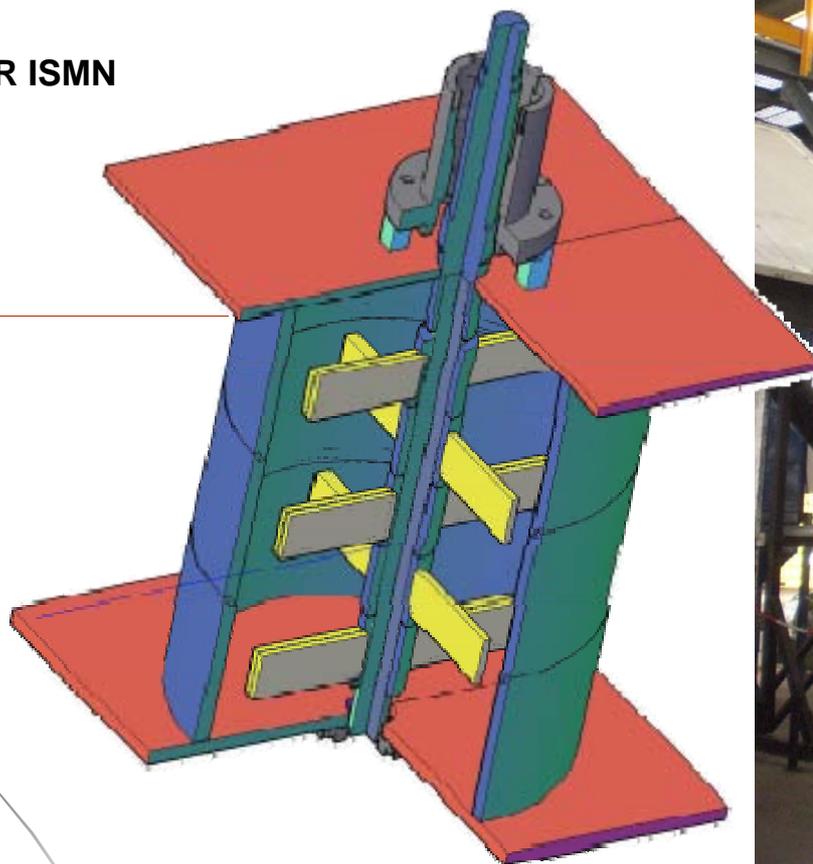
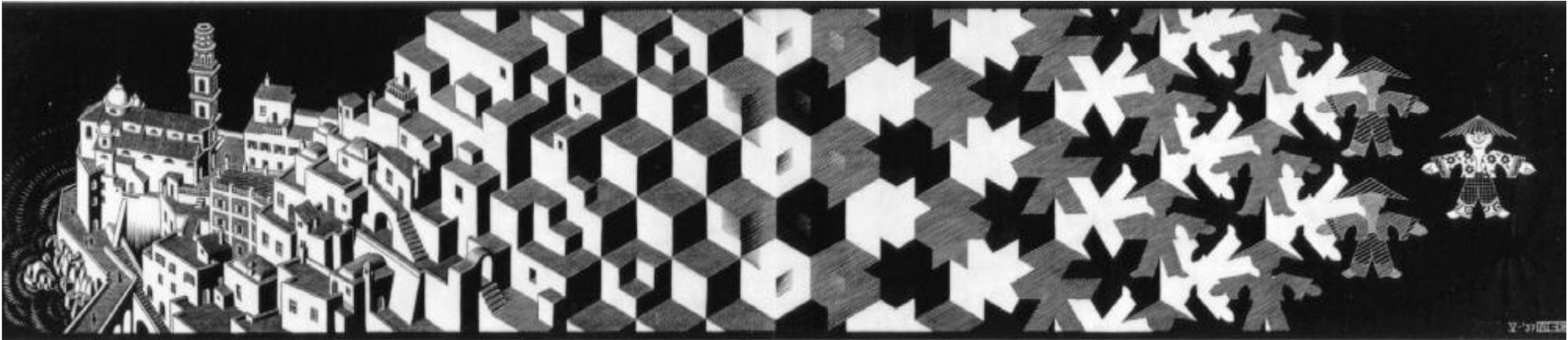


RAFFINAZIONE DEI RIFIUTI: TECNICA E APPLICAZIONI

Paolo Plescia CNR ISMN



In direzione ostinata e contraria...



Una città di 30000 abitanti consuma 103 MWh elettrici a giorno ($3.04\text{KWh/ab giorno} \times 30000$) e nello stesso tempo produce circa 60 tonnellate di rifiuti, dei quali il 30 % è acqua, il 10 % è metallo e vetro e il 5 % non è buono da utilizzare come combustibile per la presenza di S, Cl Ma il resto è C e H, che se utilizzati al 30 % di rendimento producono 40 MWh, cioè il 38.8 % dell'energia necessaria alla comunità ...

La premessa è utile per chiarire a cosa serve la tecnologia di micronizzazione e di RAFFINAZIONE dei rifiuti.

Lo studio nasce dieci anni fa, dalle esperienze di MECCANOCHIMICA sul trattamento delle sostanze cristalline.

La Meccanochimica permette di attivare reazioni chimiche usando energia meccanica (ad es., un fiammifero che prende fuoco a seguito di uno sfregamento..)

Un mortaio a mano è il più semplice reattore meccanochimico, con il quale nel Medioevo si realizzavano reazioni chimiche di riduzione, come la conversione di cinabro (HgS) in mercurio liquido ..

... qualche esempio di reazioni studiate

Gli idrocarburi policiclici sottoposti ad attrito in presenza di quarzo, si ossidano a molecole più semplici e non pericolose

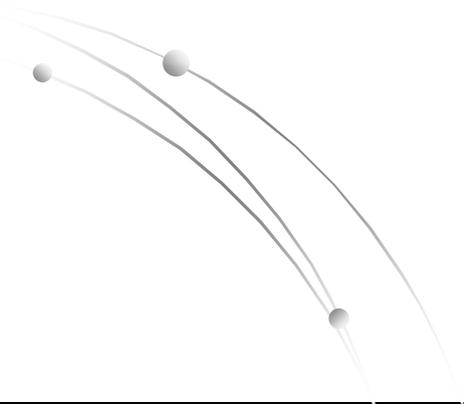
(Field, L., Sternbell, S., Wilton, H., 1997)

Fibre di amianto cristalline, se sottoposte a forte stress di attrito si “vetrificano”

(Plescia P. et al, 2003)

Il carbonato di calcio sottoposto a stress di attrito (ad esempio prima di un sisma) si dissocia fino a perdere metà del proprio peso in CO₂ , gas che sfugge verso la superficie e fa da vettore ad altre specie gassose, come il radon

(Italiano F, Martinelli G., Plescia, P. 2004 - 2007)



L'uso della MECCANOCHIMICA nella gestione dei rifiuti nasce quindi come studio parallelo, rispetto allo studio di base, ed è basato sull'uso pratico di macchine di macinazione ad elevata energia.

Dall'esperienza nelle tecniche di valorizzazione delle risorse minerali nasce poi il concetto di MICRONIZZAZIONE: le materie prime utili si estraggono sotto forma di particelle attraverso processi di separazione, frantumazione, micronizzazione e (infine) arricchimento

La micronizzazione permette quindi di raggiungere dei livelli di raffinazione molto avanzati, mai raggiunti con le consuete grossolane tecniche in uso negli impianti di selezione

Ciò è particolarmente importante nel caso dei rifiuti solidi urbani, ma anche in molte tipologie di rifiuti industriali e di derivazione agricola

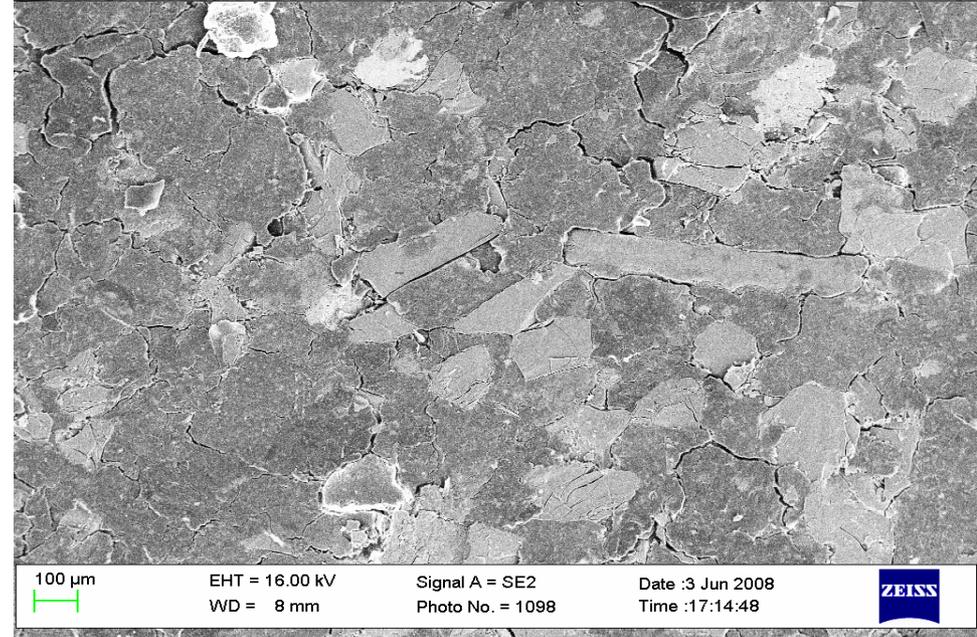
La micronizzazione è qui presentata nei suoi aspetti generali e pratici

Per **RAFFINAZIONE** del rifiuto si intende l'insieme di procedure tecniche che permettono la separazione ed arricchimento di porzioni di materie prime utili a partire da una miscela plurimateriale indistinta.

L'attività da svolgere è così molto simile a ciò che si fa in un impianto minerario, dove si deve concentrare una materia prima a partire da una roccia, dove la concentrazione di ciò che ci interessa è limitata.

Per ottenere il concentrato si devono fare alcuni passaggi:

1. *Raggiungere le dimensioni delle particelle da arricchire*
2. *Liberare tali particelle e separarle dal resto della miscela*



1. Raggiungere le dimensioni delle particelle da arricchire

Per raggiungere le dimensioni delle particelle da arricchire si deve frammentare il materiale di partenza.

Per farlo si devono utilizzare dei “mulini”, macchine in grado di frantumare prima e micronizzare poi il prodotto. Di norma, i mulini utilizzati nella gestione dei rifiuti sono macchine a martelli e / o a coltelli, tali da tagliare porzioni grossolane di rifiuto. I mulini sviluppati dal CNR sono invece basati su principi totalmente diversi: sono mulini basati sulla macinazione per attrito (THOR) e per urto e attrito (TRITOR)

MULINI

Utilizza
mu
del
imp
alle
per
pol

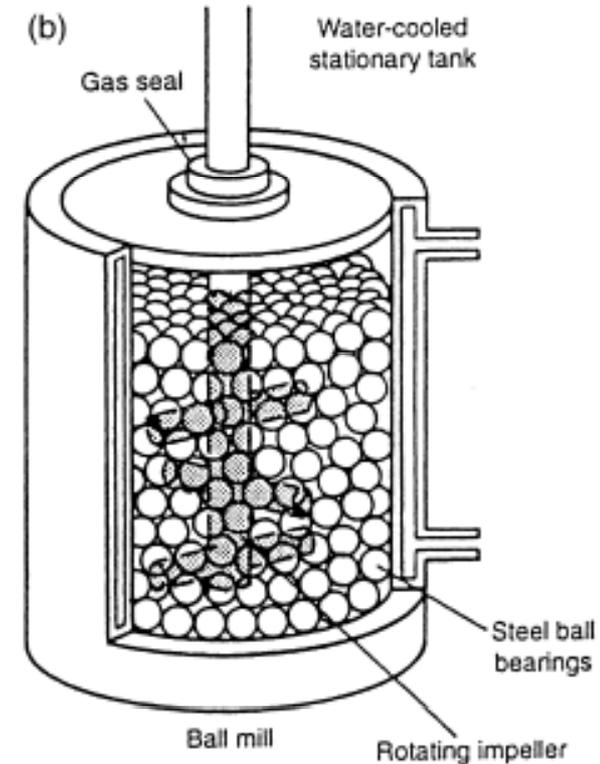


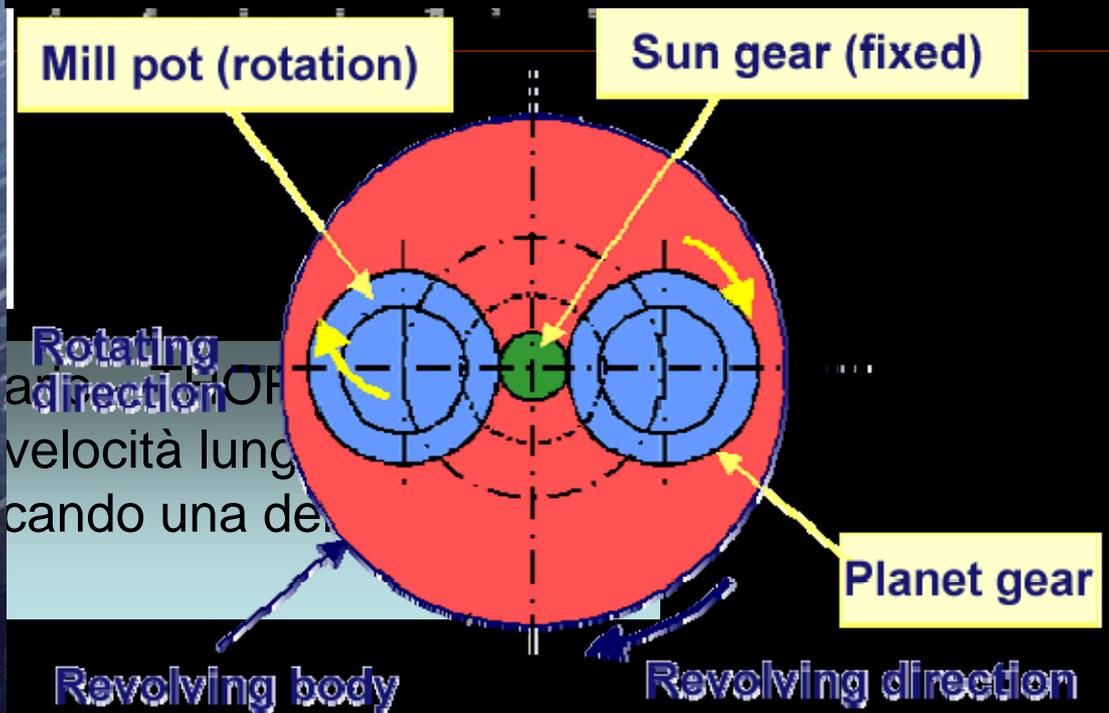
Fig. 5 (continued)

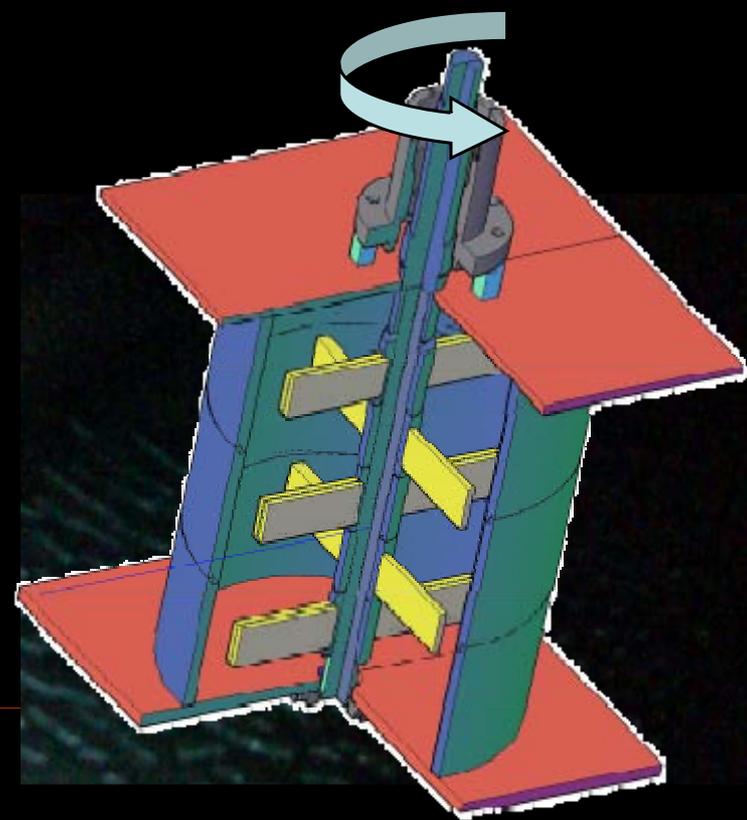
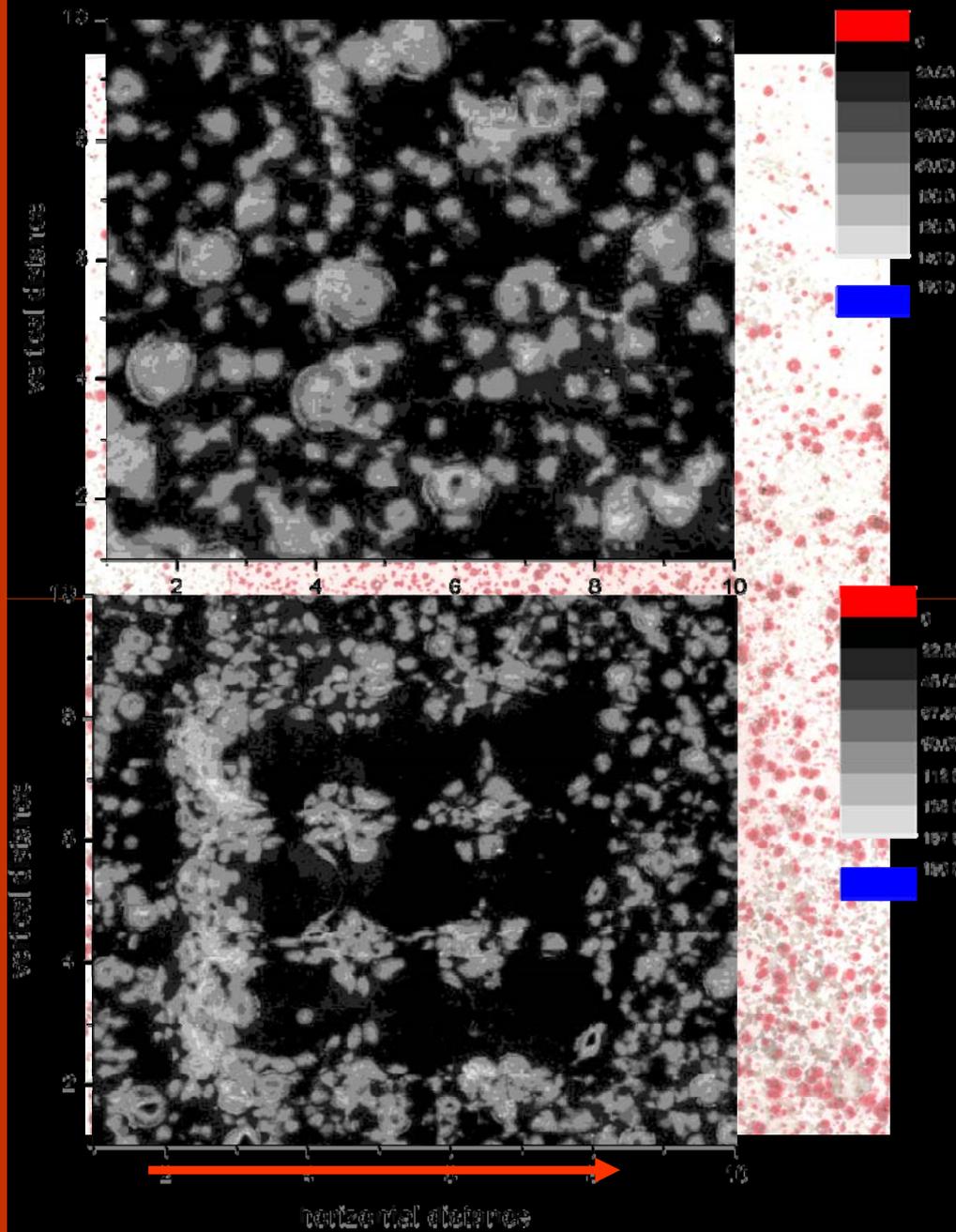
MULINI ad URTO e ATTRITO

Stesse masse macinanti, ma mosse in modo da creare una componente di urto accoppiata ad una componente ad attrito; indicati nella gestione di materiali umidi (fino al 70 %) e molto ricchi di inerti e polimeri misti



I mulini ad attrito del tipo planetario furono studiati da russi e americani negli anni '50 e '60 per produrre superleghe adatte alla realizzazione di aerei da guerra e leghe con caratteristiche tecnologiche estremamente sofisticate. Il MIG 29 – FULCRUM è stato un aereo realizzato con tali leghe, mai superato in fatto di accelerazioni ascensionali ..





Velocità max sfere: 21 m/s

Pressioni normali: 210 Mpa

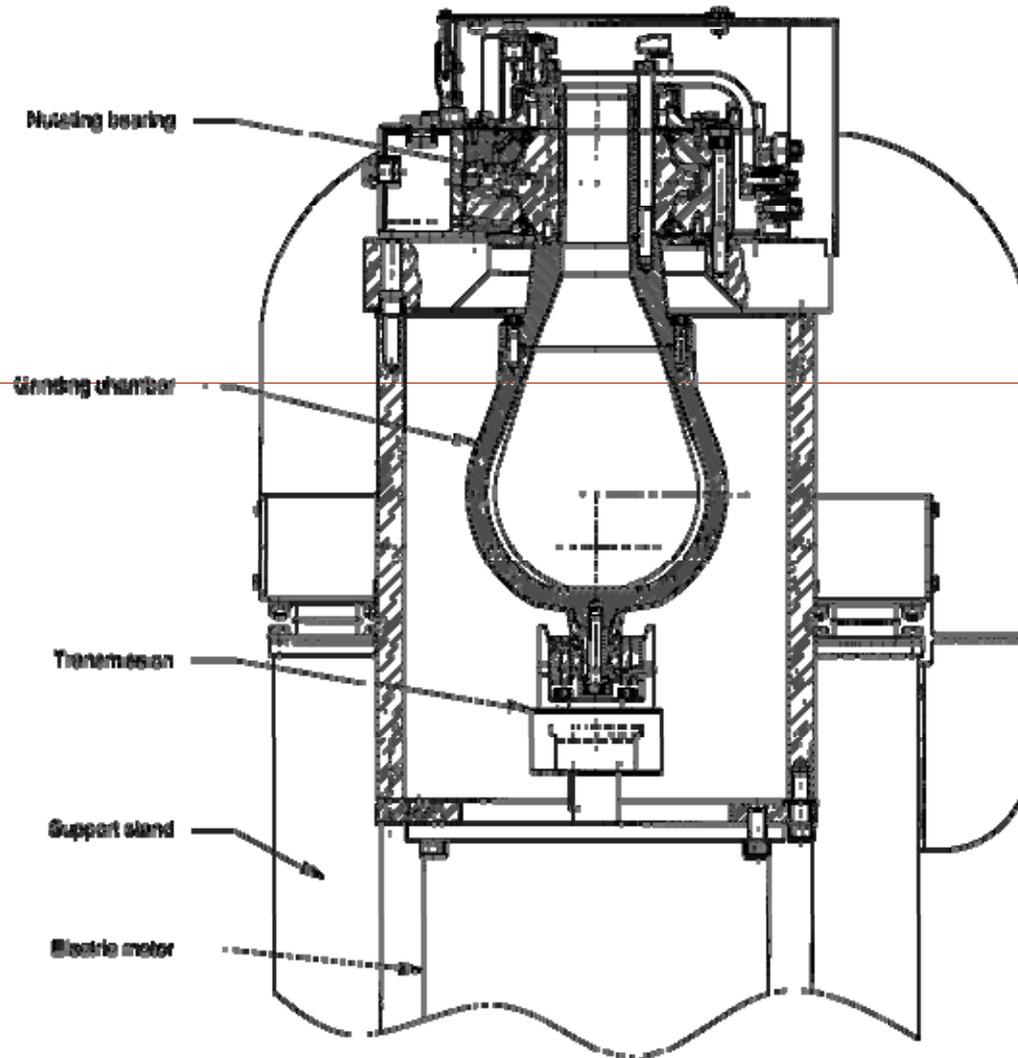
Pressioni tangenziali: 30 - 100 Mpa

Nel mulino ad urto (Tipo TRITOR) le sfere vengono scagliate ad elevata velocità verso la parete delle giare di macinazione, provocando una frantumazione delle componenti fragili. Le sfere con traiettorie tangenti alla giara generano attrito

Figure 2



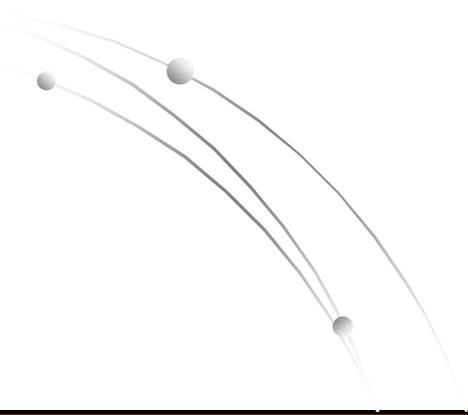
HICOM® 15 Laboratory Mill Mill Section



**Molino a
nutazione**

Hicom Int.

Il primo mulino
industriale a
nutazione per la
micronizzazione
dei materiali duttili
(1999-2001)



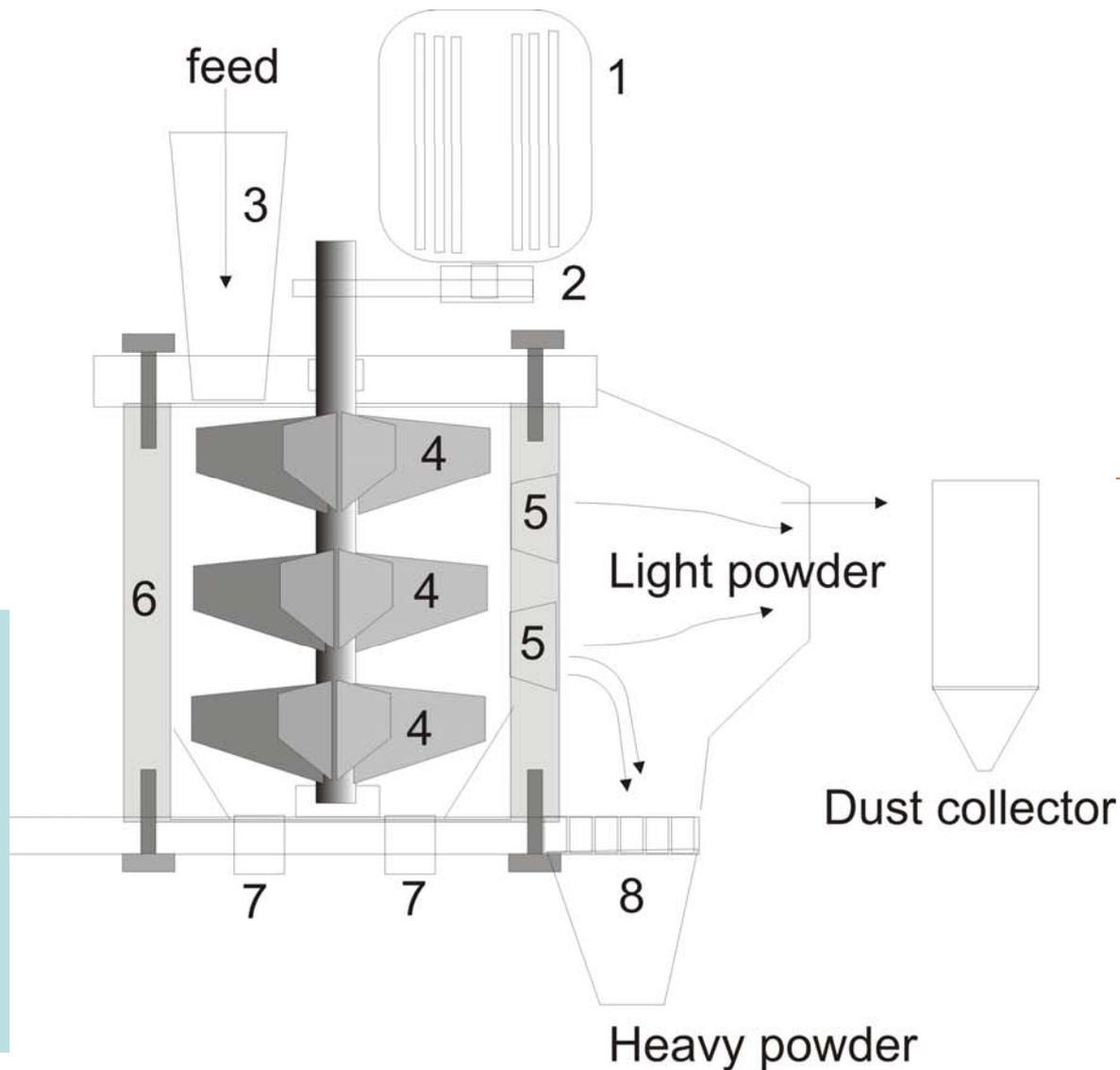
Alcuni esempi di macchine industriali per trattamenti meccanochimici

- 1= motore
- 2= trasmissione
- 3= alimentatore a vibrazione
- 4= palette di attrizione e agitazione su albero
- 5= scarico polveri a cono
- 6= camera di macinazione
- 7= scarico generale sfere
- 8= scarico polveri pesanti
- 9= scarico polveri leggere
- 10= ciclone

Schema mulino

TRITOR – A

Mulino industriale ad urto per la micronizzazione di materiali fragili



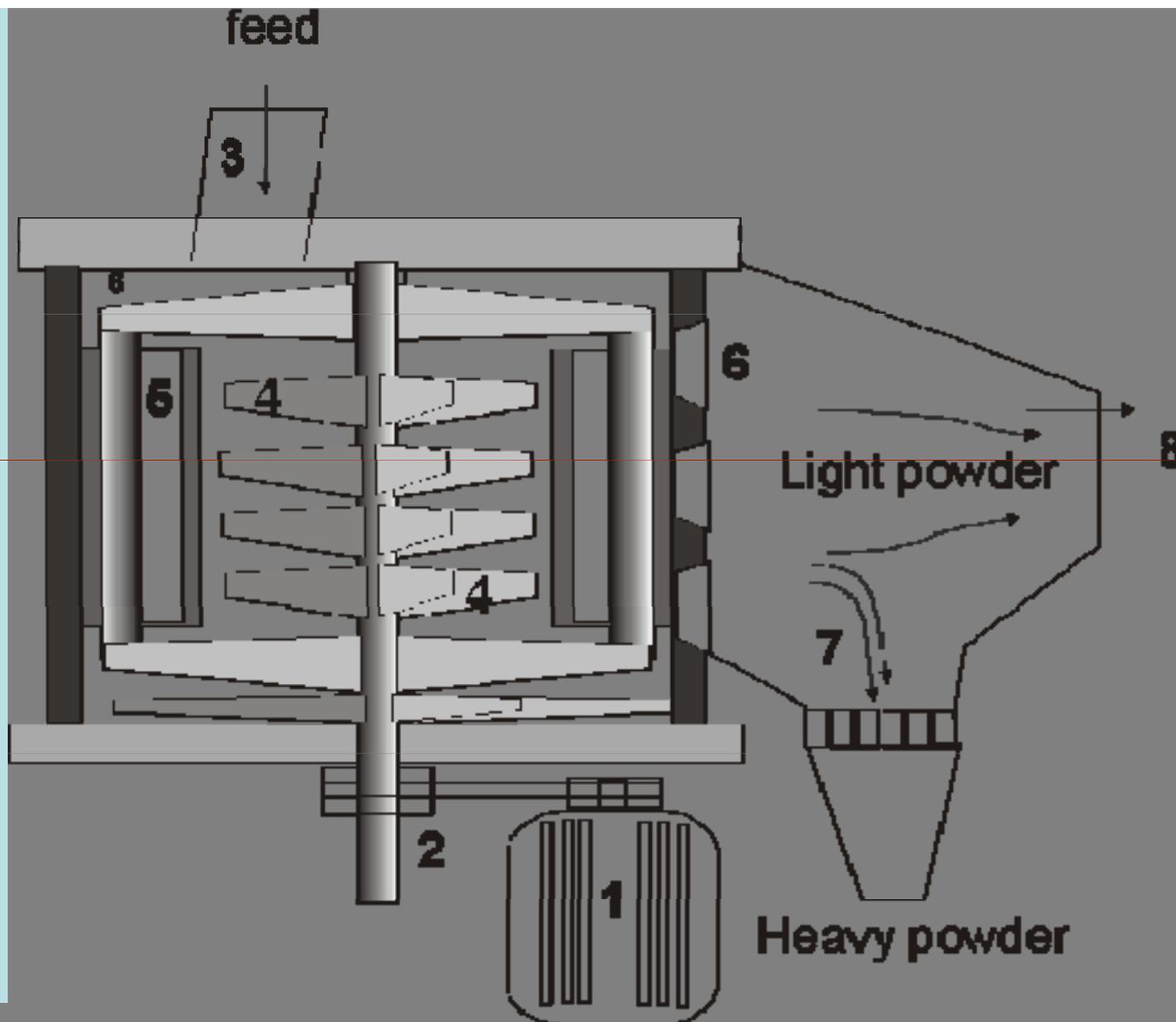
Alcuni esempi di macchine industriali per trattamenti meccanochimici

Schema mulino

TRITOR – B

Mulino ad attrito, con cilindri messi in moto da un singolo asse, a giara fissa

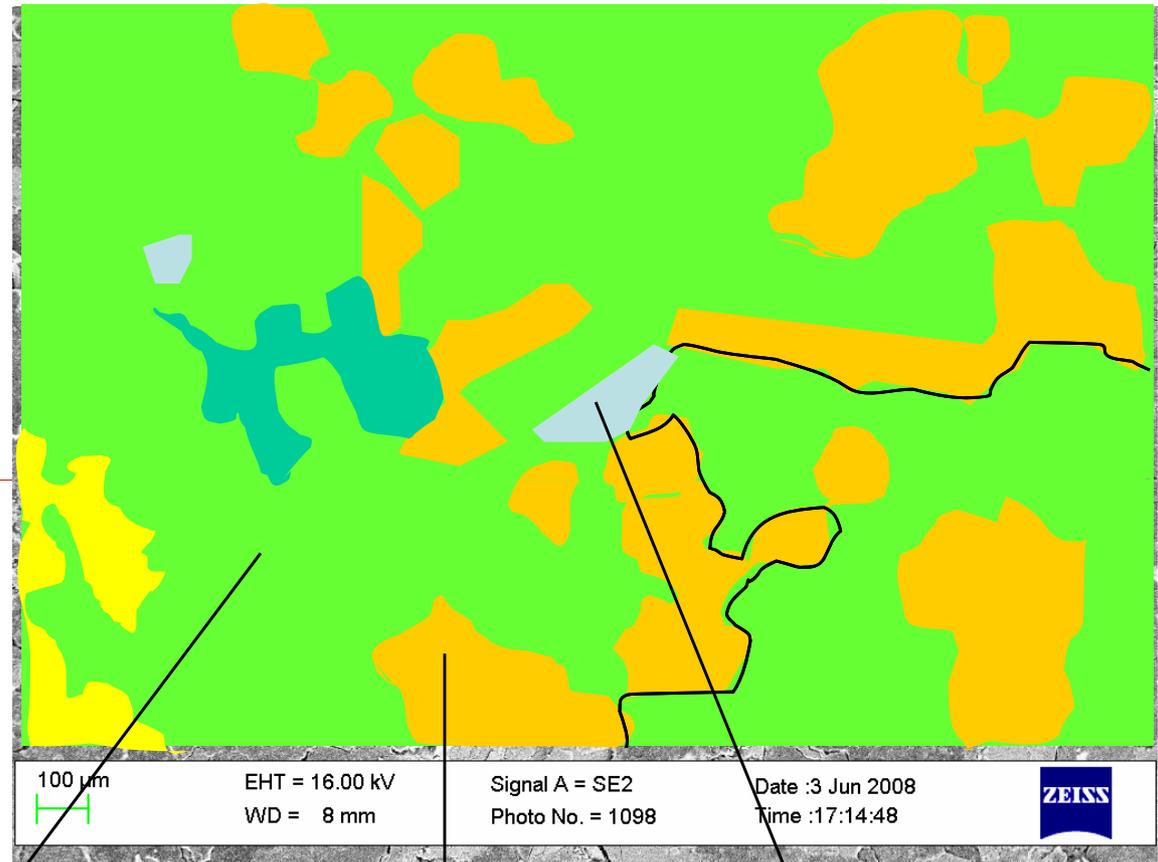
L'attrito provocato da questa macchina è in grado di delaminare qualsiasi materiale a base di cellulosa o con struttura organica e di provocare la demolizione di molecole di IPA



Alcuni esempi di macchine industriali per trattamenti meccanochimici

2. Liberare le particelle utili e separarle dal resto della miscela

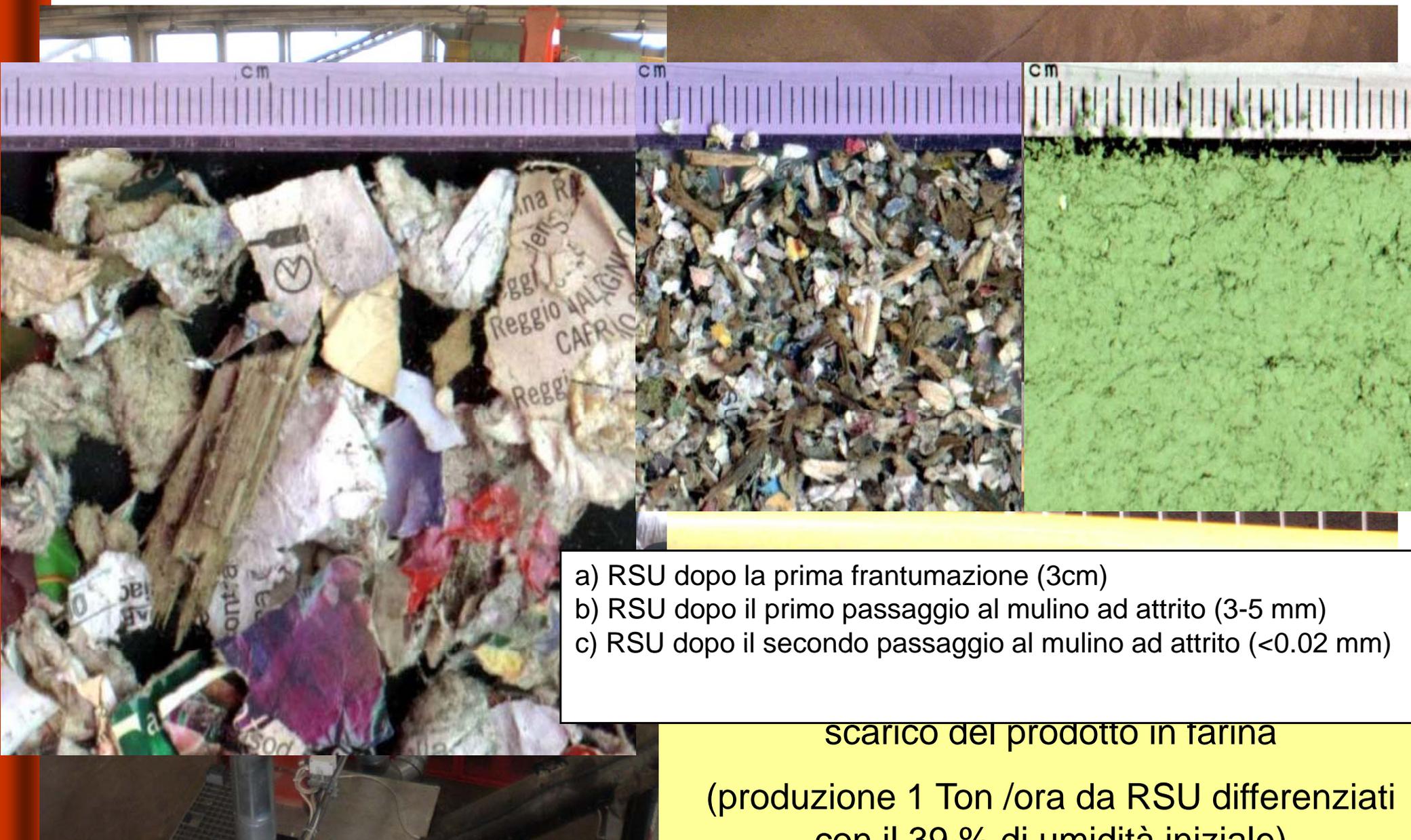
Nei rifiuti solidi urbani troviamo materiale organico putrescibile, polimeri, legno, carta e accoppiati, metalli e inerti. Ciascuno di questi materiali hanno una loro densità, porosità, contenuto d'acqua e resistenza meccanica. Sfruttando differenze in parametri fisici si possono agevolmente separare le varie frazioni.



Organico combustibile: Per densità

Metalli: prop. magnetiche, correnti parassite, densità

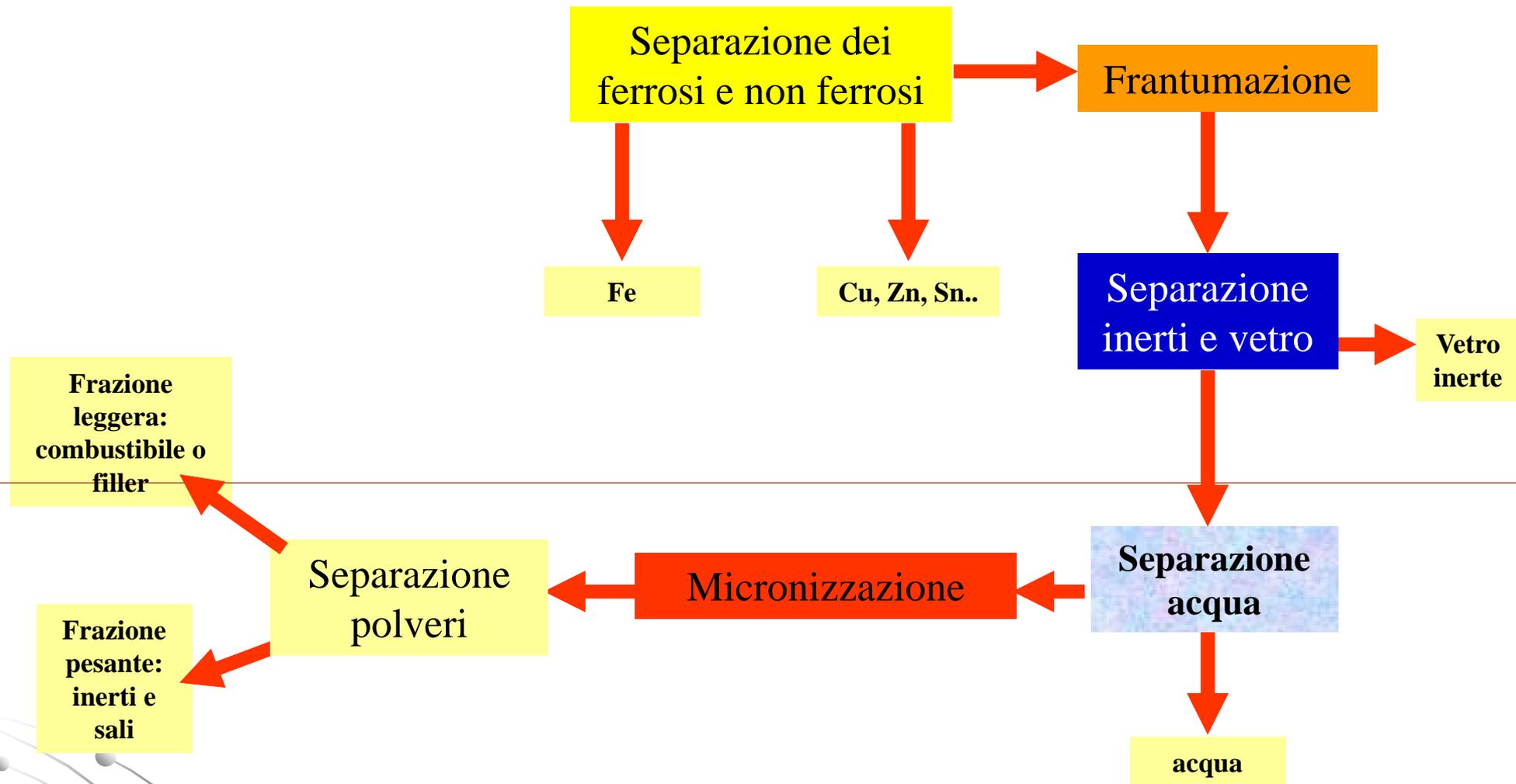
Inerti: densità, colore, risposta IR



- a) RSU dopo la prima frantumazione (3cm)
- b) RSU dopo il primo passaggio al mulino ad attrito (3-5 mm)
- c) RSU dopo il secondo passaggio al mulino ad attrito ($<0.02\text{ mm}$)

scarico del prodotto in farina

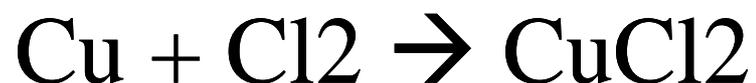
(produzione 1 Ton /ora da RSU differenziati
con il 39 % di umidità iniziale)



Schema del processo THOR

Esempi di raffinazione: Eliminazione del cloro “organico” dal rifiuto e riduzione del rischio potenziale di generazione di diossine dall’incenerimento

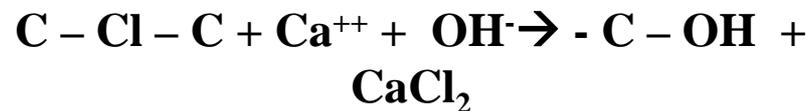
E' dimostrato che i composti della famiglia delle diossine si formano durante la fase iniziale della combustione dei rifiuti, quando la combustione di plastiche alogenate (PVC) o organoclorurati genera HCl gassoso, in presenza di catalizzatori, quali il rame e il ferro



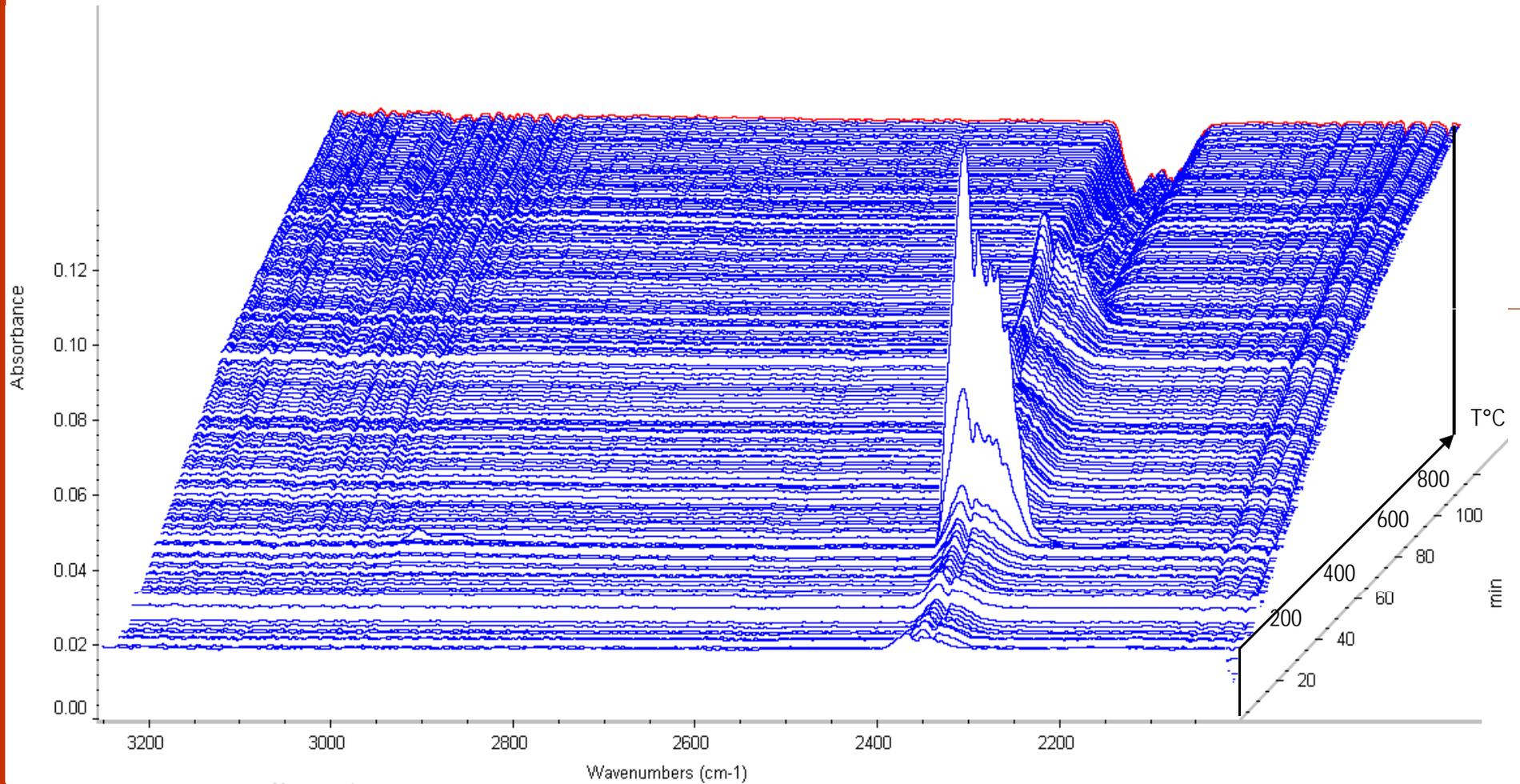
Il cloro è così disponibile a formare diossine e furani con le molecole organiche presenti nello stream dei gas di uscita. Il primato nella produzione di HCl e nella realizzazione della reazione di Deacon è posseduto dal *cloro organico* a scapito del *cloro inorganico* per una semplice considerazione di tipo chimico fisico: il cloro organico è legato a polimeri che a 300°C dereticolano e formano HCl, mentre alla stessa temperatura il cloruro di sodio o di calcio non produce alcuna emissione gassosa di HCl, a meno che non si trovi assorbito sulla superficie di argille o di altre forme silicatiche, in condizioni tali da rendere più facile la dissociazione del cloro dai sali

1. presenza di sostanze clorurate, di tipo prevalentemente organico
2. presenza di metalli di transizione (Fe, Cu ..)
3. presenza di sostanze che forniscono idrogeno (materiali organici)
4. temperature comprese tra 200 e 500 °C
5. combustione in presenza di ossigeno in difetto
6. assenza di solfo

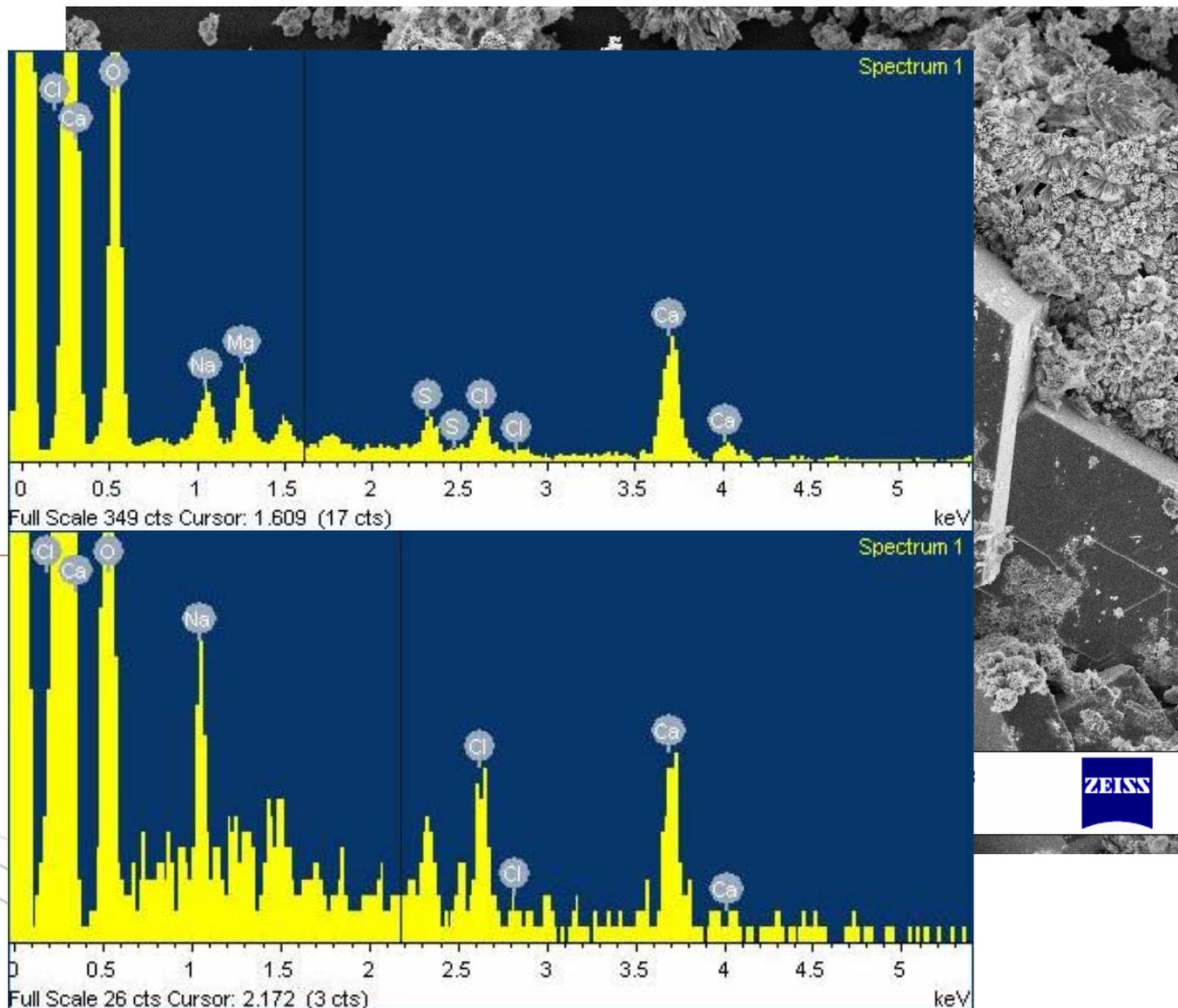
Sfruttando l'energia meccanica prodotta dalla macinazione per attrito del THOR si induce la dereticolazione dei polimeri e la precipitazione del cloro in forma di sali in presenza di idrossido di calcio (CaOH₂) o di soda (NaOH). Il cloro che si forma per dereticolazione del PVC, evoluto sotto forma di acido cloridrico, viene catturato dall'idrossido alcalino e riprecipita sotto forma di sale di cloro. La reazione invocata per utilizzare l'idrossido di calcio come scavenger per il cloro è stata realizzata anche per lo zolfo



Analisi termica del PVC tridimensionale



Sali estratti
dal rifiuto
(CaSO_4 e
 CaCl_2)



Parametro	Unità di misura	CDR normale	CDR - Q UNI 9903	CDR – Q THOR
Size	mm			< 0.1 mm 90% < 100 µm
Heating Value	Kj/kg	> 15.000	>20.000	22400
Moisture	Tal quale	< 25 %	< 18 %	7 %
Cl	% sulla materia secca	< 0.9 %	< 0.7 %	< 0.4 %
S	% sulla materia secca	< 0.6 %	< 0.3 %	< 0.2 %
Ashes	% sulla materia secca	< 20 %	< 15 %	3 – 11 %*
Cr	mg/kg	< 100	< 70	< 10
Cu	mg/kg	< 300	< 50	< 10
Mn	mg/kg	< 400	< 200	< 50
Ni	mg/kg	< 40	< 30	< 10
As	mg/kg	< 9	< 5	< l.l.d.
Cd	mg/kg	< 7	< 3	< l.l.d.
Hg	mg/kg	< 7	< 1	< l.l.d.
Pb	mg/kg	< 200	< 100	< 50

Conclusioni

L'energia contenuta nell'urto o nell'attrito di corpi macinanti sui materiali di rifiuto determina azioni meccaniche (micronizzazione) e chimiche (perdita d'acqua, ossidazione, dechlorinazione ..)

L'azione viene esercitata da mulini a sfere appositamente realizzati

I mulini tipo THOR sono i primi "reattori meccanochimici" di dimensioni industriali disponibili al mondo

Tra i sistemi più innovativi nel trattamento dei rifiuti la meccanochimica è già considerata tra i metodi più promettenti

Stiamo diversificando i sistemi produttivi adattandoli ad altri tipi di rifiuti, dai rifiuti di demolizione auto ai suoli contaminati da PAH, PCB e diossine

Grazie per la Vostra attenzione