

Un nuovo Presidente alla guida di AIDIC

Nel consiglio direttivo nazionale del 12 ottobre scorso, è stato nominato il nuovo Presidente dell'AIDIC. Si tratta dell'ingegner Domenico Elefante, top manager di ENI, con un'esperienza di molti anni trascorsi nel Gruppo, dove ha ricoperto importanti cariche in Agip Petroli, Italgas e Polimeri Europa, fino a raggiungere l'attuale posizione di vicedirettore generale della divisione Refining & Marketing di ENI.

Tra l'altro, l'ingegner Elefante è coinvolto in questi mesi nell'importante progetto di riconversione del sito di Porto Marghera per la produzione di biodiesel con un brevetto innovativo, denominato "Eco-fining".

Si tratta di un processo di idrogenazione, in cui l'idrogeno viene fatto reagire con l'olio di palma (il più economico sul mercato attualmente), che verrà portato con le navi da Indonesia e Malesia in primis. Ma l'impianto prevede la pos-



Domenico Elefante, Presidente di AIDIC, nonché vicedirettore generale della divisione Refining & Marketing di ENI

sibilità di usare materie prime rinnovabili di seconda generazione, come i grassi animali, gli oli esausti, le biomasse, perfino le alghe, con grande flessibilità. Il triennio 2009-2011 si era chiuso per Porto Marghera con un passivo di 130 milioni di euro (e la chiusura da novembre fino alla riapertura dello scorso 2 maggio), a cui se ne sarebbero aggiunti altri 230 tra il 2012 e il 2015.

Ora invece, con il nuovo progetto da 100 milioni di euro che



Entro il 2015, a Porto Marghera è anche prevista la realizzazione di Palais Lumiere, una torre-scultura di 300 metri d'altezza che potrà ospitare fino a 10.000 persone

rinnoverà circa il 40% dell'area, arriva il rilancio. La recente adesione dell'ingegner Elefante ad AIDIC fa seguito a un lungo e consolidato rapporto con AIDIC che lo ha portato a par-

tecipare a significativi incontri con gli associati come quello di Padova del 10 maggio scorso (vedi pagina 7) Al Presidente i migliori auguri di buon lavoro!

Raccolta RAEE e recupero metalli

È tempo di *urban mining*

Nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), sono presenti metalli a concentrazioni molto superiori - anche di un ordine di grandezza - rispetto a quelle nei minerali primari da cui sono estratti. Il Centro HTR e lo spin-off ECO Recycling stanno mettendo a punto alcuni progetti interessanti.

Il business del riciclo è, in Italia come in Europa, tradizionalmente dominato dalle PMI. Negli ultimi cinque anni si è però riscontrato un andamento generale in crescita delle aziende più grandi inserite nel settore del riciclo dei rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE). Multinazionali, municipalizzate e multisettoriali stanno acquistando parecchie piccole aziende che raccolgono, smantellano, rivendono e smaltiscono tutte le frazioni dei dispositivi

elettrici ed elettronici. Comunque sia, gran parte dei RAEE raccolti nel mondo occidentale ancora segue la rotta verso oriente (principalmente Cina, India, Bangladesh) e Africa (Ghana, Costa d'Avorio, Benin, Liberia, Nigeria) dove sono poi smontati e riciclati da miriadi di uomini che lavorano senza le benché minime precauzioni per la salute e la sicurezza. Inutile aggiungere che qualunque tipo di tutela ambientale è del tutto assente in questi veri e propri distretti del riciclo.

Un problema tecnologico

Tutti i paesi si trovano a dover fronteggiare la gestione di questi enormi volumi di materiali che annualmente vengono raccolti. Tale fenomeno è ancor più evidente nei cosiddetti BRICS (Brasile, Russia, India, Cina e Sud Africa), Paesi in cui il potere di acquisto della classe media è in rapida espansione per il miglioramento delle condizioni economiche generali. Città come San Paolo sono letteralmente sommerse da te-

levisori, frigoriferi, computers, cellulari, etc.. e il trattamento di questi e-wastes consiste semplicemente nella raccolta e spedizione all'estero. È altresì facile immaginare che, a causa della legislazione spesso inesistente nonché della debole coscienza ecologista radicata nella popolazione, gran parte di questi RAEE, soprattutto i più piccoli, vengano smaltiti in maniera impropria. Modelli di consumo più sostenibili e riciclo dei RAEE sono pertanto azioni essenziali se



i consumatori continueranno ad acquistare e sostituire tali dispositivi al ritmo attuale. In Italia la filiera è espletata attraverso i sistemi di gestione integrata organizzati dai vari consorzi. La raccolta, trattamento e smaltimento come sappiamo è pagato in anticipo dall'acquirente al momento dell'acquisto dei vari dispositivi elettrici ed elettronici.

Il tallone di Achille di tutta la filiera, almeno in Italia, è però rappresentato dalle tecnologie in grado di estrarre e recupe-

rare il valore intrinseco di tali rifiuti, costituito da quantità molto interessanti di metalli base, preziosi e terre rare. Al momento, la maggior parte di tali rifiuti finisce all'estero, essenzialmente in Europa, dove sono presenti impianti di una certa taglia in grado di recuperare molti dei metalli presenti. È opportuno notare che molti di questi metalli, nei RAEE, hanno delle concentrazioni molto superiori – anche di un ordine di grandezza – rispetto a quelle che hanno nei minerali primari

da cui sono estratti.

Incentivare la raccolta RAEE

L'Università delle Nazioni Unite (UNU) ha stimato che soltanto il 10-15% dell'oro contenuto negli e-Waste raccolti in un anno è recuperato. È una quantità minuscola se si considera annualmente sono impiegate ben 320 t di oro e 7500 t di argento per fabbricare gran parte dei dispositivi elettronici, soprattutto i più tecnologici.

Oltre al valore intrinseco di tali

metalli c'è anche il discorso della scarsità e sicurezza degli approvvigionamenti di alcuni dei metalli strategici per l'industria elettronica, come le terre rare e l'indio. La maggior parte delle miniere si trova concentrata in pochi paesi, tra cui la Cina, che ha le riserve maggiori: contrazioni delle esportazioni dovute ad un maggior consumo interno automaticamente si ripercuotono sui prezzi nei mercati mondiali.

Alla luce di queste considerazioni appare opportuno spin-

HTR: progetti presentati e in corso

1. Progetto per il riciclo di batterie ed accumulatori usati (Finanziamento MiUR + PMI) – 0.8 M€: impianto riciclo pile alcaline da 1000 t/a (in corso la fase di start-up)
2. Progetto Europeo del VII PQ: HydroWEEE “Innovative HYDROMETALLURGICAL processes to recover metals from WEEE including lamps and batteries” (Call ID FP7-SME-2008-1) - 1 M€ (terminato il 31 marzo scorso);
3. Progetto per la valorizzazione energetica del car fluff ammesso. Bando Efficienza Energetica (Industria 2015): Newfluff (con Tecnimont KTI e altre PMI) - 9 M€ - Inizio maggio 2012

Progetti in corso

- HydroWEE DEMO: realizzazione scala industriale. 3 M€ circa di budget
- Progetto Co-research: produzione di nano materiali da RAEE e batterie esaurite
- Altri progetti regionali, nazionali ed europei (es. riciclo catalizzatori HDS e FCC)

Tabella 1 – Prezzi di alcuni metalli strategici

Metallo	Purezza min.	Prezzo (€/Kg)
Rame	Grado A	7.50
Stagno	99.9%	16.93
Alluminio	99.7%	1.92
Silicio	98%	2.05
Argento	999/1000	880
Cobalto	99.8%	23.5
Nichel	99.8%	14.70
Cerio	99%	29.1
Lantanio	99%	22.5
Praseodimio	99%	67.8
Neodimio	99%	97
Europio	995	2710
Zinco	99.995%	1.81
Manganese	99.9%	2.15
Ittrio	99.9%	100
Litio	99%	48.8
Indio	99.99%	395
prezzo (€/g)		
Oro	999.9/1000	47.5
Platino	999/1000	41.7
Rodio	999/1000	29.4
Palladio	999/1000	17.5

(ultima settimana di settembre, fonti varie).

gere al massimo la raccolta dei RAEE, così come il riciclo, soprattutto nelle nazioni in cui essi sono raccolti. La sinergia tra le PMI, che rappresentano il 99% delle imprese italiane, e le università ed i centri di ricerca nazionali è fondamentale per lo sviluppo di know-how innovativo che può essere subito fonte di nuova occupazione. A tal fine, l'accesso a finanziamenti agevolati diretti come il credito di imposta oppure tramite

programmi di ricerca nazionali (Smart Cities and Communities and Social Innovation) o comunitari (VII Programma Quadro, Horizon 2020) è un'opportunità che nel presente momento storico/economico/sociale non può e non deve essere mancata.

Gli studi sul recupero dei metalli

Forti di questa convinzione, il Centro Interuniversitario HTR, High Tech Recycling (che comprende Università di Roma La Sapienza, L'Aquila, Genova, Bologna, Cagliari, Politecnica delle Marche, IGAG-CNR) e lo spin-off accademico ECO Recycling fondato nel 2008 dall'Università di Roma La Sapienza hanno iniziato, già dal 2004, lo studio sul recupero di metalli da materie prime secondarie. In particolare, è stato sviluppato un processo di recupero di zinco, manganese e rottami metallici da batterie alcaline e zinco-carbone esauste, processo protetto da un brevetto europeo.

I gruppi di lavoro, sparsi nelle varie università ed enti di ricerca afferenti al Centro Interuniversitario, hanno quindi applicato tecnologie tipiche del trattamento dei minerali, sia idrometallurgiche che fisico-meccaniche, costituenti l'originaria attività, al recupero e riciclo di molti metalli contenuti nelle più svariate tipologie di ri-

fiuti domestici ed industriali.

L'attività sperimentale e di consulenza, ha portato, oltre ad una notevole produzione scientifica, anche alla registrazione di brevetti per proteggere la proprietà intellettuale del trovato. In particolare, tre brevetti sono stati registrati in Serbia nell'ambito del progetto HydroWEEE. ECO Recycling s.r.l. e il Centro HTR possiedono anche altri brevetti, sia nazionali che internazionali, inerenti al recupero di metalli da batterie alcaline e zinco-carbone e da batterie litio-ione, litio primarie e Ni-MH, recupero di indio, vetro e plastica da pannelli LCD, recupero di cerio e lantanio da catalizzatori FCC, estrazione di cerio da sfridi di lavorazione del vetro, produzione di sodio solfato dai prodotti di abbattimento dei gas di combustione acidi. Tutte queste attività sono state svolte o sono ancora in corso di svolgimento nell'ambito di collaborazioni con aziende private quali ad es. Relight (MI), Seval (LC), Orim (MC), GSA-Veteres (VT), Puccioni (CH), Irisat (RM) e altre non qui riportate.

Il progetto HydroWEEE

Molti progetti sono stati presentati e una buona parte di essi anche finanziati a livello nazionale ed europeo. Il progetto HydroWEEE è stato finanziato nell'ambito del VII Programma Quadro dell'Unio-

ne Europea, iniziato nel 2009 e terminato nel 2012.

L'obiettivo principale è stato il recupero di metalli di base e preziosi da RAEE. Il progetto ha visto la partecipazione di PMI ed università/enti di ricerca da Italia, Romania e Serbia sotto la supervisione e coordinazione dell'Austrian Society for Systems Engineering and Automation.

L'idea è stata quella di realizzare un impianto pilota mobile montato su un container da 40' in grado di realizzare i processi idrometallurgici realizzati in laboratorio per estrarre e recuperare ittrio, indio, litio, cobalto, zinco, rame, oro, argento, nichel, stagno, terre rare di elevata purezza. La filosofia di tale progetto risiede nell'idea che molte PMI, avendo a disposizione poche tonnellate di RAEE all'anno, possano beneficiare dello stesso impianto mobile che può essere facilmente spostato sul territorio. Lampade fluorescenti, schermi a tubo catodico (CRTs), schermi LCDs, schede elettroniche e batterie al litio, una volta smantellati e ridotti in piccole dimensioni attraverso de-trattamenti fisico-meccanici, possono essere trattati separatamente sullo stesso impianto che lavora in modalità discontinua. Ciò riduce notevolmente gli investimenti e le quantità minime di rifiuti da trattare. La ricerca continua con un secon-

Tabella 2 - Elementi presenti nei fosfori estratti da CRTs e lampade fluorescenti

Elemento	Lampade (% Peso)	CRTs (% Peso)
Mg	0.90	2.00
Al	2.47	1.28
Si	13.48	11.41
P	9.40	0.03
S	0.04	7.22
K	0.39	0.003
Ca	14.57	1.35
Ti	0.004	0.01
V	0.003	0.01
Cr	0.21	0.38
Mn	0.59	0.36
Fe	0.61	0.82
Co	0.09	0.09
Ni	0.02	0.003
Cu	0.04	0.004
Zn	0.05	24.60
Ga	0.001	0.01
As	0.002	0.02
Se	0.0004	0.002
Br	0.005	0.001
Rb	0.004	0.01
Sr	0.26	1.64
Y	4.57	13.74
Zr	0.05	0.20
Mo	0.01	0.03
Ag	0.001	0.01
Cd	0.01	0.12
In	0.0003	0.001
Sn	0.01	0.02
Sb	0.16	0.15
Te	0.003	0.01
Hg	0.04	0.003

do progetto Europeo (2012-2016) che prevede l'ottimizzazione dei processi messi a punto nel primo progetto, lo sviluppo di nuovi (recupero di La e Ce da catalizzatori esausti di fluid catalytic cracking (FCC) e da catalizzatori per autotrazione, che tra l'altro contengono anche Pt, Rh e Pd) e la costruzione di due nuovi impianti pilota, uno fisso e l'altro mobile, in grado di recuperare i metalli dai vari rifiuti. L'impianto fisso verrà costruito

nel sito industriale della Relight a Rho: si tratta di un impianto da circa 200 t/a di polveri fluorescenti provenienti da CRTs e lampade, mentre l'impianto mobile tratterà tutte le altre tipologie di rifiuto previste nel progetto. È infatti importante provare la completa fattibilità tecnico-economica dei processi sviluppati in laboratorio, sotto un punto di vista integrato di fruibilità delle tecnologie e relativo impianto nonché benefici ambientali e sociali, ivi compresi i rischi per la salute. Oltre ai metalli del primo progetto saranno recuperati anche platino, palladio, rodio, cerio e lantanio e saranno sviluppati trattamenti integrati dei rifiuti solidi e delle soluzioni reflue generate dai vari processi. HydroWEEE Demo potrà quindi dare una spinta decisiva alla competitività delle industrie europee del settore applicando nuovi processi per una migliore efficienza nel recupero di metalli strategici per l'industria europea.

Riciclo di batterie esaurite

Un altro progetto interessante è il riciclo di batterie alcaline e zinco carbone con recupero

della frazione ferrosa e magnetica delle carcasse, nonché dei materiali anodici e catodici (polvere nera spesso definita black mass) da cui si ricavano composti dello zinco e del manganese.

Il processo è coperto da due brevetti, uno nazionale e l'altro europeo, mentre l'impianto è di proprietà Seval, è localizzato a Colico (LC) ed è composto da una sezione di pre-trattamenti meccanici e da una sezione idrometallurgica che ha una portata di 1000 t/a di polvere nera. Il processo è stato sviluppato in laboratorio ed in scala pilota da ECO Recycling, mentre la costruzione è stata affidata alla Omig Srl di Olginate (Lecco).

Progetto Newfluff

Il progetto Newfluff, finanziato dal Ministero per lo Sviluppo Economico nell'ambito del programma Industria 2015, dopo numerosi ritardi è pronto a partire nei primi mesi del 2013. Principale obiettivo del progetto è la valorizzazione energetica del fluff (materiale plastico molto disomogeneo risultante dallo smantellamento degli autoveicoli) attraverso la



costruzione di un gassificatore pilota da 2 MWth e seguente recupero della frazione metallica, principalmente composta da rame, zinco e ferro attraverso processi idrometallurgici. Partecipano sia industrie private che università, fra cui il centro Interuniversitario HTR, ECO Recycling e Technip KTI come capofila.

Altri progetti

Altri progetti/collaborazioni riguardano il recupero della fibra di vetro con valorizzazione energetica della vetroresina derivante dal riciclo degli scafi delle barche, valorizzazione energetica del poliuretano recuperato dal riciclo di frigoriferi e congelatori.

Un altro processo integrato particolarmente importante è stato messo a punto per il recupero di nichel, molibdeno, vanadio, cobalto ed alluminio da catalizzatori esausti dell'industria petrolifera, la cui quan-

Recuperare l'ittrio da polveri fluorescenti

Il flow-sheet a fianco descrive il processo di recupero dell'ossido di ittrio da polveri fluorescenti dei tubi a raggi catodici, CRT, e dalle lampade. Il processo prevede uno stadio di lisciviazione con acido solforico a temperature medi (50-80 °C).

Nel caso dei CRT la dissoluzione viene fatta in presenza di acqua ossigenata per incrementare le rese di lisciviazione dei metalli presenti nel materiale iniziale.

Il residuo non lisciviato contenente prevalentemente Si, Ca, S e Zn viene stoccato e inviato successivamente al trattamento rifiuti solidi.

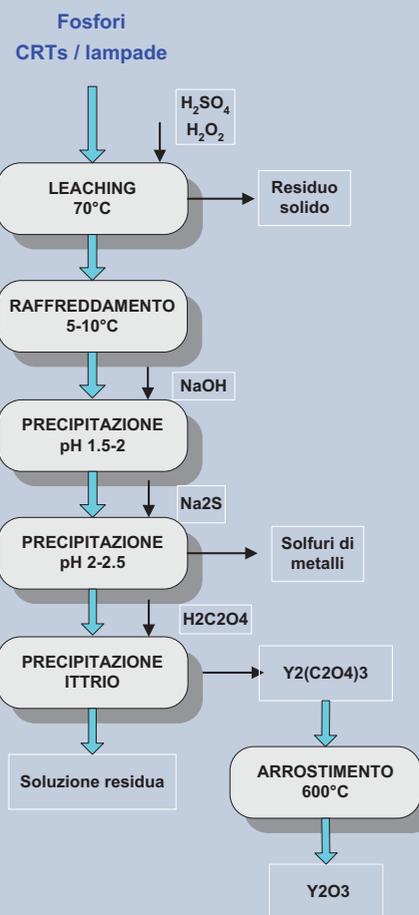
Il filtrato, invece, viene inviato ad uno stadio di purificazione con idrossido di sodio e solfuro di sodio per precipitare le maggiori impurezze presenti in soluzione.

Il concentrato di solfuri è considerato un rifiuto e come tale viene stoccato e inviato al trattamento.

La soluzione residua viene inviata allo stadio di precipitazione dell'ittrio nel quale si aggiunge l'acido ossalico; si produce un concentrato di ossalato di ittrio che subisce una calcinazione per ottenere l'ossido di ittrio con una purezza $\geq 95\%$.

I fumi, le polveri e i vapori acidi sono abbattuti nello scrubber basico SC-01.

Le maggiori impurezze al momento trovate nel prodotto finale sono mediamente: 1.84% Zn, 0.08% Ca, 0.04% Fe, 0.006% Ni, 0.002% Cr, 0.001% Pb, 0.01% Mn, 0.005% Cd, 0.001% Co e sono in fase di studio ulteriori accorgimenti di processo per migliorare questo risultato.



tità sfiora. Attualmente questi metalli sono recuperati ma in impianti ubicati principalmente in Germania, Austria, USA e Cina. Un altro progetto in corso di svolgimento prevede il riciclo di pannelli fotovoltaici, in particolare quelli mono- e policristallini, amorfi e celle per usi speciali con recupero del vetro e di metalli come cadmio, tellu-

rio, gallio, germanio. ■

Riferimenti

1. Innocenzi V., Vegliò F., 2012. Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations. *Journal of Power Sources* **211**, 184-191.

2. I. De Michelis, F. Ferella, E.F. Varelli, F. Vegliò, 2012. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: experimental and process analyses. *Waste Management* **31**, 2559-2568.

3. Beolchini F., Fonti, Dell'Anno, Rocchetti, Vegliò F., 2012. Assessment of biotechnological strategies for the valoriza-

tion of metal bearing wastes. *Waste Management* **32/5**: 949-956.

4. F. Ferella, A. Ognyanova, I. De Michelis, G. Taglieri, F. Vegliò. 2011. Extraction of metals from spent hydrotreating catalysts: physico-mechanical pre-treatments and leaching stage. *Journal of Hazardous Materials*, **192**, 176-185.

5. Francesco Ferella, Ida De-Michelis, Francesca Beolchini, Valentina Innocenzi and Francesco Vegliò, 2010. Extraction of Zinc and Manganese from Alkaline and Zinc-Carbon Spent Batteries by Citric-Sulphuric Acid Solution, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering, Article ID 659434, 13 pages.

6. Collaborative project FP7-ENV-2012-two-stage Hydro-WEEE Demo "Innovative hydrometallurgical processes to recover metals from WEEE including lamps and batteries – Demonstration".

Ingegneria nella raffinazione: un convegno a Padova

Il 10 maggio 2012 si è tenuto con il patrocinio della Sezione Veneta dell'AIDIC un incontro presso l'Aula Magna della Facoltà d'Ingegneria dell'Università di Padova sul tema "Il ruolo dell'ingegnere nell'Upstream (Oil & Gas), nella Raffinazione e nelle Società di Ingegneria".

Quest'iniziativa è stata sviluppata nell'ambito di una collaborazione avviata da diversi anni tra AIDIC, l'Istituto di Impianti Chimici dell'Università di Padova e l'Associazione Studenti del Collegio di Santa Giustina di Padova, allo scopo di presentare agli studenti degli ultimi anni ed ai neolaureati alcune esperienze significative e varie tematiche tipiche del mondo del lavoro. Gli incontri degli anni precedenti erano principalmente destinati agli ingegneri chimici, ma quest'anno gli organizzatori hanno pensato di estendere la

trattazione ad un contesto più ampio, dato che laureati in tutte le differenti branche dell'ingegneria sono coinvolti nel coordinamento e nell'esecuzione di grandi progetti, siano essi nell'Oil & Gas, nell'energia, nelle infrastrutture, etc.

Le presentazioni

L'incontro è stato moderato dal coordinatore della Sezione Veneta dell'AIDIC, Prof. Alberto Bertucco, che ha introdotto le quattro presentazioni:

- Attività upstream ENI in Italia e nel mondo: caratteristiche e grandi sfide tecnologiche dei progetti di sviluppo offshore/onshore. Ing. Giambattista De Ghetto - Senior VP Safety, Environment, Quality, ENI
- L'evoluzione della raffinazione ENI nel tempo. La nuova tecnologia EST (ENI Slurry Technology).

Ing. Domenico Elefante – Executive VP Refining, ENI

• Società di ingegneria. I diversi ruoli nel team di gestione di grandi progetti

Ing. Giorgio Veronesi – Associazione Studenti S.Giustina

• Società di ingegneria. Il ruolo dell'ingegnere in un contesto internazionale

Ing. Marco Valcamonica – Amministratore Delegato, Net Engineering International

De Ghetto, Elefante e Veronesi si erano laureati a suo tempo nella stessa aula in cui si è tenuto l'incontro ed pertanto hanno avuto modo di ricordare episodi della loro vita universitaria a Padova.

Le presentazioni sono disponibili sul sito dell'Associazione Studenti Santa Giustina all'indirizzo www.collegiosantagiustina.it/news.htm, selezionando: [56]: Conferenza Ingegneria



EST: obiettivo "zero fuel oil"

Negli ultimi tempi, Eni ha dato il via presso la raffineria di Sannazzaro de' Burgondi (PV) alla realizzazione dell'impianto che consentirà la prima applicazione su scala industriale della tecnologia EST (Eni Slurry Technology), che a differenza dei processi petroliferi tradizionali, è in grado di produrre benzina e gasolio senza generare coke o olio combustibile. La tecnologia si basa su un processo di idroconversione che impiega uno speciale catalizzatore a base di MoS₂ e una corrente di idrogeno autoprodotta partendo da gas metano.

L'impegno della Raffineria non è però rivolto soltanto alle esigenze di produzione, ma anche a garantire la sicurezza e la salute nelle proprie attività, a salvaguardare l'ambiente, ad assicurare un buon rapporto con il territorio.

La tecnologia EST consentirà al sito di Sannazzaro di diventare Raffineria "zero fuel oil", oltre che un esempio di eccellenza del settore per le tecnologie impiegate e per la qualità e prestazioni dei carburanti prodotti. Inoltre, ha un ampio potenziale di mercato per applicazioni sia in ottica upstream sia downstream.

Per saperne di più, www.eni.com/it_IT/innovazione-tecnologia/piattaforme-tecnologiche/total-conversion-barrel/progetto-est-sannazzaro/progetto-sannazzaro.shtml

Bonifiche di siti contaminati

Nuove tecnologie a confronto

Si è tenuta a Roma BOSICON 2013, terza conferenza internazionale sulla bonifica di siti contaminati. Quattro i temi discussi: caratteristiche e monitoraggio, tecnologie di bonifica, analisi di rischio e modellizzazione, casi di studio.

La Gora di Quinto bonificata a Sesto Fiorentino (FI)



Il Centro Interuniversitario di Tecnologia e Chimica per l'Ambiente della Facoltà di Ingegneria (CITCA) ha organizzato, in collaborazione con AIDIC e il Dipartimento di ingegneria civile ed industriale dell'Università La Sapienza - DICEA, dal 12 al 14 settembre scorso BOSICON 2013, terza conferenza internazionale sulla bonifica di siti contaminati, presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università La Sapienza, nella suggestiva cornice dell'antica e caratteristica aula del chiostro del XVI secolo della Basilica di San Pietro in Vincoli, in Roma, sede della stessa Facoltà di ingegneria La Sapienza. Il congresso si è articolato attraverso una sessione poster e sessioni plenarie, alle quali hanno partecipato enti e istituzioni amministrative pubbliche (Ministero dell'Ambiente, ENEA, Commissione Europea Ambiente, INAIL, ISPRA, USEPA, ISS, CNR, ecc) e rappresentanti e ricercatori provenienti da prestigiosi Atenei internazionali, nonché rappresentanti di società private (Golder Associates, Bentley System Inc, Saipem, Consorzio Venezia Ricerche, Petrol-tecnica, ecc.). Per "sito contaminato" titolo V della parte IV del D.Lgs 152/2006 e s.m.i., si intende un sito nel quale, in seguito ad attività antropiche svolte o in corso, è stata accertata, attraverso procedure di analisi di rischio, un'alterazione delle caratteristiche qualitative dei terreni, delle acque superficiali e sotterranee che ha comportato il superamento dei valori delle "concentrazioni soglia di rischio" (CSR). Ovviamente prima di avviare la procedura di analisi del rischio, il primo passo da compiere è quello di caratterizzare il potenziale sito contaminato; azione che comporta una serie di indagini (storiche ed



urbanistiche, tecnologiche e gestionali, geologiche e idrogeologiche, chimiche e fisiche) che consentono di effettuare una completa "fotografia" dello stato del sito in oggetto. Al termine della caratterizzazione si dispone di una serie di dati e di informazioni utili per formulare un "modello concettuale" del sito in esame che consenta di effettuare correttamente l'analisi di rischio ambientale sito specifica.

Quest'ultima non è altro che l'analisi degli effetti sulla salute umana derivanti dall'esposizione prolungata all'azione delle sostanze presenti nelle matrici ambientali contaminate, condotta con i criteri indicati nell'all. 1 alla parte IV del D.Lgs. 152/2006.

Tutti i dati raccolti durante le indagini di caratterizzazione vengono elaborati mediante l'utilizzo di opportuni modelli matematici, i quali sono in grado di restituire dei valori di concentrazione degli inquinanti, considerati "accettabili" perché identificano soglie di rischio cancerogeno e non cancerogeno ritenute accettabili su base statistica.



I siti di interesse nazionale (SIN) regione per regione

Regione	Sito	Caratteristiche
A.Adige	Bolzano	ex Alumina, disc. industriali, inquin. metalli pesanti
Abruzzo	F. Saline e Alento	discariche abusive e discariche di RSU in area fluviale
Basilicata	Tito	ex Liquichimica + amianto
Basilicata	Ferrandina (MT)	area industriale della Val Basento
Calabria	Crotone	ex Montedison + discariche abusive RSU e speciali
Campania	Napoli Orientale	depositi petroliferi, area industriale e area marina
Campania	Lit. Domizio Flegreo e Agro Aversano	vari siti di smaltimento abusivo rifiuti
Campania	Bagnoli	area litorale vesuviano
Campania	Comuni tra Napoli e Salerno	bacino idrografico del fiume Sarno
E.Romagna	Sassuolo	comprensorio ceramico 19 comuni
E.Romagna	Fidenza	ex Montedison, ex Carbochimica
Friuli V.G.	Trieste	siderurgia, chimica, oli minerali
Friuli V.G.	Laguna Marano e Grado	Torviscosa, impianti produzione cellulosa, inquinamento da Mercurio
Lazio	Frosinone	discariche dismesse e abusive intera Provincia
Lazio	Comuni del frusinate	territorio del bacino del fiume Sacco
Liguria	Pitelli (SP)	discarica rifiuti pericolosi + ind. chimica e armi
Liguria	Cogoleto	ex Stoppani, ind chimica, inquinamento da CrVI
Liguria/Piemonte	Cengio e Saliceto	ex ACNA (ind chimica) + area fluviale Bormida
Lombardia	S. S.Giovanni	siderurgia, ex aree Falck
Lombardia	Pioltello/Rodano	industria chimica, inquinamento da vernici
Lombardia	Cerro al Lambro	discarica di melme acide da raffinazione oli usati
Lombardia	Milano Bovisa	ex officina del gas di carbone
Lombardia	Brescia	Caffaro (aree industriali e relative discariche da bonificare)
Lombardia	Brescia	Laghi di Mantova e polo chimico
Marche	Bacino Chienti	industria calzaturiera, parte bassa Bacino fiume Chienti
Marche	Falconara Marittima	area marino-costiera
Molise	Campobasso	impianto lombricoltura abusivo Guglionesi II
Piemonte	Casale Monf.to	ex Eternit (amianto)
Piemonte	Balangero	miniera per l'estrazione dell'amianto
Piemonte	Pieve Vergonte	ex Enichem, impianto clorosoda, Bacino Toce, lago Maggiore
Piemonte	Basse di Stura	smalt. abusivo rifiuti siderurgici nel bacino fluviale
Piemonte	Serravalle - Suvia	ex Ecolibarna
Puglia	Manfredonia	ex Enichem + area marina
Puglia	Brindisi	petrolchimico, ind. farmaceutica e metallurgica
Puglia	Taranto	ex ILVA (acciaierie) + aree portuali
Puglia	Bari	ex Fibronit insed. produzione amianto in piena città
Sardegna	Sulcis, Iglesiente Guspinese	aree minerarie, fanghi rossi di allumina
Sardegna	Porto Torres	aree industriali
Sicilia	Gela	polo petrolchimico – raffinerie - area umida
Sicilia	Priolo	petrolchimico, eternit, disc. abusive, area marina
Sicilia	Biancavilla	amianto
Sicilia	Milazzo	area industriale
Toscana	Piombino	aree industriali siderurgiche (ex acc. Piombino)
Toscana	Massa Carrara	polo petrolchimico, marmifero, farmaceutico
Toscana	Livorno	aree portuali contaminate da metalli pesanti
Toscana	Orbetello	area ex Sitoco
Toscana	Grosseto	discarica delle Strillaie
Trentino	Trento nord	Carbochimica (naftalina) + SLOI (Pb tetraetile)
Umbria	Terni	ex Acciai Terni, industria siderurgica
Val d'Aosta	Emarese	ex cava d'amianto e discariche abusive
Veneto	Porto Marghera	area industriale e sedimenti lagunari contaminati
Veneto	Rovigo	discarica abusiva di fluff (auto)

Presentati i dati del Progetto Sentieri

A Bosicon 2013 il ministero della Salute ha organizzato il convegno "L'impatto sulla salute dei siti contaminati: il Progetto Sentieri", con l'obiettivo di condividere i risultati del progetto Sentieri (Studio epidemiologico nazionale dei territori e degli insediamenti esposti a rischio da inquinamento) con i ministeri della Salute e dell'Ambiente, le Regioni, le Asl, le Arpa e i Comuni interessati per attivare sinergie fra le strutture pubbliche con competenze in materia di protezione dell'ambiente e di tutela della salute.

Il progetto si è concluso lo scorso anno ed è stato condotto nell'ambito del Programma strategico Ambiente e Salute. Lo studio ha preso in esame la mortalità delle popolazioni residenti in prossimità di alcuni grandi centri industriali attivi o dismessi e di aree interessate da smaltimento di rifiuti industriali e/o pericolosi, riconosciuti come Sin.

Con il sostegno dell'Italia, l'OMS sta inoltre lavorando alla costituzione di una rete collaborativa sui siti contaminati europei. Il Progetto ha gettato le basi per la realizzazione di un programma di osservazione permanente in stretta collaborazione tra istituzioni che operano nei settori ambientali e di sanità pubblica. I risultati del Progetto sono liberamente accessibili in formato pdf; il link è www.epiprev.it/publicazione/epidemiol-prev-2011-35-5-6-suppl-4

Lo stato dell'arte sui SIN

Nel primo giorno di convegno, si è svolta una tavola rotonda, per cercare di capire qual è lo stato dell'arte dei siti di interesse nazionale (SIN) Ma che cosa si intende per SIN?

Si tratta di aree del territorio nazionale definite in relazione alle caratteristiche del sito, alle quantità e pericolosità degli inquinanti presenti, all'impatto sull'ambiente circostante in termini di rischio sanitario ed ecologico e di pregiudizio per i beni culturali ed ambientali. Differiscono dagli altri siti contaminati per la loro procedura di bonifica, la cui conduzione è attribuita al Ministero dell'ambiente, ma soprattutto per la vastità dei siti stessi.

I SIN sono individuati e perimetrati con Decreto del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, d'intesa con le regioni interessate secondo i seguenti criteri direttivi:

- a) gli interventi di bonifica devono riguardare aree e territori, compresi i corpi idrici, di particolare pregio ambientale;
- b) la bonifica deve riguardare aree e territori tutelati ai sensi del decreto legislativo 22 gennaio 2004, n°42;
- c) il rischio sanitario ed ambientale che deriva dal rilevato superamento delle concentrazioni soglia di rischio deve risultare particolarmente



Delimitazione area bonifica amianto (Poetto, Cagliari)

elevato in ragione della densità della popolazione o dell'estensione dell'area interessata;

- d) l'impatto socio economico causato dall'inquinamento dell'area deve essere rilevante;
- e) la contaminazione deve costituire un rischio per i beni di interesse storico e culturale di rilevanza nazionale;
- f) gli interventi da attuare devono riguardare siti compresi nel territorio di più Regioni.

Ai fini della perimetrazione del sito sono sentiti i Comuni, le Province, le Regioni e gli altri enti locali, assicurando la par-

tecipazione dei responsabili nonché dei proprietari delle aree da bonificare, se diversi dai soggetti responsabili.

Una tecnologia interessante

Nelle sessioni plenarie sono stati trattati dai partecipanti quattro argomenti principali: caratteristiche e monitoraggio, tecnologie di bonifica, analisi di rischio e modellizzazione, casi di studio. Ognuno di questi argomenti ha acceso un animato dibattito, sull'impiego di nuove tecnologie atte a migliorare la bonifica stessa, i costi realizzativi e il consumo energetico di

processo.

Tra i più discussi, è emerso l'utilizzo di nanotecnologie: questo sistema innovativo di bonifica delle falde acquifere contaminate, prevede l'utilizzo di particelle di Ferro Zero Valente (nZVI), che sfruttando le dimensioni estremamente ridotte (da 1 a 100 nm), sviluppano un'area superficiale molto grande (33,5 m²/g). Queste particelle sono particolarmente reattive e sono indicate per il trattamento di solventi clorurati, PCB, pesticidi, ecc.

La tecnologia di bonifica prevede che il ferro metallico granulare venga iniettato direttamen-

SIN: da problema a opportunità

Oggi in Italia le aree da bonificare sono moltissime: 57 di esse, le più pericolose, sono classificate come Siti d'Interesse Nazionale (SIN) e coprono il 3% del territorio del Paese: 1.800 chilometri quadrati di aree marine, lagunari e lacustri (il doppio della Laguna di Venezia e del Lago di Garda messi insieme) e 5.500 chilometri quadrati di aree terrestri (per estensione più della somma delle province di Milano, Pavia e Lodi). Questi siti comprendono aree industriali dismesse, aree industriali in corso di riconversione, aree industriali in attività, aree che sono state oggetto in passato di incidenti con rilascio di inquinanti chimici e aree oggetto di smaltimento incontrollato di rifiuti anche pericolosi.

In tali siti l'esposizione alle sostanze contaminanti può venire da esposizione professionale, emissioni industriali e, in ultimo, da suoli e falde contaminate.

Le bonifiche di queste aree possono favorire ricerca e innovazione, creare occupazione e salvaguardare territorio e salute umana. Per trasformarle da problema a opportunità ci sono però alcuni passaggi obbligati: la fine della gestione emergenziale, l'abolizione dell'art.2 della L.13/2009, un Piano Nazionale per le bonifiche dei SIN che miri a investimenti legati a efficienza e sostenibilità, certezza sulle risorse finanziarie da parte del Governo e soprattutto un confronto aperto con le rappresentanze di tutti gli attori coinvolti (aziende, pubbliche istituzioni, cittadini, sindacati, associazioni ambientaliste).



Foto Bianchi Industrial Service



La fontana del chiostro del XVI secolo della Basilica di San Pietro in Vincoli a Roma

te nella falda tramite pozzi, per raggiungere punti contaminati piuttosto lontani. A differenza del più tradizionale sistema mediante barriere permeabili reattive, il sistema che utilizza le particelle di Ferro Zero Valente (nZVI), è molto più economico e riduce notevolmente i tempi di bonifica, nonostante sia molto simile il processo (il ferro funge da donatore di elettroni nei confronti dei contaminanti)



Gli idrocarburi clorurati vengono decomposti in molecole più semplici come etilene ed etano non tossiche.

In attesa di nuove leggi

Le tecnologie di bonifica illustrate nel corso del convegno risultano innovative e partico-

larmente interessanti. Degno di nota: l'utilizzo del tè verde come antiossidante vettore di particelle nZVI.

Va detto che, a fronte di innovazioni tecnologiche e di ricerche scientifiche sempre più spinte, si riscontra, purtroppo, un atteggiamento attendista e particolarmente conservatore da parte degli Enti deputati al controllo e all'approvazione delle procedure. Indotto, forse, da una legislazione particolarmente conservativa ed in larga misura rivedibile.

Appare spontanea una riflessione ed una domanda che, forse, resterà senza risposta: perché ogni volta che si discute di rifiuti, bonifiche e, più in generale, di tutela dell'ambiente, le difficoltà burocratiche appaiono come un insormontabile muro di gomma? ■

Calendario eventi 2013

12 - 15 maggio 2013, Firenze

LP2013

14th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries

www.aidic.it/lp2013

email: lp2013@aidic.it

2 - 5 giugno 2013, Milano

ICheaP 11

11th International Conference on Chemical & Process Engineering

www.aidic.it/icheap11

email: icheap11@aidic.it

18 - 23 agosto 2013, Coex, Seoul, Corea

WCCE9

9th International Congress of Chemical Engineering

www.wcce9.org

8 - 11 settembre 2013, Milano

PHM

2013 Prognostics and System Health Management Conference

www.aidic.it/phm

email: phm@aidic.it

29 settembre - 2 ottobre 2013, Rodi, Grecia

PRES'13

16th Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction

www.conferencepres.com

pres13.cperi.certh.gr



LP 2013 (Firenze, 12 - 15 maggio 2013)

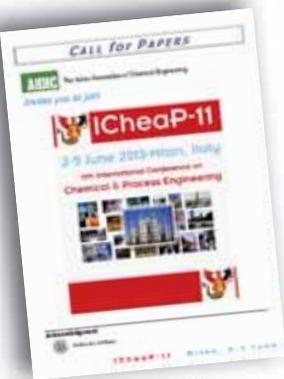
A FIRENZE LO STATO DELL'ARTE SULLA SICUREZZA

L'EFCE Working Party dedicato alla Loss Prevention ha affidato ad AIDIC l'organizzazione del Simposio, con cadenza triennale, Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. L'evento si svolgerà a Firenze dal 12 al 15 maggio 2013.

Il Simposio sarà un'occasione per presentare nuovi risultati scientifici, scambiare esperienze ed imparare dai case studies ed è rivolto a tutti gli operatori del settore e vedrà la partecipazione di leader sia industriali che accademici provenienti da tutto il mondo. Quasi 40 anni sono passati da quando professionisti della sicurezza, scienziati e operatori si sono riuniti nel Simposio EFCE Loss Prevention e in questo periodo considerevoli progressi sono stati raggiunti nel settore della sicurezza nell'industria di processo. Quest'ultima comprende, oltre l'industria chimica, anche quella dell'Oil & Gas, dell'energia, l'industria farmaceutica, alimentare e altre, nonché il relativo settore dei servizi. Nonostante questi progressi, stiamo ancora assistendo a gravi incidenti nel mondo: lo scambio di informazioni, lo sviluppo di nuovi metodi e la diffusione dei dati, il miglioramento nella gestione della sicurezza dei processi volto a ridurre il rischio di incendi, esplosioni e perdita dei stoccaggi nelle industrie di processo, è un dovere e una necessità. Nel frattempo, l'innovazione porta nuovi rischi potenziali dovuti a nuovi processi in condizioni ancora sconosciute e all'introduzione di nuovi prodotti, materiali o tecnologie emergenti. Quindi, vi è una continua necessità di ulteriore ricerca e sviluppo nel campo.

L'applicazione pratica è importante quanto lo sviluppo di know-how, e alcune sfide sono ancora da affrontare al fine di compiere ulteriori progressi in materia di sicurezza di processo. Per citarne alcuni: la chiusura del ciclo dall'esperienza operativa si ritorna alla verifica della progettazione, sviluppo di modelli sufficientemente dettagliati per la pianificazione di risposta alle emergenze, il coinvolgimento di tutti i livelli di gestione e, in particolare, il livello di gestione operativa, e così via. Dobbiamo quindi cogliere l'occasione di questo Simposio, per imparare gli uni dagli altri, a trasferire l'esperienza e per preservare know-how a beneficio dell'industria di processo e della sicurezza dei lavoratori e del pubblico.

Per saperne di più, www.aidic.it/lp2013



ICheaP-11 (Milano, 2 - 5 giugno 2013)

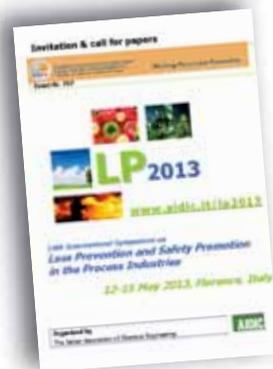
UN'OPPORTUNITÀ IMPORTANTE

Un appuntamento importante IChEAP-11, Conferenza Internazionale organizzata da AIDIC sull'Ingegneria Chimica e di Processo, si terrà tra il 2 e il 5 giugno 2013 a Milano presso l'ATA Hotel Executive, in Viale Don Luigi Sturzo, 45. Si tratta dell'11a edizione di una serie di eventi biennali dedicati all'ingegneria chimica e di processo. Da sempre organizzata da AIDIC, la prima edizione della Conferenza Italiana di Ingegneria Chimica e di Processo risale al 1993. Sin dalle prime edizioni, IChEAP-11 ha sempre avuto una vocazione internazionale, e ci si aspetta che la presenza di gruppi stranieri aumenterà anche nel 2013. AIDIC invita tutti gli specialisti italiani a considerare questo evento come un'opportunità per lo scambio di informazioni aggiornate sull'industria di processo, sui nuovi sviluppi tecnologici e sulle opportunità di ricerca. Alle edizioni precedenti erano presenti importanti industriali e accademici provenienti da tutto il mondo, fornendo precise indicazioni sullo stato dell'arte dell'ingegneria chimica e di processo. L'obiettivo principale di IChEAP-11 è quello di passare in rassegna tutte le principali novità tecnologiche che riguardano l'ingegneria chimica e di processo in tutti i suoi aspetti. Il programma tecnico delle varie relazioni è strutturato in sessioni

parallele. I temi della conferenza saranno trattati in conferenze plenarie selezionate presentazioni orali e poster. La lingua ufficiale della conferenza è l'inglese. Le 13 aree tematiche sono:

1. Reaction Engineering
2. Particle Technology
3. Environment, Safety, Energy, Quality
4. Nanotechnology
5. Food
6. Biotechnology
7. Process System Engineering
8. Separation Technology and Transfer
9. Fluid Mechanics and Transport Phenomena
10. CAPE-OPEN standards
11. Process Industry
12. Production and Properties of Materials
13. Thermodynamics and Interfacial Phenomena

Per ogni informazione, www.aidic.it/icheap11



Gestione acque industriali

Approccio DOE per acque di cokeria

Il CSM ha studiato tecniche di ossidazione avanzata applicate ad acque inquinate da processi per la produzione di coke utilizzato nei cicli siderurgici primari, valutandone il loro effetto sull'ecosistema.



L'attuale trend europeo è teso alla minimizzazione dell'utilizzo delle risorse naturali, in particolare alla riduzione dello sfruttamento dei bacini idrici naturali e all'immissione nell'ambiente delle acque di scarico.

I quantitativi di acqua utilizzati per impieghi industriali possono essere ridotti migliorando l'efficienza degli impianti stessi e incrementando la percentuale di riciclo interno. In questo senso, una forte spinta all'ottimizzazione delle BAT (*Best Available Technologies*) e alla gestione delle acque è stata fornita dalla EU Water Framework Directive (WFD) [1], i cui principali obiettivi sono:

- (a) prevenire il deterioramento, proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici a relativi ecosistemi associati,
- (b) migliorare la protezione degli ambienti acquatici attraverso la progressiva riduzione o cessazione dell'immissione di una serie identificata di sostanze pericolose quali le sostanze prioritarie (PS) e le sostanze aromatiche prioritarie (PHS) con caratteristiche di persistenza, tossicità e bioaccumulabilità.

In aggiunta, la Commissione Europea ha adottato la Priority Substance Daughter Directive che definisce dei limiti (anche conosciuti come Environmental Quality Standards' - EQSs) sulla concentrazione nelle acque di superficie di 41 sostanze chimiche che rappresentano un particolare rischio per gli animali e le piante in ambiente acquatico e sulla salute umana [2]. Questi settori sono particolarmente importanti per quei comparti industriali, quali quello della produzione dell'acciaio, che richiede un utilizzo intenso delle risorse idriche.

Nel presente articolo viene ri-

portata un'analisi dell'applicabilità dei sistemi avanzati di ossidazione avanzata per il trattamento acque, prendendo ad esempio le acque di scarico di impianti per la fabbricazione del coke utilizzati nei cicli siderurgici primari e valutandone il loro effetto sull'ecosistema nei corsi d'acqua.

Come ben noto, le interazioni tra le diverse sostanze chimiche, sia di origine organica sia inorganica, possono portare a sensibili effetti tossici. In questa analisi, gli effetti della tossicità causati dall'interazione tra i contaminanti organici e alcuni metalli pesanti presenti negli effluenti delle acque di cokeria sono stati valutati utilizzando l'approccio DOE. Attraverso l'analisi in gas-massa delle acque di cokeria, è stata inoltre valutata la possibile formazione di strutture chimiche complesse che possono influire sui metabolismi cellulari.

Le tecniche di trattamento adottate sono processi che utilizzano ad esempio l'ozono, il perossido di idrogeno, l'anata-sio e i raggi UV (utilizzati singo-

lamente o in combinazione), che si dimostrano essere praticamente utilizzabili con costi competitivi [3,4].

Caratterizzazione delle acque di cokeria

L'impianto di trattamento delle acque di cokeria raccoglie le acque che derivano sia dagli impianti di raffreddamento del coke che quelle utilizzate per il trattamento del gas ge-

nerato (vedi schema in alto a destra). Questi flussi vengono convogliati in una torre di stripping dell'ammoniaca e quindi raccolti in un bacino di equalizzazione prima di entrare in una sezione di trattamento biologico. Le acque così trattate passano quindi in un filtro a carboni e poi rilasciate in mare. La caratterizzazione tipica delle acque di cokeria prelevate nella vasca di equalizzazione

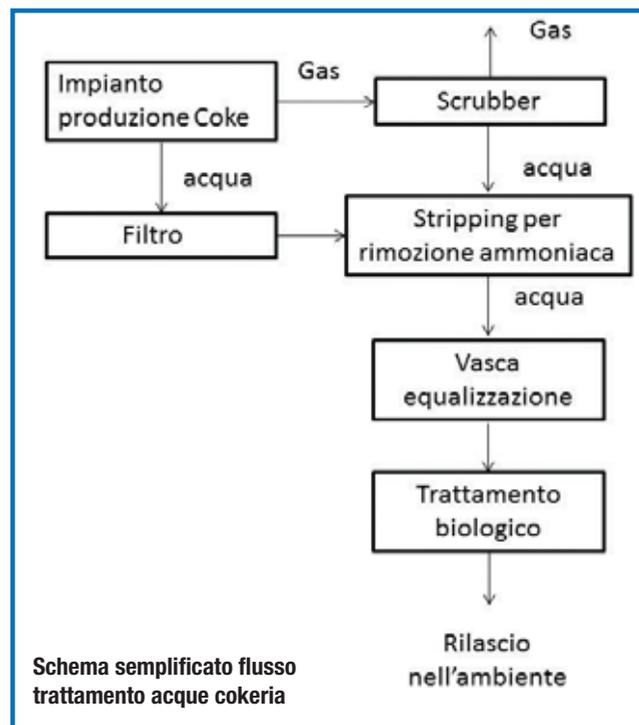
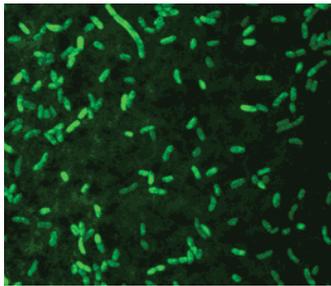


Tabella 1 – Caratterizzazione acque cokeria prima del trattamento biologico

Parametro	mg/l	Parametro	µg/l
COD	7200-8400	naftalene	1400-1480
DOC	6500-7100	antracene	355-375
BOD5	6480-6850	benz(a)pirene	105-115
pH	9,5-9,8	benz(b)fluorantene	95-105
Solidi totali	20,5-27,7	benz(k)fluorantene	100-110
F-	92-95	benz(ghi)perilene	50-60
SO42-	700-750	Indene(123-cd)pirene	55-65
Cl-	1390-1570	fluorantene	470-480
NO3-	2,2-2,7	pirene	300-320
PO43-	8,9-9,5	benz(a)antracene	140-150
H2S	0,1-0,15	acenaftalene	285-305
Cr	0,05-0,08	acenaftene	10-15
Ni	0,06-0,1	fluorene	175-185
Fe	4,6-11	fenantrene	570-595
Zn	0,32-0,45	crisene	150-160
Hg	0,003	dibenz(ah)antracene	7-11
Cd	<0,01	fenoli totali	550-940



batteri utilizzati nel test Microtox

sono riportate nella Tabella 1, in **grigio** sono evidenziate le sostanze prioritarie (PS).

Dal punto di vista tossicologico la caratterizzazione è stata effettuata tramite test di accettabilità con *Daphnia magna* EC50a e tramite identificazione dell'EC50 grazie al test di tossicità cronica con *Pseudokirchneriella subcapitata*. I risultati delle analisi hanno evidenziato che:

- tutte le daphnie risultano immobilizzate entro 24 ore (questo tipo di acque non possono essere scaricate in bacini naturali senza preventivo trattamento)
- tossicità acuta (EC50 = 0,23%).

L'approccio DOE

L'analisi mediante DOE (*Design of experiments*) si configura come un'efficiente e strutturata metodologia statistica dei dati utile per pianificare ed organizzare le analisi, mediante il quale è possibile stabilire l'esistenza di relazioni tra i diversi fattori presi in esame. [5-8].

I benefici di un DOE ben strutturato sono i seguenti:

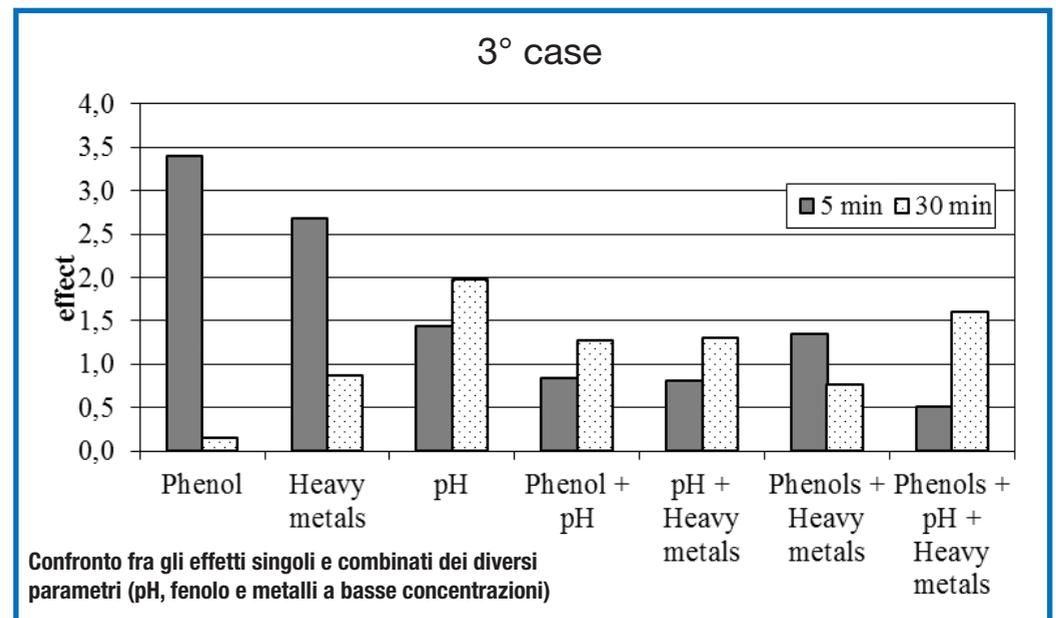
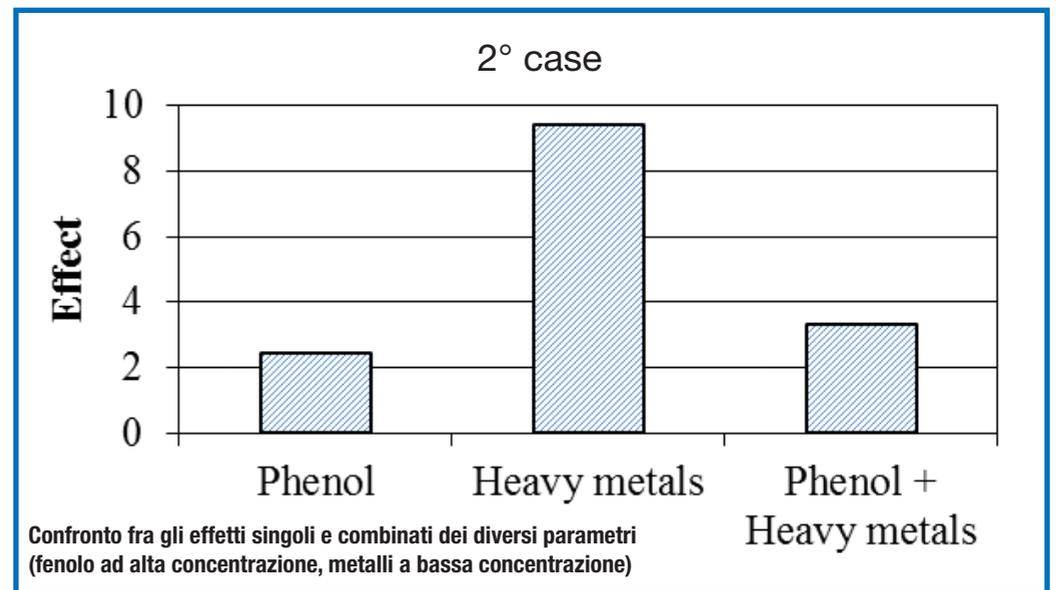
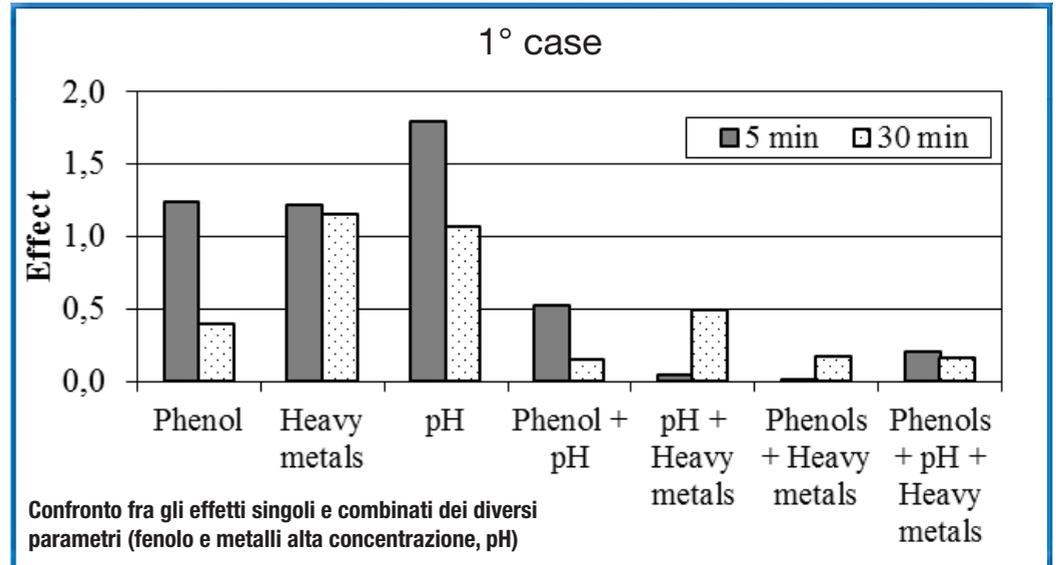
- Identificazione dei fattori importanti
- consentire l'analisi simultanea dell'interazione fra diversi fattori
- determinare le condizioni operative ottimali.

Nel caso in cui gli esperimenti sono basati solo sull'utilizzo di due livelli per ogni fattore, il singolo effetto di un fattore viene determinato attraverso un approccio statistico. Diversa-

mente attraverso dei grafici a blocchi è possibile interpretare i risultati ottenuti sia dai singoli fattori che dalla loro combinazione. In questo articolo si è deciso di presentare i risultati attraverso questa rappresentazione grafica.

La metodologia DOE è stata utilizzata in questa sperimentazione per valutare il rischio ambientale causato dalla contemporanea presenza e dalla interazione in acque reflue di composti organici e metalli tossici. Sulla base dei risultati

ottenuti dalla caratterizzazione chimica delle acque di cokeria, si è deciso di studiare l'interazione di una miscela di 5 metalli (As, V, Cd, Cr, Fe) con il fenolo. Per determinare l'effetto tossicologico, e quindi il rischio ambientale, delle soluzioni sin-



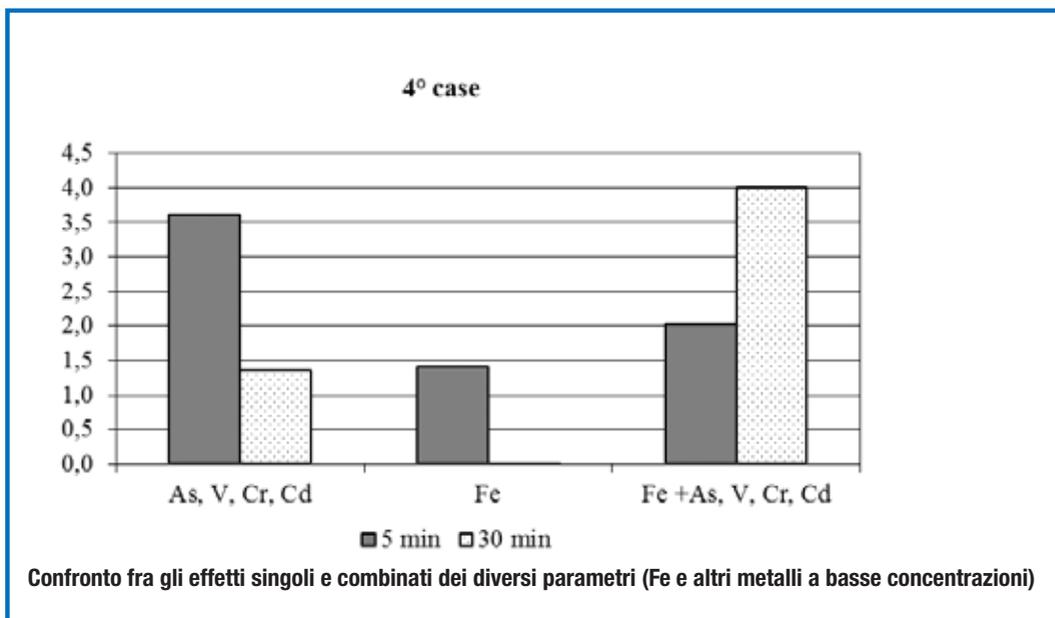


Tabella 2 – riduzione di BOD5 e COD a differenti pH

% riduzione	3.5	7	9.4
BOD5 (%)	27.6	35.8	41.9
COD (%)	28.4	16.2	17.6

tetiche su organismi viventi è stato utilizzato il Microtox test. Questo test misura la variazione di bioluminescenza di alcuni batteri (*Vibrio fischeri*), che reagiscono fornendo una rapida risposta (max 30 min) [9-10].

I casi analizzati

Sono stati analizzati 4 differenti casi. Nel primo caso (case 1) sono state preparate delle soluzioni caratterizzate da alte concentrazioni sia di metalli che di fenolo. L'elevata tossicità rilevata ha indicato la necessità di preparare per i due casi successivi soluzioni a più basse concentrazioni (case 2 and 3). Infine sono state preparate delle soluzioni con i 5 metalli, il fenolo ed elevate concentrazioni di Fe per studiare le possibili interazioni (case 4).

- - **Case 1:** si è osservata la presenza di precipitato nelle soluzioni sintetiche: questo può essere spiegato considerando l'elevato valore di pH e l'alta concentrazione di metalli. L'applicazione del DOE ai dati ottenuti indica che non sussiste un effetto combinato fra i diversi parametri presi in considerazione risultando più elevato il valore dei singoli effetti separati.
- **Case 2:** come si può vedere dalla Figura 4 l'effetto più marcato si ha in corrispon-

denza dei metalli. Non è stata osservato alcun precipitato nelle soluzioni preparate. I dati riportati riguardano solo i valori determinati dopo 5 minuti perché a causa di problemi nelle analisi i dati ottenuti a 30 minuti non sono stati considerati attendibili.

- **Case 3:** come si può vedere dalla Figura 5, gli effetti più elevati a 5 minuti risultano essere quelli del fenolo e dei metalli singoli mentre dopo 30 minuti gli effetti più evidenti sono quelli del pH e della combinazione dei tre diversi parametri. I risultati possono essere interpretati considerando la differente tossicità generata su i batteri dai metalli e dal fenolo (diversi tempi di assorbimento) e i complessi e non stabili equilibri che si generano in soluzione.
- **Caso 4:** essendo nelle acque di cokeria molto elevata la concentrazione di Fe si è deciso valutare il suo effetto rispetto agli altri metalli ed al fenolo. L'effetto singolo del Fe non è significativo mentre il suo effetto combinato a 30 minuti risulta rilevante. (Figura 6, dati a 30 min). Questo risultato non è facilmente spiegabile.

Le soluzioni sono state analizzate con un rilevatore, il ga-

sromatografo con rilevazione massa (GC-MS) e non è stata rilevata nessuna struttura chimica complessa.

L'approccio DOE ha identificato che gli inquinanti organici rappresentano, sia per la loro tossicità che per l'elevata concentrazione in cui sono presenti nelle acque di cokeria, una notevole criticità, non avendo riscontrato significativi effetti di interazione con i metalli.

Tecniche di ossidazione avanzate

Allo scopo di ridurre il carico inquinante in acque reflue di cokeria sono state utilizzate le seguenti tecniche di ossidazione (da sole o in combinazione): UV, H₂O₂, ozono, TiO₂. Il principale effetto nell'utilizzo

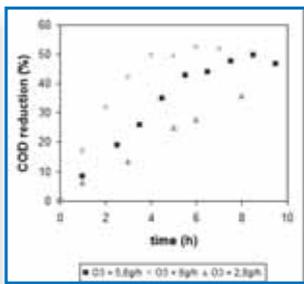
di tecniche UV è la rottura dei doppi legami C=C. La torbidità e il tempo di irraggiamento sono i due parametri che governano l'efficienza di questo trattamento. Infatti, la torbidità delle soluzioni influenza negativamente la capacità di penetrare in profondità dei raggi UV e quindi l'efficienza del trattamento. Durante le prove di ossidazione UV sono state utilizzate lampade a vapore di mercurio[11]. I primi test sono stati eseguiti partendo da differenti valori di pH. In Tabella 2 sono riportati i valori di riduzione in percentuale di BOD5 e COD.

La riduzione del COD nelle acque reflue di cokeria è maggiore a pH acido rispetto ad ambienti più alcalini. La concentrazione dei principali PS viene ridotta di oltre il 90% mentre alcuni composti quali ad esempio il dibenz(ah)antracene sono più recalcitranti. Prove successive sono state condotte utilizzando differenti concentrazioni di H₂O₂ (volume/volume = 1,





impianto di ozonolisi



riduzione di COD in funzione del tempo di trattamento COD

Tabella 3 – Riduzione delle PHS dopo trattamento con diverse tecniche di ossidazione

Sostanza prioritaria	% di riduzione								
	UV pH>7	UV pH<7	H ₂ O ₂ 1%	H ₂ O ₂ 5%	O ₃	O ₃ + UV	O ₃ + H ₂ O ₂	TiO ₂ + H ₂ O ₂ 1%	TiO ₂ + UV
Naftalene	99,3	99,2	92,9	99,4	100	100	100	100	99,3
Antracene	98,0	97,9	78,7	98,1	98,95	99,87	99,96	98,7	98,7
Benz(a)pirene	93,3	81,2	57,5	94,0	88,85	99,03	99,17	97,5	95,3
Benz(b)fluorantene	91,5	78,9	68,1	93,0	95,92	97,53	99,70	93,2	88,0
Benz(k)fluorantene	93,9	85,1	82,0	94,3	96,08	99,29	99,71	97,3	96,1
Benz(ghi)perilene	82,7	53,5	29,2	86,3	84,13	97,75	98,92	89,2	87,4
Dibenz(ah)antracene	59,7	7,4	4,3	72,9	68,03	97,63	98,00	74,3	69,3
Indene(123-cd)pirene	84,5	60,0	35,3	86,5	95,22	98,85	99,66	85,6	84,8

3, 5, 10, 30%) come agente ossidante in ambiente acido, neutro ed alcalino. Le prove a pH 3.5 non mostrano un significativo effetto nella riduzione del COD e una variazione del colore delle soluzioni, come è già stato osservato in passato nel caso in cui si utilizzi la fotolisi U.V. In ambiente alcalino la concentrazione del COD viene ridotta, dopo 6 ore di reazione, del 43% e del 21% da soluzioni contenenti rispettivamente il 5% e 1% di H₂O₂. Ulteriori prove a concentrazioni superiori del 5% di H₂O₂ non mostrano maggiori riduzioni percentuali di COD. I principali PS vengono ridotti oltre il 90% solo dalle concentrazioni di perossido più elevate (Tabella 3).

In termini di riduzione di COD, le prove effettuate combinando la fotolisi con UV e l'ossidazione con H₂O₂ (concentrazione 5%) non hanno portato a risultati migliori rispetto a quelle condotte con la sola aggiunta di H₂O₂.

Le prove di ozonizzazione sono state condotte a temperatura ambiente a pH alcalino, con un flusso di aria di portata pari a 200 l/h.

Sotto, è rappresentato l'andamento delle riduzioni di COD nel tempo a differenti concentrazioni di ozono. Successivamente sono state condotte ulteriori prove di riduzione del COD abbinando l'ozonolisi

a trattamenti UV o con H₂O₂ come iniziatore di reazione. Il primo esperimento è stato condotto con 10 min di fotolisi alternato a 50 min di ozonolisi. Mentre nel secondo esperimento l'H₂O₂ è stato aggiunto una sola volta (a una concentrazione equivalente di 0.0015%v/v).

L'effetto sinergico della combinazione delle due tecniche consente una maggiore riduzione del COD, ciò è stato già in passato confermato da dati di letteratura. Anche sulla riduzione dei composti PS recalcitranti la combinazione delle due tecniche ha un effetto positivo.

Infine, sono stati condotti esperimenti utilizzando come fotocatalizzatore l'anatasio (TiO₂), in quanto tale composto è relativamente economico, non è tossico, insolubile in acqua e molto resistente agli agenti chimici. TiO₂ è stato utilizzato in concentrazione pari a 0.1g/l da solo o in combinazione con H₂O₂ (1 % v/v) e UV. Dopo 6 ore, il COD si è ridotto rispettivamente del 6%, 47% e 22%. La riduzione dei composti PS è mostrata in tabella 3.

Durante le prove condotte, si è osservato che:

- la concentrazione dei solfati ha raggiunto la massima concentrazione di 6 g/l. Un valore così elevato è giustificato (considerando che nell'acqua

di cokeria non trattata i solfati sono al massimo 750 mg/l) considerando l'ossidazione dell'elevata concentrazione di H₂S disciolta nell'acqua reflua, (infatti nell'acqua di cokeria non trattata i solfati sono al massimo 750 mg/l),

- l'acido ossalico, uno dei principali prodotti dell'ossidazione della materia organica, cresce nel tempo senza però raggiungere un valore massimo. Ciò è spiegabile considerando la non completa ossidazione della materia organica durante il periodo di prova,

- i nitrati mostrano un picco di concentrazione massima sia nel caso di prove con o senza iniziatore. Le concentrazioni di nitrati ottenute sono comunque molto basse.

- i nitrati mostrano andamenti simili a quelli dei solfati. L'elevata concentrazione (nell'acqua di cokeria non trattata i valori massimi sono circa 3 mg/l) è spiegata considerando l'ossidazione di elevate concentrazioni di NH₃ normalmente presenti nelle acque di cokeria.

Inoltre si è osservato:

- variazione del colore delle soluzioni: il colore delle soluzioni contenenti acque di cokeria divengono sempre più scure durante le prime 3,5 ore, poi lentamente si schiariscono,

- produzione di schiuma: dopo circa 30 minuti dall'inizio delle

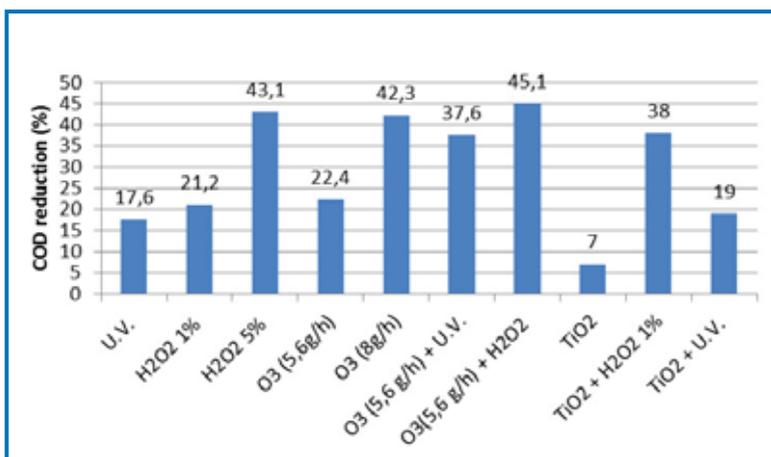
prove si forma una persistente schiuma che dipende dalla produzione di ozono,

- formazione di fumi: dopo circa 2 ore dall'inizio delle prove il reattore si è completamente riempito di fumi bianchi che successivamente spariscono allo schiarirsi delle soluzioni e allo scomparire della schiuma,
- precipitazione di solidi sospesi: quando alla fine delle prove viene spento il sistema di bolle di ozonolisi, sono stati osservati precipitati solidi nelle soluzioni (ciò era già stato osservato durante le prove con U.V. e H₂O₂).

La variazione di colore delle soluzioni può essere spiegata in termini di formazione di sostanze umiche come mostrato in Figura di pagina 73.

Si suppone che vi siano due meccanismi competitivi per la formazione di sostanze umiche da i composti organici presenti nelle acque di cokeria: il primo riguarda la scissione di grosse molecole in molecole più piccole con gruppi funzionali maggiormente ossigenati il secondo riguarda l'aggregazione di piccole molecole in strutture supramolecolari assemblate maggiormente da deboli forze dispersive quali le Van-der-Waals, e legami CH-

La formazione di schiuma è inoltre connessa con la presenza di sostanze umiche. Infatti, una delle più importanti



Confronto tra la riduzione di COD utilizzando differenti tecniche di ossidazione per 3 ore

proprietà degli acidi umici è il carattere detergente che è influenzato da diversi parametri quali il pH, temperatura, concentrazione salina.

Ad un certo punto, la presenza di ioni causa aggregazioni macroscopiche di acidi umici e la conseguente loro precipitazione nelle soluzioni. La presenza di composti simili a "sostanze umiche" è stato confermato da analisi cromatografiche qualitative.

Dal punto di vista chimico, sono stati confrontati i risultati ottenuti utilizzando diverse tecniche di ossidazione (U.V., H₂O₂, TiO₂ e O₃) in ambiente alcalino per 3 ore (Figura in alto). È stata osservata alle seguenti condizioni una degradazione del COD superiore del 40%:

- alte concentrazioni di agenti ossidanti (5% di H₂O₂ e 8.0 g/h di O₃), se viene utilizzata una

tecnica singola,

- la combinazione di ozono e H₂O₂ permette di ridurre la concentrazione di entrambi i reagenti (rispettivamente 5,6 g/h e 0,0015%).

Conclusioni

L'approccio DOE ha permesso di ridurre il numero di prove necessarie e di ottenere importanti informazioni relative agli effetti tossici legati alla contemporanea presenza in acqua di sostanze organiche ed inorganiche. In particolare, risultano evidenti gli effetti dei metalli pesanti sulla tossicità acuta: questo può essere spiegato considerando la migliore capacità dei microorganismi di metabolizzare sostanze organiche rispetto a quelle inorganiche (metalli pesanti). Inoltre, i test condotti hanno messo in evidenza l'importanza del pH che

ha effetti sulla solubilizzazione sia dei fenoli che dei metalli.

Ulteriori studi dovranno essere condotti per meglio comprendere la maggiore tossicità dovuta ad effetti sinergici combinati dovuti alla contemporanea presenza nelle acque reflue di composti a tossicità simile. Questi effetti sinergici sulla tossicità sono probabilmente dovuti a complessi equilibri che avvengono in soluzione.

La riduzione degli inquinanti organici e della loro tossicità, in particolare i PS, è il principale scopo dell'applicazione di trattamenti ossidanti alle acque reflue di cokeria.

Dal punto di vista chimico, è stato dimostrato che l'effetto sinergico di elevate concentrazioni di H₂O₂ con tecniche di ozonolisi e fotocatalisi ha permesso di ridurre notevolmente il COD rispetto alle sole tecniche usate singolarmente.

Riferimenti

1. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
2. Directive 2008/105/EC of European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy.
3. Mikutta R., Kleber M., Kaiser

K., Jahn R., "Review: Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite and disodium peroxodisulfate", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2005, v. 69, pp. 120-135E-E.

4. Changa, H-J. Hsing, P-C. Chiang, M.-Y. Chenc, J.-Y. ShyngMark "The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation" *Journal of Hazardous Materials*, 156 (2008) 560-567

5. A. Tholudur, T. Sorensen, X. Zhu and S. Shepard "Using design of experiments to assess Escherichia coli fermentation robustness" *BioProcess International*, October 2005, pag. 2-4

6. G. Zonfrillo and I. Giovannetti "Design of experiment di un componente appartenente ad un compressore alternativo" *Proceedings of XXXIV National Congress AIAS - Milano*, 14-17 September 2005

7. J. K. Telford "A brief introduction to design of experiments" *Johns Hopkins APL Technical Digest*, 2007, Vol 27, N° 3, pp. 224-232

8. M.J. Anderson and P. J. Whitcomb "Design of Experiments for Coatings" 8/8/2006, pp 1-8

9. K.C.Bastianand and J.E. Alleman "Microtox characterization of foundry sand residuals" *Waste Management*, 1998, Vol.18, pp. 227-234.

10. A.Coiz, Dionisis Mantzavinou, P.Karageorgos, N. Kalogerakis, A.Andres,J.R. Viguri, A. Irabien "Influence on organic compounds on the ecotoxicity in the treatment of foundry sludge and olive mill waste" *Annali di Chimica* 2006, Vol.96, pp. 505-514

11. DrM.I.Pistelli, MrsM.Robinson, DrA.Essing, DrM.Kozarisczuk, DrM.J.Jourdain "TREES- Most Appropriate Treatments to Control Environmental Impact of Effluents in Iron and Steel Industry" RFS-2007. ■

Variazione di colore durante le prove di ozonolisi

Sostanze umiche (polimeri pigmentati)

	Acido fulvico	Acido umico	Umina
	Giallo Chiaro	Giallo Scuro	Marrone Scuro
			Grigio Nero
			Nero
	aumento nell'intensità di colore		
	aumento nel grado di polimerizzazione		
2000	aumento di peso molecolare		
45%	aumento della concentrazione di carbonio		
48%	diminuzione del contenuto di ossigeno		
1400	diminuzione dello scambio di acidità		
	Diminuzione di grado di solubilità		

Chemical properties of humic substance (Stevenson 1982)

AIDIC. indirizzi utili

Sede centrale di AIDIC

Via Giuseppe Colombo 81°
20133 Milano
Tel. 02-70608276
Fax 02-59610042
E-mail: aidic@aidic.it

Sezioni regionali AIDIC

AIDIC Triveneto

Coordinatore:
Prof. Alberto Bertucco Università di Padova
DIPIC - Dipartimento di Principi e Impianti
di Ingegneria Chimica "I. Sorgato"
via Marzolo, 9
35131 Padova
Tel. diretto: 049.8275457
Segreteria di dipartimento: 049.8275460
Fax 049.8275461
E-mail: alberto.bertucco@unipd.it

AIDIC Centro

Coordinatore:
Ing. Gaetano Iaquaniello c/o QMS srl
Via Brembate 2
00188 Roma
Tel. 06. 33630041
Fax. 06. 33611386
E-mail: aidic@qmsroma.com

AIDIC Sardegna

Coordinatore: Prof. Giacomo Cao
Università di Cagliari Dipartimento
di Ingegneria Chimica e Materiali
Piazza D'Armi
09123 Cagliari
Tel. 070.6755058
Fax 070.6755057
E-mail: cao@visnu.dicm.unica.it

AIDIC Sicilia

Coordinatore:
Prof. Alberto Brucato
Università di Palermo Dipartimento di Ingegneria
Chimica dei Processi e dei Materiali
Viale delle Scienze
90128 Palermo
Tel. 091.6567216
Fax 091.6567280
E-mail: brucato@unipa.it

AIDIC sud

Coordinatore: Prof. Paolo Ciambelli
Università di Salerno
Dipartimento di Ingegneria Industriale
Via Ponte don Melillo
84084 Fisciano (SA)
Tel. 089.964185
Fax 089.964057
E-mail: pciambelli@unisa.it

Gruppi di lavoro di AIDIC

Bioteecnologie tradizionali e avanzate	Ing. Enrico Bardone	enricobardone@yahoo.com
Bonifiche dei siti industriali	Ing. Oreste Mastrantonio	o.mastro@libero.it
Carbon Capture and Storage (CCS)	Ing. Ezio Nicola D'Addario	ezio.daddario@libero.it
CISAP	Ing. Simberto Senni Buratti	simbertosenniburatti@ymail.com
Nanotecnologie Chimiche	Prof. Ing. Angelo Chianese	angelo.chianese@uniroma1.it
Process Engineers Manual e AIDICPedia	Ing Luigi Ciampitti	Luigi.Ciampitti@fastwebnet.it
Pubblicazione "Collocazione ingegneri chimici sul mercato del lavoro"	Ing. Angelo Chianese	angelo.chianese@uniroma1.it
Recupero e valorizzazione dei residui industriali	Prof. Paolo Centola	paolo.centola@polimi.it

Trimestrale dell'Associazione Italiana di Ingegneria Chimica

AIDIC news

è una pubblicazione di

AIDICservizi s.r.l.
via G. Colombo, 81/A
20133 Milano
tel. +39 02 70608276
fax. +39 02 70639402

Registrazione presso il Tribunale
di Milano n. 300 del 4 maggio 1996

DIRETTORE RESPONSABILE

Sauro Pierucci

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Gobbi
(coordinamento editoriale)
Raffaella Damerio
Renato Del Rosso
Manuela Licciardello

STAMPA

Tipolitografia Trabella s.r.l.
via Liberazione, 65/7
20068 Peschiera Borromeo (MI)

Gli indirizzi di AIDIC sono
aidic@aidic.it e www.aidic.it

È consentita la riproduzione di parte o di tutti gli articoli di AIDICnews a condizione che ne venga citata la fonte.