POLITECNICO DI TORINO
Repository ISTITUZIONALE

Caratterizzazione geotecnica per il conferimento in discarica di residui di produzione dell'acido fosforico

Original
Caratterizzazione geotecnica per il conferimento in discarica di residui di produzione dell'acido fosforico / Guarena, Nicolo'; Dominijanni, Andrea; Manassero, Mario; Fagiani, Paolo; Lanari, Camilla; Modica, Alfonso; Rossini, Manlio. - ELETTRONICO. - (2022), pp. 1-6. (Intervento presentato al convegno Incontro Annuale dei Ricercatori di Geotecnica 2022 tenutosi a Caserta (Italia) nel 7-9 Settembre 2022).

Availability:
This version is available at: 11583/2972289 since: 2022-10-13T14:17:25Z

Publisher:
AGI

Published
DOI:

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

12 October 2024

CARATTERIZZAZIONE GEOTECNICA PER IL CONFERIMENTO IN DISCARICA DI RESIDUI DI PRODUZIONE DELL'ACIDO FOSFORICO

Nicolò Guarena, Andrea Dominijanni, Mario Manassero
Politecnico di Torino
nicolo.guarena@polito.it, andrea.dominijanni@polito.it, mario.manassero@polito.it

Paolo Fagiani, Camilla Lanari, Alfonso Modica, Manlio Rossini
Eni Rewind
paolo.fagiani@enirewind.com, camilla.lanari@enirewind.com, alfonso.modica@enirewind.com, manlio.rossini@enirewind.com

Sommario

Nella memoria è presentato un caso di studio relativo alle attività di dismissione degli impianti di produzione dell'acido fosforico di un polo petrolchimico ubicato nel Sud Italia, nel quale sono in corso di implementazione procedure di trattamento sui residui di lavorazione per la loro trasformazione in rifiuti pericolosi stabili e non reattivi, idonei al conferimento in discariche per rifiuti non pericolosi ai sensi della normativa vigente. È stato definito un programma di prove di laboratorio, comprendente prove di compressione edometrica, prove in cella triassiale, prove di taglio torsionale e prove in colonna filtrante, finalizzato alla valutazione dei parametri di resistenza meccanica e deformabilità dei residui stabilizzati, oltre che allo studio della mobilità dei contaminanti solubili in acqua nel lungo termine, ad un livello tensionale di confinamento tale da simulare le condizioni di carico attese in discarica. Sulla base dei risultati della caratterizzazione in laboratorio del comportamento accoppiato di tipo chimico-idraulico-meccanico, è stato possibile verificare l'idoneità delle procedure di trattamento in corso di implementazione nel produrre rifiuti che, a seguito del loro smaltimento in discarica, non pregiudicano la stabilità geotecnica della discarica stessa.

1. Introduzione

La dismissione degli impianti di produzione dell'acido fosforico di un polo petrolchimico ubicato nel Sud Italia ha sollevato il problema dello smaltimento dei residui di lavorazione originati in un'epoca antecedente alla cessazione delle attività produttive. Questi residui hanno un pH marcatamente acido (pH < 3.5), possono contenere tracce di radionuclidi di origine naturale (e.g., U-238 e Th-232) e sono contraddistinti da concentrazioni significative di fluoruri, cloruri, fosfati, solfati e metalli pesanti. In considerazione delle caratteristiche di cui sopra, ed al fine di gestire nel rispetto della normativa vigente le frazioni dei residui di produzione dell'acido fosforico classificabili come rifiuti pericolosi, si è reso necessario mettere a punto delle procedure di trattamento in sito idonee alla stabilizzazione dei residui in ingresso, in modo tale da ottenere rifiuti pericolosi stabili e non reattivi, che mantengano le loro caratteristiche di stabilità anche nel lungo termine e possano essere quindi accettati per lo smaltimento in discariche per rifiuti non pericolosi ai sensi del D.Lgs. del 3 settembre 2020, n. 121.

In dettaglio, le procedure di trattamento in sito prevedono una prima fase di *neutralizzazione*, che viene eseguita tramite addizione di calce viva o calce spenta al residuo fluidificato e provoca un innalzamento del pH fino a un valore superiore a 6, una seconda fase di *filtrazione*, che permette di ottenere un fango con un contenuto di solido superiore al 25% in peso, e una terza fase di *inertizzazione*, il cui obiettivo consiste nella riduzione della mobilità degli inquinanti presenti e nel miglioramento delle proprietà di resistenza meccanica e deformabilità del fango densificato tramite addizione di agenti leganti.
È stato definito un programma di attività sperimentali finalizzato alla valutazione dell'efficacia delle anzidette procedure di trattamento nel raggiungimento della stabilità chimica e meccanica dei rifiuti pericolosi in esame, con particolare riferimento alle condizioni di lungo termine. Tale programma di attività sperimentali è stato articolato in una prima fase di simulazione, alla scala del laboratorio, delle procedure di trattamento pianificate nell'ambito delle operazioni di dismissione degli impianti di produzione dell'acido fosforico, al fine di ottenere campioni rappresentativi dei residui stabilizzati, e in una seconda fase di verifica della conformità dei residui stabilizzati rispetto ai requisiti di ammissibilità in discariche per rifiuti non pericolosi. In aggiunta alle prove di cessione e alle prove per la determinazione della capacità di neutralizzazione degli acidi, sono state eseguite delle prove di caratterizzazione geotecnica allo scopo di accertare che i residui stabilizzati dimostrino "adeguata stabilità fisica e capacità di carico," così come "un comportamento alla lisciviazione che non subisca alterazioni negative nel lungo periodo nelle condizioni di collocazione in discarica" (D.Lgs. 121/2020, Art. 7-*quinquies*, comma 5).
In considerazione della mancanza di riferimenti nella letteratura tecnica, tali da rappresentare delle linee guida nella programmazione delle anzidette prove di caratterizzazione geotecnica, nella presente memoria sono presentate le attrezzature di laboratorio, le procedure sperimentali e gli approcci di interpretazione dei risultati di prova che hanno consentito di inquadrare il comportamento meccanico dei residui stabilizzati, la cui conoscenza è indispensabile nell'ottica dell'ottimizzazione delle operazioni di abbancamento e compattazione dei rifiuti in discarica, del miglioramento delle condizioni di sicurezza associate a tali operazioni, della valutazione della stabilità meccanica del corpo rifiuti, della massimizzazione dei volumi disponibili per l'abbancamento dei rifiuti e, infine, della progettazione delle attività di ripristino ambientale del sito a seguito della chiusura definitiva della discarica (Manassero e Shackelford, 1994).

2. Materiali e procedure sperimentali

2.1 Preparazione dei campioni

Sono state messe a punto, alla scala del laboratorio, due diverse procedure di trattamento sui residui di produzione dell'acido fosforico.
In accordo alla prima procedura di trattamento (campione N.1), la *neutralizzazione* è stata raggiunta tramite miscelazione del residuo con una sospensione acquosa di calce spenta (12.5 g di calce spenta per kg di residuo), ottenendo un valore di pH all'equilibrio pari a 10.2. La densificazione del materiale, o *filtrazione*, è stata eseguita per mezzo di un consolidometro, che permette di applicare un assegnato carico verticale in condizioni di deformazioni orizzontali impedite. Contestualmente al drenaggio dell'acqua dalle pietre porose posizionate alle estremità del campione, ha luogo un processo di consolidazione e, variando il carico verticale, possono essere raggiunti diversi gradi di addensamento. È stato ottenuto un tenore di solido pari al 65.27% in peso, corrispondente a un contenuto d'acqua uguale a 53.21%. Infine, l'*inertizzazione* è consistita nell'addizione del 3% in peso di silicato di sodio (Na_2SiO_3), in grado di reagire con i sali solubili di calcio contenuti nella soluzione interstiziale portando alla formazione di silicato di calcio insolubile. Quest'ultimo composto costituisce l'agente legante nei pori del residuo stabilizzato.
In accordo alla seconda procedura di trattamento (campione N.2), una volta raggiunta la

neutralizzazione in modo similare al campione N.1, è stato aggiunto carbone attivo in quantità pari al 0.5% in peso, al fine di ridurre il rilascio di carbonio organico disciolto. La *filtrazione* è stata simulata mediante essiccamento in forno e, pertanto, la riduzione del contenuto d'acqua (o incremento del tenore di solido) è stata accompagnata da una riduzione del grado di saturazione, mantenendo al contempo un'elevata porosità. L'*inertizzazione* è consistita nell'addizione del 0.1% in peso di Actifluo, un agente flocculante a base di policloruro di alluminio per la rimozione dei fluoruri dalla soluzione interstiziale, del 10% in peso di bentonite sodica naturale in polvere e del 3% in peso di cemento Portland 32.5. Le prove geotecniche sono state eseguite sul residuo stabilizzato dopo 28 giorni di maturazione.

2.2 Attrezzature di laboratorio e procedure sperimentali

Le prove di compressione edometrica sono state condotte con la finalità di determinare i parametri di deformabilità dei residui stabilizzati, seguendo una progressione geometrica della tensione verticale efficace, σ'_v, così come specificato nello standard di riferimento ASTM D2435 (2020).
Le prove triassiali consolidate drenate (CID) sono state condotte, per ciascun campione, su tre provini consolidati a una diversa tensione isotropa efficace, p' (p' = 30 - 60 - 90 kPa), e portati a rottura in condizioni drenate, in accordo allo standard di riferimento ASTM D7181-20 (2020). L'esecuzione delle prove in controllo di deformazione ha permesso di studiare la risposta tenso-deformativa del materiale anche nella fase successiva al raggiungimento della resistenza al taglio di picco.
Le prove triassiali consolidate non drenate (CIU) sono state condotte, per ciascun campione, su tre provini consolidati a una diversa tensione isotropa efficace (p' = 50 - 150 - 250 kPa) e portati a rottura in condizioni non drenate, in accordo allo standard di riferimento ASTM D4767-11 (2020). La misura della sovrappressione interstiziale, indotta dall'applicazione del carico deviatorico in assenza di drenaggio, ha permesso di risalire ai percorsi tensionali efficaci.
Le prove di taglio torsionale sono state condotte, per ciascun campione, su tre provini consolidati a una diversa tensione verticale efficace (σ'_v = 30 - 60 - 120 kPa), in accordo allo standard di riferimento ASTM D6467-13e1 (2013). Se da un lato l'utilità delle prove triassiali risiede nella possibilità di valutare l'angolo di resistenza al taglio nelle condizioni di picco e di stato critico, nonché il tipo di risposta meccanica del materiale al variare dei suoi parametri di stato, sulla base dei risultati delle prove di taglio torsionale è invece possibile determinare l'angolo di resistenza al taglio nelle condizioni residue, per elevati scorrimenti lungo la banda di taglio.
Infine, le prove in colonna filtrante sono state condotte sui residui stabilizzati con il proposito di verificare l'efficacia delle procedure di trattamento nel ridurre, nel lungo termine, la mobilità dei contaminanti solubili in acqua (Shackelford e Glade, 1997; Kamon et al., 2000). L'attrezzatura di laboratorio comprende un permeametro a pareti flessibili, all'interno del quale il provino può essere consolidato a una prestabilita tensione isotropa efficace, in modo tale da simulare lo stato tensionale atteso in sito. È quindi generata una portata di acqua distillata attraverso il provino in risposta all'applicazione di una differenza di carico idraulico, mantenuta constante nel tempo. In corrispondenza della sezione di uscita del provino, è misurata la portata liquida e, con assegnata periodicità, sono prelevati campioni del permeato, sui quali sono determinate le concentrazioni degli analiti di interesse e altri parametri chimici (e.g., pH e conducibilità elettrica, EC).

3. Risultati e discussione

3.1 Prove di compressione edometrica

Sulla base della variazione misurata dell'indice dei vuoti in funzione della tensione verticale efficace (Fig. 1a), è stato possibile determinare l'indice di compressione vergine, c_c, e l'indice di rigonfiamento, c_r, per entrambi i campioni di residuo stabilizzato (Tabella 1). La minore deformabilità

osservata sul campione N.1, sia in fase elastica sia in fase elasto-plastica, è da associare al maggiore grado di addensamento ottenuto mediante pressofiltratura meccanica nel consolidometro.

Tabella 1. Parametri meccanici e idraulici ottenuti dall'interpretazione dei risultati delle prove geotecniche condotte sui campioni di residuo stabilizzato.

	Campione N.1	**Campione N.2**
Indice di compressione vergine, c_c (-)	0.279	0.484
Indice di rigonfiamento, c_r (-)	0.021	0.024
Angolo di resistenza al taglio a volume costante, φ'_{cv} (°)	42.57	40.25
Angolo di resistenza al taglio di picco, φ'_p (°)	45.68	46.99
Angolo di resistenza al taglio residuo, φ'_r (°)	35.33	31.48
Conducibilità idraulica, k (m/s)	$9.2 \cdot 10^{-9}$	$3.0 \cdot 10^{-9}$

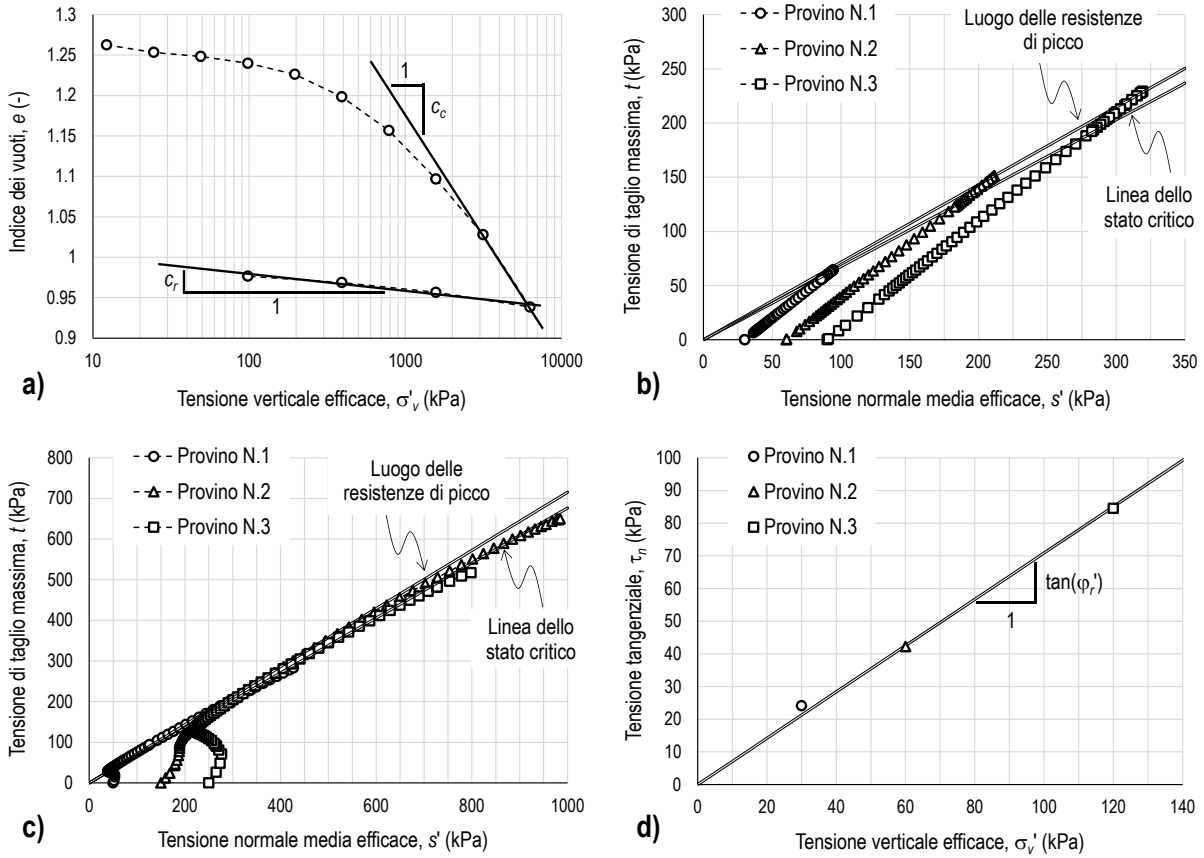

Fig. 1. Risultati delle prove di caratterizzazione geotecnica condotte sul campione N.1: (a) andamento dell'indice dei vuoti in funzione della tensione verticale efficace durante la prova edometrica; (b) percorsi tensionali efficaci seguiti dai provini sottoposti alle prove triassiali consolidate drenate; (c) percorsi tensionali efficaci seguiti dai provini sottoposti alle prove triassiali consolidate non drenate; (d) resistenza al taglio residuo misurata sui provini sottoposti alle prove di taglio torsionale.

3.2 Prove in cella triassiale

I risultati delle prove triassiali consolidate drenate hanno messo in evidenza un comportamento dilatante del residuo stabilizzato, con deformazioni volumetriche negative (i.e., incremento di volume del provino) a plasticizzazione del materiale. Tale comportamento ha causato la mobilitazione di una resistenza al taglio di picco significativamente maggiore della resistenza al taglio allo stato critico,

quest'ultima associata a una condizione in cui il provino si deforma per taglio senza variazioni dello stato tensionale efficace e dell'indice dei vuoti.
Se la tensione tangenziale massima, *t*, è riportata in funzione della tensione normale media efficace, *s'*, come esemplificato in Fig. 1b per il campione N.1, possono essere visualizzati i percorsi tensionali efficaci seguiti nel corso delle prove triassiali consolidate drenate e, adottando il criterio di rottura di Mohr-Coulomb, può essere determinato l'angolo di resistenza al taglio, φ', tramite regressione lineare dei dati sperimentali. Mentre il luogo delle resistenze al taglio allo stato critico è ben rappresentato da una linea retta nel piano *t - s'* e, conseguentemente, la sua interpretazione per mezzo dell'anzidetto criterio di rottura permette di stimare l'angolo di resistenza al taglio a volume costante, φ'_{cv}, numerosi studi sperimentali hanno messo in evidenza la marcata non linearità del luogo delle resistenze al taglio di picco per sabbie dense e argille fortemente sovraconsolidate. Ciononostante, sia per il campione N.1 sia per il campione N.2, l'interpretazione dei valori di picco della tensione tangenziale massima mediante il criterio di Mohr-Coulomb ha dimostrato che il luogo delle resistenze al taglio di picco dei residui stabilizzati può essere approssimato da una linea retta, la cui pendenza nel piano *t - s'* è uguale al seno dell'angolo di resistenza al taglio di picco, φ'_p. I parametri di resistenza meccanica così stimati sono riportati in Tabella 1 ed evidenziano che entrambe le procedure di trattamento, messe a punto alla scala del laboratorio, si correlano a un analogo comportamento a rottura.
Questa buona corrispondenza tra il campione N.1 e il campione N.2, per quanto concerne la risposta tenso-deformativa allo stato limite ultimo, è emersa anche dall'interpretazione dei risultati delle prove triassiali consolidate non drenate. La tensione tangenziale massima ha mostrato un andamento monotono crescente nel corso delle prove fino al raggiungimento della condizione di stato critico, così come atteso per i mezzi particellari ad elevato addensamento caricati in condizioni non drenate. Inoltre, a seguito di una fase iniziale in cui sono state registrate sovrappressioni interstiziali di segno positivo all'aumentare della deformazione assiale, lo sviluppo della dilatanza dei residui stabilizzati ha causato l'insorgenza di sovrappressioni interstiziali di segno negativo.
Come esemplificato in Fig. 1c per il campione N.1, i percorsi tensionali efficaci seguiti durante le prove triassiali consolidate non drenate sono stati anch'essi influenzati dallo sviluppo della dilatanza in condizioni di deformazione volumetrica nulla, dal momento che la deviazione orizzontale dei percorsi tensionali non drenati rispetto ai percorsi virtualmente drenati deve essere uguale in modulo ed opposta in segno alla sovrappressione interstiziale. In tal modo, la plasticizzazione del materiale in condizioni non drenate ha fatto sì che i percorsi tensionali efficaci si muovessero lungo l'intersezione tra il piano a indice dei vuoti costante e il luogo delle resistenze al taglio di picco, la cui forma può essere quindi visualizzata sul piano *t - s'*. Nonostante un'apprezzabile non linearità del luogo delle resistenze al taglio di picco al raggiungimento della condizione di stato critico, l'approssimazione lineare è certamente accettabile per il materiale in esame e i livelli tensionali attesi in discarica.

3.3 Prove di taglio torsionale

Per tutti i provini sottoposti alle prove di taglio torsionale, la resistenza al taglio residua è stata completamente mobilitata in corrispondenza di uno scorrimento relativo lungo la banda di taglio dell'ordine di alcuni centimetri. Nell'ipotesi che la coppia data dalla tensione tangenziale, τ_n, e dalla tensione verticale efficace, σ'_v, agenti sul piano orizzontale coincida con la coppia di tensioni agenti sul piano di rottura, l'angolo di resistenza al taglio residuo, φ'_r, è stato determinato tramite regressione lineare dei dati sperimentali nel piano τ_n - σ'_v, come esemplificato in Fig. 1d per il campione N.1.
I valori così stimati del parametro φ'_r, riportati in Tabella 1, sono indicativi di una resistenza al taglio residuo del campione N.2 significativamente inferiore rispetto al campione N.1. Tale evidenza può essere spiegata con riferimento al trattamento di *inertizzazione* messo a punto sul campione N.2, giacché il residuo è stato miscelato con bentonite in polvere: infatti, in corrispondenza di deformazioni distorsionali sufficientemente elevate, le particelle di argilla tendono ad orientarsi parallelamente lungo la banda di taglio, causando una riduzione della resistenza al taglio misurata alla macroscala.

3.4 Prove in colonna filtrante

La misura della portata liquida nel corso delle prove in colonna filtrante ha consentito di stimare la conducibilità idraulica, *k*, dei residui stabilizzati. I valori di conducibilità idraulica riportati in Tabella 1 suggeriscono che l'addizione di bentonite in polvere è responsabile della minore permeabilità manifestata dal campione N.2, in accordo alla riduzione che è usualmente osservata nella permeabilità dei diaframmi plastici quando è aumentato il contenuto di bentonite (Manassero et al., 1995).
Inoltre, i parametri chimici (e.g., EC, pH e concentrazioni degli analiti di interesse) misurati sui campioni del permeato sono stati diagrammati in funzione del *pore volume of flow*, PV, a sua volta calcolato assumendo che l'indice dei vuoti del materiale non sia variato nella fase di permeazione rispetto al valore corrispondente al termine della fase di consolidazione (Fig. 2). Tutti i parametri chimici oggetto di misura hanno mostrato un comportamento stabile nel lungo termine, idoneo rispetto ai requisiti di ammissibilità nelle discariche per rifiuti non pericolosi.

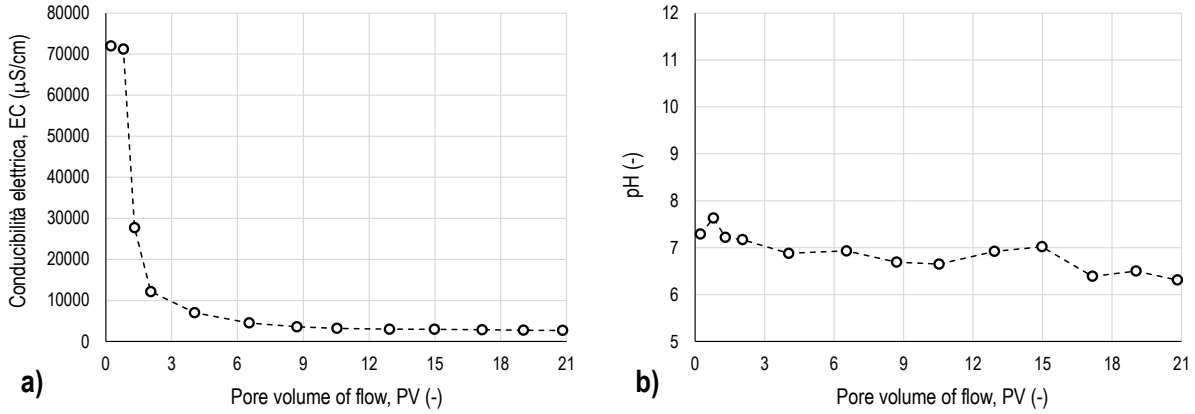

Fig. 2. Risultati della prova in colonna filtrante condotta sul campione N.1: (a) andamento della conducibilità elettrica in funzione del PV; (b) andamento del pH in funzione del PV.

4. Conclusioni

Alla luce del modello costitutivo elasto-plastico sviluppato da Manassero e Shackelford (1994) con il proposito di interpretare la risposta tenso-deformativa dei materiali particellari strutturati, i residui stabilizzati oggetto della presente memoria mostrano un comportamento duttile-rammollente, tipico dei mezzi porosi con deboli legami cementizi tra i grani e una densità iniziale superiore al valore corrispondente allo stato critico. Tale comportamento meccanico permette di escludere l'insorgenza di fenomeni di instabilità, quali la liquefazione statica, intrinsecamente legati alle condizioni non drenate.
In parallelo alle prove di caratterizzazione delle proprietà chimico-fisiche, le prove in colonna filtrante hanno messo in evidenza una graduale riduzione nel rilascio dei contaminanti solubili in acqua, fino al raggiungimento di una condizione stazionaria che non presenta criticità nel lungo termine.

Bibliografia

Kamon M., Katsumi T., Watanabe K. (2000). "Heavy-metal leaching from cement stabilized waste sludge", *Geotechnics of High Water Content Materials, ASTM International*, West Conshohocken, PA, 123-136.

Manassero M., Shackelford C.D. (1994). "Classification of industrial wastes for re-use and landfilling". Proc. 1st Int. Cong. on Environmental Geotechnics, Edmonton, Canada, 103-114.

Manassero M., Fratalocchi E., Pasqualini E., Spanna C., Verga F. (1995). "Containment with vertical cut-off walls". Proc. Geoenvironment 2000, New Orleans, LA, 1142-1172.

Shackelford C.D., Glade M.J. (1997). "Analytical mass leaching model for contaminated soil and soil stabilized waste", *Groundwater*, 35(2), 233-242.