

WASTE-LETE

Riunione Plenaria

M. Bettinelli

Milano, 29-11-2023

ARGOMENTI TRATTATI

Dott. Bettinelli Maurizio – UNICHIM

1. **RISULTATI DELLA PROVA**
2. **OMOGENEITA' e STABILITA'**

Dott. Pedersini Paolo – SIASLAB

3. **PROBLEMATICHE NELLA PREPARAZIONE DEI CAMPIONI**
4. **ATTIVITA' FUTURA**

DI COSA STIAMO PARLANDO

NORMA ITALIANA	Caratterizzazione dei rifiuti Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi Parte 2: Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg, per materiali con particelle di dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione delle dimensioni)	UNI EN 12457-2
	Characterisation of waste Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)	OTTOBRE 2004

NORMA ITALIANA	Caratterizzazione dei rifiuti Analisi degli eluati Determinazione di pH, As, Ba, Cd, Cl⁻, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Mo, Ni, NO₂⁻, Pb, S totale, SO₄²⁻, V e Zn	UNI EN 12506
	Characterization of waste Analysis of eluates Determination of pH, As, Ba, Cd, Cl⁻, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Mo, Ni, NO₂⁻, Pb, total S, SO₄²⁻, V and Zn	OTTOBRE 2004

PI UNICHIM EFFETTUATE

- **WASTE-LETE-1 nel 2020** **122 LAB**
 - (Ceneri di impianto siderurgico)
- **WASTE-LETE-2 nel 2021** **184 LAB**
 - (Ceneri di impianto siderurgico)
- **WASTE-LETE-3 nel 2022** **18 LAB**
- **WASTE-LETE-4 nel 2023** **22 LAB**

WASTE-LETE-1

Effettuata nel mese di Giugno 2020

Campioni distribuiti n=3

1. Soluzione di controllo (CCV) per Metalli (SOL-1) e per Anioni (SOL-2)
2. MAT-1 : Materiale solido campionato in un sistema di abbattimento di impianto siderurgico, ridotto a granulometria < 4 mm, da utilizzare per la produzione di un eluato secondo la UNI 12457-2

Campione distribuito

1. 20 ml campione in provette di PP
2. 120 g campione < 4 mm
3. Invio in condizioni NON refrigerate

Analisi richieste

1. Tre replicati per analisi
2. Sul campione MAT prova da eseguire in doppio

WASTE-LETE-2

Effettuata nel mese di Settembre 2021

Campioni distribuiti n=3

1. Soluzione di controllo (CCV) per Metalli (SOL-1) e per Anioni (SOL-2)
2. MAT-1 : Materiale solido campionato in un sistema di abbattimento di impianto siderurgico, ridotto a granulometria < 4 mm, da utilizzare per la produzione di un eluato secondo la UNI 12457-2

Volume distribuito

1. 20 ml campione in provette di PP
2. 50 g campione < 4 mm
3. Invio in condizioni NON refrigerate

Analisi richieste

1. Tre replicati per analisi
2. 1 solo replicato per il campione MAT

WASTE-LETE-3

Effettuata nel mese di Ottobre 2022

Campioni distribuiti n=3

1. Soluzione di controllo (CCV) per Metalli (SOL-1) e per Anioni (SOL-2)
2. MAT-1 : Materiale solido terreno contaminato, ridotto a granulometria < 4 mm, da utilizzare per la produzione di un eluato secondo la UNI 12457-2

Volume distribuito

1. 20 ml campione in provette di PP
2. 100 g campione < 4 mm
3. Invio in condizioni NON refrigerate

Analisi richieste

1. Tre replicati per analisi
2. 1 solo replicato per il campione MAT

WASTE-LETE-4

Effettuata nel mese di Settembre 2023

Campioni distribuiti n=3

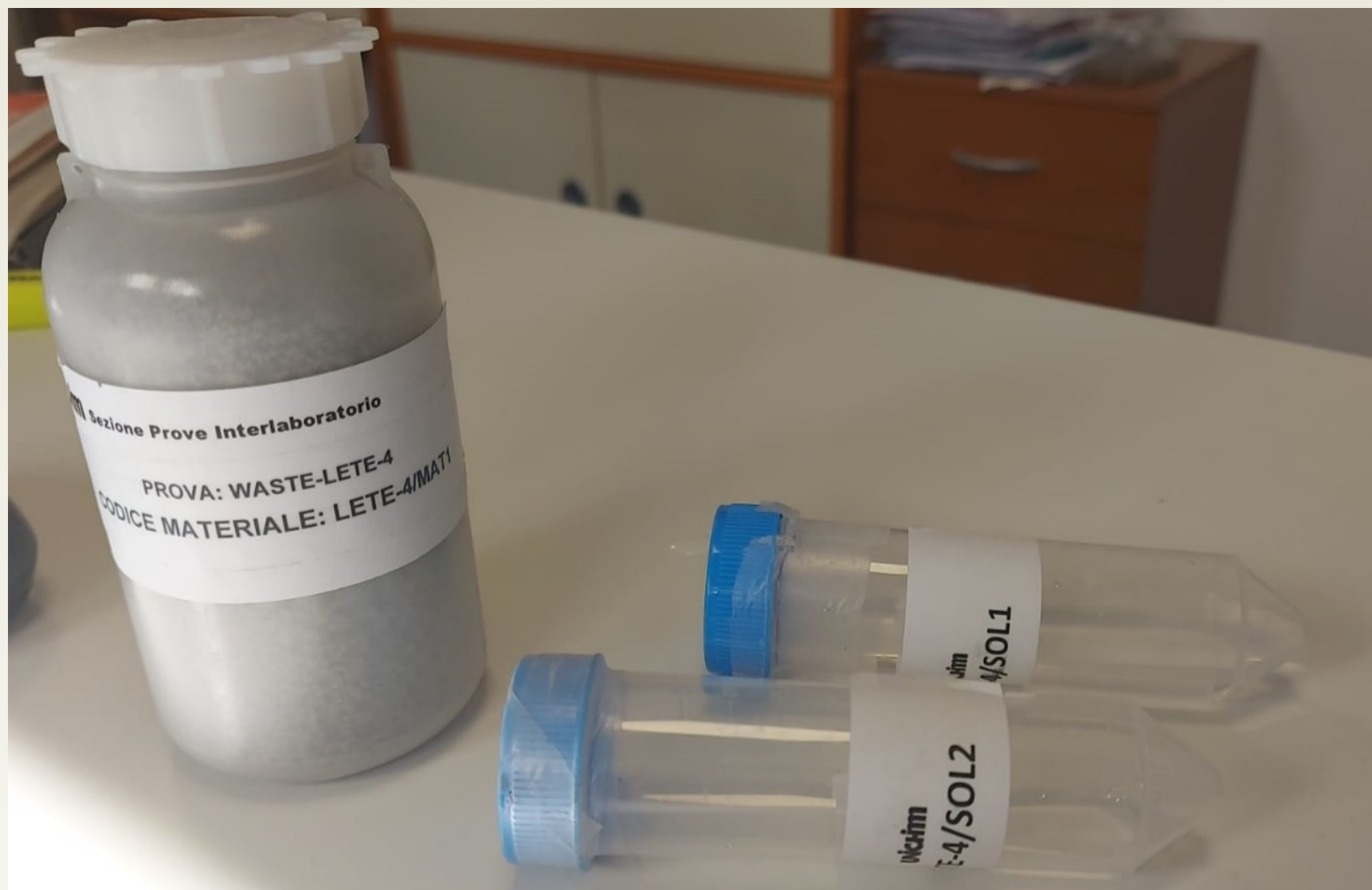
1. Soluzione di controllo (CCV) per Metalli (SOL-1) e per Anioni (SOL-2)
2. MAT-1 : Materiale rifiuto solido codice EER 190112, ridotto a granulometria < 4 mm, da utilizzare per la produzione di un eluato secondo la UNI 12457-2

Volume distribuito

1. 20 ml campione in provette di PP
2. 100 g campione < 4 mm
3. Invio in condizioni NON refrigerate

Analisi richieste

1. Tre replicati per analisi
2. 2 replicati per il campione MAT



PROVE DI OMOGENEITA' -- STABILITA'

PRIMA DELLA DISTRIBUZIONE DEI CAMPIONI

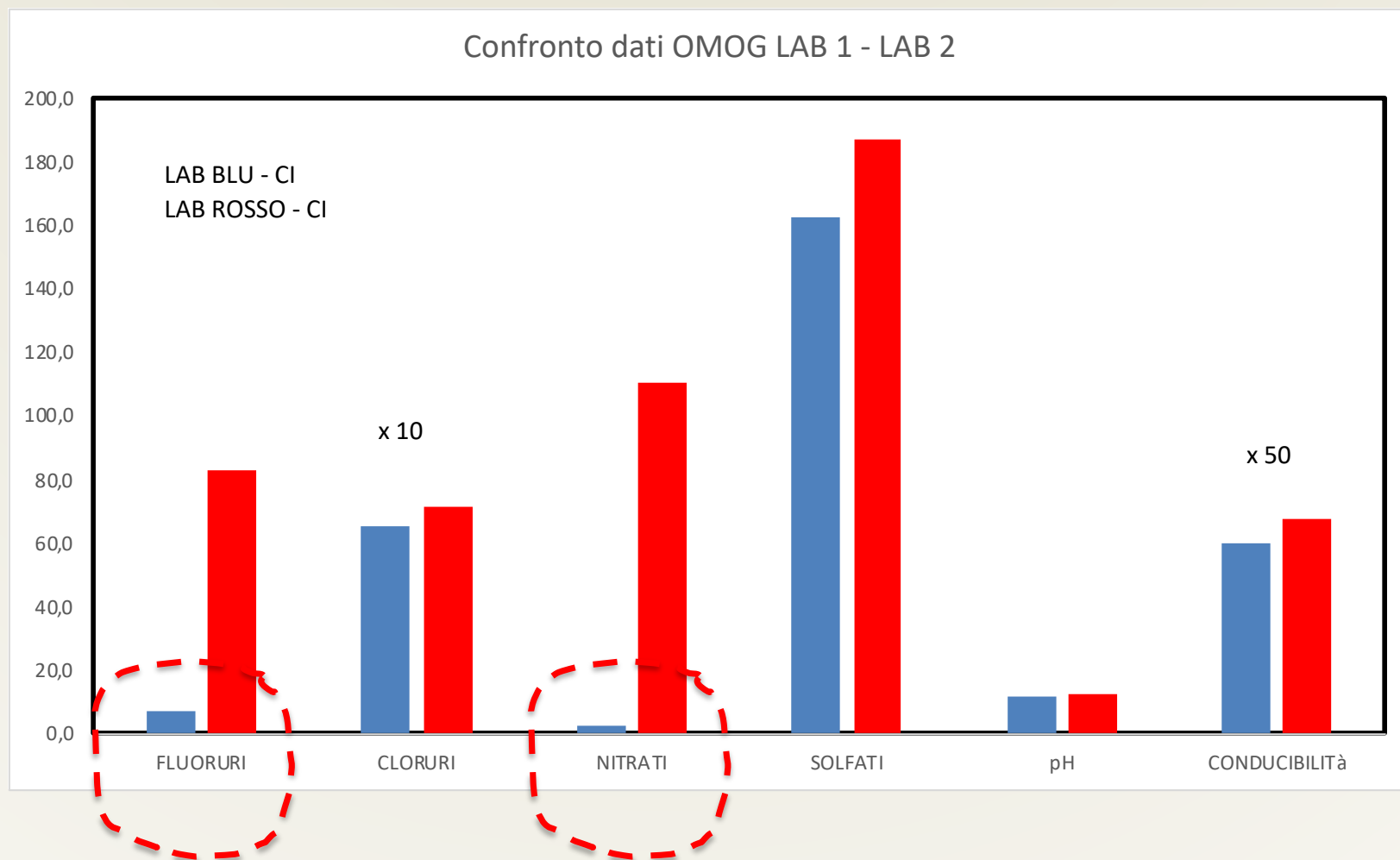
- 5 test di eluizione eseguiti nel laboratorio LAB 1 su 5 aliquote diverse di materiale
- Analisi dei parametri eseguiti nel LAB 1 mediante CI e ICP-OES
- Analisi dei parametri eseguiti nel LAB2 mediante CI e ICP-MS

AL TERMINE DELL'INSERIMENTO DEI RISULTATI

- 3 test di eluizione eseguiti nel laboratorio LAB 1 su 3 aliquote diverse di materiale
- Analisi dei parametri eseguiti nel LAB 1 mediante CI e ICP-OES
- Analisi dei parametri eseguiti nel LAB2 mediante CI e ICP-MS

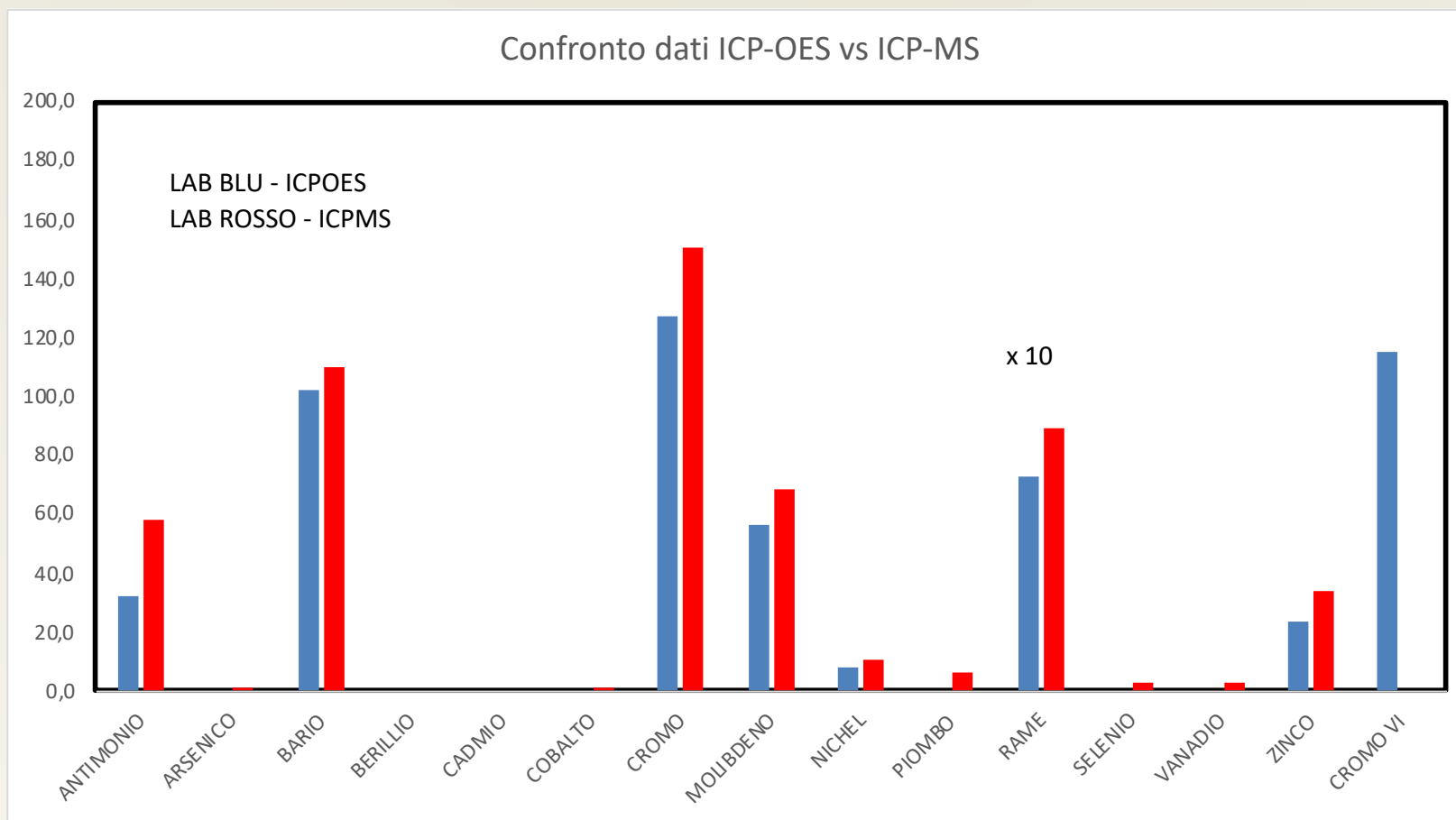
pH – Conducibilità
ANIONI

OMOGENEITA' su 5 aliquote

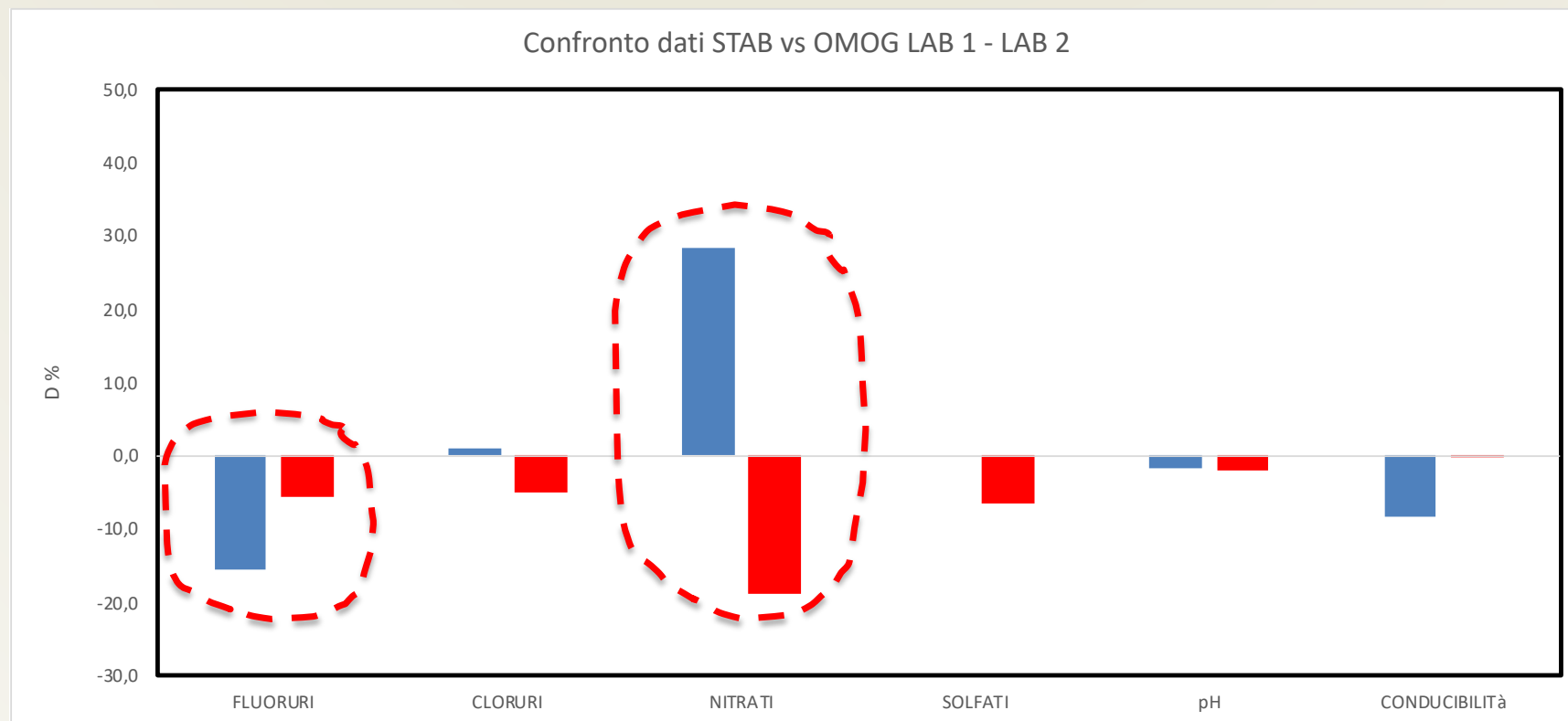


METALLI

OMOGENEITA' su 5 aliquote



STABILITA' su 3 aliquote dopo 1 mese



D% < 1-5% tranne F e NO₃

STABILITA'

Se i rifiuti non sono completamente «stabilizzati» possono modificare la «disponibilità» al rilascio di anioni e microelementi

Quindi è opportuno che i LAB

preparino gli eluati appena ricevuti i materiali

e poi

conservino gli eluati in frigorifero

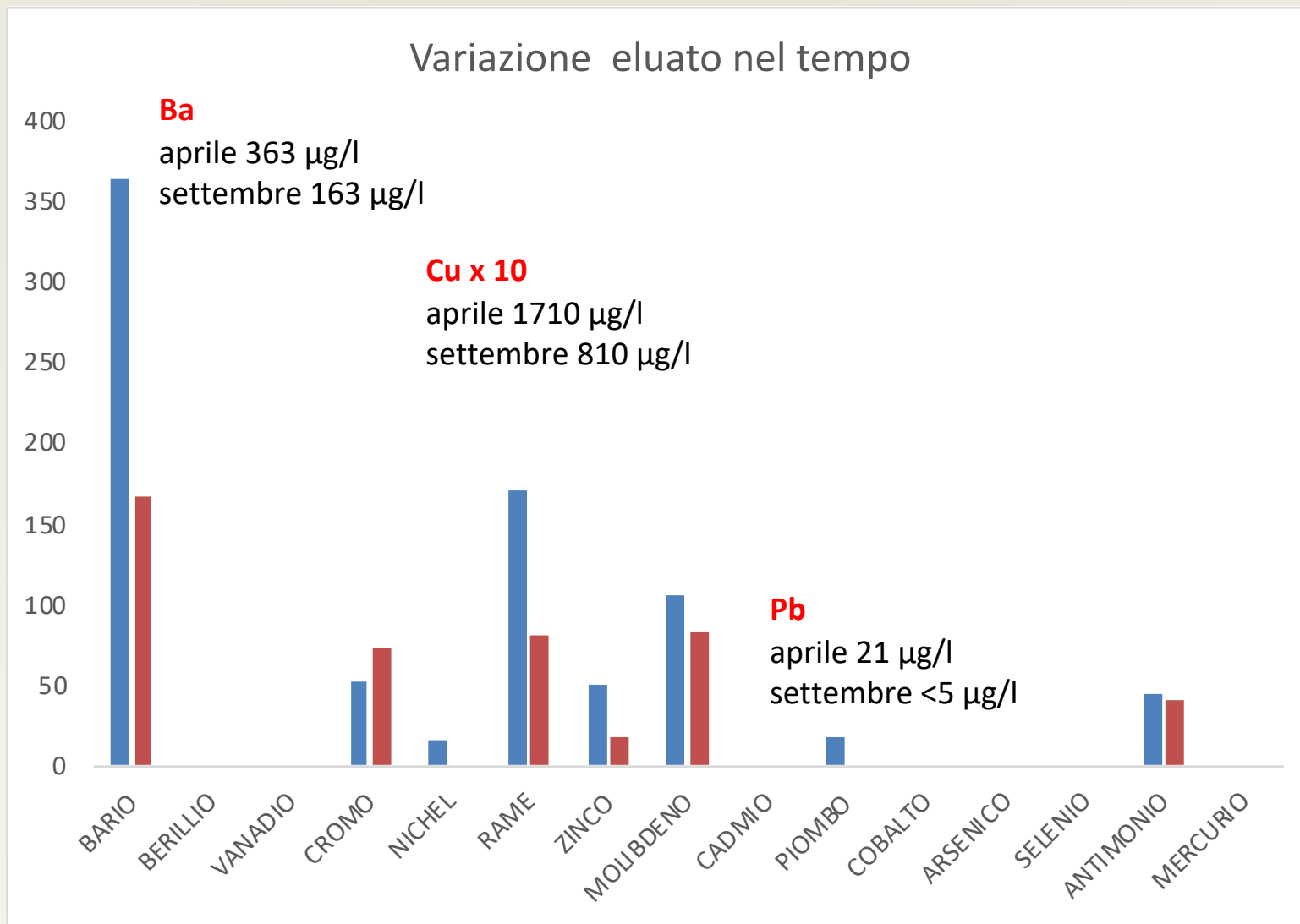
fino al momento dell'analisi

NON OLTRE 5-7gg

STABILITA'

2022									
	Prove test eluizione x UNICHIM					Prove test eluizione x UNICHIM			
	0789/22					0789/22			
	aprile					settembre			
	1	2	3	Media		1	2	3	Media
BARIO	344	363	383	363		171	159	170	167
BERILLIO	<5	<5	<5	<5		<5	<5	<5	<5
VANADIO	<10	<10	<10	<10		<10	<10	<10	<10
CROMO	52	53	51	52		73	72	74	73
NICHEL	16	17	17	17		<5	<5	<5	<5
RAME	1.623	1.643	1.836	1.701		831	781	820	811
ZINCO	45	52	53	50		19	18	18	18
MOLIBDENO	102	106	110	106		85	80	83	83
CADMIO	<3	<3	<3	<3		<3	<3	<3	<3
PIOMBO	11	21	21	18		<5	<5	<5	<5
COBALTO	<10	<10	<10	<10		<10	<10	<10	<10
ARSENICO	<10	<10	<10	<10		<10	<10	<10	<10
SELENIO	<10	<10	<10	<10		<10	<10	<10	<10
ANTIMONIO	48	42	41	44		41	39	40	40
MERCURIO	<3	<3	<3	<3		<3	<3	<3	<3

STABILITA'



WASTE-LETE-4

ANTICIPAZIONE

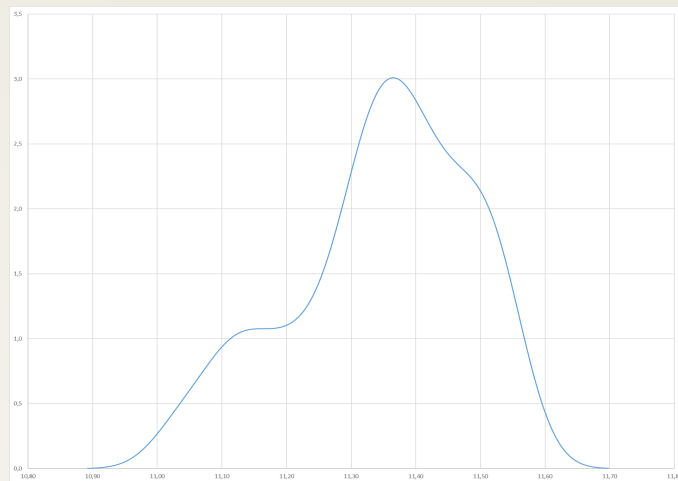
DI ALCUNI RISULTATI

Lo schema di distribuzione dei campioni

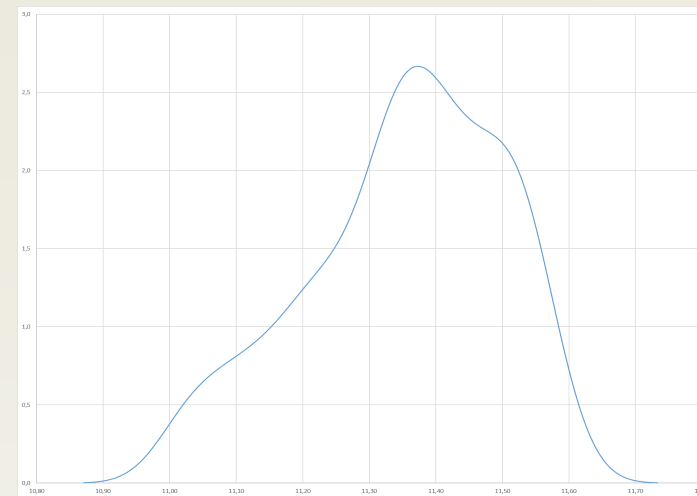
1. SOL 1 per metalli
2. SOL 2 per pH, Conducibilità, anioni
3. MAT 1A e 1B prove in doppio

WASTE-LETE-4 pH

pH	MAT 1A	MAT 1B
	pH	pH
p	129	125
x^*	11,353	11,358
s^*	0,142	0,151
$s^*\%$	1,25	1,33
$u(x^*)$	0,016	0,017



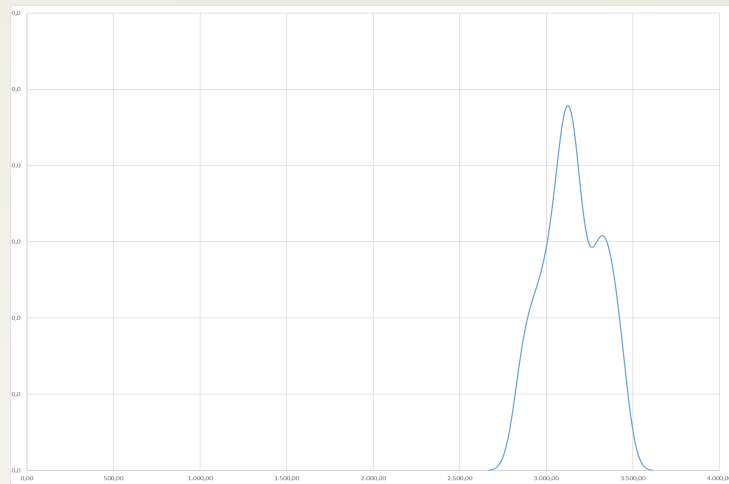
MAT 1A



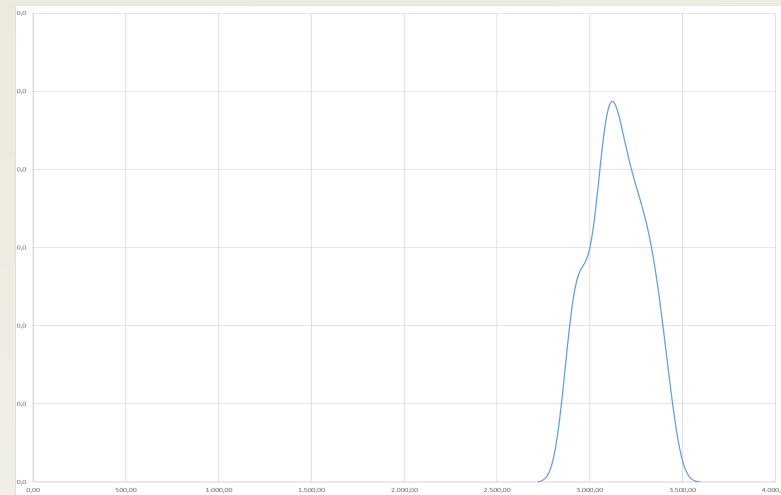
MAT 1B

WASTE-LETE-4 Conducibilità

Conducibilità	MAT 1A	MAT 1B
	Condutt.	Condutt.
p	139	125
x^*	3149,094	3147,569
s^*	181,986	163,626
$s^*\%$	5,78	5,20
$u(x^*)$	19,295	18,294



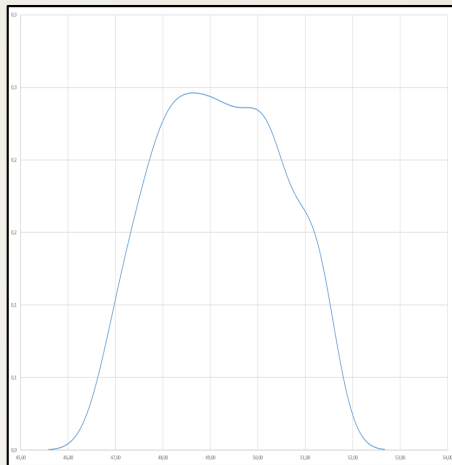
MAT 1A



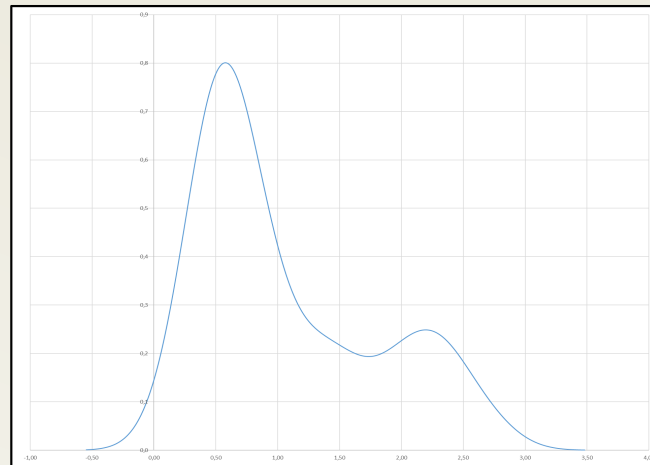
MAT 1B

WASTE-LETE-4 Cloruri

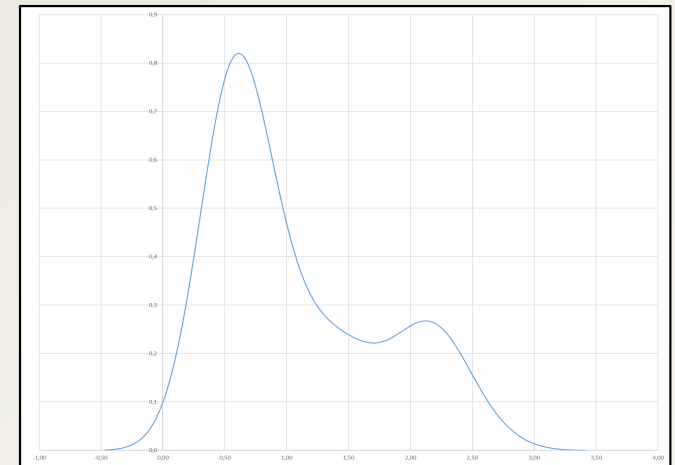
Cloruri	SOL 2	MAT 1A	MAT 1B
	Cl	Cl	Cl
p	142	100	89
x^*	49,206	1,027	1,049
s^*	1,430	0,731	0,693
$s^*\%$	2,91	71,19	66,07
$u(x^*)$	0,150	0,091	0,092



SOL 2B



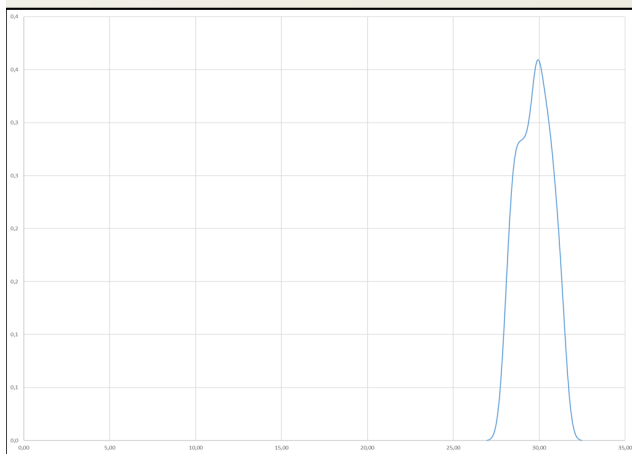
MAT 1A Cl



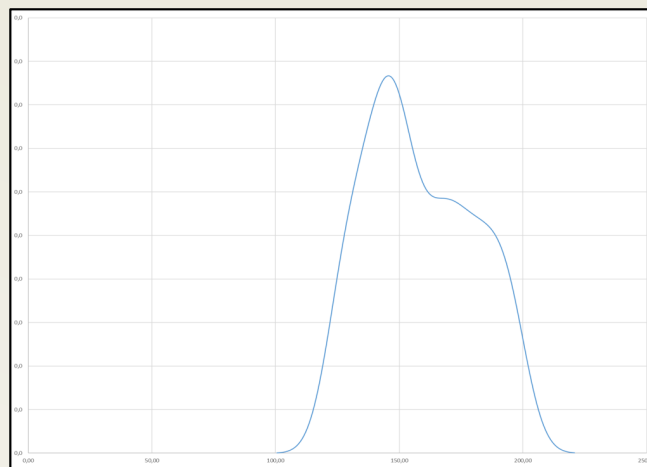
MAT 1B Cl

WASTE-LETE-4 Solfati

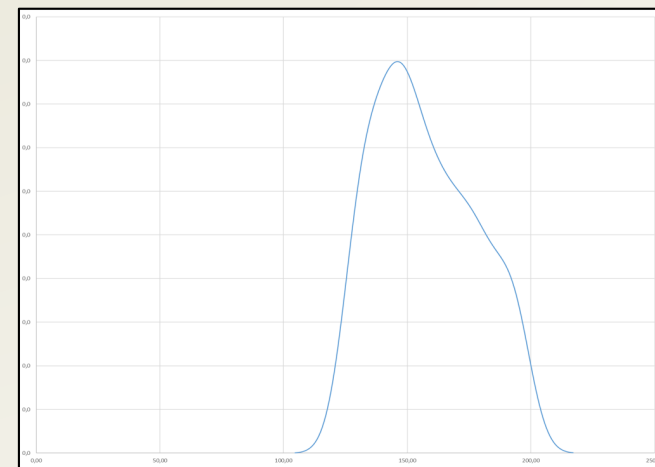
Solfati	SOL 2	MAT 1A	MAT 1B
	CI	CI	CI
p	138	138	127
x^*	29,726	158,230	157,109
s^*	1,048	24,260	22,338
$s^*\%$	3,53	15,33	14,22
$u(x^*)$	0,112	2,581	2,478



SOL 2B



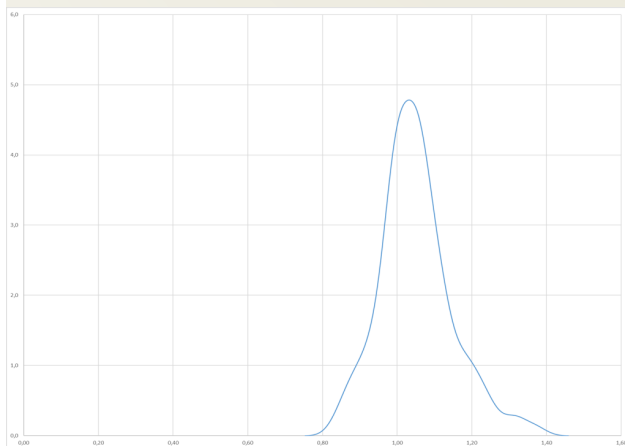
MAT 1A CI



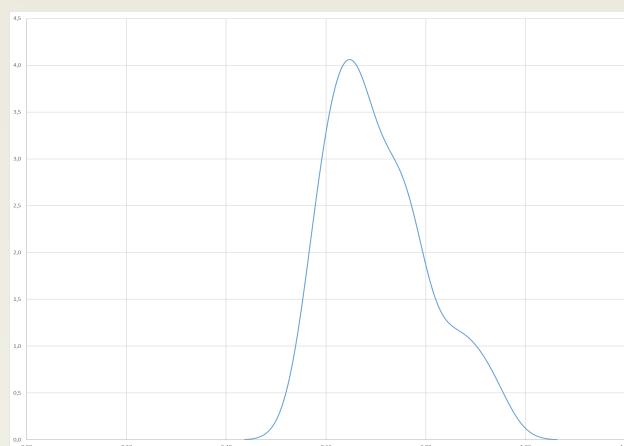
MAT 1B CI

WASTE-LETE-4 As

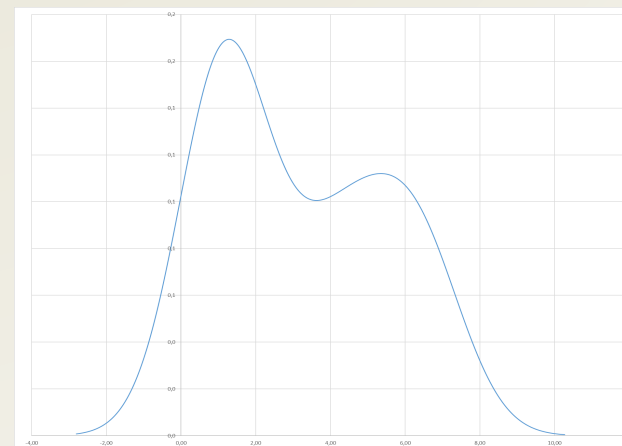
Arsenico	SOL 1		MAT 1A		MAT 1B	
	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES
p	77	19	83	19	76	20
x^*	1,043	2,170	0,800	4,482	0,752	3,927
s^*	0,051	1,440	0,237	3,282	0,197	3,421
$s^{*}\%$	4,93	66,37	29,61	73,23	26,21	87,10
$u(x^*)$	0,007	0,413	0,032	0,941	0,028	0,956



SOL 1A



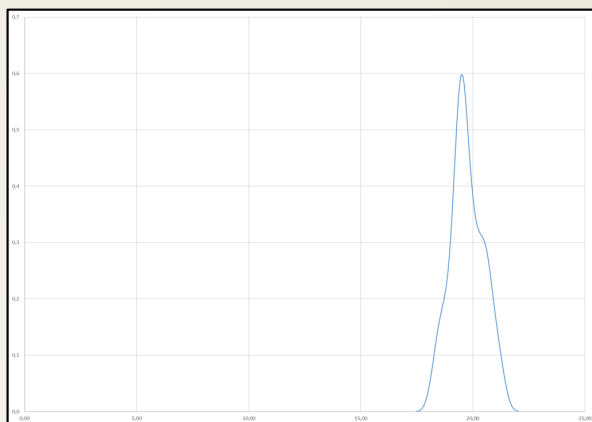
MAT 1A ICP-MS



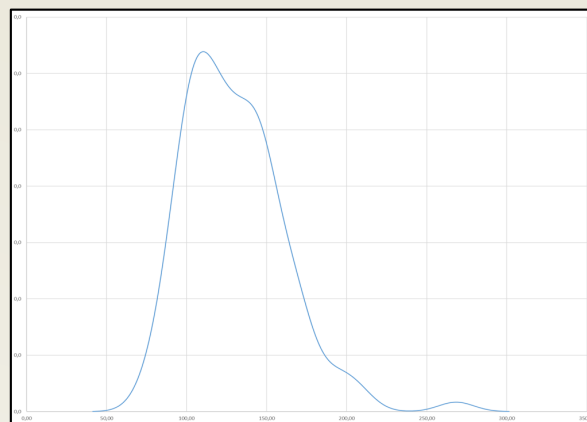
MAT 1A ICPOES

WASTE-LETE-4 Ba

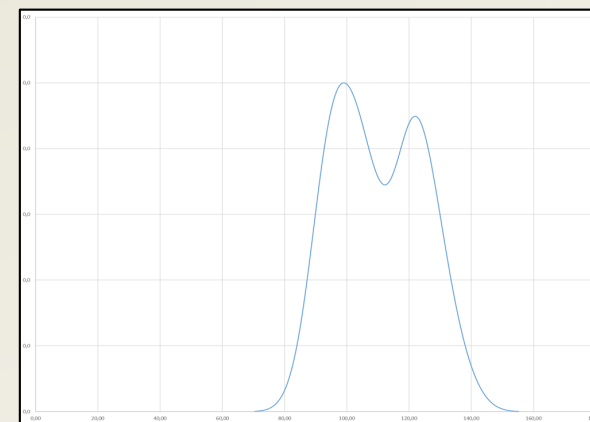
Bario	SOL 1		MAT 1A		MAT 1B	
	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES
p	111	64	112	78	109	68
x^*	19,805	19,979	129,023	111,245	127,923	111,672
s^*	1,545	1,982	29,714	28,183	29,197	26,965
$s^*\%$	7,80	9,92	23,03	25,33	22,82	24,15
$u(x^*)$	0,183	0,310	3,510	3,989	3,496	4,088



SOL 1A



MAT 1A ICP-MS

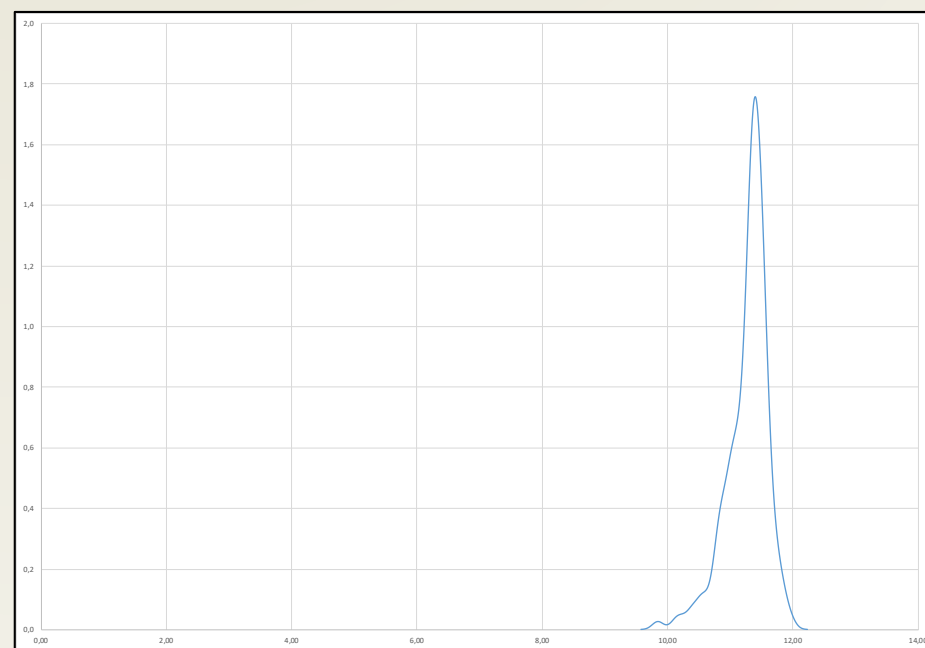


MAT 1A ICP-OES

Ripetibilità pH

**Stesso campione WASTE-LETE-4 MAT 1
due test di lisciviazione**

pH	
n	171
Livello	11,304
sr	0,035
CV%	0,312
r	0,100
sR	0,275
CV%	2,437
R	0,779

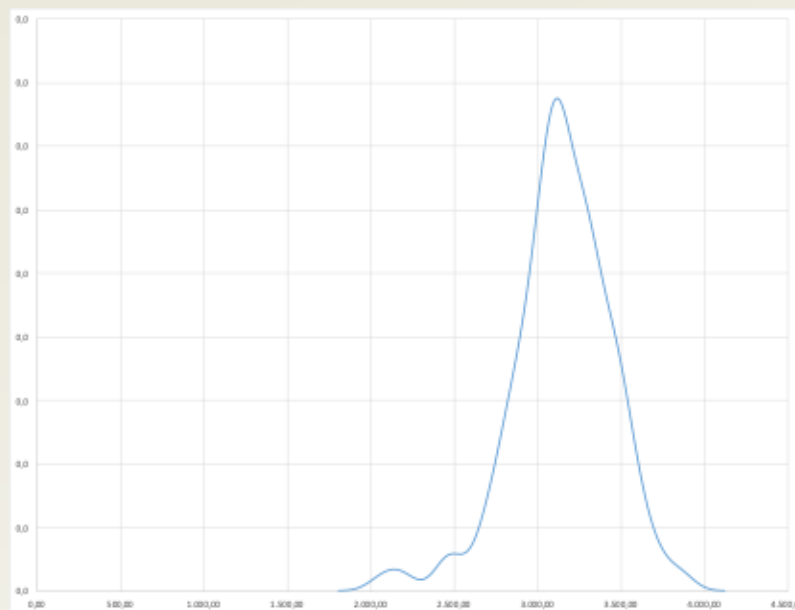


Range di valori trovati : **8,15- 11,96 upH**

Ripetibilità Conducibilità

Stesso campione WASTE-LETE-4 MAT 1 due test di lisciviazione

Conducibilità	
n	165
Livello	3163,059
sr	58,085
CV%	1,836
r	164,290
sR	266,815
CV%	8,435
R	754,666



Range di valori trovati : **841 - 3872 $\mu\text{S/cm}$**

CONFRONTO TECNICHE WASTE-LETE-4 SOL1-SOL 2

Metalli	ICP-MS	ICP-OES	Totale		ANIONI	CI
As	110	24	134		Cloruri	200
Ba	111	64	175		Solfati	200
Be	114	44	158		Nitrati	172
Cd	119	50	169		Fluoruri	189
Co	106	30	136			
Cr tot	118	67	185			
Cu	118	64	182		pH	NA
Mo	109	47	156		Conducibilità	NA
Ni	117	47	164			
Pb	121	26	147			
Sb	115	22	137			
Se	110	16	126			
V	115	51	166			
Zn	115	66	181			

CONFRONTO TECNICHE WASTE-LETE-4 MAT1

Metalli	ICP-MS	ICP-OES	Totale		ANIONI	CI
As	83	19	101		Cloruri	199
Ba	112	78	190		Solfati	194
Be	20	14	34		Nitrati	88
Cd	45	12	57		Fluoruri	130
Co	92	24	116			
Cr tot	116	82	198			
Cr (VI)	58 (VIS)	16 (CI)	74			
Cu	102	63	165		pH	190
Mo	111	74	185		Conducibilità	201
Ni	119	72	191			
Pb	105	35	140			
Sb	120	60	180			
Se	116	23	139			
V	102	36	138			
Zn	98	63	161			

CONFRONTO TECNICHE

Stesso campione WASTE-LETE-4 SOL1 E SOL 2

WASTE-LETE-4					
SOL 1 (µg/l)					
Parametro	Preparazione	ICP-MS	Differenza (%)	ICP-OES	Differenza (%)
As	1	1,073	7,3	2,170	117,0
Ba	20	19,8	-1,0	20,0	0,0
Be	1	1,041	4,1	1,06	6,0
Cd	1	0,988	-1,2	1,005	0,5
Cu	10	9,8	-2,0	10,17	1,7
Cr	10	9,8	-2,0	9,76	-2,4
Ni	2	1,98	-1,0	1,96	-2,0
Mo	2	1,98	-1,0	1,96	-2,0
Pb	2	2,00	0,0	2,34	17,0
Sb	1	1,04	4,0	2,61	161,0
Se	1	1,03	3,0	2,35	135,0
V	5	5,00	0,0	5,24	4,8
Zn	50	51,3	2,6	50,6	1,2
SOL 2 (mg/l)					
Parametro	Preparazione	CI	Differenza (%)		
Cloruri	50	49,21	1,6		
Fluoruri	1	0,993	0,7		
Nitrati	1	0,915	8,5		
Solfati	30	29,73	0,9		

Ripetibilità

Stesso campione WASTE-LETE-4 MAT 1 due test di lisciviazione

WASTE-LETE-4					
Parametro	MAT-1/A (µg/l)	MAT-1/B (µg/l)	Differenza (%)	limite r	Limite R
As	0,800	0,752	6,2		
Ba	129	127,9	0,9		
Be	0,056	0,042	28,6		
Cd	0,091	0,082	10,4		
Cu	0,533	0,542	-1,7		
Cr	132,5	132,3	0,2		
Cr(VI)	102,4	105,9	-3,4		
Ni	9,31	9,36	-0,5		
Mo	66,3	65,9	0,6		
Pb	6,19	6	-1,6		
Sb	41,9	42,4	-1,2		
Se	2,41	2,42	-0,4		
V	14,50	12,7	13,2		
Zn	25,4	27,8	-9,0		
Cloruri	700,2	698,2	0,3		
Fluoruri	1,027	1,049	-2,1		
Nitrati	1,030	1,015	1,5	0,2	2,4
Solfati	158,2	157,1	0,7	17,1	98,1
pH	11,35	11,36	-0,1	0,1	0,78
Conducibilità	3149	3148	0,03	164	755

WASTE-LETE-3			
Parametro	MAT-1/A (µg/l)	MAT-1/B (µg/l)	Differenza (%)
As	98,8	98,9	-0,1
Ba	94,1	88,12	6,6
Cd	17,51	16,08	8,5
Mo	1471	1419	3,6
Pb	4373	4112	6,1
Sb	276	260	6,0
Se	191	177	7,6
V	4,59	4,57	0,3
Zn	226	266	-16,3
Cloruri	2807	2823	-0,6
Fluoruri	140	139	0,7
Solfati	54,9	54,4	0,9
Conducibilità	21733	22174	-2,0

Ripetibilità

Stesso campione WASTE-LETE-4 MAT 1 due test di lisciviazione

WASTE-LETE-4					
Parametro	MAT-1/A (µg/l)	MAT-1/B (µg/l)	Differenza (%)	limite r	Limite R
As	0,800	0,752	6,2		
Ba	129	127,9	0,9		
Be	0,056	0,042	28,6		
Cd	0,091	0,082	10,4		
Cu	0,533	0,542	-1,7		
Cr	132,5	132,3	0,2		
Cr(VI)	102,4	105,9	-3,4		
Ni	9,31	9,36	-0,5		
Mo	66,3	65,9	0,6		
Pb	6,19	6	-1,6		
Sb	41,9	42,4	-1,2		
Se	2,41	2,42	-0,4		
V	14,50	12,7	13,2		
Zn	25,4	27,8	-9,0		
Cloruri	700,2	698,2	0,3		
Fluoruri	1,027	1,049	-2,1		
Solfati	158,2	157,1	0,7	17,1	98,1
pH	11,35	11,36	-0,1	0,1	0,78
Conducibilità	3149	3148	0,03	164	755

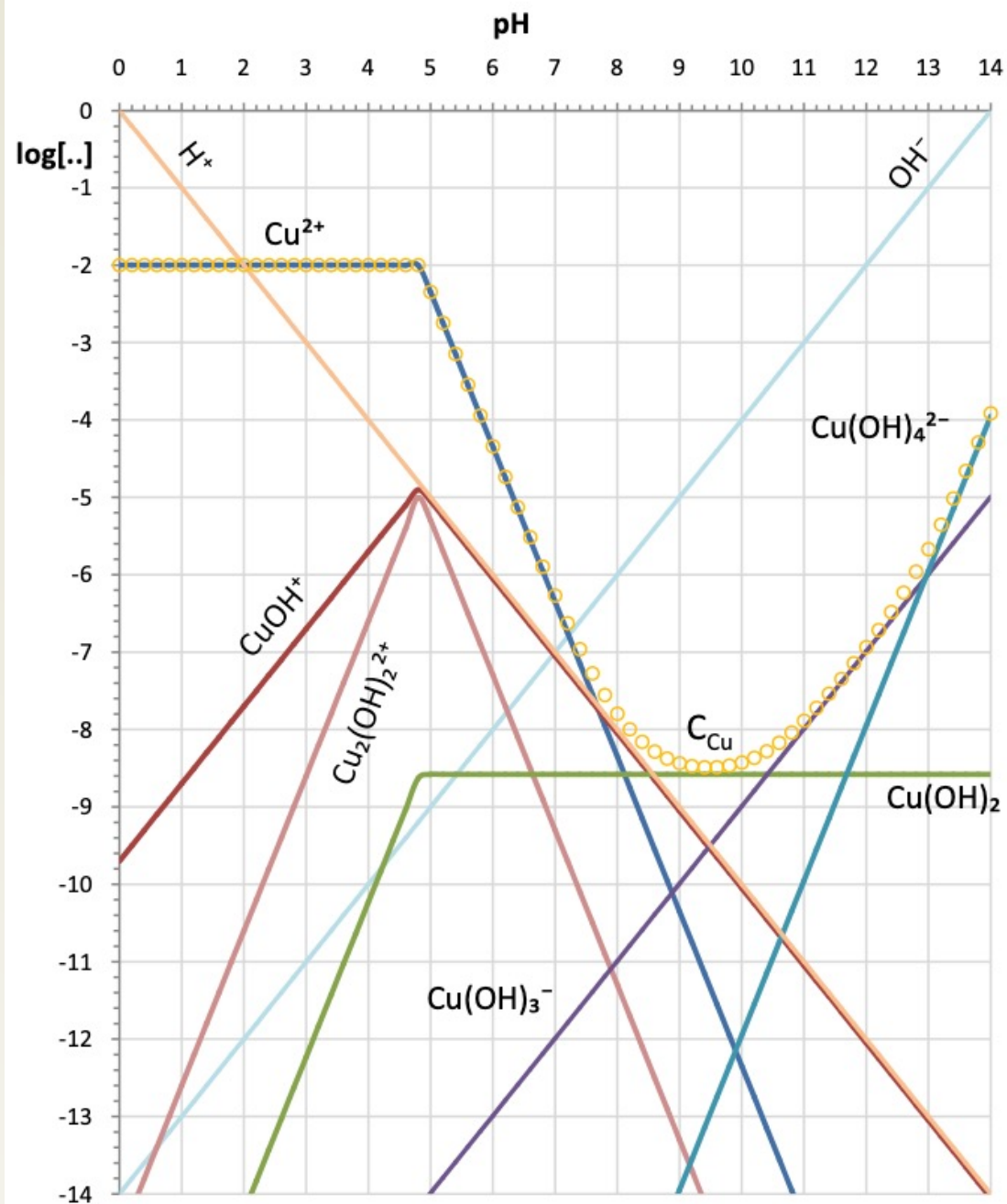


Figura 2.2 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di Cu^{2+} (incluso la reazione di precipitazione dell'idrossido). La curva con l'indicatore "o" rappresenta la concentrazione totale del rame nella soluzione, C_{Cu} , dopo la precipitazione dell'idrossido.

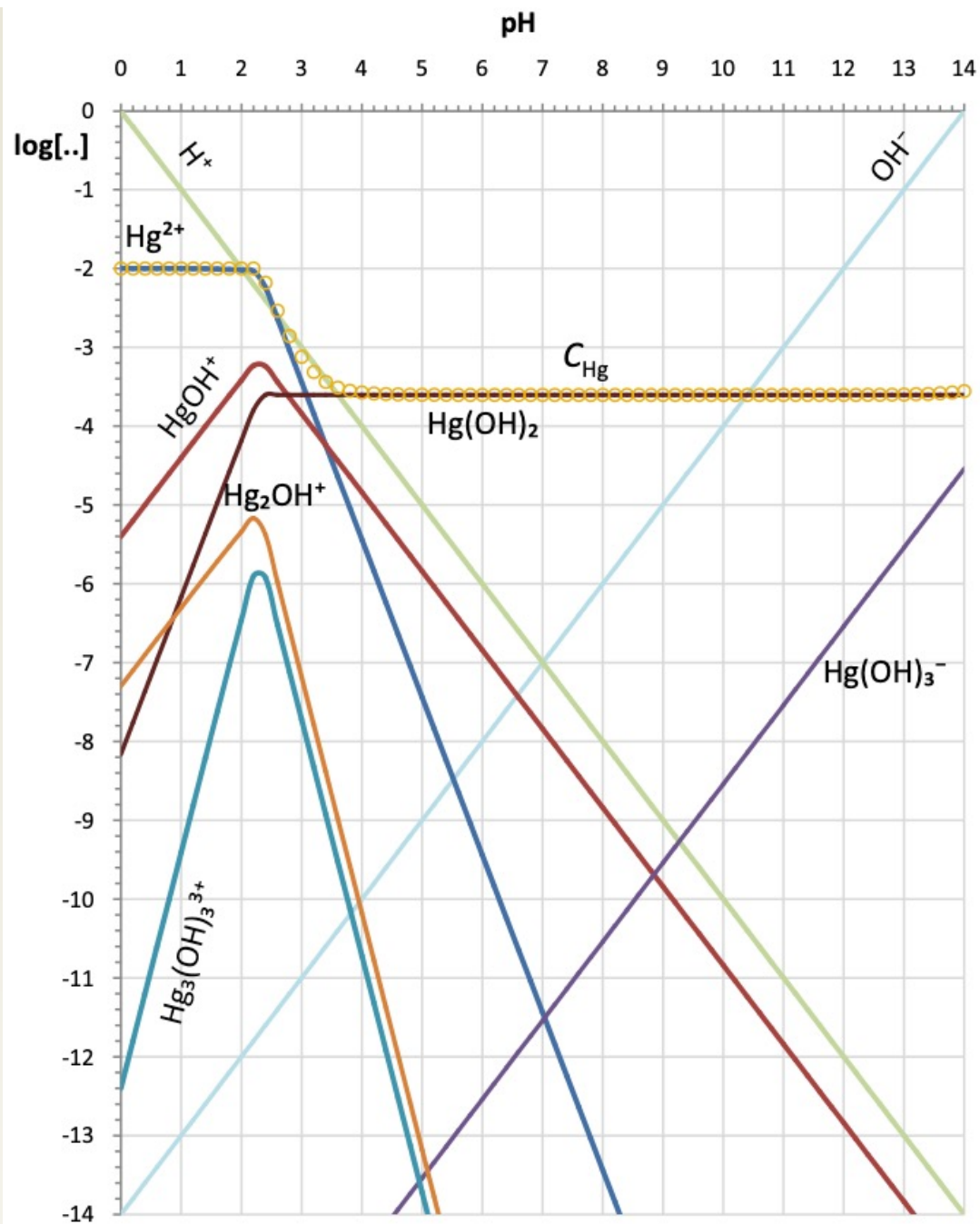


Figura 2.4 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di Hg^{2+} (incluso la reazione di precipitazione di $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$). La curva con l'indicatore "o" rappresenta la concentrazione totale del mercurio nella soluzione, C_{Hg} , dopo la precipitazione dell'idrossido.

PROSSIME SCADENZE

1. EMISSIONE DEL RDP WASTE-LETE-4

Dicembre 2023

2. ACCREDITAMENTO PROVA

Gennaio 2024

2. PROVA WASTE-LETE-5

(valutativa 2° semestre 2024)