

SUL MECCANISMO DI FORMAZIONE E DISTRUZIONE DI POLICLORODIBENZO-*p*-DIOSSINE E POLICLORODIBENZO-FURANI NEI PROCESSI TERMICI

Elena Collina¹, Marina Lasagni¹, Elsa Piccinelli¹, Demetrio Pitea^{1,*}

¹ Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e della Terra, Università degli Studi di Milano-Bicocca.

Sommario – È stata studiata la possibile correlazione tra la velocità di ossidazione del carbone nativo nelle fly ash da processi termici, misurata come diminuzione del contenuto di carbonio organico totale, TOC, e la formazione per sintesi *de novo* di PCDD/F. I risultati delle prove sperimentali su scala di laboratorio sono riportati e discussi come ossidazione del reagente carbone nativo nelle fly ash e come formazione dei prodotti primari, CO e CO₂, e dei sottoprodotti in tracce, PCDD e PCDF, della reazione di ossidazione. Considerando l'andamento dei dati sperimentali relativi alla scomparsa del carbone nativo, è stato ipotizzato che la diminuzione del TOC sia il risultato di due processi che avvengono simultaneamente sulla superficie delle fly ash: il chemisorbimento dissociativo di ossigeno seguito dalla formazione di CO₂ a partire dai complessi ossigenati C(O) e l'ossidazione diretta del carbone nativo. L'ossidazione dei complessi ossigenati è lo stadio determinante del processo di ossidazione. Di conseguenza, è stato ipotizzato che una piccola frazione di C(O) sia coinvolta nella formazione di PCDD/F. L'elaborazione dei dati mediante due modelli cinetici, uno per la diminuzione del TOC e uno per la formazione di PCDD/F, ha permesso di dimostrare che la formazione dei complessi ossigenati, C(O), costituisce lo stadio cinetico determinante per la sintesi *de novo* di PCDD/F. La conoscenza del meccanismo di formazione di PCDD/F ha permesso di realizzare interventi mirati di prevenzione della formazione di questi microinquinanti in un impianto di seconda fusione di alluminio.

Parole chiave: fly ash, cinetica, meccanismo degradazione ossidativa, formazione *de novo* PCDD/F, impianto seconda fusione di alluminio.

FORMATION AND DESTRUCTION MECHANISM OF POLYCHLORODIBENZO-*p*-DIOXINS AND POLYCHLORODIBENZO-FURANS IN THERMAL PROCESSES

Abstract – We studied the possible correlation between the rate of oxidation of native carbon in fly ash from thermal processes, measured as a decrease in the content of total organic carbon, TOC, and the formation of PCDD/F by *de novo* synthesis. The results of experimental tests at a laboratory scale are reported and discussed as oxidation of the native carbon in fly ash and as formation of primary products, CO and CO₂,

and by-products in trace amounts, PCDD and PCDF, of the oxidation reaction. Considering the trend of experimental data for the disappearance of the native carbon, it was hypothesized that the decrease of TOC is the result of two processes taking place simultaneously on the surface of fly ash: the dissociative chemisorption of oxygen followed by the formation of CO₂ from the oxygenated complexes C(O) and the direct oxidation of native carbon. The oxidation of the oxygenated complexes is the determining step of the oxidation process. As a result, it was hypothesized that a small fraction of C(O) is involved in the formation of PCDD/F. The processing of data by means of two kinetic models, one for the decrease of TOC and one for the formation of PCDD/F, demonstrates that the formation of the oxygenated complex, C(O), represents the kinetic determining step for the *de novo* synthesis of PCDD/F. On the basis of the PCDD/F formation mechanism, interventions for the prevention of the formation of these micropollutants were carried out at an industrial scale.

Keywords: fly ash, kinetics, oxidative breakdown mechanism, *de novo* PCDD/F formation, secondary aluminum refining plant.

Ricevuto il 12-10-2016. Correzioni richieste il 25-11-2016. Accettazione il 6-12-2016.

1. INTRODUZIONE

Le dibenzo-*p*-diossine policlorurate (PCDD) e i dibenzofurani policlorurati (PCDF), indicati come PCDD/F, sono microinquinanti che si formano in molti processi di combustione e nei processi termici. Il loro meccanismo di formazione (e distruzione) è stato investigato in molti studi di laboratorio e a scala industriale in varie condizioni (Adink e Olie, 1995; Altarawneh et al., 2009; Cormier et al., 2006; Dellinger et al., 2008; Everaert e Baeyens, 2002; Goldfarb, 1989; Grandesso et al., 2008; Gullett et al., 1994; Hagenmaier, 1991; Hites, 2011; Huang e Buekens, 1996; Huang e Buekens, 2001; Kilgroe e Brna, 1990; Lasagni et al., 2009; Pitea et al., 2008; Stanmore, 2004; Tuppurainen et al., 1998; Weber, 2007; Wielgosiński, 2010). È stato studiato anche l'effetto del combu-

* Piazza della Scienza 1, 20126 Milano. Tel. 3317785225, demetrio.pitea@unimib.it.

stabile e delle tipologie di impianti utilizzati per il riscaldamento domestico sui fattori di emissione di PCDD/F (Syc et al., 2011).

Nella comunità scientifica, c'è oggi un generale consenso sui principali aspetti dei meccanismi di formazione e di distruzione di PCDD e PCDF. PCDD/F si possono formare sia in fase gassosa (meccanismo omogeneo) sia sulla superficie solida di fly ash e di soot (meccanismo eterogeneo).

1.1. Sintesi della letteratura

Il meccanismo omogeneo comporta reazioni tra precursori in fase gassosa, a temperature comprese tra 500° e 800°C. I precursori (per esempio, policlorobenzene o policlorofenoli) possono essere già presenti nella fase gassosa oppure possono formarsi *in situ* (per esempio, per reazioni di condensazione di idrocarburi alifatici) (Lenoir et al., 1998; Weber, 2007). È stato dimostrato che il grado di clorurazione e la posizione di clorosostituzione nei congeneri di PCDD/F formati in fase gassosa sono strettamente correlati a quella dei precursori e che il rapporto tra le concentrazioni di PCDF e di PCDD, usualmente indicato come PCDF:PCDD, è generalmente inferiore all'unità (Everaert e Baeyens, 2002; Luijk et al., 1994; Milligan e Altwicker, 1993).

Nel meccanismo eterogeneo, PCDD/F si formano sulla superficie solida di fly ash (o di altri materiali, in presenza di opportuni catalizzatori) a temperature comprese tra 200°C e 400°C (reazioni eterogenee a bassa temperatura). Il meccanismo eterogeneo ha due possibili cammini di reazione. Il primo cammino richiede l'accoppiamento, assistito da catalizzatori, di precursori quali clorofenoli e clorobenzene. Il secondo cammino, solitamente indicato come sintesi *de novo*, richiede reazioni catalizzate di rottura, ossidazione e clorurazione (i tre processi possono avvenire con sequenze differenti) di una matrice carboniosa in presenza di ossigeno (Rghei e Eiceman, 1982) e di cloro gassoso oppure di cloruri presenti sulla matrice solida (Gullett et al., 1994). È stato dimostrato che, in ambedue i cammini eterogenei, i metalli di transizione a diverso stato di ossidazione, in particolare i composti di rame (Gullett, 1992), hanno un forte effetto catalitico nella formazione di PCDD/F rispetto alle reazioni condotte in assenza di catalizzatore.

La maggior parte degli esperimenti sulla formazione/distruzione di PCDD/F (Stanmore, 2004) è stata condotta su fly ash prelevate dalle tramogge dei filtri della linea di depurazione dei fumi di impianti di trattamento di rifiuti solidi urbani oppure

su sistemi modello, costituiti da una sorgente di carbonio e un supporto (Grandesso et al., 2008; Lasagni et al., 2009; Vogg e Stieglitz, 1986; Wikström et al., 2003). Il carbonio può essere quello già contenuto nelle fly ash (carbonio nativo), oppure carbone attivo o soot su un supporto costituito da fly ash trattate (sia termicamente a elevata temperatura sia per estrazione con solventi organici) oppure da un materiale inorganico (tipicamente, la silice) in presenza di catalizzatori.

L'importanza relativa dei due cammini eterogenei è stata valutata mediante indicatori, quali il rapporto PCDF:PCDD, la produzione di PCDD/F, la distribuzione percentuale dei congeneri e/o omologhi (usualmente indicata come *fingerprint*) e la velocità stimata di formazione di PCDD/F. I valori di questi indicatori hanno permesso di stabilire che PCDD/F si formano prevalentemente con il cammino *de novo* (Grandesso et al., 2008; Lasagni et al., 2009; Milligan e Altwicker, 1993; Pitea et al., 2008; Stanmore, 2004; Stieglitz et al., 1991) perché il rapporto molare PCDF:PCDD è generalmente maggiore di uno e i congeneri percentualmente più abbondanti sono quelli altamente clorurati: HxCDD, HpCDD, OCDD per le PCDD e HxCDF e HpCDF per i PCDF. Conseguentemente, il cammino di formazione da precursori gioca un ruolo secondario nei processi termici industriali (Huang e Buekens, 2000; Pitea et al., 2008).

I risultati degli studi condotti a scala industriale e a scala di laboratorio indicano che la sintesi *de novo* è particolarmente importante nelle zone fredde degli impianti termici. L'ipotesi è che, in condizioni stazionarie, le fly ash possano risiedere nelle zone fredde per tempi sufficienti, almeno dell'ordine di minuti, per avere la formazione di PCDD/F. In questo arco temporale, il flusso dei fumi può sia risospendere il materiale particolato sia provocare il desorbimento di PCDD/F. I depositi di carbonio sarebbero quindi la causa primaria della presenza di PCDD/F nelle emissioni (Altwicker et al., 1990; Grandesso et al., 2008; Lee et al., 1998; Stanmore, 2004).

Infine, numerosi Autori (Stanmore, 2004) hanno osservato, a temperatura costante, un aumento della concentrazione di PCDD/F in funzione del tempo di reazione, che raggiunge un valore massimo a tempi dipendenti dalla temperatura. È stato dimostrato che questo andamento è il risultato di un bilancio tra la velocità di formazione e la velocità di distruzione termica (Lasagni et al., 1991; Stanmore, 2004). La formazione prevale a tempi di reazione brevi mentre la distruzione è più importante a tempi di reazione lunghi. La velocità netta di pro-

duzione raggiunge un valore massimo perché le entalpie di attivazione delle reazioni di distruzione sono maggiori di quelle di formazione (Grandesso et al., 2008; Stanmore, 2004).

Un punto critico nella discussione delle ipotesi di meccanismo delle reazioni eterogenee è la validazione dei risultati ottenuti negli esperimenti a scala di laboratorio condotti a basse temperature (200-400 °C) per confronto con i valori misurati nei fumi degli impianti industriali. Negli impianti di trattamento dei RSU, i tempi di reazione nell'intervallo critico di temperatura di 200-400 °C variano da pochi secondi per le reazioni sulla superficie del particolato in fase gassosa a tempi anche dell'ordine di ore per le polveri depositate nei condotti della linea fumi (Grandesso et al., 2008; Gullett et al., 1992). Negli esperimenti di laboratorio condotti con tempi di reazione compresi tra 5 e 30 min è stata stimata una velocità di formazione costante di circa $20 \text{ ng g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, che è sufficiente per la formazione sulle polveri raccolte in un filtro elettrostatico, ma troppo bassa per spiegare la formazione nei brevi tempi di contatto per le polveri trascinate dal flusso gassoso (Milligan e Altwicker, 1993). Da una accurata analisi della letteratura, Gullett et al. (1994) hanno concluso che, nelle zone fredde di un impianto di trattamento di RSU, il tempo di contatto polveri-fumi è sufficiente per la formazione di PCDD/F, come confermato dagli esperimenti di Milligan e Altwicker (1993) e di Wikström e Marklund (2000). Di conseguenza, gli esperimenti di laboratorio effettuati con reattori a flusso, nei quali il carbonio ha tempi di residenza compresi tra pochi minuti e ore, con reattori a multi temperatura (Grandesso et al., 2008) e con sistemi a flusso sul solido (Lasagni et al., 2009) utilizzati con tempi di reazione compresi tra 10 min e 24 h, possono essere utilizzati per validare i modelli cinetici e per cercare di stabilire una correlazione tra i risultati della sintesi *de novo* ottenuti a scala di laboratorio e la velocità di formazione nelle zone fredde degli impianti industriali.

1.2. Obiettivo della ricerca

L'obiettivo della nostra ricerca è lo studio della possibile correlazione tra la velocità di ossidazione del carbone nativo nelle fly ash grezze, misurata come diminuzione del contenuto di carbonio organico totale, TOC, (Collina et al., 2000; Lasagni et al., 2000) e la formazione per sintesi *de novo* di PCDD/F (Lasagni et al., 2013). Per comprendere il meccanismo che governa queste reazioni, l'interpretazione dei risultati delle prove cinetiche è stata effettuata a livello dei gruppi di congeneri. La comprensione del meccanismo è la condizione necessaria per poter effettuare, a scala industriale, interventi mirati di prevenzione della formazione di questi microinquinanti (Pitea et al., 2008).

2. MATERIALI E METODI

2.1. Prove in laboratorio

2.1.1. Reagenti

Le fly ash tal quali (RFA) sono state prelevate dalle tramogge di un filtro elettrostatico posizionato a valle della camera di combustione in un impianto di incenerimento. I campioni prelevati sono stati conservati in bottiglie di vetro ambrato sotto atmosfera protetta. Ogni campione è stato omogeneizzato, usando un mulino a palle (Retsch, Model S1), ed essiccato. La caratterizzazione chimico fisica delle fly ash è stata riportata in letteratura (Fermo et al., 1999; Fermo et al., 2000; Gilardoni et al., 2004). I principali elementi ($\geq 10.000 \mu\text{g g}^{-1}$) sono Cl, Si, S, Ca, Na, Al, K, Zn, P, Pb e Mg; i minori ($1.000 - 10.000 \mu\text{g g}^{-1}$) includono Fe, Ti, Sn, Cu, Ba e Sb.

2.1.2. Trattamento termico

Per studiare la diminuzione del contenuto in TOC e la formazione di PCDD e di PCDF, i campioni di RFA sono stati trattati termicamente (Figura 1). I trattamenti termici, a diversi tempi e temperature, sono stati effettuati sotto flusso continuo di aria



Figura 1 – Schema dell'impianto a scala di laboratorio

(SAPIO, aria compressa zero) a 100 mL min^{-1} , in una muffola ($V = 9 \text{ L}$), modificata per contenere una camera di reazione in acciaio inossidabile ($V = 5 \text{ L}$). La velocità del flusso di massa è stata misurata tramite un flussimetro (MKS, mod 2259C) connesso a una unità di controllo (MKS, mod 647B). La temperatura nella camera di reazione è stata misurata mediante una termocoppia: nell'intervallo di temperatura utilizzato, la variabilità è risultata pari a $\pm 5^\circ\text{C}$. La muffola veniva preriscaldata, sotto flusso di aria nella camera di acciaio, fino alla stabilizzazione della temperatura impostata (circa 30 minuti). Il campione di RFA (circa 15 g) veniva posto all'interno della camera di reazione nel minore tempo possibile, per minimizzare la variazione delle condizioni sperimentali. La quantità di ossigeno presente nella camera di reazione era circa $0,043 \text{ mol}$ ed era costantemente rinnovata mediante un flusso di $0,86 \text{ mmol min}^{-1}$ di O_2 : in pratica, in tutti gli esperimenti, la concentrazione di ossigeno nella camera di reazione e nei gas/vapori in uscita era costante e uguale al 21%. Il rapporto iniziale tra la concentrazione di ossigeno e la concentrazione di carbonio ($\text{TOC}_0 = 3950 \pm 110 \text{ ppm}$) era circa uguale a 20.

I composti organici presenti nei gas/vapori in uscita dal reattore sono stati condensati per gorgogliamento in due trappole contenenti, rispettivamente, esano e toluene e in una terza trappola vuota tenuta a 0°C . Nelle prove condotte per la misura di CO e CO_2 , i gas/vapori sono stati analizzati direttamente mediante GC.

Gli esperimenti sono stati condotti a temperature comprese tra 280°C e 350°C , per tempi di reazione da 10 min a 1.440 min. A ciascun tempo di reazione, sulle fly ash trattate termicamente è stato determinato il TOC residuo e/o la concentrazione di PCDD/F.

2.1.3. Metodi analitici

Il TOC è stato determinato in tre repliche, utilizzando un analizzatore TOC Apollo 9000 TOC Analyzer della Tekmar-Dohrmann, corredato del modulo supplementare per campioni solidi, TOC Boat Sampler 183. I dettagli della metodica analitica sono stati riportati in Brocca et al. (1997).

Per l'analisi di PCDD/F, i campioni di fly ash sono stati trattati in accordo con le linee guida delle norme europee ENI UN 1948 – 2/3:2006. L'estrazione è stata effettuata con toluene utilizzando un estrattore BÜCHI extraction system (B-811) e la purificazione del campione è stata fatta con un sistema Power-Prep fluid management system.

I campioni così ottenuti sono stati analizzati mediante un gas cromatografo ad alta risoluzione (VARIAN CP_3800, VF-Xms $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ capillary column), accoppiato con uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo VARIAN 320_MS.

La determinazione di CO e di CO_2 nel gas/vapore è stata effettuata mediante un GC con detector TCD (HP 5890 serie II). Il gas di trasporto era elio; le temperature del forno GC e del detector erano, rispettivamente, 55°C e 200°C ; il tempo necessario per un ciclo completo di campionamento e analisi era di 7 min (Lasagni et al., 2009).

2.1.4. Elaborazione dei dati sperimentali

I dati sperimentali sono stati interpolati con modelli cinetici mediante una procedura di stima iterativa non lineare (Statsoft, Statistica 9.1). La qualità dell'interpolazione è stata valutata sulla base della deviazione standard dei parametri e del coefficiente di determinazione (R^2).

2.2. Prove a scala industriale

2.2.1. Descrizione dell'impianto

La sperimentazione è stata effettuata su un impianto di seconda fusione dell'alluminio, situato a 40 km dalla città di Brescia. Le materie prime utilizzate sono rottami di alluminio, eterogenei per provenienza, dimensioni, spessori e caratteristiche chimiche. Il processo produttivo consiste nella fusione del materiale in due forni rotativi costituiti da un corpo cilindrico in metallo rivestito internamente con materiale refrattario.

2.2.2. Campionamento e analisi

I campionamenti dei fumi sono stati condotti in condizioni isocinetiche come indicato dalle linee guida UNI EN 1948-1. Il tempo di campionamento era di circa 8 ore, corrispondente a un ciclo di fusione. Nei fumi, PCDD/F possono essere presenti in fase gassosa o adsorbiti sul particolato; in alcuni campioni, le due matrici sono state analizzate separatamente, per evidenziare la distribuzione dei composti tra fase solida e fase vapore. Le fly ash sono state campionate prelevando una quota da quelle depositate (per un periodo di sette giorni) nei filtri a maniche, nelle camere di calma e nelle tramogge dello scambiatore di calore.

Il trattamento del campione è stato effettuato seguendo la metodica UNI EN 1948-2,3. La concentrazione di PCDD/F è stata determinata seguendo la metodica UNICHIM n. 825. I campionamenti e

le analisi sono stati effettuate dal laboratorio certificato INDAM, Brescia.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati delle prove sperimentali su scala di laboratorio sono riportati e discussi come ossidazione del reagente carbone nativo nelle RFA e come formazione dei prodotti primari, CO e CO₂, e dei sottoprodotti in tracce, PCDD e PCDF, della reazione di ossidazione.

3.1. Ossidazione del carbone nativo

3.1.1. Formazione di CO e di CO₂

La formazione di CO e di CO₂ è stata studiata a 280°C, 300°C e 350°C. Le RFA, oltre al carbonio nativo, contengono carbonato di calcio (Fermo et al., 1999) che si decompone termicamente a temperature superiori a 500°C. Pertanto, le mmol di CO e di CO₂ misurate nei gas/vapori in uscita dalla camera di reazione sono i prodotti primari dell'ossidazione del carbone nativo (carbonio organico). L'evoluzione nel tempo di CO e di CO₂ (Figura 2) alle tre temperature è qualitativamente simile. La formazione di CO avviene solo nelle prime 4 ore di reazione mentre CO₂ si forma in modo continuo fino a raggiungere un valore prossimo a zero dopo circa 600 min, quando il TOC residuo rimane praticamente costante. La massima produzione di CO e CO₂ si raggiunge dopo tempi di reazione sostanzialmente simili alle tre temperature e CO₂ costituisce circa il 95% del totale. Pertanto, per la formazione dei prodotti primari, l'ossidazione del carbone nativo è il risultato di due reazioni parallele e, nello sviluppo del modello cinetico, il ruolo di CO può essere ritenuto trascurabile.

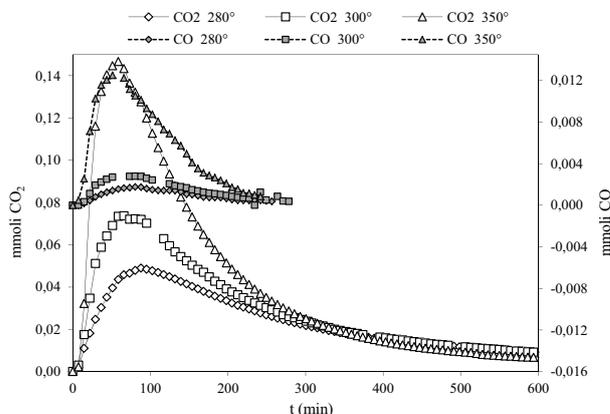


Figura 2 – Evoluzione nel tempo della quantità di CO e CO₂ nei gas/vapori in uscita dalla camera di reazione a 280°C, 300°C e 350°C

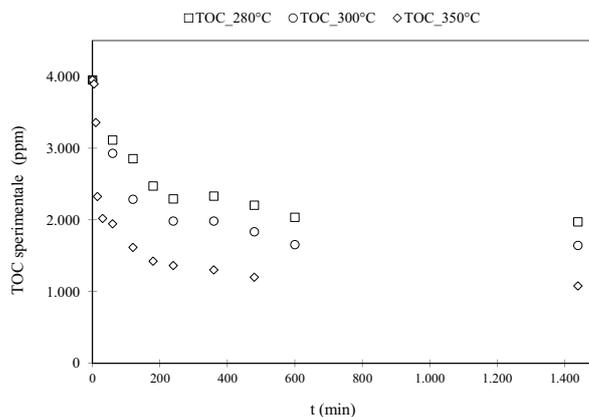
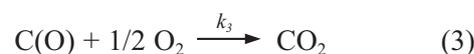


Figura 3 – Evoluzione nel tempo della concentrazione di carbonio organico totale nelle fly ash trattate termicamente a 280°C, 300°C e 350°C

3.1.2 Modellizzazione cinetica della diminuzione nel tempo del carbonio organico totale

I dati sperimentali della diminuzione di TOC in funzione del tempo (0 – 1.440 min) e della temperatura (280°C, 300°C e 350°C), riportati nella Figura 3, sono stati elaborati utilizzando lo schema di reazione (Collina et al., 2000):



dove le reazioni (1) – (3) possono essere catalizzate o non catalizzate.

L'eq. (1) descrive il chemisorbimento dell'ossigeno con formazione di complessi ossigenati superficiali, indicati con il simbolo C(O), che possono essere di tipo fisico (adsorbimento di O₂ su siti superficiali) e/o di tipo chimico (ossidazione di gruppi terminali del reticolo di carbonio a CO, CHO, COOH, ecc). L'eq. (2), non catalizzata, rappresenta l'attacco diretto dell'ossigeno sui siti attivi del carbone. L'eq. (3) descrive l'ossidazione dei complessi ossigenati superficiali a CO₂.

Poiché la concentrazione di O₂ è costante e molto maggiore della concentrazione di C (paragrafo 2.1.2), le equazioni cinetiche sono dello pseudo-primo ordine rispetto sia a C sia a C(O). L'equazione cinetica integrata per la diminuzione del TOC in funzione del tempo è:

$$\frac{TOC}{TOC_0} = \frac{[C] + [C(O)]}{[C]_0} = \frac{k_1}{(k_1 + k_2 - k_3)} \exp(-k_3 t) + \frac{(k_2 - k_3)}{(k_1 + k_2 - k_3)} \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (4)$$

nella quale $\text{TOC}_0 = [\text{C}]_0$ è la concentrazione iniziale di carbonio. Il modello contiene i tre parametri cinetici k_1 , k_2 e k_3 .

I dati sperimentali sono stati interpolati con l'eq. (4). I valori delle costanti cinetiche sono riportati nella Tabella 1. L'accordo tra i dati sperimentali e la curva calcolata a ciascuna temperatura (Figura 4) è molto buono (Tabella 1).

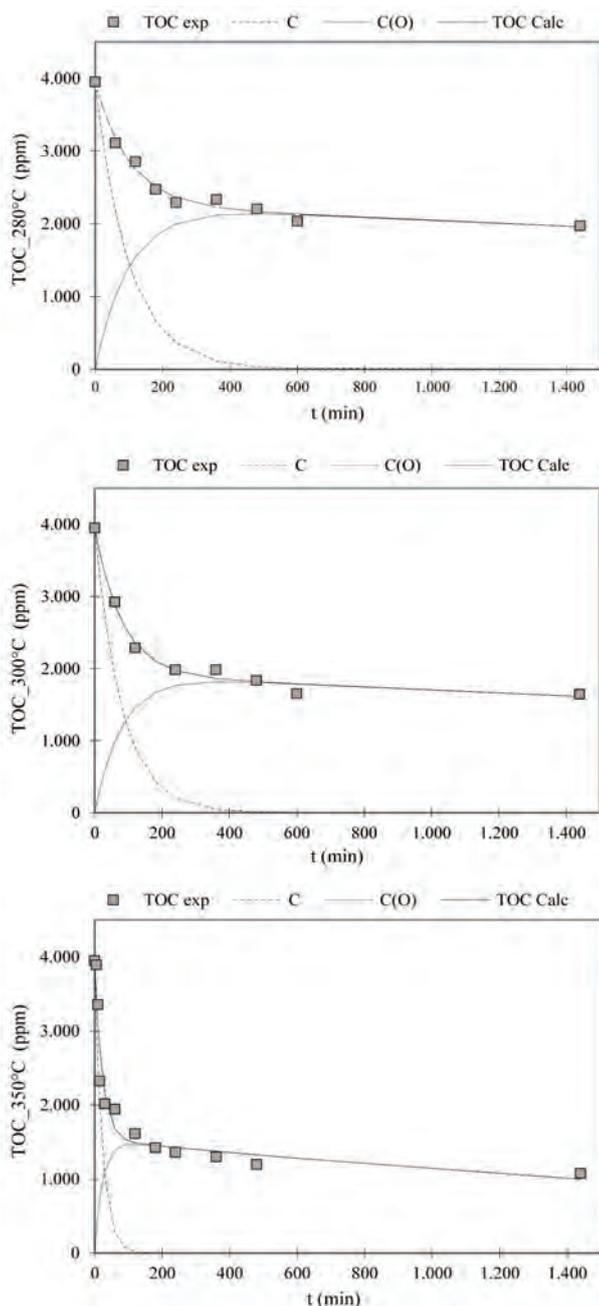


Figura 4 – Accordo tra valori sperimentali (■) e valori calcolati (—) del TOC a 280°C, 300°C e 350°C. La concentrazione calcolata di carbonio (---; eq. 2) diminuisce più velocemente all'aumentare della temperatura. I valori calcolati del massimo di concentrazione dei complessi C(O) e del tempo necessario per raggiungerlo (—; eq. 1 ed eq. 3) diminuiscono all'aumentare della temperatura

Il TOC residuo è il risultato del bilancio tra l'ossidazione del carbone nativo a CO_2 (eq. 2) e la formazione dei complessi C(O) (eq. 1). Il tempo necessario per raggiungere il valore massimo di concentrazione di C(O) e il valore della concentrazione nel massimo diminuiscono all'aumentare della temperatura. Anche il valore del TOC residuo, che è interamente dovuto alla concentrazione dei complessi C(O), diminuisce all'aumentare della temperatura ma il valore finale costante del TOC si raggiunge comunque dopo circa 24 h. L'ossidazione dei complessi ossigenati è quindi lo stadio determinante del processo di ossidazione.

3.2. Formazione e distruzione di PCDD e PCDF

3.2.1. Variazione della concentrazione di PCDD e PCDF in funzione del tempo di reazione

Nella Tabella 2 sono riportati i risultati delle prove cinetiche alle temperature (280°C e 300°C) e ai tempi di reazione (0 – 1.440 min) sotto forma di valori sperimentali della somma dei congeneri 2,3,7,8-sostituiti o dei congeneri non-2,3,7,8 sostituiti per le PCDD (ΣPCDD_{2378} e $\Sigma\text{PCDD}_{\text{non}}$) e per i PCDF (ΣPCDF_{2378} e $\Sigma\text{PCDF}_{\text{non}}$).

Per studiare il ruolo dei processi di volatilizzazione e/o desorbimento nel trattamento termico delle fly ash, negli esperimenti condotti per 10 min a 280°C e 300°C e per 30 min a 250°C, 280°C, 300°C e 320°C, le concentrazioni di PCDD e di PCDF sono state determinate separatamente nel solido residuo dal trattamento (fase solida) e nelle trappole del sistema di condensazione (fase vapore). I risultati delle analisi (non riportati) indicano che la percentuale di PCDD/F presenti in fase vapore (calcolata rispetto alla somma fase solida + fase vapore) è compresa tra 0,02% (280°C e 30 min) e 0,45% (320°C e 30 min).

La variazione della concentrazione della somma delle PCDD (ΣPCDD) e di PCDF (ΣPCDF) in funzione del tempo di reazione ha un andamento simile a 280°C e a 300°C (Figura 5). La concentrazione aumenta inizialmente, rispetto al valore a $t = 0$, e tende a diminuire all'aumentare del tempo di reazione sia per PCDD sia per PCDF; il valore massimo si osserva a circa 600 min a 280°C e a circa 240 min a 300°C.

L'evoluzione nel tempo di $\Sigma\text{PCDF}:\Sigma\text{PCDD}$ (Figura 6) mostra che, rispetto al valore iniziale (0,61), il rapporto molare diventa maggiore dell'unità a 30-60 min e ha un picco a circa 600 min

Tabella 1 – Parametri cinetici per la reazione di ossidazione del carbone nativo (eq. 4) e per la reazione di formazione/distruzione di PCDD e PCDF (eq. 10)^(a)

Eq. (4)	$k_1 \pm \sigma$ (min ⁻¹)	$k_2 \pm \sigma$ (min ⁻¹)	$k_3 \pm \sigma$ (min ⁻¹)	R ²
280°C	$(5,6 \pm 0,9) \times 10^{-3}$	$(4,3 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,6) \times 10^{-4}$	0,986
300°C	$(5,9 \pm 0,9) \times 10^{-3}$	$(6,4 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	0,990
350°C	$(9 \pm 3) \times 10^{-3}$	$(14 \pm 3) \times 10^{-3}$	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	0,990
Eq. (10)	$[C_{DF}]_0 \pm \sigma$ nmol C (g RFA) ⁻¹	$k_a \pm \sigma$ (min ⁻¹)	$k_p \pm \sigma$ (min ⁻¹)	R ²
280°C				
ΣPCDD ₂₃₇₈	8 ± 3	$(7 \pm 2) \times 10^{-4}$	$(2,2 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	0,800
ΣPCDD _{non}	2 ± 1	$(2,1 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$(8 \pm 4) \times 10^{-4}$	0,738
ΣPCDF ₂₃₇₈	3,0 ± 0,8	$(3 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,9) \times 10^{-4}$	0,948
ΣPCDF _{non}	7 ± 2	$(2,0 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$(5 \pm 2) \times 10^{-4}$	0,962
ΣPCDD/F	13 ± 4	$(3 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(4 \pm 2) \times 10^{-4}$	0,908
300°C				
ΣPCDD ₂₃₇₈	30 ± 11	$(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	0,964
ΣPCDD _{non}	15 ± 9	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(8 \pm 4) \times 10^{-3}$	0,869
ΣPCDF ₂₃₇₈	2,0 ± 0,5	$(5 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(9 \pm 4) \times 10^{-4}$	0,897
ΣPCDF _{non}	8 ± 2	$(5 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	0,914
ΣPCDD/F	11 ± 3	$(5 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	0,909

^(a) σ è la deviazione standard; R² è il coefficiente di determinazione.

Tabella 2 – Concentrazione [pmoli (g RFA)⁻¹] della somma dei congeneri 2,3,7,8 e non-2,3,7,8 sostituiti di PCDD e PCDF e della somma totale di PCDD/F ed Efficienza di conversione del carbonio, η

T	t	ΣPCDD ₂₃₇₈	ΣPCDD _{non}	ΣPCDF ₂₃₇₈	ΣPCDF _{non}	ΣPCDD/F	η
[°C]	[min]	[pmoli (g RFA) ⁻¹]					
–	0	121,1	53,8	41,0	66,0	281,9	–
280	10	109,6	58,2	38,9	62,4	269,0	-0,00005
300	10	97,6	63,3	38,2	59,5	258,6	0,00002
250	30	140,3	61,4	44,9	78,6	325,1	
280	30	112,2	65,0	37,2	54,5	268,9	-0,00005
300	30	84,6	75,4	54,1	118,3	332,4	0,00029
320	30	129,6	73,2	46,3	87,0	336,1	
280	60	90,2	49,0	68,2	87,5	294,9	0,00005
300	60	80,9	75,0	61,4	137,4	354,7	0,00038
280	120	105,4	70,5	136,4	189,4	501,7	0,00080
300	120	62,3	136,7	105,1	330,6	634,6	0,00140
280	240	135,2	81,5	165,2	282,4	664,3	0,00139
300	240	61,6	152,7	167,8	500,9	882,9	0,00230
280	360	140,4	155,9	169,8	358,3	824,5	0,00198
300	360	63,2	131,3	143,3	489,3	827,1	0,00210
280	600	141,7	166,6	249,7	587,4	1145,4	0,00315
300	600	57,0	100,2	113,4	336,9	607,6	0,00130
280	900	153,9	109,6	259,2	382,0	904,7	0,00227
300	900	47,4	66,3	107,9	339,6	561,3	0,00113
280	1440	85,1	91,6	201,7	393,3	771,7	0,00179
300	1440	35,9	59,4	67,7	180,2	343,2	0,00033

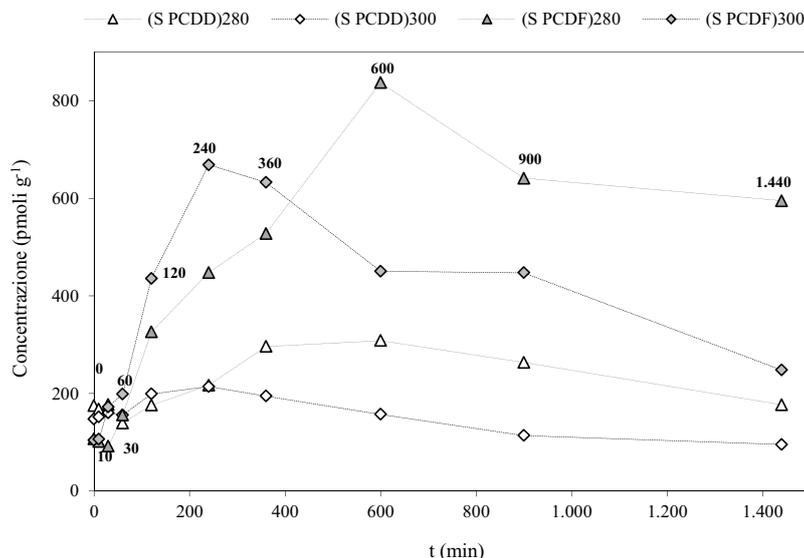


Figura 5 – I valori calcolati del massimo di concentrazione di Σ PCDD e, rispettivamente, di Σ PCDF a 280°C sono maggiori rispetto a 300°C; il tempo necessario per raggiungere i valori massimi di concentrazione diminuisce all'aumentare della temperatura; a parità di temperatura, il rapporto molare Σ PCDF: Σ PCDD è maggiore di 1

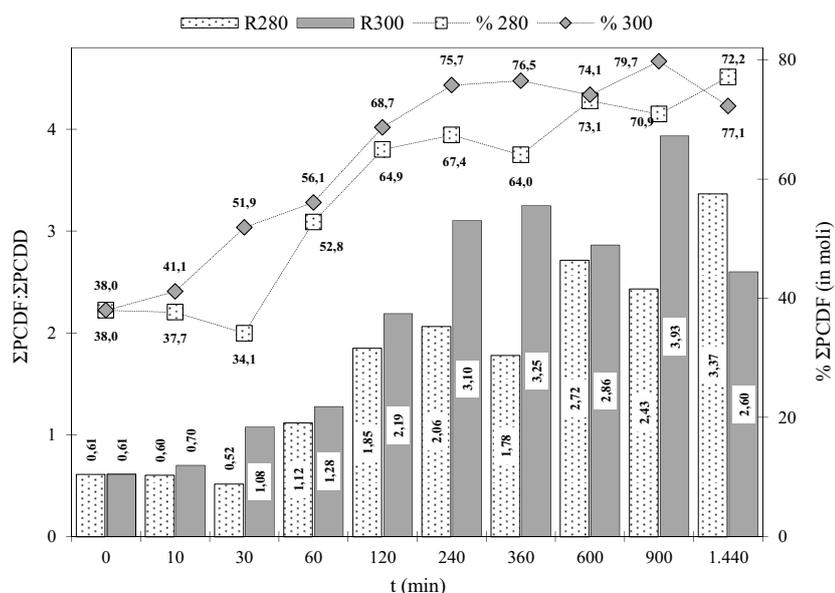


Figura 6 – Il tempo di reazione al quale il rapporto molare $R = \Sigma$ PCDF: Σ PCDD e la percentuale di Σ PCDF raggiungono il valore massimo dipende dalla temperatura

a 280°C e a circa 900 min a 300°C, indicando che la concentrazione di Σ PCDF aumenta progressivamente rispetto a quella della Σ PCDD. Questo risultato è consistente con quelli riportati in letteratura (Grandesso et al., 2008; Stieglitz et al., 1993).

A ogni tempo di reazione, la distribuzione percentuale della concentrazione di ciascun congenere 2,3,7,8-sostituito o della somma delle concentrazioni dei congeneri non-2,3,7,8 sostituiti (omologhi) di PCDD e PCDF, calcolata rispetto alla rela-

tiva somma totale delle concentrazioni, è abbastanza simile (dati non riportati). I congeneri 2,3,7,8-sostituiti percentualmente più abbondanti di PCDD sono OCDD e HpCDD; quelli di PCDF (penta, esa ed epta) hanno in comune le sostituzioni in 2,3,4,7,8. Gli omologhi più abbondanti sono epta, penta ed esa per PCDD e penta, tetra ed esa per PCDF. Questo schema di distribuzione degli atomi di cloro è consistente con le caratteristiche dei prodotti della sintesi *de novo* riportate nella letteratura (Stanmore, 2004).

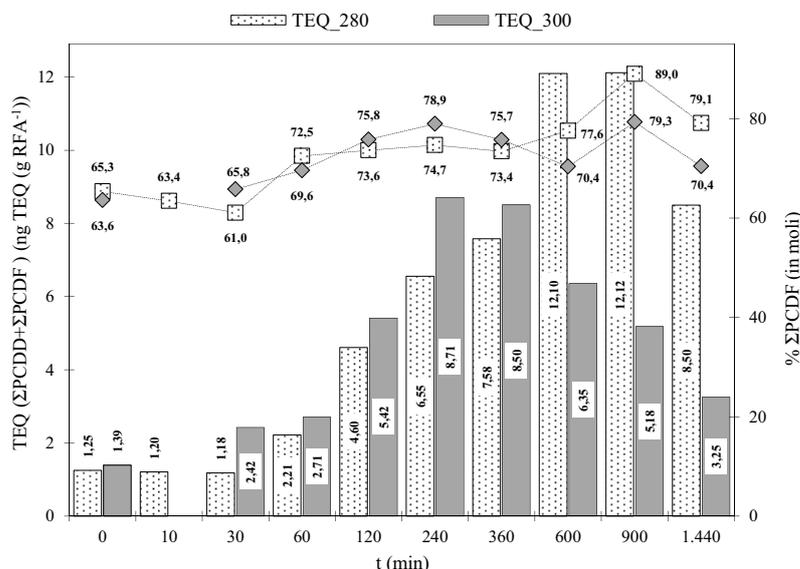


Figura 7 – La tossicità equivalente totale (somma di PCDD e PCDF) delle fly ash trattate a 280°C e a 300°C e il contributo percentuale della tossicità equivalente dei PCDF aumentano all'aumentare del tempo di reazione e il valore massimo dipende dalla temperatura. Dopo 24 h di trattamento, la TEQ delle fly ash è maggiore di quella iniziale delle RFA

L'efficienza di conversione del carbonio (η) per la formazione di PCDD/F è stata calcolata (Tabella 2) come riportato in Grandesso et al. (2008). I valori di η più elevati per la somma totale PCDD/F sono 0,00315% ($T = 280^\circ\text{C}$; $t = 600$ min) e 0,00230% (300°C ; 240 min); le efficienze di conversione più basse sono 0,00005% (280°C ; 60 min) e 0,00002% (300°C ; 10 min).

3.2.2. Tossicità equivalente totale

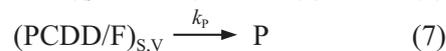
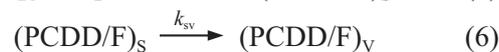
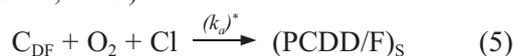
L'analisi dei dati sperimentali espressi in termini di evoluzione nel tempo della tossicità equivalente totale (TEQ) ha fornito informazioni utili per il trattamento e lo smaltimento delle fly ash.

La Figura 7 riporta la variazione della TEQ, espressa in ng TEQ (g RFA)⁻¹ per la somma di PCDD e PCDF a 280°C e a 300°C, assieme al contributo percentuale della tossicità equivalente dei PCDF. La TEQ aumenta inizialmente, rispetto al valore a $t = 0$, e tende a diminuire all'aumentare del tempo di reazione sia per PCDD sia per PCDF; il valore massimo si osserva a 600 – 900 min a 280°C e a 240 – 360 min a 300°C. Ad ambedue le temperature, la TEQ a 1.440 min è maggiore rispetto a quella nelle RFA. Il contributo dei PCDF è mediamente uguale al 72% del totale. I congeneri che contribuiscono maggiormente al valore di TEQ sono 1,2,3,7,8-PeCDD (58% e 44% della tossicità totale di PCDD nel punto di massimo, rispettivamente a 280°C e 300°C) e 2,3,4,7,8-PeCDF (62% e 55%).

3.2.3. Modellizzazione cinetica

I dati sperimentali per PCDD/F in funzione del tempo a 280°C e a 300°C sono stati elaborati separatamente per i quattro gruppi ΣPCDD_{2378} e $\Sigma\text{PCDD}_{\text{non}}$ per PCDD e ΣPCDF_{2378} e $\Sigma\text{PCDF}_{\text{non}}$ per PCDF, esprimendo i dati come differenza fra la concentrazione a ciascun tempo cinetico t e la concentrazione nelle RFA (pmol (g RFA)^{-1}).

I dati sperimentali della concentrazione di PCDD/F in funzione del tempo a 280°C e a 300°C sono stati elaborati utilizzando lo schema di reazioni (Lassagni et al., 2013):



C_{DF} è la concentrazione della frazione di carbonio totale coinvolta nella formazione di PCDD/F. L'eq. (5) rappresenta le reazioni di formazione che avvengono in fase solida; in questo termine è inclusa la formazione sia da carbonio nativo sia da reazioni di clorurazione/declorurazione. L'eq. (6) rappresenta la volatilizzazione/desorbimento. L'eq. (7) rappresenta le reazioni di decomposizione; in questo termine sono incluse le reazioni di ossidazione, declorurazione e distruzione. I simboli $(\text{PCDD/F})_s$ e $(\text{PCDD/F})_v$ indicano le diossine e i furani formati nella reazione di ossidazione del carbonio, adsorbiti nella fase solida (S) o trasferiti nella fase vapore (V). Il termine P indica i prodotti che si for-

mano da $(PCDD/F)_{S,V}$ per effetto delle reazioni di decomposizione.

La concentrazione di ossigeno era praticamente costante in tutte le condizioni sperimentali (paragrafo 2.1.1), con un rapporto molare ossigeno/carbonio di circa 20. Il contenuto di cloruri inorganici nelle RFA era uguale a 168.500 ppm (Fermo et al., 1999), con un rapporto molare cloruri/carbonio circa uguale a 15. Di conseguenza, la concentrazione di ossigeno e di cloruri può essere ritenuta costante e l'eq. cinetica (5) è dello pseudo-primo ordine rispetto a C_{DF} . Inoltre, gli esperimenti condotti a tempi di reazione brevi (paragrafo 3.2.1) hanno mostrato che la percentuale di PCDD/F volatilizzata e/o desorbita è molto bassa; di conseguenza, i processi di volatilizzazione/desorbimento sono trascurabili. Lo schema cinetico può quindi essere scritto:



Queste equazioni sono formali, perché non sono bilanciate dal punto di vista stechiometrico.

L'equazione cinetica integrata per la variazione della concentrazione di PCDD/F nella fase solida in funzione del tempo è:

$$[(PCDD/F)_S] = [(PCDD/F)_S]_0 \exp(-k_p t) + [CD_F]_0 (k_a / (k_p - k_a)) [\exp(-k_a t) - \exp(-k_p t)] \quad (10)$$

dove $[CD_F]_0$ è la concentrazione (nmol C g^{-1}) iniziale della frazione di carbonio che reagisce secondo l'eq. (8); $[(PCDD/F)_S]_0$ è la concentrazione iniziale di PCDD/F (nmol C g^{-1}) nelle RFA; k_a e k_p sono, rispettivamente, le costanti cinetiche della reazione di formazione e di decomposizione.

L'accordo tra le concentrazioni sperimentali di $\Sigma PCDD_{2378}$, $\Sigma PCDD_{non}$, $\Sigma PCDF_{2378}$ e $\Sigma PCDF_{non}$ in funzione del tempo di reazione (Tabella 2) e il modello cinetico di eq. (10) è stato valutato mediante una stima non-lineare dei tre parametri $[CD_F]_0$, k_a , e k_p (Tabella 1). La Figura 8 (280°C) e la Figura 9 (300°C) mostrano il buon accordo stimato per i quattro gruppi di omologhi; nelle figure sono riportati anche i contributi al bilancio di massa, calcolati con il primo termine dell'eq. (10), che è correlato alla decomposizione dei congeneri inizialmente presenti nelle RFA, e con il secondo termine, che esprime la formazione netta di $(PCDD/F)_S$ (nel seguito indicata come $(PCDD/F)_f$), quale risulta dal bilancio fra la formazione (k_a) e la decomposizione (k_p) di PCDD/F nella fase solida.

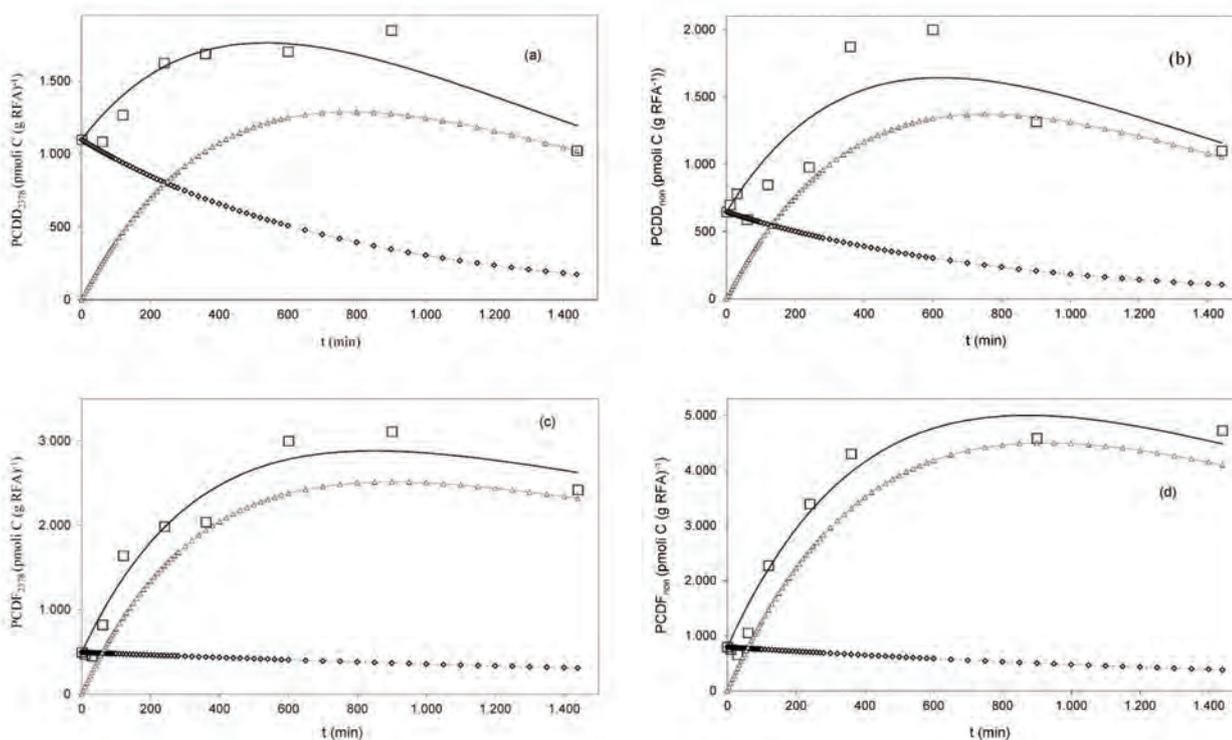


Figura 8 – Dipendenza dal tempo della concentrazione sperimentale (\square) e calcolata (eq 10; —) dei quattro gruppi di omologhi ($PCDD_{2378}$, $PCDD_{non}$, $PCDF_{2378}$ e $PCDF_{non}$) a 280°C . Il simbolo $\diamond\diamond\diamond\diamond$ indica il contributo al bilancio di massa calcolato per la decomposizione dei congeneri inizialmente presenti nelle RFA (primo termine dell'eq. 10); il simbolo $\triangle\triangle\triangle\triangle$ indica il contributo calcolato per la formazione netta, $(PCDD/F)_f$ (secondo termine dell'eq. 10)

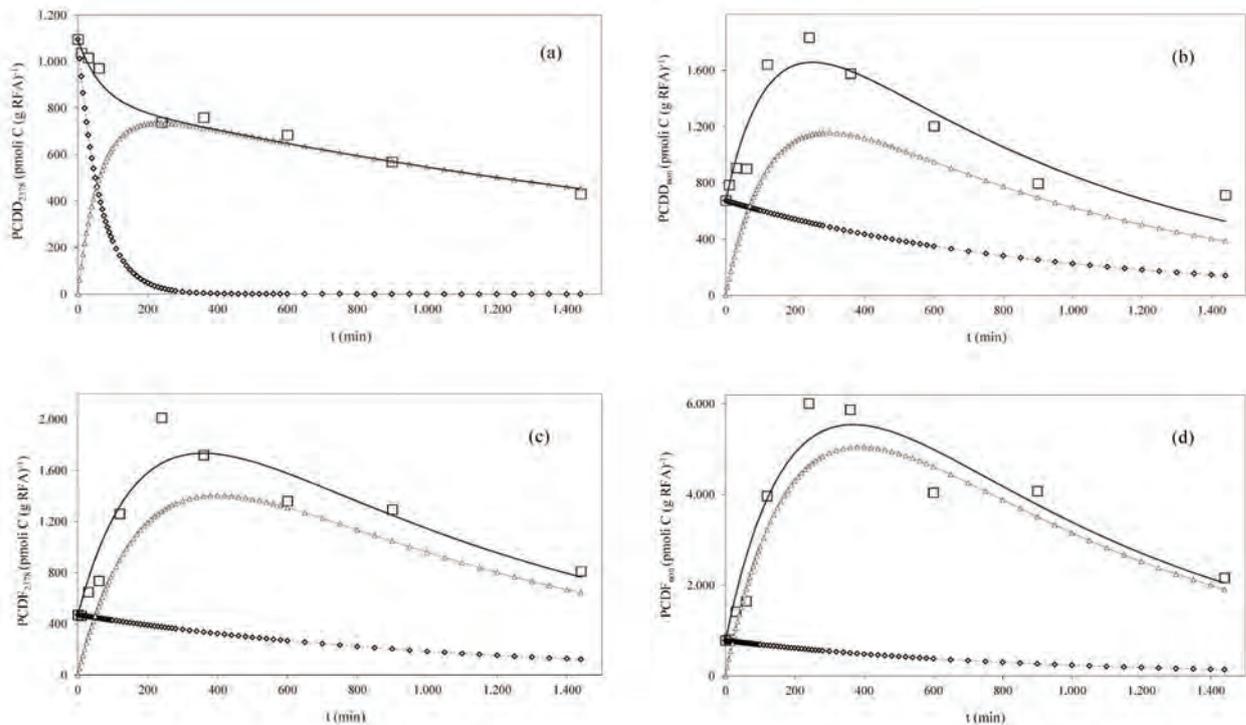


Figura 9 – Dipendenza dal tempo della concentrazione sperimentale (\square) e calcolata (eq 10; —) dei quattro gruppi di omologhi ($PCDD_{2378}$, $PCDD_{non}$, $PCDF_{2378}$ e $PCDF_{non}$ a $300^{\circ}C$. Il simbolo $\diamond\diamond\diamond\diamond$ indica il contributo al bilancio di massa calcolato per la decomposizione dei congeneri inizialmente presenti nelle RFA (primo termine dell'eq. 10); il simbolo $\triangle\triangle\triangle\triangle$ indica il contributo calcolato per la formazione netta, $(PCDD/F)_f$ (secondo termine dell'eq. 10)

Dal punto di vista cinetico, il buon accordo tra i valori delle costanti cinetiche k_1 e k_a (Tabella 1) supporta l'ipotesi che la reazione di ossidazione del carbone nativo e la formazione di PCDD/F hanno in comune lo stadio di formazione dei complessi ossigenati C(O).

3.3. Formazione di PCDD e PCDF lungo la linea di trattamento dei fumi

La sperimentazione effettuata sull'impianto di seconda fusione dell'alluminio costituisce la ricaduta applicativa degli studi a scala di laboratorio. La Figura 10a mostra la configurazione iniziale della linea di trattamento fumi. Al fine di ridurre la concentrazione di PCDD/F nell'emissione al camino, sono state progressivamente apportate diverse modifiche: installazione di una camera di post combustione (PC); installazione di una camera di quenching nella quale i fumi venivano rapidamente raffreddati, per miscelamento diretto con aria, da circa $400^{\circ}C$ a circa $180^{\circ}C$ (tempo di residenza = 0,5 s); sostituzione dei filtri a maniche (FF); iniezione di carboni attivi. La Figura 10b mostra la configurazione attuale della linea di trattamento dei fumi (Pitea et al., 2008).

I fumi e le fly ash sono stati campionati (a) lungo la linea di trattamento fumi, per studiare la variazione del flusso di massa di PCDD/F; (b) a monte e a valle dei dispositivi di trattamento, per valutare la loro efficacia nella riduzione di PCDD/F; (c) prima e dopo l'installazione di nuovi dispositivi di trattamento, per valutare il loro contributo alla riduzione della concentrazione di PCDD/F all'emissione.

La Tabella 3 riporta le prove effettuate, identificate tramite un codice (#), la data di campionamento, il punto di campionamento e la matrice analizzata. I risultati sono discussi in termini di tossicità equivalente, $ng\ TEQ\ (Nm^3)^{-1}$, per un confronto diretto con il limite di emissione di $0,5\ ng\ TEQ\ (Nm^3)^{-1}$; nella Figura 11 è riportato l'andamento nel tempo della tossicità equivalente di PCDD/F all'emissione. I valori sperimentali delle concentrazioni di PCDD/F e l'interpretazione dei singoli passaggi della sperimentazione sono descritti in dettaglio in Pitea et al. (2008).

Di particolare importanza sono i risultati ottenuti (prove # 3, # 4 e # 6) tra i punti di campionamento P1 e P2 (Figura 10a), nella sezione della linea di trattamento nella quale erano localizzate le camere di calma e gli scambiatori di calore. Tra P1

Tabella 3 – Campionamenti dei fumi e delle fly ash, identificati tramite il codice (#), la data di campionamento, il punto di campionamento (Figure 9a e 9b), la matrice e i composti analizzati

#	Data	Punto	Matrice	PCDD/F	PM	#	Data	Punto	Matrice	PCDD/F	PM
1 ^a	03.21.02	P4	Fumi	X			12.19.03	P4	Fumi	X	
2	04.19.02	FF	Fly ash	X		12 ^f	02.13.04	UQC	Fumi	X	
3	05.21.02	P1	Fumi	X	X		02.13.04	DQC	Fumi	X	
	05.21.02	P2	Fumi	X			02.13.04	P4	Fumi	X	
	05.23.02	P3	Fumi	X		13	03.19.04	FFs	Fly ash	X	
	05.23.02	P4	Fumi	X	X	14	06.07.04	P4	Fumi ^b	X	
4	06.26.02	P0	Fumi ^b	X		15	07.20.04	P4	Fumi ^b	X	
	06.26.02	P1	Fumi ^b	X		16	03.11.05	P4	Fumi	X	X
	06.26.02	P2	Fumi ^b	X			03.11.05	P4	Fumi	X	X
5	10.31.02	FF	Fly ash	X		17	04.22.05	P4	Fumi	X	
6	11.12.02	Tunnel	Fly ash	X			04.23.05	P4	Fumi	X	
	11.12.02	C1 ^c	Fly ash	X		18	12.16.05	P4	Fumi ^b	X	
	11.12.02	C2 ^c	Fly ash	X		19	03.06.06	P3	Fumi ^b	X	X
	11.12.02	H1 ^c	Fly ash	X			03.06.06	P4	Fumi ^b	X	X
	11.12.02	H2 ^c	Fly ash	X		20	05.08.06	P3	Fumi ^b	X	X
	11.12.02	H3 ^c	Fly ash	X			05.08.06	P4	Fumi ^b	X	X
	11.12.02	H4 ^c	Fly ash	X		21	09.21.06	P3	Fumi ^b	X	X
7 ^d	01.21.03	P4	Fumi	X	X		09.21.06	P4	Fumi ^b	X	X
8 ^e	05.08.03	P4	Fumi	X	X	22 ^g	12.28.06	P4	Fumi ^b	X	X
9	05.16.03	FFs	Fly ash	X		23	02.20.07	P4	Fumi ^b	X	X
10	06.24.03	UQC	Fumi ^b	X		24 ^g	03.06.07	P4	Fumi ^b	X	X
	06.24.03	DQC	Fumi ^b	X		25	05.08.07	P4	Fumi ^b	X	
11	12.19.03	UQC	Fumi	X		26 ^g	10.15.07	P4	Fumi ^b	X	X
	12.19.03	DQC	Fumi	X							

^a Configurazione iniziale. ^b Fase solida e fase vapore sono stati analizzati separatamente. ^c Vedi Figura 9.

^d Installazione del nuovo FF, novembre 2002. ^e Installazione della QC, aprile 2003.

^f Installazione del PC, gennaio 2004. ^g Iniezione di carboni attivi.

e P2 è stato osservato un forte aumento del flusso di massa di PCDD/F, da 24.504 a 256.432 nmol h⁻¹. Per comprendere le cause di questo aumento, sono state campionate (# 6), simultaneamente, le ceneri depositate nelle camere di calma (punti C1 e C2) e nelle tramogge del primo scambiatore di calore (punti H1, H2, H3, H4). Le concentrazioni di PCDD/F nelle ceneri (nmol kg⁻¹) sono state correlate con la temperatura dei fumi (Figura 12): alla diminuzione di temperatura da 650°C a 322°C corrisponde un aumento di concentrazione di PCDD/F da 17 (C1) a 800 (H4) nmol kg⁻¹. In particolare, nella ristretta finestra di temperatura da 360°C (H3) a 322°C (H4) è stato osservato un aumento della concentrazione del 300%, da 200 a 800 nmol kg⁻¹.

La dimostrazione sull'impianto reale della stretta dipendenza tra aumento di concentrazione di PCDD/F e diminuzione della temperatura nella finestra 360°C – 322°C, ha dato supporto sperimentale alla correlazione con i risultati degli stu-

di a scala di laboratorio. È stato quindi possibile introdurre nella linea di trattamento fumi sia modifiche strutturali, che hanno permesso di prevenire la formazione di PCDD/F, sia interventi che, utilizzando le migliori tecnologie disponibili (BAT), hanno permesso di ottenere abbattimenti più elevati.

L'installazione del post-combustore all'uscita del tunnel (Figura 10b) ha portato a una riduzione di concentrazione di PCDD/F nei fumi in uscita pari a circa il 50% (#10, #11 e #12); contemporaneamente, la concentrazione di PCDD/F nelle ceneri prelevate nelle tramogge dei filtri a maniche si è ridotta del 40% (# 9 e # 13).

In assenza di quenching, il rapporto tra il flusso di massa di PCDD/F nei fumi nel punto P2 e nel punto P1 era uguale a circa 15; dopo l'installazione del quenching e in condizioni stabilizzate, il rapporto tra il flusso di massa in uscita (punto DQC, che corrisponde a P2) e in ingresso (punto UQC, che corrisponde a P1) dalla camera di

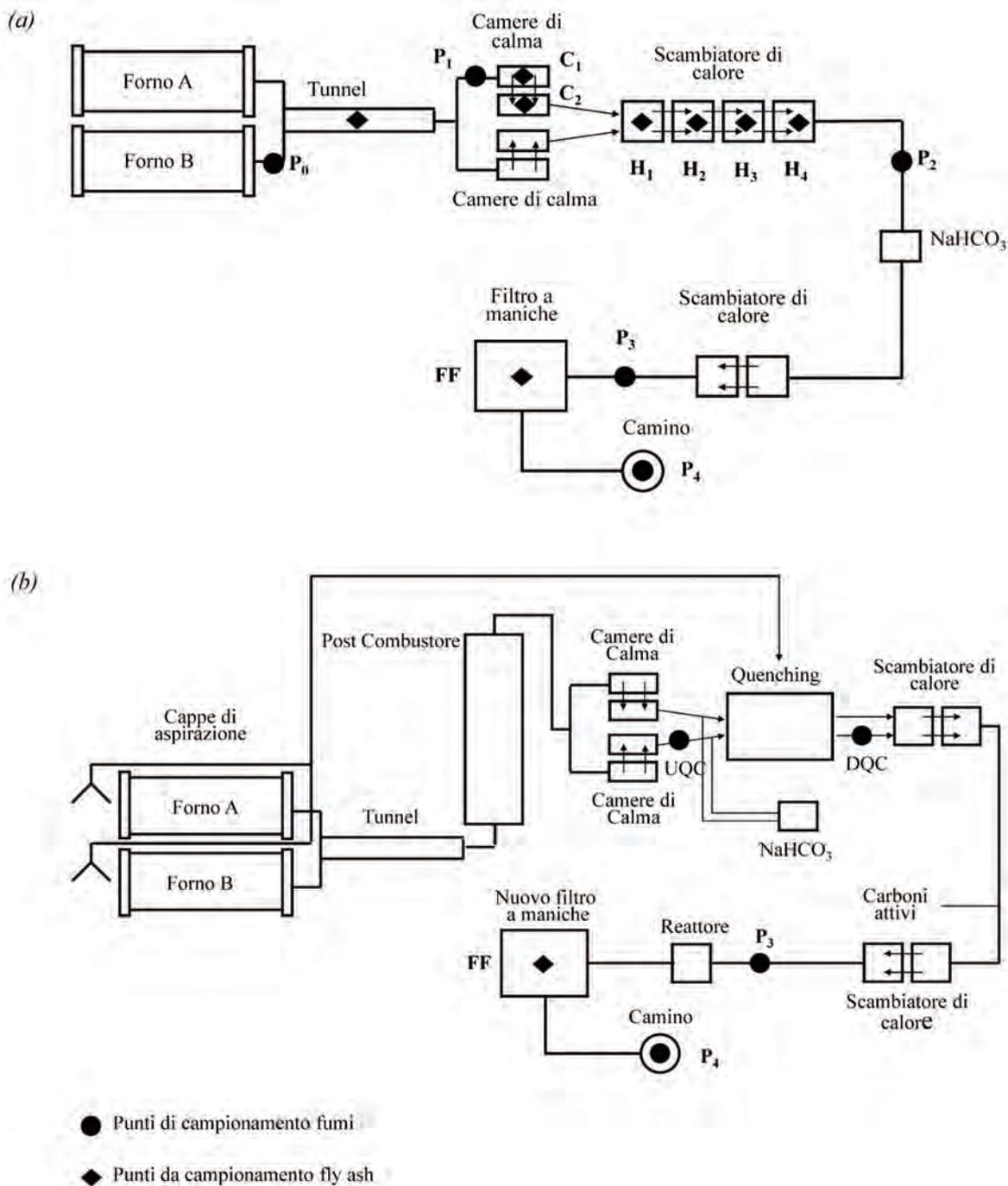


Figura 10 – Linea di trattamento fumi: (a) configurazione iniziale; (b) configurazione attuale

raffreddamento dei fumi si riduce a circa 1. In altre parole, l'effetto del quenching è, come atteso, quello di prevenire la formazione di PCDD/F. Il ruolo del quenching è indirettamente confermato dalla concentrazione di PCDD/F nelle ceneri campionate nelle tramogge dei filtri, che si riduce da un valore medio di 676 (# 2 e # 5) a 84 (# 9) nmol kg⁻¹.

La sostituzione dei filtri a manica, volta ad ottenere un più efficiente processo di filtrazione delle polveri, con conseguente riduzione delle concentrazioni di particolato e PCDD/F all'emissione, ha

portato a una riduzione della TEQ nei fumi all'emissione del 92,7%, da 36 (# 3) a 2,74 (# 7) ng TEQ (Nm³)⁻¹.

È stato studiato anche il ruolo della temperatura nei fumi in ingresso ai filtri. Nelle prove # 19, # 20 # 21, la temperatura in ingresso è stata progressivamente diminuita, ponendo attenzione a non causare problemi funzionali dovuti alla condensazione dell'acqua. Le temperature in ingresso erano 128°C, 101°C e 95°C e le corrispondenti temperature in uscita erano 103°C, 85°C e 89°C. È stata osservata una buona correlazione tra la diminuzione

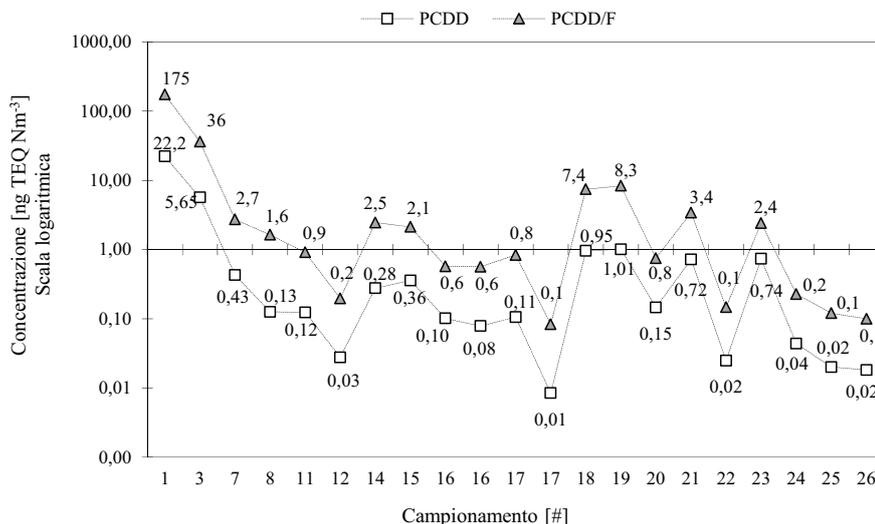


Figura 11 – Variazione nel tempo della tossicità equivalente totale di PCDD e PCDF nei fumi all'emissione

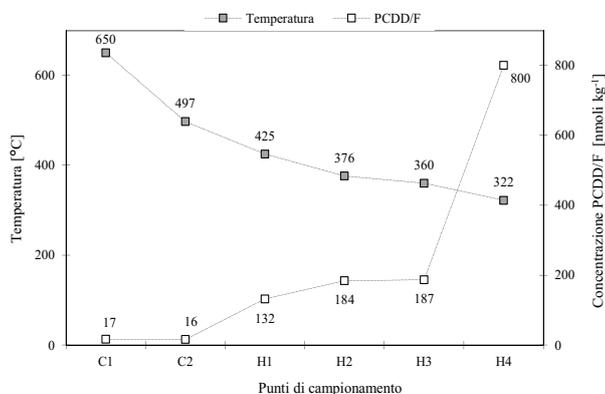


Figura 12 – La variazione della concentrazione di PCDD/F nelle ceneri delle tramogge delle camere di calma (C1 e C2; Figura 9) e del primo scambiatore di calore (H1, H2, H3 e H4; Figura 9) mette in evidenza il forte incremento di concentrazione nell'intervallo di temperatura tra 360° e 322°C

di temperatura e l'efficienza di rimozione di particolato o di PCDD/F. In particolare, a un piccolo aumento dell'efficienza di rimozione del particolato (da 99,91%, a 99,96% e a 99,99%) al diminuire della temperatura, ha corrisposto un notevole aumento dell'efficienza di rimozione di PCDD/F, da 61,44%, a 90,48% e a 94,81%. Per comprendere le cause di questo comportamento, la concentrazione di PCDD/F è stata analizzata separatamente nel particolato e nel condensato della fase vapore, in ingresso e in uscita dai filtri (Piccinelli et al., 2008). L'efficienza di rimozione di PCDD/F in fase solida è risultata sempre maggiore di 99,8% e, quindi, è indipendente dalla concentrazione di particolato e dalla temperatura.

L'efficienza di rimozione in fase vapore, sempre inferiore a quella in fase solida, aumenta (rispettivamente, 0,0%, 47,0% e 87,5%) al diminuire della temperatura di ingresso dei fumi. Il forte incremento di efficienza di rimozione di PCDD/F è quindi dovuto principalmente all'aumento di rimozione in fase vapore.

Infine, l'iniezione di carbone attivo nei fumi (# 22, # 24, # 25 e # 26), con una portata non ottimizzata di 0,15 – 0,20 g (Nm³)⁻¹ (pari al 4 – 5% del particolato in ingresso ai filtri) ha stabilizzato una concentrazione di PCDD/F all'emissione di 0,1 – 0,2 ng TEQ (Nm³)⁻¹.

4. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti con questa ricerca forniscono la prova sperimentale dell'esistenza di una correlazione tra l'ossidazione demolitiva del carbone nativo delle fly ash e la sintesi *de novo* di PCDD/F nell'intervallo di temperatura tra 280°C e 350°C e portano a un significativo aumento delle conoscenze rispetto sia ai nostri studi precedenti sia a quelli riportati nella letteratura internazionale. L'elaborazione dei dati mediante i due modelli cinetici (eq. 4 ed eq. 10) ha dimostrato che la formazione dei complessi ossigenati, C(O), costituisce lo stadio cinetico determinante per la sintesi *de novo* di PCDD/F. Infatti, a 280°C e 300°C, il massimo della concentrazione di C(O) si osserva a un tempo di reazione inferiore rispetto al massimo di concentrazione di (PCDD/F)_f, come atteso per un intermedio di reazione (Figura 13); solo una piccola frazione di C(O), pari allo 0,004 – 0,005%, è coinvolta nella formazione di PCDD/PCDF.

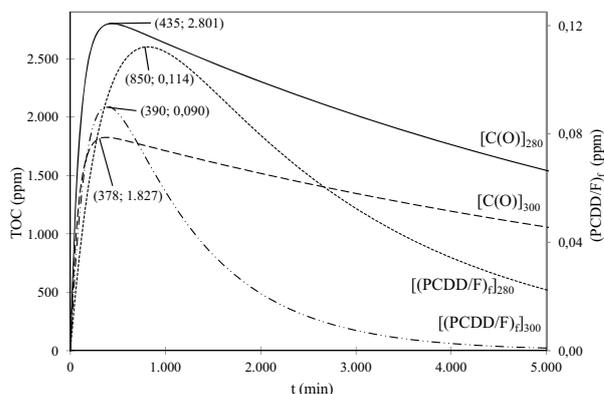


Figura 13 – A 280° e 300°C, il massimo calcolato di concentrazione di C(O) (eq. 4) si osserva a tempi di reazione inferiori rispetto al massimo calcolato di concentrazione di (PCDD/F)_f (eq. 10), indicando che la formazione dell'intermedio di reazione precede quella del prodotto finale. Per i punti di massimo sono riportati, tra parentesi tonde, il tempo di reazione e la concentrazione

Le velocità sperimentali di formazione di PCDD/F sono consistenti con quelle determinate in numerosi esperimenti di sintesi *de novo* condotti a scala di laboratorio (Altwickler, 1996; Grandesso et al., 2008; Song et al., 2008; Stanmore, 2004; Vogg and Stieglitz, 1986), e non sono molto diverse dai valori di velocità iniziale di formazione calcolati analiticamente a 280°C ($3,0 \times 10^{-2}$ nmol C (g RFA)⁻¹ min⁻¹). Il rapporto tra le velocità iniziali di formazione e di decomposizione (calcolate nell'intervallo di variazione lineare della concentrazione di PCDD/F a 280°C e a 300°C) è maggiore di 1 sia per i quattro gruppi di congeneri sia per Σ PCDD/F ed è più elevato per i PCDF. Questo spiega perché il rapporto molare Σ PCDF: Σ PCDD, inizialmente minore di 1, diventa maggiore di 1 a 30 – 60 min e ha un picco in corrispondenza del massimo di concentrazione alle due temperature. Contemporaneamente, aumenta il contributo dei PCDF alla TEQ, con un apporto maggioritario di 2,3,4,7,8-PeCDF e di HxCDF. Queste caratteristiche sono simili a quelle osservate nelle emissioni di impianti di trattamento di RSU (Everaert and Baeyens, 2002; Fiedler et al., 2000).

I nostri risultati a scala di laboratorio e a scala industriale confermano quindi che c'è formazione di PCDD/F nelle finestre di temperature tipiche delle zone fredde degli impianti termici e che, a queste temperature, PCDD/F sono stabili per tempi di 4–10 h.

Infine, lo studio dettagliato della decomposizione termica di PCDD/F dimostra (Figura 7) che la tos-

sicità equivalente totale (somma di PCDD e PCDF) delle fly ash trattate a 280°C e a 300°C aumenta all'aumentare del tempo di reazione e che, dopo 24 h di trattamento, la TEQ delle fly ash è ancora maggiore di quella iniziale delle RFA. Di conseguenza, per diminuire il tempo di reazione e ridurre la TEQ finale, il trattamento termico di inertizzazione in aria delle fly ash deve essere condotto a temperature maggiori di 300°C.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Addink R. e Olie K. (1995) Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1425-35.
- Altarawneh M., Dlugogorski B. Z., Kennedy E. M. et al. (2009) Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Prog. Energy Combust. Sci.* 35: 245-274.
- Altwickler E., Schonberg J.S, Kondory R.K.N.V. et al. (1990) Polychlorinated dioxin/furan formation in incinerators. *Hazardous Waste & Hazardous Mater.* 7: 73-87.
- Brocca D., Barilli L., Collina E. et al. (1997) A new quantifying TOC and COD methodology for the determination of organic compounds and particulate carbon directly on fly ash of MSWI. *Chemosphere* 35: 2203-2213.
- Collina E., Lasagni M., Tettamanti M. et al. (2000) Kinetics of MSWI fly ash thermal degradation. 2. Mechanism of native carbon gasification. *Environ. Sci. Technol.* 34: 137-142.
- Cormier S. A., Lomnicki S., Backes, W. et al. (2006) Origin and health impacts of emissions of toxic by-products and fine particles from combustion and thermal treatment of hazardous wastes and materials. *Environ. Health Perspect.* 114: 810-817.
- Dellinger B., D'Alessio A., D'Anna, A. et al. (2008) Report: Combustion byproducts and their health effects: Summary of the 10th International Congress. *Environ. Eng. Sci.* 25: 1107-1114.
- Everaert K. e Baeyens J. (2002) The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes. *Chemosphere* 46: 439-448.
- Fermo P., Cariati F., Pozzi A. et al. (1999) The analytical characterization of municipal solid waste incinerator fly ash: Methods and Preliminary results. *Fresenius J. Anal. Chem.* 365: 666-673.
- Fermo P., Cariati F., Santacesaria S. et al. (2000) MSWI fly ash native carbon thermal degradation: A TG-FTIR study. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4370-4375.
- Ghorish, S. e Altwickler E. (1996) Rapid formation of polychlorinated dioxins/furans during the heterogeneous combustion of 1,2 dichlorobenzene and 2,4 dichlorophenol. *Chemosphere* 32: 133-144.

- Gilardoni S., Fermo P., Cariati F. et al. (2004) MSWI fly ash particle analysis by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 38: 6669-6675.
- Goldfarb T. D. (1989) Evidence for post-furnace formation of PCDDs and PCDFs – implications for control. *Chemosphere* 18: 1051-1055.
- Grandesso E., Ryan S., Gullett B. et al. (2008) Kinetic modeling of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran formation based on carbon degradation reactions. *Environ. Sci. Technol.* 42: 7218-7224.
- Gullett B.K., Bruce K.R., Beach L.O. et al. (1992). Mechanistic steps in the production of PCDD and PCDF during waste combustion. *Chemosphere* 25: 1387-1392.
- Gullett B. K., Lemieux P. M. e Dunn, J. E. (1994) Role of combustion and sorbent parameters in prevention of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and polychlorinated dibenzofuran formation during waste combustion. *Environ. Sci. Technol.* 28: 107-118.
- Hagenmaier H. (1991) Destruction of PCDD and PCDF in refuse incineration plants by primary and secondary measures. *Chemosphere* 23: 1429-1437.
- Hites R. A. (2011) Dioxins: An overview and history. *Environ. Sci. Technol.* 45: 16-20.
- Huang H. e Buekens A. (1996) *De novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans: proposal of a mechanistic scheme. *Sci. Total Environ.* 193: 121-141.
- Huang H. e Buekens A. (2000) Chemical kinetic modeling of PCDD formation from chlorophenol catalyzed by incinerator fly ash. *Chemosphere* 41: 943-951.
- Huang H. e Buekens A. (2001) Chemical kinetic modeling of *de novo* synthesis of PCDD/F in municipal waste incinerators. *Chemosphere* 44: 1505-1510.
- Kilgroe J. D. e Brna T. G. (1990) Control of PCDD/PCDF emission from refuse-derived fuel combustors. *Chemosphere* 20: 1809-1815.
- Lasagni M., Moro G., Pitea D. et al. (1991) Kinetic aspects from the laboratory simulation of the formation and destruction of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators. *Chemosphere* 23: 1245-1253.
- Lasagni M., Collina E., Tettamanti M. et al. (2000) Kinetics of MSWI fly ash thermal degradation. 1. Empirical rate equation for native carbon gasification. *Environ. Sci. Technol.* 34: 130-136.
- Lasagni M., Collina E., Grandesso E. et al. (2009) Kinetics of carbon degradation and PCDD/PCDF formation on MSWI fly ash. *Chemosphere* 74: 377-383.
- Lasagni M., Collina E., Piccinelli E. et al. (2013) Kinetic modeling of the formation and destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran from fly ash native carbon at 300°C. *Environ. Sci. Technol.* 47: 4349-4356.
- Lee C.W., Kilgroe J.D. e Raghunathan K. (1998) Effect of soot and copper combustion deposits on dioxin emissions. *Environ. Eng. Sci.* 15: 71-84.
- Lenoir D., Wehrmeier A., Schramm K.-W. et al. (1998) Thermal formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and – furans: Investigation on relevant pathways. *Environ. Eng. Sci.* 15: 37-47.
- Luijk R., Ackerman D. M., Slot P. et al. (1994) Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the catalyzed combustion of carbon. *Environ. Sci. Technol.* 28: 312-321.
- Milligan M. S. e Altwicker E. (1993) The relationship between *de novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and low-temperature carbon gasification in fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 27: 1595-1601.
- Piccinelli E., Bortolami M., Collina E. et al. (2008) Effects of fabric filter and activated carbon on PCDD/F congeners distribution in flue gas of a secondary casting aluminium plant. *Organohalogen Compounds* 70: 66-69.
- Pitea D., Bortolami M., Collina E. et al. (2008) Prevention of PCDD/F formation and minimization of their emission at the stack of a secondary aluminum casting plant. *Environ. Sci. Technol.* 42: 7476-7481.
- Rghei H. O. e Eiceman C. A. (1982) Adsorption and thermal reactions of 1,2,3,4 – tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin on fly ash from a municipal incinerator. *Chemosphere* 11: 569-576.
- Stanmore B. (2004) The formation of dioxins in combustion systems. *Combust. Flame* 136: 398-427.
- Syc M., Horac J. Hopan, F. et al. (2011) Effect of fuels and domestic heating appliance types on emission factors of selected organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 45: 9427-9434.
- Tuppurainen K., Halonen I., Ruokoj, P. et al. (1998) Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanism: A review. *Chemosphere* 36: 1493-1511.
- Vogg H. e Stieglitz L. (1986) Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerator. *Chemosphere* 15: 1373-1378.
- Weber R. (2007) Relevance of PCDD/PCDF formation for the evaluation of POPs destruction technologies – Review on current status and assessment gaps. *Chemosphere* 67: S109-S117.
- Wielgoński G. (2010) The possibilities of reduction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans emission. *Int. J. Chem. Eng.* 2010: 1-11.
- Wikström E., Ryan S., Touati A. et al. (2003) Key parameters for *de novo* formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1962-1970.

RINGRAZIAMENTI

Gli Autori ringraziano i dottorandi e i numerosi laureandi che hanno dato un importante contributo alla ricerca.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2017 è sostenuta da:



N. 1/2017

fondazione
Cariplo

Ledizioni



NUMERO SPECIALE DEDICATO ALL'INCIDENTE DI SEVESO, 40 ANNI DOPO

