



# STABILITÀ E SOLIDITÀ

**Stabilizzazione/Solidificazione:** un termine che indica quell'insieme di processi finalizzati a ridurre le potenzialità di inquinamento di materiali contaminati tramite l'immobilizzazione dei contaminanti in una matrice inerte. L'immobilizzazione chimica, o stabilizzazione, consegue dalla conversione dei contaminanti, attraverso reazioni chimiche, nella loro forma meno solubile, meno mobile e meno tossica.

L'immobilizzazione fisica, o solidificazione, deriva dalla trasformazione del materiale contaminato, liquido o semisolido, in un solido ad alta integrità strutturale e dal conseguente intrappolamento dei composti tossici. I processi di S/S fissano chimicamente e isolano strutturalmente i contaminanti all'interno di un reticolo cristallino o di una matrice polimerica, conferendo al prodotto finale caratteristiche di stabilità chimica, resistenza meccanica e impermeabilità.

Con l'emanazione del DLgs 22/97 e del DM 471/99 si sono stabiliti i limiti di accettabilità di contaminazione dei suoli e delle acque superficiali e sotterranee, i criteri e le procedure amministrative con cui devono essere condotte le bonifiche dei siti inquinati e i relativi controlli e si sono individuati i criteri generali per la progettazione degli interventi di bonifica.

L'efficienza delle tecnologie di Stabilizzazione/Solidificazione (S/S) nella bonifica dei siti contaminati è ampiamente dimostrata. Esse possono essere applicate ai siti e ai contaminanti più comuni: hanno infatti manifestato una capacità di riduzione della mobilità degli inquinanti, all'interno del suolo, per oltre il 95% dei casi studiati. La S/S con leganti idraulici è stata valutata dall'Epa come la miglior tecnologia disponibile (Bdat) per la bonifica dei terreni contaminati da inquinanti inorganici, anche misti agli inquinanti organici non volatili, non viscosi e in concentrazione molto bassa.

*I processi per bloccare gli inquinanti nei siti contaminati*

# STABILIZZAZIONE SOLIDIFICAZIONE

# documento

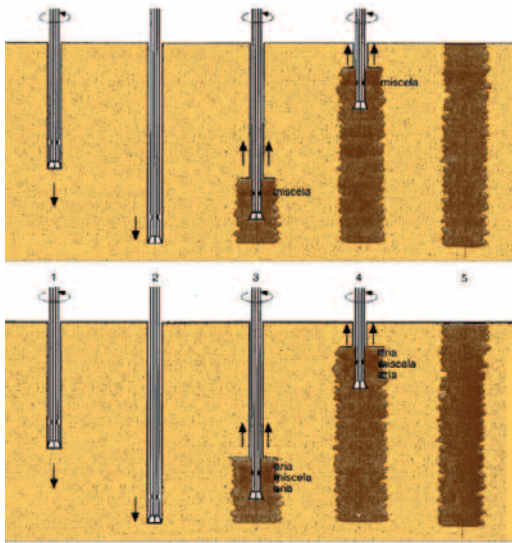


Figura 1 - Le diverse fasi del processo di iniezione ad alta pressione con getti monofluido (miscela stabilizzante/solidificante, in alto) o bifluido (miscela e aria, in basso).



Nei processi a base di cemento, la stabilizzazione e la solidificazione sono possibili grazie ai fenomeni di idratazione e di presa del cemento e di alcuni meccanismi di immobilizzazione. Durante la cottura delle materie prime del cemento (ossido di calcio CaO, silice SiO<sub>2</sub>, allumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ossido ferrico Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ossido di magnesio MgO, solfato di calcio CaSO<sub>4</sub>) si formano, secondo la terminologia applicata ai cementi, il silicato tricalcico C3S= 3CaO·SiO<sub>2</sub>, il silicato bicalcico C2S= 2CaO·SiO<sub>2</sub>, l'alluminato tricalcico C3A= 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e il ferrialluminato tetracalcico C4AF= 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dalla reazione tra C3S e l'acqua si forma il silicato idrato di calcio (3CaO 2SiO<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O) indicato come C-S-H gel, secondo la reazione [1]:



Per avere un controllo sul tempo di presa si aggiunge il gesso, secondo la reazione [2]:



Dalla reazione tra gesso e alluminato tricalcico si forma il solfoalluminato tricalcico o ettringite la cui cristallizzazione è associata all'espansione della massa e all'assorbimento d'acqua all'interno del solido. L'ettringite, reagendo con acqua e alluminato tricalcico forma il mono-solfoalluminato, l'elemento più esposto all'attacco dei solfati, secondo la reazione [3]:



Il principale prodotto di idratazione è il C-S-H gel, la cui struttura è lamellare, non omogenea e disordinata e il cui accumulo irregolare crea un grande volume di micropori. L'immobilizzazione fisica è proprio dovuta al fenomeno della microincapsulazione, processo di adsorbimento e/o di intrappolamento dei contaminanti nei micropori del materiale cementizio.

Le più importanti reazioni chimiche che formano il processo di S/S sono: 1) la complessazione superficiale sull'interfaccia solido-liquido, 2) lo scambio ionico, basato sulla formazione di complessi tramite attrazione elettrostatica, 3) la precipitazione, 4) la formazione di una soluzione isomorfa di certi ioni con altri.

Dai dati relativi ai processi di S/S dei terreni contaminati effettuati negli Usa dall'Epa dal 1982 al 1998, emerge come nel 94% delle applicazioni si siano utilizzati processi a base di leganti inorganici e come si sia ricorso alla S/S nel 56% dei casi per il trattamento di metalli pesanti e nel 31% dei casi in presenza di inquinamento da metalli pesanti e sostanze organiche.

Un'indagine del campione, a livello mondiale, dei processi brevettati di S/S a base di reagenti inorganici, ne ha evidenziati oltre 100.

Tali brevetti e le relative tecnologie di S/S possono differire per modalità di esecuzione e per tecniche di stabilizzazione, in funzione delle diverse metodologie di trattamento, in situ o ex situ.

I processi in situ avvengono nel sottosuolo e non prevedono l'escavazione del terreno dalla sua posizione originale: i contaminanti vengono stabilizzati e solidificati direttamente nel "mezzo" che li contiene. I processi ex situ comportano l'escavazione della massa contaminata dal terreno, che viene rimossa dalla sua posizione e trasferita all'impianto di S/S.

Questo può essere posizionato all'interno dell'area del sito contaminata (on site) o all'esterno (off site). Il 96% dei brevetti è riferito a trattamenti ex situ, con cui si ha una maggiore flessibilità e un miglior controllo sui parametri del processo.

## I processi in situ

Le tipologie di processo in situ differiscono tra loro per modalità di distribuzione dei reagenti e di miscelazione del sito contaminato. Le tecnologie maggiormente applicate sono relative ai processi di iniezione e ai processi di trivellazione (con o senza una preliminare iniezione a bassa pressione). La stabilizzazione in situ a base di cemento è generalmente usata per terre a grana grossa, quella a base di calce per terreni argillosi o limosi; se il terreno contiene prevalentemente contaminanti inorganici, si iniettano malte a base di cemento con la calce

come additivo stabilizzante. La calce, infatti, dà luogo a una rapida diminuzione dell'umidità, a una riduzione della plasticità della struttura della terra argillosa e della sensibilità al gelo e a un aumento di resistenza.

### I processi di iniezione

In base alle pressioni di iniezione si possono o meno modificare le caratteristiche del terreno.

Con le iniezioni di getti fluidi ad alta pressione si disgrega il terreno e lo si miscela simultaneamente con fluido stabilizzante e solidificante: la miscelazione è quindi ottenuta pneumaticamente. Come si può osservare nella Figura 1, in una prima fase si perfora il terreno a rotazione o a rotopercolazione fino alla profondità voluta, adoperando una batteria di aste di iniezione; dopodiché si iniettano i reagenti durante la rotazione e il sollevamento delle aste, dando luogo a una colonna di terreno stabilizzato. Il sistema può essere anche bifluide, come si osserva dalla parte bassa della Figura 1, in cui vi è un getto coassiale di aria compressa per aumentare il raggio d'azione e per impedire il riflusso della miscela. Le iniezioni ad alta pressione sono efficaci nei terreni granulari, mentre in terreni argillosi e limosi le colonne possono non risultare omogenee.

Nei terreni la cui permeabilità è maggiore di  $10^{-3}$  [cm/s], il sistema può essere applicato anche con getti fluidi a bassa pressione con cui non si modificano le caratteristiche del terreno contaminato ma si consente la "permeazione" dello stesso. La miscela stabilizzante iniettata riempie i vuoti presenti nel terreno o nella roccia. Se la pressione è troppo elevata si possono creare fenomeni di rottura accompagnati da sollevamenti; pressioni troppo basse riducono invece il raggio di influenza della miscela incrementando i tempi di lavoro.

### I processi di trivellazione

I trattamenti di trivellazione disgregano il terreno inquinato e lo amalgamano con la malta cementizia per formare colonne stabilizzate e solidificate. I reagenti possono essere iniettati o distribuiti in superficie in base alle caratteristiche del sito da bonificare. Nel caso di iniezione/trivellazione si inserisce un cassone in pressione nel suolo da trattare; un albero rotante interno al cassone e dotato di lame di miscelazione inizia a disgregare il terreno. Quando si è raggiunta la profondità desiderata, si procede con le iniezioni dei reagenti e con la simultanea rotazione della lame di miscelazione; si effettua, in tal modo, una miscelazione di spessori predeterminati di suolo fino al ritorno in superficie. Se necessario, si eseguono dei cicli addizionali di iniezione e miscelazione su tutta la lunghezza della colonna per soddisfare le esigenze di S/S richieste. La Figura 2 mostra il processo di trivellazione con l'utilizzo del cassone durante la formazione di una colonna. Dopo il completamento della miscelazione di una colonna di suolo, si estrae il cassone e lo si riposiziona per sovrapporsi in parte alla colonna precedentemente stabilizzata e il processo viene ripetuto finché tutto il volume di terreno da trattare non sarà stabilizzato. Le perforazioni vengono infatti effettuate sovrapponendo parzialmente i fori per evitare la formazione di aree morte. Si utilizzano iniezioni a bassa pressione, per ottenere tra il legante, il suolo contaminato e gli strati sub-superficiali un legame omogeneo e per creare colonne accuratamente posizionate e con la giusta sovrapposizione.

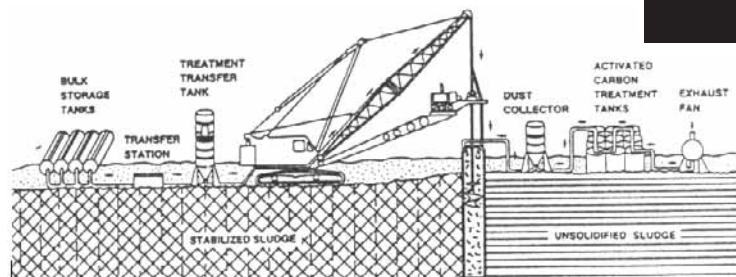


Figura 2 - Trivellazione mediante processo "a cassone" durante la formazione di una colonna di terreno stabilizzata con legante idraulico.

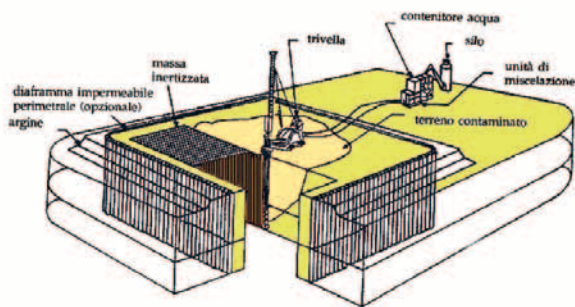


Figura 3 - Sistema di Stabilizzazione/Solidificazione mediante preliminare perimetrazione dell'area contaminata.

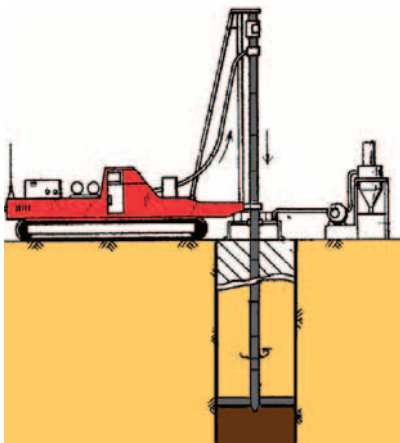


Figura 4  
Sistema di trivellazione con iniezione diretta tramite un tubo coassiale di alimentazione dei reagenti.



L'area contaminata può essere perimetrata con un diaframma impermeabile prima del trattamento di S/S, come si può vedere nella Figura 3. Tra i brevetti relativi ai processi di trivellazione riveste particolare importanza quello di Mitani e Aiko [3], i primi che hanno utilizzato un albero cilindrico di rotazione con un tubo coassiale di alimentazione dei reagenti, come si può vedere dalla Figura 4. I fori d'iniezione sono posizionati sul fondo dell'albero, in modo tale che i reagenti possano essere iniettati nella zona agitata dalla rotazione delle lame. Un'elica è inoltre disposta sull'albero di rotazione, per assicurare un'omogenea miscelazione del terreno non solo in direzione radiale ma anche verticale. Nei casi in cui la sovrapposizione delle colonne non risulti efficace, come nei terreni contaminati da catrame, non si fa uso di iniezioni ma si ricorre a una preliminare distribuzione uniforme in superficie dei reagenti, solo successivamente introdotti nel terreno contaminato tramite un apparato di taglio dentellato.

### Processi ex situ

La pianificazione del trattamento con processi di S/S ex situ dei terreni contaminati deve sempre prevedere i seguenti passi.

- Stoccaggio del materiale contaminato, dei leganti e degli additivi solidi e liquidi.
- Pretrattamento, con il fine di rimuovere la frazione grossolana del terreno; preparare i reagenti necessari per l'impasto; aggiungere acqua e reagenti preliminari per omogeneizzare il terreno, aumentarne la lavorabilità e adsorbire l'eventuale frazione organica nociva per le successive fasi di innocuizzazione; ridurre la quantità di agenti stabilizzanti nella miscelazione.
- Miscelazione, in cui gli additivi vengono miscelati secondo una ricetta predefinita in base alle caratteristiche del terreno contaminato. È la fase principale del processo di S/S; dopo la miscelazione, le reazioni chimiche tra il materiale di rifiuto, il legante e gli additivi iniziano a far indurire la miscela. I miscelatori possono variare ampiamente in dimensioni e capacità; i più utilizzati sono a nastro elicoidale, a doppio asse orizzontale, le molazze, gli agitatori a elica, i retroescavatori.
- Stoccaggio finale del materiale trattato; per poter condurre le necessarie determinazioni analitiche sul materiale innocuizzato.
- Smaltimento del materiale stabilizzato/solidificato.

I processi ex situ possono essere effettuati secondo diverse modalità di trattamento: in vasche aperte, in piccoli reattori cilindrici, in impianti fissi o mobili.

La miscelazione in vasche aperte è il trattamento di S/S on site più utilizzato negli Usa fino alla metà degli anni '90, nonostante non vi fosse alcun controllo delle emissioni organiche e del particolato: il materiale escavato dal terreno contaminato è posto in una larga fossa rivestita e i reagenti sono miscelati con esso, tramite un retroescavatore. Dopo la miscelazione, la massa impastata può essere trasferita e smaltita, oppure può essere lasciata solidificare sul posto, e ricoperta. In presenza di contaminanti altamente pericolosi o radioattivi di bassa attività, se presenti in quantità relativamente modeste nel sito inquinato, si utilizza il metodo di miscelazione diretta in piccoli reattori, dotati di sistemi interni di abbattimento delle polveri. Questi vengono normalmente utilizzati per le applicazioni in piccola scala, sia come recipienti di miscelazione sia per la solidificazione della miscela. Sono stati sviluppati anche inizialmente impianti mobili per la S/S on site di materiali contaminati pompabili di bassa radioattività e solo successivamente adattati al trattamento dei terreni contaminati da inquinanti non pompabili. È la tecnologia che dà i migliori risultati in termini di controllo di qualità del processo. Le attrezzature di miscelazione e le tipologie di stoccaggio possono essere modificate e ottimizzate in base al trattamento specifico da effettuare e al livello di pericolosità dei contaminanti presenti nel sito da bonificare. Un impianto mobile di S/S è stato brevettato da Wezely [5] e consiste in un reattore inclinato il cui sistema di miscelazione è elicoidale. Il parametro più importante del processo è il tempo di residenza necessario per un'accurata miscelazione, variabile in funzione dell'inclinazione rispetto al terreno.



Un esempio di trattamento off site con impianti fissi utilizzato per bonificare terreni contaminati da composti del cromo è stato proposto da Kigel *et al.* [6].

Il suolo contaminato è trasferito all'interno di un reattore, dotato di un sistema di miscelazione e in cui viene immessa una soluzione acida di acido solforico per l'attivazione del  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{pH} < 3$ .

Il materiale attivato è convogliato da un nastro trasportatore nel reattore di detossicazione, dotato di un sistema di miscelazione, in cui viene immessa una soluzione di solfato di ferro: qui avviene la riduzione del  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ . Il materiale detossicato viene quindi trasferito nel reattore di alcalinizzazione, dotato di un sistema di miscelazione in cui, grazie all'idrossido di calcio, avvengono la fissazione e l'immobilizzazione del  $\text{Cr}^{3+}$  in una forma insolubile di idrossido metallico. Il  $\text{Cr}^{3+}$  richiede  $\text{pH}$  compresi tra 10 e 12,4 per la sua precipitazione come  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Il materiale alcalinizzato viene trasferito nel reattore di neutralizzazione, dotato di un sistema di miscelazione, in cui viene introdotta una soluzione acida per aggiustare il  $\text{pH}$  su valori di  $7,5 \div 8,2$ . Nello stesso reattore di neutralizzazione vengono poi addizionati cemento Portland o polveri da forno e ceneri volanti. Il sistema può anche comprendere dei passi intermedi di separazione e trattamento dei surmatanti. In tal caso viene condotto un "soil flushing" e una separazione di fase nel reattore di riduzione. Dall'analisi dei processi di S/S mediante leganti idraulici brevettati negli ultimi trent'anni è emerso come la maggior parte di essi sia a base di cemento/silicati, cemento additivato, calce additivata, cemento/argille, cemento/ceneri volanti.

Si è notata una gran varietà di additivi sperimentati in combinazione con i vari indurenti; in particolare si è rilevato nell'ultimo decennio un incremento dei processi a base di argilla. Di tali processi brevettati solo in pochi si discostano, più o meno nettamente, dalle metodologie descritte dai brevetti storicamente più applicati, come il Chemfix (a base di cemento e silicati), lo Stablex (a base di cemento e ceneri), il Soliroc (a base di cemento additivato) e il Petrifix (a base di calce e scorie d'altoforno), che nel corso degli anni hanno trovato applicazione anche in Italia.

I costi dei trattamenti di S/S con leganti idraulici variano molto da processo a processo. In funzione dei diversi contaminanti è necessario effettuare delle prove di laboratorio per determinare reagenti e additivi da utilizzare e il giusto rapporto tra questi ultimi e il materiale contaminato. Nonostante il modesto valore economico di reagenti e additivi utilizzati, i costi possono essere quindi rilevanti, fino a 400 euro per ogni metro cubo di materiale trattato. A essi si devono aggiungere gli elevati costi fissi dell'attrezzatura necessaria.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] J.R. Conner, "Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes", Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1990.
- [2] E.F. Barth *et al.*, "Stabilization and Solidification of hazardous wastes", *Pollution Technology Review*, 1990, N.186, Noyes Data Corporation, NY.
- [3] Mitani, Aiko, US Patent 4606675, 1986.
- [4] J.L. Paris, US Patent 5639182, 1997.
- [5] R.R. Weszely, US Patent 5709466, 1998.
- [6] M. Y Kigel, J. F. Shultis *et al.*, US Patent 5304710, 1994.
- [7] L. Varola, "I processi di Stabilizzazione/Solidificazione dei rifiuti e dei terreni mediante leganti idraulici. I brevetti", Tesi di Laurea a.a. 2001/-2002, Diiar, Politecnico di Milano.
- [8] Repubblica Italiana, DLgs 5 febbraio 1997, n.22, GU 15 febbraio 1997, n.38, SO.
- [9] Repubblica Italiana, DM 25 ottobre 1999, n.471, GU 15 dicembre 1999, n.293, SO.