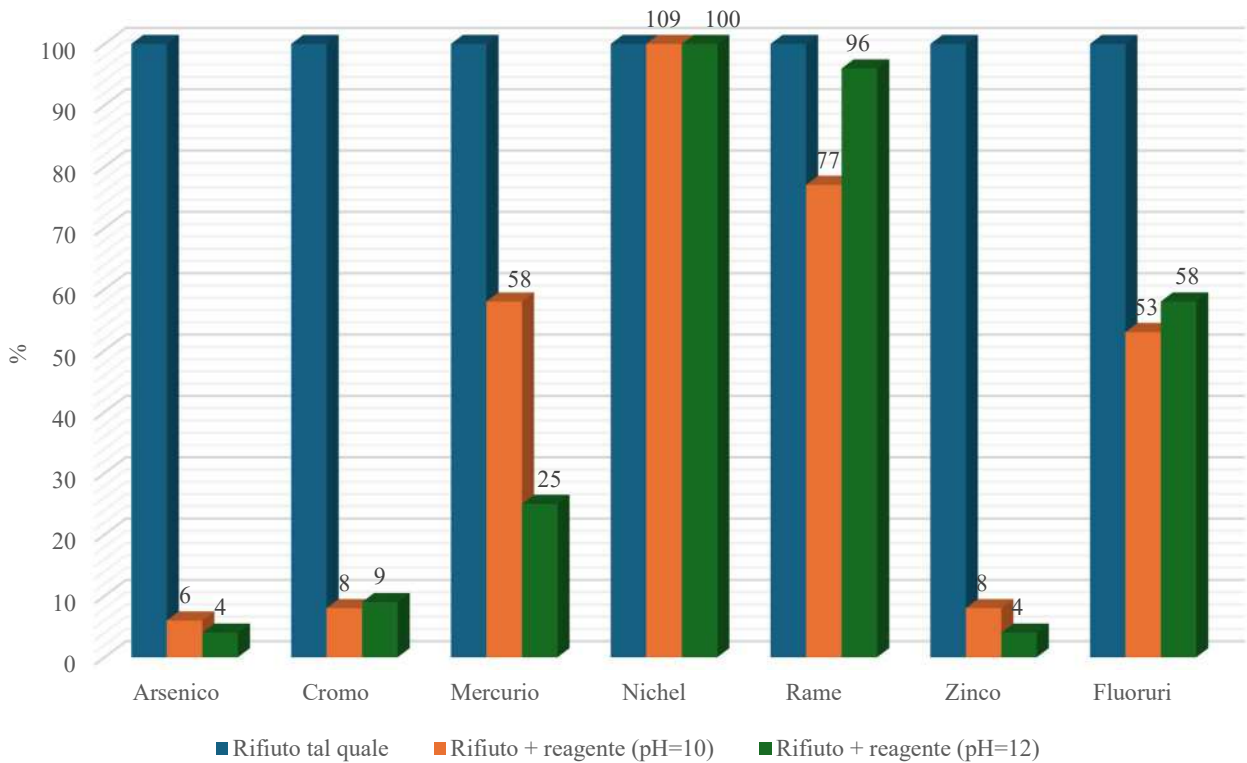


Grafico 1: Grafico 1: Rappresentazione grafica delle differenze osservabili dai metalli recuperati (%) nelle miscele rifiuto + idrossido di calcio (pH 10 e 12) rispetto al rifiuto tal quale (fango da galvanica).

Dai risultati ottenuti dalle prove di inertizzazione su fango da galvanica è stato possibile osservare una riduzione di pericolosità generale del rifiuto a seguito della sua miscelazione con idrossido di calcio.

Nello specifico, si è osservata una riduzione superiore al 90% nel rilascio di alcuni metalli quali Arsenico, Cromo e Zinco, mentre sono state ottenute delle riduzioni % medie intorno al 50% per Mercurio e Fluoruri.

Non è stata invece rilevata una differenza particolarmente significativa nel rilascio dei metalli Nichel e Rame tra il rifiuto tal quale e le miscele rifiuto + reagente preparate.

Inoltre, le riduzioni dei parametri considerati, ottenute dalle due diverse concentrazioni di reagente (miscele a pH 10 e 12), sono risultate paragonabili tra loro, con una leggera tendenza positiva (minore rilascio) per la miscela a pH=12 nei confronti dei metalli Arsenico, Mercurio e Zinco.

L'idrossido di calcio, o calce spenta, è un composto chimico molto versatile che trova impiego in numerosi processi industriali. Di conseguenza, può essere presente come componente in una vasta gamma di rifiuti industriali (CER differenti). Alcuni esempi di rifiuti in cui è comune trovare l'idrossido di calcio:

Rifiuti dell'industria chimica: soprattutto nei processi di produzione di sostanze chimiche inorganiche, l'idrossido di calcio viene utilizzato per neutralizzare acidi, precipitare metalli pesanti o regolare il pH.

Rifiuti dell'industria metallurgica: viene impiegato per trattare acque di processo contaminate da metalli pesanti, per la depurazione dei gas di scarico e come fondente nei processi di fusione.

Rifiuti dell'industria cartaria: l'idrossido di calcio è utilizzato per il trattamento delle acque reflue e per il recupero di sostanze chimiche.



Rifiuti dell'industria alimentare: in alcuni casi, può essere presente nei sottoprodotti dell'industria alimentare, ad esempio nei fanghi di depurazione.

Rifiuti dell'industria edile: può essere presente nei rifiuti provenienti da cantieri edili, ad esempio nelle acque di lavaggio del calcestruzzo o nei residui di demolizione

#### **4. Ruoli e attività svolta dai partner**

Elite Ambiente e Chimicambiente hanno condotto la sperimentazione.

#### **5. Ruoli e attività svolta dai consulenti**

La consulenza scientifica da parte del Dipartimento di scienze molecolari e nanosistemi (DSMN) ha riguardato l'attività di analisi della letteratura scientifica e l'affiancamento all'attività di laboratorio al fine di ottimizzare le procedure per la miscelazione dei fanghi da galvanica per diminuire il potenziale inquinante e la pericolosità dei rifiuti, rendendoli idonei alle successive fasi di smaltimento in discarica oppure al recupero.

#### **6. Bibliografia**

- [1] A. L. V. Cubas, M. M. Machado, M. M. Machado, F. Gross, R. F. Magnago, E. H. S. Moecke, I. G. Souza, Environ. Sci. Technol. 2014, 48, 2853–2861.
- [2] P. T. Huyen, T.D. Dang, M. T. Tung, N. T.T. Huyen, T.A. Green, S. Roy, Hydrometallurgy. 2016, 164, 295-303.
- [3] L. Pérez-Villarejo, S. Martínez-Martínez, B. Carrasco-Hurtado, D. Eliche-Quesada, C. Ureña-Nieto, P.J. Sánchez-Soto, Appl. Clay Sci. 2015, 105–106, 89-99.