



PROGETTO LIFE WBRM

CONTENTO TRADE SRL

Innovazione tecnologica per l'ambiente

LIFE/ENV/98/IT/00132

01.10.98 – 30.03.01

Il progetto comporta la produzione di fibre vetrose a partire da rifiuti industriali e ceneri da inceneritore di rifiuti urbani



PARTECIPANTI:

Contento Trade srl, Campofornido, Italia
Stazione Sperimentale per il Vetro, Murano, Italia
CTG Spa - Italcementi Group, Bergamo, Italia
Institute Textile de France, Ecully, Francia
KEMA, Arnhem, Paesi Bassi

OBIETTIVI

Questo è un progetto dimostrativo che si propone di testare, su scala pilota, i processi produttivi di nuove tipologie di fibre di vetro utilizzabili per la produzione di prodotti tessili, di tessuti non tessuti e per la produzione di materiali fibrorinforzati a base di cemento, plastiche e bitume.

In questo progetto ci si propone di trasformare delle miscele di ceneri di rifiuti urbani (MWI), ceneri di combustione del carbone, e polveri da abbattimento fumi di fonderia (SM) in fibre vetrose lunghe che possiedono buone caratteristiche meccaniche e una alta resistenza chimica.

- ✓ la dimostrazione della validità industriale del processo produttivo delle fibre, grazie alla loro produzione in continuo - in scala pilota - strettamente monitorata;
- ✓ la determinazione puntuale delle caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche delle nuove fibre, nonché dei loro costi di produzione;
- ✓ il controllo dell'adattabilità del processo alle diverse tipologie di ceneri MWI (da rifiuti urbani) disponibili in Europa;
- ✓ l'esecuzione di una valutazione ambientale (LCA) delle nuove fibre, in modo da sottolinearne i vantaggi nell'uso;
- ✓ la produzione e la caratterizzazione dei prodotti finiti fatti con le nuove fibre, mettendo in evidenza le potenzialità della tecnologia prodotta e la sua versatilità anche in termini di prodotto finito.

STATO DELL'ARTE

Residui vetrosi da combustione (ceneri da carbone e da inceneritore)

Molti aspetti dei residui vetrosi da combustione sono stati studiati per scopi differenti: miglioramento dei processi di combustione, dell'impatto sull'ambiente, delle loro proprietà in funzione delle differenti applicazioni.



In questo modo si è accumulato un notevole background tecnologico in un elevato numero di settori.

Le proprietà chimiche e fisiche delle ceneri da carbone (ceneri volanti, ceneri pesanti, ceneri da gassificazione) sono assai ben documentate e le loro variazioni dipendono principalmente dal tipo di carbone utilizzato e dalla tecnica di combustione impiegata.

A causa della precipitazione di elementi inizialmente evaporati durante il trattamento termico sulla superficie delle particelle solidificate delle ceneri, la struttura delle ceneri volanti si compone normalmente di un guscio esterno reattivo che avvolge una più abbondante matrice interna vetrosa costituita da Si-Al.

Questo guscio contiene la gran parte degli elementi a più elevata valenza ambientale come Se, As, Cd, Mo, Zn, Sb, V, Cr ed S.

I residui da MWI sono molto meno omogenei e meno vetrificati delle ceneri da carbone. Questo fatto è causato dalle variazioni del materiale incenerito e dalla temperatura di combustione relativamente bassa (+850°C).

Test standardizzati di cessione e diffusione consentono di determinare la qualità ambientale di questi residui sia in forma granulare che sfusi. Il comitato Tecnico Europeo CEN292/WG2 sta attualmente sviluppando delle norme Europee su questi aspetti.

Secondo le norme, gli elementi critici per l'impiego dei residui vetrosi:

- ✓ Residui del carbone: Mo, Se, Sb, V, Ba, As;
- ✓ Residui da MWI: Mo, Cu, Pb, Sb, Cd, Se, Zn, S, Cl.

Tradizionalmente i residui vetrosi da combustione vengono impiegati in vari materiali da costruzione ed opere di ingegneria civile.

Questo tipo di applicazioni possono sommariamente essere suddivise in "legate" e "non legate".

Nelle applicazioni legate il residuo vetroso è immerso in una matrice costituita da un materiale differente e le capacità di interazione tra il residuo e l'ambiente sono così ridotte (residuo parzialmente immobilizzato). Nella forma non legata il residuo viene integralmente utilizzato per il riempimento e la costruzione.



Le tecniche di impiego utilizzate possono essere definite come “aggiunta ad altri materiali” o “sostituzione di altri materiali”.

Un gran numero di queste applicazioni è stato sperimentato in tutto il mondo ed alcune sono state ben caratterizzate ed appartengono ormai alla pratica comune (per questi motivi non vengono fornite delle referenze specifiche).

Forma legata:

- ✓ additivi per cemento e calcestruzzo
- ✓ fabbricazione di laterizi
- ✓ fabbricazione di pietra artificiale (ardelite)
- ✓ produzione di materiali refrattari
- ✓ additivi e sostitutivi in ceramica

Forma non legata:

- ✓ materiali sfusi per i sottofondi di strade e ferrovie
- ✓ materiale di riempimento per scavi minerari
- ✓ ammendanti dei suoli

Prodotti ed applicazioni innovative:

Una serie di tecniche mutate da differenti sistemi produttivi sono stati e sono tuttora analizzati per migliorare la qualità ambientale dei residui vetrosi o per produrre materiali di qualità più elevata a partire dai residui vetrosi.

Le principali sono:

Tecniche di macinazione e raffinazione: la micronizzazione delle ceneri da combustione del carbone per ottenere cariche ultra fini (1µm) è stata studiata da un gran numero di ricercatori.

Nonostante il fatto che i costi di macinazione siano alti (+ECU200/t), i prodotti ottenuti possiedono un elevato valore aggiunto e possono competere con materie prime costose quali le silica fume, grazie alla loro capacità di incrementare notevolmente la resistenza dei calcestruzzi.

Tecniche di frazionamento: tecniche di lavorazione mineraria basati su separazione magnetica, elettrostatica o per flottazione, sono stati sperimentati con successo per rimuovere specifiche particelle (ossidi di Fe, incombusti) dai residui del carbone.



Solo la separazione degli incombusti ha però raggiunto la scala industriale. Dato che i residui da MWI possiedono una struttura ed un contenuto metallico più appropriati, vengono correntemente utilizzati dei separatori basati su sistemi magnetici, liquidi pesanti o eddy current per estrarre ferro, acciaio e metalli non ferrosi.

Tecniche di estrazione: la lisciviazione forzata, con o senza l'aggiunta di reagenti, è stata sperimentata per rimuovere elementi solubilizzabili, riducendo il rilascio iniziale e migliorando la qualità ambientale.

Lo scopo è quello di produrre un residuo pulito, che rispetti i limiti ambientali e possa essere utilizzato per applicazioni al momento escluse per la presenza di elementi in tracce (es. filler avanzati). Utilizzando agenti complessanti selettivi solubili, grandi quantitativi di elementi ambientalmente pericolosi (Mo, Se, Sb, As) possono essere rimossi (13).

Il principale inconveniente di questi processi sono i quantitativi di soluzione esausta di lisciviazione da trattare e l'incompleta essiccazione del prodotto. A ciò può essere posto rimedio utilizzando dei complessanti volatili (SERVO system, UHERTS, CO₂ supercritica, UCC), utilizzando dei nuovi metodi recentemente sviluppati per il recupero di metalli da scorie, che possiedono potenzialità applicative anche per il trattamento di certe tipologie di rifiuti e per il ripristino di aree inquinate.

Questi metodi sono attualmente in fase di sperimentazione per verificarne l'applicabilità a livello ambientale anche in previsione di utilizzarli per i residui da combustione.

Conversione di residui vetrosi in minerali: i residui vetrosi da combustione costituiscono un fonte di Al e Si, che sono la base della struttura delle zeoliti. In ambienti alcalini (aggiunta di soluzioni di idrossidi), le ceneri volanti possono infatti essere convertite in zeoliti. La conversione delle ceneri in materiale zeolitico viene citata da oltre 20 anni, principalmente da ricercatori Europei ed Asiatici.

La capacità di adsorbimento di zeoliti specificamente prodotte a partire da ceneri da combustione del carbone risulta superiore a quella delle principali tipologie di zeoliti naturali disponibili in commercio e la capacità di scambio ionico risulta anch'essa molto superiore. Per contro, le zeoliti commerciali ottenute da reagenti puri presentano migliori caratteristiche ma sono molto più costose.

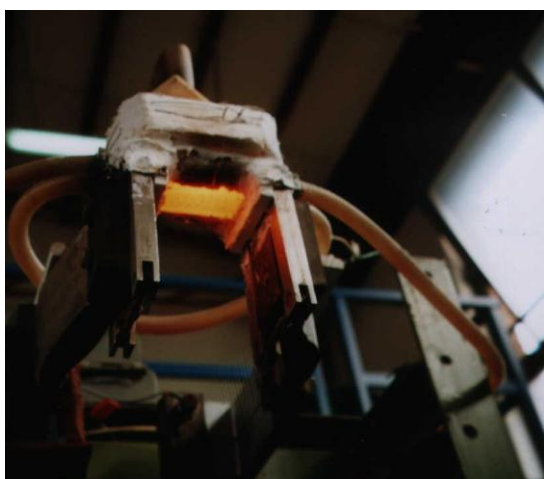
Pertanto si ritiene che le zeoliti ottenute a partire dalle ceneri volanti possano competere con le zeoliti artificiali di livello basso, per applicazioni quali il settore



dei detergenti, la purificazione delle acque, e l'immobilizzazione di rifiuti tossici.

Tecniche di immobilizzazione e vetrificazione: le tecniche di immobilizzazione a caldo ed a freddo vengono utilizzate per fissare gli elementi chimici più mobili e migliorare così la qualità ambientale dei residui vetrosi da combustione. L'immobilizzazione a freddo implica la stabilizzazione fisica o chimica attraverso l'aggiunta di materiale reattivo (cemento o calce).

Le tecniche di immobilizzazione a caldo (sinterizzazione e vetrificazione) fissano ed amalgamano gli elementi chimici mobili in una struttura vetrosa. A causa degli elevati costi energetici, questi processi possono essere presi in considerazione solo per residui altamente inquinati (residui radioattivo o ceneri da MWI).



Recupero di metalli: sono stati studiati sistemi di recupero di vari metalli dalle ceneri volanti. Tecnicamente le ceneri volanti potrebbero essere impiegate come fonte alternativa di alluminio, anche se esse non sono competitive con la bauxite tradizionalmente. Anche ferro, silicio e vanadio possono essere recuperati. Altri metalli quali germanio e gallio vengono invece recuperati da ceneri particolarmente ricche di Ge-Ga. Vanadio e nickel possono essere recuperati con successo da ceneri di Orimulsion (BRE CT92 0120).

Altri impieghi: in paesi con una lunga tradizione mineraria, le ceneri volanti vengono impiegate per la stabilizzazione di antiche opere minerarie. La costruzione di sbarramenti artificiali per la pesca con l'impiego di residui da combustione è invece una interessante tecnica su cui sta operando attualmente l'Artificial Reef Research Network, finanziato in ambito Europeo.



Con i residui da combustione sono stati inoltre prodotti degli adsorbenti per la desolforazione dei gas caldi ed anche materiali da costruzione resistenti all'azione del fuoco.

Inoltre la Limerick University sta portando avanti delle ricerche per lo sviluppo di polyalkenoate-cements utilizzando ceneri da gassificazione del carbone. La produzione di leganti a base di ettringite a partire da residui vetrosi da combustione è stata sperimentata da ricercatori della Contento trade e della Mitsui Babcock Energy Ltd.

Polveri da abbattimento fumi di fonderia.

Anche le polveri da abbattimento fumi di fonderia (polveri SM) rappresentano un problema ambientale molto sentito in tutta Europa e nel resto del mondo.

L'utilizzo di rottami ferrosi zincati o protetti con vernici al piombo (minio) come materia prima per la produzione di acciaio e leghe ferrose (processo EAF) aumenta fortemente il contenuto di metalli pesanti come zinco e piombo nei fumi che, dopo filtrazione, vengono trasformati in polveri o fanghi che risultano essere rifiuti molto difficoltosi da smaltire.

Bisogna sottolineare che la produzione di acciaio EAF è in continuo aumento; è possibile stimare che l'incremento annuo su scala mondiale sarà del 5%, principalmente a causa della sostituzione delle fonderie basate sul processo ad ossigeno.

Le previsioni dicono che il settore dell'acciaieria elettrica subirà un incremento dal 33% del 1995 al 50% del 2010, e di conseguenza la produzione di acciaio EAF dovrebbe passare dai 246 milioni di ton/anno del 1995, ai 300 milioni di ton/anno previsti per il 2000, sino a raggiungere i 400 milioni di ton/anno nel 2005. Tutte le polveri SM contengono elevate percentuali di ossidi di zinco, piombo, manganese e cadmio, variamente combinati con ferro, silicio, metalli alcalini ed alcalino-terrosi. Vi sono inoltre anche composti anionici quali cloruri, fosfati e solfati.

Sulla base della ricerca statistica condotta da Contento Trade nel 1996 è possibile fornire alcune indicazioni sulle concentrazioni di elementi inquinanti presenti nelle polveri SM provenienti da processi EAF:



	Concentrazione massima	Concentrazione minima	Contenuto medio riferito ai quantitativi prodotti
ZnO	40%	10%	26,53 %
PbO	10%	1%	5,32 %
CdO	0,1%	0,04%	0,08 %

Nelle polveri derivanti dai processi ad ossigeno il contenuto medio di metalli pesanti è ridotto a circa la metà in quanto la materia prima è costituita principalmente da minerali ferrosi e non da rottami ferrosi.

Esistono numerosi processi che sono stati studiati sino ad ora per il recupero dei metalli pesanti presenti nelle polveri SM: essi sono basati su metodi pirometallurgici (Waelz, plasmazinc, etc.), metodi idrometallurgici (Zincex, Ezinex, etc.) o combinazioni di questi.

Il metodo più diffuso in Europa è il processo Waelz che è basato sul trattamento ad elevata temperatura (1200-1300°C) delle polveri in atmosfera riducente, in presenza si additivi specifici.

I metodi idrometallurgici sono basati sull'impiego di additivi chimici (acidi forti o basi) per solubilizzare i metalli pesanti disponibili sotto forma di ossidi, seguito da un processo di precipitazione per purificare le soluzioni ottenute e dal trattamento in cella elettrolitica per ricavare il metallo dalla soluzione purificata.

I metodi combinati sono sostanzialmente dei processi idrometallurgici in cui la fase di solubilizzazione iniziale viene favorita da opportuni trattamenti termici. Tutti i trattamenti al momento disponibili generano notevoli quantitativi di rifiuti, a volte pericolosi, a volte in quantitativi addirittura superiori a quelli delle polveri SM trattate e richiedono inoltre notevoli investimenti in termini impiantistici.

I processi che hanno sino ad ora raggiunto la scala industriale non sono economicamente autosufficienti e richiedono un contributo finanziario per i produttori delle polveri.

Inoltre, tutti i processi considerati necessitano di un considerevole contenuto di metalli pesanti nelle polveri (almeno il 20% in peso di ZnO) per mantenere la propria validità economica.

Molte polveri SM e quasi tutte quelle provenienti da processi ad ossigeno non raggiungono questo limite: per questa ragione ed a causa della forte incidenza



dei costi di trasporto delle polveri agli impianti di riciclaggio il metodo di smaltimento tuttora più impiegato per questa tipologia di rifiuti risulta essere la discarica.

MAGGIORI INNOVAZIONI

La principale innovazione del progetto riguarda, da una parte la produzione di fibre vetrose di alta qualità ed elevato valore aggiunto per mezzo di una tecnologia innovativa e pulita e, dall'altra, la valorizzazione di una possibile via alternativa per il riciclaggio delle ceneri, in special modo per l'intero quantitativo di ceneri MWI ad un costo ambientale nettamente inferiore rispetto ai metodi disponibili al momento sul mercato.

Le fibre ottenute da rifiuti secondo questa nuova tecnologia possiedono caratteristiche molto positive quali:

- ✓ la presenza di metalli pesanti come zinco e ferro nella struttura vetrosa migliora la stabilità chimica delle fibre ottenute, creando uno strato protettivo che riduce la velocità della reazione silice-alcali, incrementando la durabilità del cemento fibrorinforzato ottenibile;
- ✓ la presenza di ossidi di metalli pesanti può migliorare le capacità di adesione delle fibre alla matrice polimerica utilizzata nell'industria dei materiali compositi (resine termoindurenti come il poliestere o resine termofondenti come il polipropilene, la poliammide, etc.)
- ✓ la presenza di composti metallici può inoltre influenzare le proprietà elettriche (resistenza inferiore) e condurre ad una migliore conducibilità termica delle fibre.



Fibre e vetro WBRM



Altre azioni innovative riguarderanno il sistema di fibratura:

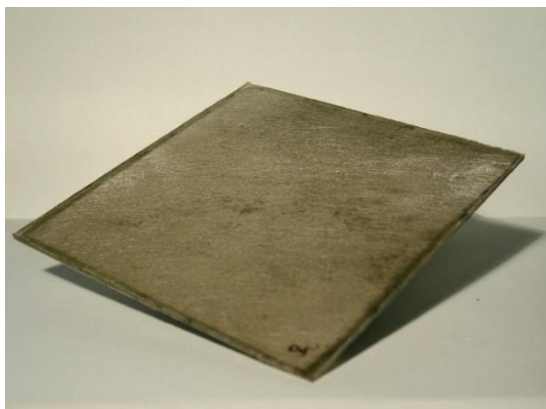
nuovi materiali ceramici studiati per questa particolare applicazione, differenti dal tradizionale ma molto costoso platino, saranno testati per ridurre l'incidenza dei costi di manutenzione sul prezzo delle fibre prodotte.

In conclusione anche l'approccio globale verso il problema della gestione delle ceneri MWI è di per sé stesso innovativo, in quanto accanto alla completa eliminazione (per combustione) della frazione organica inquinante e dal recupero dei componenti vetrificabili, prende in considerazione anche il recupero della frazione anionica (cloruri e solfati), che può essere valorizzata nell'industria dell'alluminio, riutilizzando il calore generato durante il processo di produzione delle fibre.

In questo modo è possibile ridurre i consumi di materie prime e risorse in differenti comparti industriali ed è possibile ottimizzare il consumo energetico per minimizzare le emissioni nell'ambiente: si tratta realmente di una tecnologia pulita innovativa.

Nel progetto è stata testata la possibilità di impregnare dei feltri in tessuto non tessuto WBRM con resine termoindurenti. La tecnica di lavorazione utilizzata è stata quella di formatura ad alta pressione che è largamente usata a livello industriale. Sono stati prodotti dei provini 15*15cm, sia con feltri WBRM che con feltri di vetro E utilizzando le seguenti condizioni operative:

- ✓ **resina:** resina di poliestere ortoftalico insaturo in soluzione con stirene;
- ✓ **catalizzatore:** metiletilchetone perossido
- ✓ **condizionamento:** 2 ore a 70 °C



Poliestere fibrorinforzato WBRM



L'incidenza ponderale dello strato rinforzante è leggermente inferiore nel vetro E e risulta evidente che le fibre WBRM sono impregnabili in maniera soddisfacente con resine termoindurenti.

Sono stati eseguiti inoltre dei test di resistenza alla flessione sui provini prodotti secondo la norma EN63, specifica per i materiali plastici rinforzati con fibra di vetro.

In Europa nell'anno 2000 sono state prodotte circa 700.000 ton di materiali vetrosi da rinforzo, pari a circa il 28% dell'intera produzione mondiale. In queste cifre non è compreso il mercato delle fibre alcali resistenti e il vetro E rappresenta il 96-98% dell'intero mercato mondiale delle fibre da rinforzo. Dal 1994 al 2000 questo mercato ha evidenziato una crescita media annua pari al 6,5% in Europa (5,7% a livello mondiale).

Nel 1994 il mercato europeo dei materiali vetrosi rinforzanti è stato pari a circa 400.000 ton, con produzione di 1.300.000 ton di materiali compositi (1.200.000 ton di materiali plastici e 100.000 ton di tessuti tecnici). Nel corso del progetto **WBRM** non sono stati prodotti tessuti tecnici perché i quantitativi di fibre prodotti con gli impianti pilota disponibili non erano sufficienti a produrre campioni rappresentativi. Sono invece state prodotte alcune tipologie di tessuti non tessuti: questo settore è un grande consumatore di fibre vetrose che vengono usate per la produzione di materiali compositi, di isolanti termici, di silenziatori industriali, di filtri etc.



Tessuto non tessuto WBRM

Per la produzione di tessuti non tessuti vengono normalmente utilizzate fibre vetrose accoppiate lunghe 60mm. Le lavorazioni da eseguire sono le seguenti:



- ✓ apertura delle fibre, operazione necessaria ad evitare agglomerazioni ed impaccamenti;
- ✓ cardatura e intrecciatura, operazioni necessarie ad orientare e incrociare le fibre in strati;
- ✓ agugliatura della trama, operazione necessaria a legare differenti strati di fibre in una struttura coesa di spessore variabile.

Nel settore dei materiali bituminosi le fibre vengono largamente impiegate per migliorare la resistenza alla trazione e soprattutto alla lacerazione di membrane impermeabilizzanti. Il supporto fibroso (non tessuto) risulta poi fondamentale per la produzione industriale delle membrane stesse, dato che è questo lo strato di base su cui viene “costruita” la membrana, mediante successivi passaggi di impregnazione e deposizione con bitume ed altri componenti. In questo settore la fibra più utilizzata è il poliestere, che rappresenta l’80-85% del mercato mentre la fibra di vetro E copre il restante 15-20%.

Un’altra applicazione estremamente interessante per le fibre WBRM consiste nel rinforzo dei conglomerati bituminosi destinati all’uso stradale. La recente introduzione sul mercato di bitumi modificati ad elevata resistenza per la realizzazione di strati porosi di usura (antipioggia) ha stimolato la ricerca per la realizzazione di materiali compositi fibrorinforzati ad elevatissime prestazioni. Le fibre sino ad ora utilizzate sono principalmente fibre di cellulosa.

Anche in questo caso risulta fondamentale [il rapporto qualità/prezzo](#) delle fibre che, nel caso delle fibre WBRM potrebbe risultare decisamente favorevole anche in questa applicazione.



Conglomerato bituminoso fibrorinforzati WBRM



Il conglomerato cementizio ordinario possiede generalmente una resistenza a trazione limitata ed un comportamento post-picco quasi fragile; ciò significa presentare nel ramo di post-rottura scarse capacità di deformazione. È possibile modificare le predette caratteristiche, ed in particolare ridurre la fragilità, disperdendo nella fase di impasto fibre discontinue (di acciaio, vetro, plastica, etc). Le fibre, specialmente quelle metalliche, hanno la funzione di intercettare le fessure che insorgono e si sviluppano nella fase di post-rottura.

Le fibre metalliche inoltre presentano generalmente opportune sagomature volte a migliorare l'aderenza con la matrice cementizia acquisendo in tal modo la capacità di limitare, anche apprezzabilmente, l'evoluzione del processo fessurativo. In aggiunta alla forma, la lunghezza delle fibre consente di migliorare l'aderenza con la matrice cementizia, limitando l'apertura della fessura e garantendo risorse di resistenza meccanica anche in corrispondenza di valori di apertura di fessura significativi a livello progettuale. Il calcestruzzo fibrorinforzato è utilizzato largamente negli Stati Uniti, dove si adoperano fibre (metalliche e non) in circa il 10% del calcestruzzo ready-mix prodotto.

Le applicazioni possibili sono numerose:

- ✓ massetti e pavimentazioni (industriali, stradali, commerciali, etc.)
- ✓ calcestruzzo refrattario
- ✓ calcestruzzo proiettato da utilizzare come rivestimento temporaneo e/o permanente su supporto di roccia o di terra (gallerie, scarpate, miniere, piscine, canali, bacini di ritenuta, pozzi, cave)
- ✓ manufatti in calcestruzzo (tubazioni di cemento, travetti e architravi, cabine elettriche, cisterne, etc.)

Accanto alle fibre metalliche, le cui applicazioni sono ormai ben note, sono disponibili commercialmente fibre di vetro alcali resistenti aventi funzione di rinforzo strutturale e fibre "crack-stop", di bassa resistenza chimica (vetro E commerciale), utilizzate per contrastare la fessurazione indotta nel conglomerato cementizio da fenomeni di ritiro, in particolare allo stato fresco. La produzione di fibre alcali resistenti per uso strutturale si stima essere in Europa di circa 2.500 ton/anno.

L'impiego di fibre "crack-stop" in Europa risulta difficilmente quantificabile, anche se presente. Alla luce dei risultati sperimentali ottenuti, le fibre di vetro prodotte con il processo WBRM si presterebbero ad essere impiegate quanto meno come armatura diffusa in calcestruzzo, fibre cioè da accoppiarsi a quelle metalliche per



contenere gli effetti delle variazioni dimensionali dovute a ritiro idraulico oppure a deformazione per escursione termica.



Malta fibrorinforzati WBRM

La lunghezza ed il tipo di fibra dovranno essere idonei per non pregiudicare lo strato superficiale con eccessivi affioramenti (consigliabile non eccedere i 12 mm di lunghezza). In relazione al tipo di applicazione o ai requisiti di prodotto, il dosaggio medio di fibre si colloca nel campo compreso tra 700 e 1000g/m³ di conglomerato cementizio.