

# POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



TESI DI LAUREA DI II LIVELLO

## **Valorizzazione dei rifiuti da veicoli a fine vita: un'analisi sui residui da combustione**

**Relatori:**

Barbara Ruffino  
Mariachiara Zanetti

**Candidato:**

Thomas Den Besten

A.A. 2019/2020

# Sommario

<b>1. VEICOLI A FINE VITA E LEGISLAZIONE.....</b>	<b>4</b>
1.1 GESTIONE DI UN VEICOLO A FINE VITA.....	7
1.2 CAR FLUFF.....	8
1.3 NORMATIVA IN MATERIA DI ELV.....	11
1.3.1 GIAPPONE.....	11
1.3.2 STATI UNITI.....	11
1.3.3 ITALIA (ed Europa).....	12
1.4 COMBUSTIBILE SOLIDO SECONDARIO.....	15
1.4.1 CAR FLUFF COME CSS-COMBUSTIBILE.....	18
<b>2. SOLUZIONI PER IL RECUPERO DELL'ASR.....</b>	<b>20</b>
2.1 END OF WASTE.....	20
2.2 TECNOLOGIE PER L'OTTIMIZZAZIONE FISICA E MECCANICA DELL'ASR.....	22
2.2.1 LABORATORI ARGONNE.....	22
2.2.2 SALYP.....	24
2.2.3 GALLOO.....	24
2.2.4 TECNOLOGIA SCHOLZ.....	26
2.2.5 PROCESSO WITTEN.....	27
2.2.6 PROCESSO DI RICICLAGGIO DI VOLKSWAGEN-SICON.....	27
2.2.7 TECNOLOGIE DI SEPARAZIONE OTTICHE.....	29
2.3 TRATTAMENTI TERMOCHIMICI PER LA PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI.....	30
2.3.1 PIROLISI.....	30
2.3.2 GASSIFICAZIONE.....	35
2.4 COMBUSTIONE DIRETTA PER IL RECUPERO DI ENERGIA.....	36
2.4.1 CO-INCENERIMENTO CON ALTRI RIFIUTI.....	37
2.4.2 USO COME COMBUSTIBILE IN PROCESSI METALLURGICI.....	39
2.5 POSSIBILI REIMPIEGHI DELLA FRAZIONE FINE.....	40
2.6 CONFERIMENTO IN DISCARICA.....	41
<b>3. CENERI: STUDI ED ESPERIENZE SUI RESIDUI DI COMBUSTIONE.....</b>	<b>42</b>
3.1 STUDIO COREANO 2007.....	43
3.2 STUDIO ITALIANO 2015.....	45
3.3 STUDIO ITALIANO 2013.....	48
3.4 STUDIO SPAGNOLO 2016.....	52
<b>4. ANALISI E STUDIO DEI CAMPIONI DI FLUFF.....</b>	<b>54</b>

4.1	2007 .....	54
4.2	2017 .....	57
4.3	BONIFICA E CAMPIONAMENTO DICEMBRE 2019 .....	60
<b>5.</b>	<b>ATTIVITA' SPERIMENTALE .....</b>	<b>62</b>
5.1	CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI DI FLUFF .....	63
5.1.1	ANALISI MERCEOLOGICA .....	63
5.1.2	TEST DI CESSIONE SULLA FRAZIONE FINE .....	66
5.3	ANALISI DELLE CENERI .....	68
5.3.1	COMMINUZIONE DEI CAMPIONI .....	68
5.3.2	COMBUSTIONE DEI CAMPIONI .....	70
5.3.3	ANALISI DELLA VARIANZA .....	76
5.3.4	MINERALIZZAZIONE DEI CAMPIONI DI CENERE .....	79
5.4	CONFRONTO CON DATI DA LETTERATURA .....	85
5.4.1	CENERI DA COMBUSTIONE DI CAR FLUFF .....	85
5.4.2	CENERI DA COMBUSTIONE DI RSU .....	87
5.5	TERMOVALORIZZATORE DI TORINO: ASR COME ALIMENTAZIONE ALTERNATIVA ....	89
5.6	VALORIZZAZIONE DELLE CENERI .....	94
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>96</b>
	<b>Appendice .....</b>	<b>98</b>
	<b>Bibliografia.....</b>	<b>102</b>

# 1. VEICOLI A FINE VITA E LEGISLAZIONE

Sebbene il tasso di immatricolazione di nuovi veicoli negli ultimi anni sia mediamente in calo, il numero di autovetture circolanti nei paesi europei e in generale nel mondo appare comunque in aumento, principalmente a causa della crisi economica globale che ne ha innalzato l'età media riducendo la tendenza della popolazione di sostituire il proprio mezzo di trasporto.

Stando ai dati raccolti da UNRAE (Unione Nazionale Rappresentanti Veicoli Esteri) le autovetture circolanti nel nostro paese al 30.06.2019 sono all'incirca 38.190.000, secondi in Europa per numero di veicoli dietro alla sola Germania e di cui il 31.3% risultano rispondenti alle direttive ante Euro 4 ossia immatricolate prima del 2006 (1): numeri che fanno emergere l'anzianità dei veicoli all'attivo nel nostro Paese, dal momento che secondo i dati raccolti dall'ACI l'età media del parco circolante totale è giunta a 10,8 anni; confrontando l'Italia con gli altri paesi europei emerge che in realtà non ci si discosta molto dalla media del continente, la quale si assesta intorno ai 10.5 anni, seppur si è ben distanti dai 6.3 anni del Lussemburgo e i 7.8 del Regno Unito, rispettivamente al primo e secondo posto di questa speciale classifica. Un parco auto circolante avente una tale età media è dunque direttamente collegato alla necessità di smaltire determinati veicoli una volta che questi giungono a fine vita.

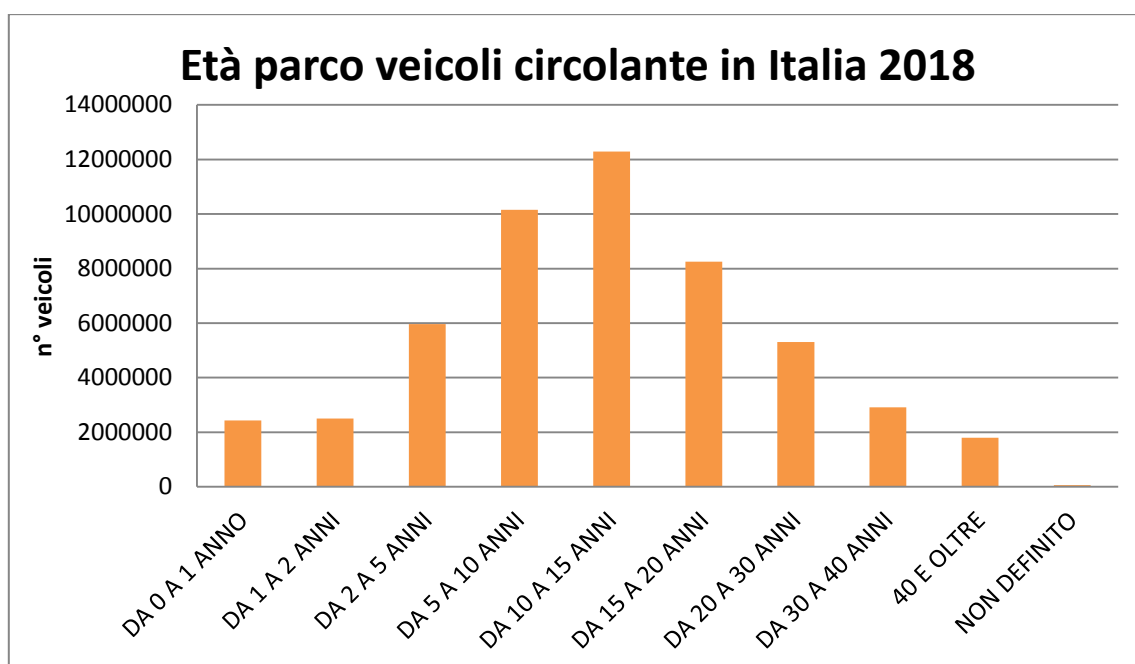


Figura 1. Numero di veicoli in Italia per fascia di età al 2018 (2)

I veicoli fuori uso anche detti ELVs (end-of-life vehicles) costituiscono un rifiuto ai sensi dell'articolo 1 della direttiva 75/442/CEE, nella quale si definisce rifiuto qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi secondo le disposizioni nazionali vigenti.

Il trattamento dei veicoli fuori uso rappresenta uno degli obiettivi delle politiche europee per quanto riguarda la gestione dei rifiuti. Attraverso la Direttiva 2000/53/CE è stato infatti imposto agli stati membri di raggiungere entro il 2015 obiettivi minimi di riciclaggio e di recupero, rispettivamente l'85% e il 95% del peso complessivo del mezzo; tale direttiva ha introdotto il regime della

responsabilità estesa del produttore nel settore automobilistico, individuando a monte, e quindi direttamente ai produttori di vetture, il compito di assicurare il raggiungimento di questi obiettivi: grande importanza viene infatti attribuita al settore e alla necessità che la filiera del trattamento di veicoli fuori uso si specializzi sempre di più, incentivando il miglioramento delle tecniche di *riciclo*, *reimpiego* e *recupero* dei componenti delle autovetture. A causa della complessità dei singoli componenti e dell'eterogeneità dei materiali utilizzati, alcuni dei quali classificabili come pericolosi, viene imposto un insieme di operazioni di trattamento ben definito e ordinato, ognuna con la propria specificità ma anche interdipendenza, dal momento che andrà successivamente ad influenzare le fasi successive. La demolizione di veicoli infatti produce una considerevole varietà di rifiuti, in particolare: rottami ferrosi e non ferrosi, rottami metallici misti, marmitte catalitiche, vetri, pneumatici, plastiche, batterie, oli esausti, carburante e liquidi vari.

Nel 2017 nei 28 paesi dell'Unione Europea si sono registrati, secondo dati Eurostat, 6.663.000 ELVs, quasi mezzo milione in più rispetto ai due anni precedenti in cui l'ammontare di veicoli avviati a fine vita è risultato al di sotto dei 6 milioni. Tale quantità corrisponde ad un peso indicativo di 7.252.000 tonnellate di rifiuti prodotti in un anno derivati esclusivamente dalla rottamazione di autoveicoli, i quali devono essere per quanto possibile avviati a recupero e a riciclo. Solo in Italia nel 2016 (ultimi dati Eurostat disponibili) da circa 979.000 veicoli fuori uso sono state prodotte 1.086.000 tonnellate di rifiuti, valori in decisa crescita rispetto al 2012 in cui si è registrato il quantitativo di rifiuti più basso negli ultimi 10 anni (3).

Secondo quanto previsto dal Decreto Legislativo 209/2003, attraverso cui è stata recepita nel nostro Paese la Direttiva 2000/53/CE e in particolare *nell'Art. 2*, tale Decreto disciplina (4):

- a) le misure volte, in via prioritaria, a prevenire la produzione di rifiuti derivanti dai veicoli e, in particolare, le misure per ridurre e per controllare le sostanze pericolose presenti negli stessi veicoli, da adottare fin dalla fase di progettazione, per prevenire il rilascio nell'ambiente di sostanze pericolose, per facilitare il reimpiego, il riciclaggio e il recupero energetico e per limitare il successivo smaltimento di rifiuti pericolosi;
- b) le prescrizioni da osservare nella progettazione e nella produzione dei veicoli nuovi per incoraggiare e per favorire il recupero dei veicoli fuori uso e dei relativi componenti e materiali, compreso lo sviluppo del mercato dei materiali di demolizione recuperati, privilegiando il reimpiego e il riciclaggio, in modo da ridurre il volume dei rifiuti da smaltire;
- c) le altre azioni necessarie per favorire il reimpiego, il riciclaggio e il recupero di tutte le componenti metalliche e non metalliche derivanti dal veicolo fuori uso e, in particolare, di tutte le materie plastiche;
- d) le misure volte a migliorare la qualità ambientale e l'efficienza delle attività di tutti gli operatori economici coinvolti nel ciclo di vita del veicolo, dalla progettazione dello stesso alla gestione finale del veicolo fuori uso, per garantire che il riciclaggio, il recupero e lo smaltimento del veicolo medesimo avvenga senza pericolo per l'ambiente ed in modo economicamente sostenibile;
- e) le responsabilità degli operatori economici.

Si pone dunque grande rilevanza al tema del recupero, riciclo e riutilizzo delle componenti del veicolo, al fine di ridurre al minimo le quantità di materiali da smaltire in discarica. Il destino di questi rifiuti può dunque essere:

- Reimpiego o riuso, ossia riutilizzare i componenti del veicolo per lo stesso scopo per cui sono stati realizzati;
- Riciclaggio, ossia ritrattare le componenti al fine di ricavare materiali utili ed impiegarli per la loro funzione originaria o per altri scopi, escluso il recupero energetico;
- Recupero Energetico, che consiste nell'incenerimento diretto del rifiuto, sia da solo che mescolato assieme ad altre tipologie di rifiuti, al fine di recuperare il calore generato;
- Recupero, quindi tutte le operazioni applicabili quali l'utilizzo come combustibile, il recupero di metalli, oli o di altre sostanze inorganiche, il recupero dei prodotti provenienti dai catalizzatori nonché le altre operazioni previste nell'Allegato II B della Direttiva 75/442/Cee;
- Smaltimento, come il deposito in discarica o il trattamento biologico.

Sempre secondo il D.Lgs 209/2003 gli operatori economici (produttori, distributori, operatori addetti alla raccolta e tutte le figure di competenza) hanno il dovere di garantire, come già riportato, che entro il 1° Gennaio 2015:

- La percentuale di reimpiego e di recupero sia almeno pari al 95% del peso medio per veicolo
- La percentuale di reimpiego e di riciclaggio sia pari almeno all'85% del peso medio per veicolo

Dai dati Eurostat del 2016 emerge che la percentuale di reimpiego e riciclaggio in Italia raggiunge l'82.5%, in calo a confronto con l'84.6% dell'anno precedente e contro una media europea dell'87%. Ancora più allarmanti sono i dati relativi alle percentuali di reimpiego e recupero, dove con l'82.6% il nostro paese si trova ben al di sotto sia degli obiettivi prefissati sia della media europea, la quale nel 2017 arriva a toccare ben il 97%: tutto ciò nonostante esistano già oggi processi e tecnologie tramite cui poter agevolmente sia raggiungere gli obiettivi prefissati dall'UE sia migliorare la percentuale di riciclaggio. Analizzando infatti i risultati ottenuti dai principali Paesi europei (Italia, Germania, Francia, Spagna e Regno Unito) il nostro risulta essere quello più distante dal target di recupero: al 2017 la Germania ha un tasso di recupero pari al 98.4% e un tasso di riciclaggio all'89.5%, la Spagna 94% come tasso di recupero e 85.8% per il tasso di riciclaggio, la Francia 94.6% per il recupero e 87.4% per il riciclaggio e infine il Regno Unito ha un tasso di recupero pari al 94.1% e un tasso di riciclaggio pari al 86.5% (3).

Tutto ciò in Italia non avviene poiché vi sono carenze strutturali alla base, le quali han fatto sì che non si registrasse nessun progresso negli corso degli anni causando un sostanziale stato di stabilità, in particolar modo nel settore del recupero energetico. Come afferma l'ISPRA nel "Rapporto Rifiuti Speciali 2019": "Il rifiuto prodotto dagli impianti di frantumazione rappresenta la frazione principale avviata a smaltimento e costituisce uno tra i maggiori problemi dell'intera filiera. Una corretta decontaminazione degli autoveicoli, viste le caratteristiche di potere calorifico possedute dal fluff, costituito essenzialmente da materiali organici, ne consentirebbe un efficace recupero energetico" (5).

## 1.1 GESTIONE DI UN VEICOLO A FINE VITA

Secondo quanto previsto dal D.lgs. 209/2003, quando un veicolo viene avviato a fine vita viene gestito da appositi impianti di trattamento autorizzati, per poter così poi essere sottoposto a riutilizzo, riciclaggio e recupero. In questi impianti avviene la fase di demolizione, costituita principalmente dai seguenti trattamenti:

### 1. Bonifica e messa in sicurezza del veicolo:

la prima fase consiste nella rimozione delle sostanze potenzialmente inquinanti e pericolose, che devono essere rese identificabili dai produttori mediante una specifica etichettatura; le operazioni devono avvenire in condizioni di massima sicurezza per cui devono essere svolte su aree impermeabilizzate e preferibilmente al chiuso, onde evitare contaminazioni del suolo. Tra le componenti da rimuovere vi sono gli accumulatori, gli oli esausti ed i relativi filtri, i liquidi refrigeranti e i liquidi dei freni, i carburanti, gli airbag e tutti i componenti contenenti mercurio;

### 2. Demolizione del veicolo:

questa fase prevede lo smontaggio e la rimozione di tutte le componenti riciclabili o riutilizzabili direttamente, suddividendole per tipologia e caratteristiche secondo la destinazione finale. Queste comprendono pezzi di ricambio commercializzabili e recuperabili, la rimozione del catalizzatore, dei componenti metallici contenenti rame, alluminio e magnesio, la rimozione degli pneumatici, dei grandi componenti in plastica come paraurti, cruscotto e serbatoi e dei componenti in vetro;

L'insieme delle prime due fasi può comportare una riduzione in peso dei veicoli compresa tra il 5% e il 35% (6).

### 3. Frantumazione della carcassa:

ciò che rimane del veicolo a seguito delle fasi precedenti è destinata all'impianto di frantumazione. Questa viene eseguita generalmente tramite mulini a martello e consiste nella riduzione del veicolo smontato a frammenti di dimensioni inferiori. A seguito della frantumazione vera e propria il trattamento prevede il recupero della frazione metallica tramite processi di vagliatura, separazione magnetica, elettrostatica e densimetrica che la suddividono dalla frazione non metallica: le componenti metalliche (ripartite all'incirca in un 65% di leghe ferrose e in un 5% di non ferrose sul peso totale del veicolo (6)) vengono generalmente destinate a processi di fusione in acciaieria mentre le parti non metalliche sono indirizzate a recupero, anche energetico, o allo smaltimento in discarica.

Al termine di queste fasi l'ammontare di materiali recuperati dal veicolo è circa il 75% del peso iniziale dell'ELV, mentre il restante 20/25% costituito da residui non metallici rappresenta un particolare rifiuto denominato *car fluff* o *ASR* (Automotive Shredder Residue), che può essere classificato come pericoloso o non-pericoloso.

Tabella 1 – Composizione media di un ELV (6)

<b>Materiale</b>	<b>% sulla massa totale</b>
Metalli ferrosi	65,4-71,0
Metalli non ferrosi	7,0-10,0
Plastiche	7,0-9,3
Gomma (compresi pneumatici)	4,0-5,6
Vetro	2,9-3,0
Fluidi	0,9-6,0
Batteria	1,0-1,1
Polimeri di processo	1,0-1,1
Componenti elettriche/elettroniche	0,4-1,0
Altro	1,0-5,9

## 1.2 CAR FLUFF

Il car fluff, detto anche ASR (*Automotive Shredder Residue*), è una miscela fortemente eterogenea di rifiuti costituita sia da materiali organici quali materie plastiche, gomma, gomma-piuma, tessuti, legno, sia da materiali inorganici (per la maggior parte metalli ma anche vetri e inerti).



Figura 2. Cumulo di fluff pesante presso un impianto di frantumazione (7)

Dalla Tabella 2 che segue, tratta dalla pubblicazione (8) è possibile osservare una composizione approssimativa dell'ASR suddiviso nelle principali frazioni che lo compongono:

Tabella 2 – Approssimativa composizione del car fluff (8)

<b>Materiale</b>	<b>% in peso del fluff</b>
Tessili	27–27.2
Plastiche	19–20.2
Metalli	1–4.6
Gomma	2.8–7
Cellulosa	0.2–1
Fini	45



Occorre però specificare che la composizione di un campione di fluff, proprio per via della sua eterogeneità non può essere considerata un dato universale in quanto può variare notevolmente da un campione dall'altro non essendo le sue componenti ordinatamente distribuite al suo interno. Ulteriori fattori che influenzano la composizione del fluff possono essere semplicemente le differenze tra un impianto di frantumazione ed un altro, nel caso vengano adottate tecniche e strumentazioni diversi nelle fasi di disassemblaggio, bonifica e frantumazione finale, oppure l'anno di produzione del veicolo, considerando la tendenza ad impiegare sempre più prevalentemente materiali plastici, così da ridurre i costi, il peso del veicolo e conseguentemente anche il consumo di carburante necessario.

Il fluff in uscita dagli impianti di frantumazione è composto generalmente nel seguente modo:

- per circa il 50% da una frazione ricca in plastiche
- per il 23% da una frazione mista costituita da tessuti, gomma e carta
- per il 12% da metalli ferrosi e non ferrosi
- per il 7% da vetri
- per il 5% da frammenti di conduttori elettrici

L'ASR viene generalmente suddiviso in due macro-categorie in funzione del peso, distinguendo così il fluff leggero dal fluff pesante:

- la frazione leggera, detta per l'appunto fluff leggero (o light fluff) ammonta dal 75% al 90% in peso rispetto al totale del fluff generato nel processo e consiste nel materiale raccolto tramite un apposito aspiratore posto al di sopra del mulino di frantumazione, il quale separa dalla parte metallica più pesante la maggior parte delle componenti non metalliche
- la frazione pesante, il fluff pesante (o heavy fluff) che è formato da una piccola parte di materiali pesanti prevalentemente polimerici (dal 10 al 25%) che permane dopo l'aspirazione e dopo i processi di separazione dei metalli: contiene percentuali di metalli, di vetro ma anche frazioni inerti come suolo e sabbia

Nella Tabella 3 sottostante, tratta da uno studio sulle potenzialità dell'ASR condotto nel Regno Unito (9), sono indicate percentuali più dettagliate dei vari materiali relative a quattro differenti campioni di fluff appositamente selezionate ed utilizzate, da cui si evince quanto la composizione di un campione possa essere variabile:

Tabella 3 - Composizione di quattro diversi campioni di fluff (9)

Materiale	% in peso			
	#1	#2	#3	#4
Plastica	47.88	45.21	51.67	42.97
Schiuma	2.94	2.93	2.70	2.21
Gomma	15.88	17.65	8.24	23.61
Tessili	10.35	8.65	12.23	10.61
Sughero	11.05	14.76	13.22	12.86
Legno	1.17	1.34	0.64	1.53
Cavi elettrici	1.76	2.10	1.76	0.14
Vetro	0.82	0.63	0.93	0.53
Carta	0.47	0.31	0.38	0.26

Cartone	0.23	0.01	0.56	0.90
Polvere	0.35	0.29	0.41	0.27
Materiali fini	6.57	5.00	6.01	3.02
Metalli	0.47	1.10	1.24	1.10
Altro	0.06	0.02	0.01	0.00

Oltre che in funzione della composizione, un'altra classificazione può essere fatta in funzione della pezzatura dei materiali, suddividendo i materiali a seguito di un'analisi granulometrica da cui si ottiene che in media le frazioni di diversa dimensione possono distribuirsi ad esempio nel seguente modo:

Tabella 3 – Esempio classificazione granulometrica del fluff (9)

Classe granulometrica	% in peso
< 2 mm	< 1
3-15 mm	40
16-30 mm	50
30-40 mm	10
40-50 mm	< 1
> 50 mm	< 1

La maggior parte della composizione dell'ASR è costituita da materiali combustibili, aventi quindi un alto potere calorifico: basti pensare a materiali come le plastiche, la gomma, i materiali tessili o ancora la carta e il legno; la restante frazione è invece formata da materiali non combustibili.

In Tabella 4, tratta da (10), sono riportati valori sperimentali indicativi per i poteri calorifici inferiori delle varie componenti:

Tabella 4 – Valori di potere calorifico inferiore per alcune componenti del fluff

Materiali	PCI (kJ/kg)
Carta	17064
Gomma	31391
Gommapiuma	32855
Legno	14917
Metallo	0
Miscellaneo (4-10 mm)	21051
Plastica	36967
Tessile leggero	26951
Tessile pesante	30905
Vetro	0
< 4 mm	9918
<b>Fluff complessivo inalterato</b>	<b>24088</b>

Risulta opportuno dunque sfruttare questa potenzialità termica del fluff per riuscire ad avvicinarsi ai target di recupero europei del 95% in peso del veicolo: dal momento che come già accennato questo rifiuto rappresenta una quota in peso fino al 20/25% dell'ELV è evidente che senza procedere al recupero del car fluff tale traguardo non potrà mai essere raggiunto.

## **1.3 NORMATIVA IN MATERIA DI ELV**

### **1.3.1 GIAPPONE**

In Giappone, paese di grande rilevanza in materia automobilistica essendo patria di importanti case produttrici di autoveicoli, le prime leggi inerenti alla protezione ambientale sono state emanate nel 1993 per definirne quelli che sono i principi fondamentali, per poi introdurre le norme in merito al riciclo e all'economia circolare nei primi anni 2000; successivamente è stata attuata una legge per la gestione dei rifiuti, per affrontare i temi del loro trattamento e problematiche insorte come le discariche abusive e lo stoccaggio inappropriato dei rifiuti; nel 2002 è stato firmato il cosiddetto "ELV Recycling Act" e applicato poi a partire dal 2005, il quale ha rappresentato una svolta per il sistema di recupero dei veicoli a fine vita poiché oltre a permettere il raggiungimento dell'elevato grado di recupero odierno ha contribuito a combattere i fenomeni di smaltimento illegale di veicoli fuori uso, diffuso in particolare sulle piccole isole giapponesi, e i problemi di mancanza di spazio utile in discarica.

In Giappone ogni individuo possessore di un automezzo è tenuto a pagare in anticipo una tassa sul riciclo che sarà tanto maggiore quanto il grado di complessità del veicolo e la conseguente difficoltà nello smaltirlo, dopodiché vale ugualmente il principio della responsabilità estesa al produttore, il quale è incaricato di occuparsi dello smaltimento e dello smantellamento del veicolo: in particolare deve occuparsi di tre sostanze la cui gestione in maniera ecologica risulta particolarmente complessa, ossia gli airbag, i fluorocarburi (gas refrigeranti) e i restanti ASR.

L'obiettivo prefissato dalla normativa giapponese è il recupero del 70% del veicolo entro il 2015 ma, contro le aspettative, già a partire dal 2008 le percentuali si assestavano ben al di sopra, fino ad arrivare all'adozione del 95% come stabilito dalla legge europea. Occorre specificare che in Giappone il termine "Riciclaggio" corrisponde alla nostra concezione di "Recupero", includendo quindi il recupero energetico oltre al riciclaggio effettivo nel vero senso del termine. Dal momento che non viene effettuata questa distinzione risulta difficile monitorare separatamente le esatte percentuali in termini di recupero e riciclo, oltre al fatto che il grado di recupero raggiunto viene indicato come il complemento a 100 di ciò che arriva in discarica (es. 1% di materiale in discarica corrisponde al 99% di recupero) (11) (12).

### **1.3.2 STATI UNITI**

Negli Stati Uniti il sistema di riciclaggio dei veicoli risulta molto più efficiente a confronto con altri settori come quello degli elettrodomestici o della carta, in quanto il 95% dei veicoli ritirati dal parco auto circolante vengono avviati a riciclo. Circa l'80% del veicolo viene recuperato mentre il restante 20%, ossia la frazione di ASR, viene tendenzialmente mandato a discarica come rifiuto solido urbano. A differenza dell'Europa però la normativa statunitense prevede ben poche regolamentazioni in merito agli ELV: ad esempio non ci sono imposizioni per i soggetti operanti in campo automobilistico, dai produttori ai consumatori, per quanto riguarda il migliorare l'efficienza del recupero. Tuttavia, soprattutto a causa della preoccupazione per le sostanze pericolose presenti nei veicoli potenzialmente dannose sia per l'ambiente che per la salute umana, le maggiori imprese con sede sul suolo americano hanno iniziato a prendere in considerazione soluzioni tecnologiche basate sul modello europeo, considerando però la possibilità che l'adozione di tali tecniche potrebbe

impattare negativamente sull'economia del sistema e sull'attuale sostenibilità ambientale delle infrastrutture coinvolte. Altre normative emanate dal governo riguardanti ad esempio i limiti sulle emissioni e sul consumo medio di carburante oppure l'aumento dei prezzi dello stesso hanno spinto l'industria automobilistica ad intervenire sulla composizione del veicolo in termini di materiali e di sistemi di propulsione, migliorando la qualità della fase attiva dei mezzi ma lasciando alcuni dubbi sulle conseguenze per il sistema che li gestisce una volta arrivati a fine vita (13).

A partire dai primi anni 2000 sono poi nate alcune associazioni come la "End of Life Vehicle Solutions Corporation (ELVS)" la quale promuove programmi per migliorare la qualità del rifiuto generato dai veicoli fuori uso, insistendo ad esempio sulla rimozione di sostanze pericolose come il mercurio a valle della fase di demolizione, in modo da riciclarlo ed evitarne la dispersione nell'ambiente, o come la "Automotive Recyclers Association (ARA)" che ha invece istituito un programma che implementa le migliori pratiche di gestione in tutto il settore del riciclo, per quanto riguarda rimozione e stoccaggio delle batterie, dei motori, delle trasmissioni, dei solventi esausti e degli pneumatici (14) (15).

### **1.3.3 ITALIA (ed Europa)**

A partire dagli anni 2000 l'attenzione alle problematiche ambientali collegate al trattamento dei rifiuti e ai temi di recupero e riciclo si è accentuata maggiormente e di conseguenza anche l'impegno in merito alla gestione dei veicoli a fine vita.

Nel 2000 è stata emanata la Direttiva Europea 2000/53/CE "End of Life Vehicles Directive", la quale è stata la prima direttiva europea sui rifiuti ad introdurre il concetto di "Responsabilità estesa al produttore"; la direttiva non fa riferimento a tutte le tipologie di veicoli bensì a quello di tipologia M1 e N1, rispettivamente veicoli non commerciali con meno di 8 posti a sedere e veicoli commerciali leggeri, di peso non superiore a 3.5 tonnellate. Essa riguarda più aspetti inerenti sia al ciclo vitale del veicolo sia ai trattamenti postumi, tra cui:

- impedire l'uso di metalli pesanti inquinanti come cadmio, piombo, mercurio e cromo esavalente
- far sì che la raccolta di veicoli avvenga presso idonee strutture di trattamento
- la bonifica dai fluidi esausti e dalle componenti specifiche
- garantire tutte le informazioni necessarie ai consumatori e alle strutture di trattamento
- raggiungere obiettivi prestazionali di riutilizzo, riciclaggio e recupero

Le parti interessate e coinvolte sono sostanzialmente quattro: il produttore, l'industria del riciclaggio, le autorità ed l'utilizzatore finale, ognuno avente i propri doveri e responsabilità.

Attraverso questa norma a livello europeo si cerca quindi di unificare le disposizioni adottate dai vari paesi appartenenti all'UE, dalle procedure di raccolta fino alle fasi finali del trattamento di un veicolo a fine vita (16).

In Italia la Direttiva è stata recepita attraverso il D.Lgs. 209/2003, suddiviso in 15 articoli e riportante i requisiti relativi al centro di trattamento dei veicoli. Riguardo in particolare il tema del recupero è previsto che (4):

a) entro il 1° gennaio 2006, per i veicoli fuori uso prodotti a partire dal 1° gennaio 1980, la percentuale di reimpiego e di recupero è pari almeno all'85 per cento del peso medio per veicolo e

per anno e la percentuale di reimpiego e di riciclaggio per gli stessi veicoli è pari almeno all'80 per cento del peso medio per veicolo e per anno; per i veicoli prodotti anteriormente al 1° gennaio 1980, la percentuale di reimpiego e di recupero è pari almeno al 75 per cento del peso medio per veicolo e per anno e la percentuale di reimpiego e di riciclaggio è pari almeno al 70 per cento del peso medio per veicolo e per anno;

**b)** entro il 1° gennaio 2015, per tutti i veicoli fuori uso la percentuale di reimpiego e di recupero è pari almeno al 95 per cento del peso medio per veicolo e per anno e la percentuale di reimpiego e di riciclaggio è pari almeno all'85 per cento del peso medio per veicolo e per anno.

Il 10% di differenza tra la percentuale di riciclaggio e quella di recupero rappresenta la quota parte massima destinata all'incenerimento diretto, talvolta effettuato insieme a rifiuti di diversa origine al fine di generare calore e ricavare dunque energia.

Il Catalogo Europeo dei Rifiuti individua il car fluff al capitolo 19 10 come "rifiuti prodotti da operazioni di frantumazione di rifiuti contenenti metallo", ed in particolare secondo i seguenti codici CER:

- 19 10 03\* fluff frazione leggera e polveri, contenenti sostanze pericolose;
- 19 10 04 fluff frazione leggera e polveri diversi da quelli di cui alla voce 191003

La classificazione del car fluff come rifiuto pericoloso o non pericoloso, indispensabile per l'assegnazione del corrispondente codice CER ai fini del corretto recupero e smaltimento, si basa sul contenuto di sostanze pericolose individuato a seguito di apposite determinazioni analitiche. L'analisi di laboratorio è quindi indispensabile per attribuire il codice CER. Altro obiettivo dell'indagine analitica è la verifica dei requisiti per l'ammissibilità in discarica del car fluff, che deve essere eseguita secondo i criteri indicati nel Decreto Ministeriale 3 agosto 2005 "Definizione dei criteri di ammissibilità in discarica".

Fino al 2017 infatti il destino principale riservato all'ASR è stato lo smaltimento in discarica. Dati Eurostat riferiti al 2015 riportano che delle quasi 180mila tonnellate di car fluff prodotte in Italia in quell'anno circa l'87% è stato smaltito in discarica, il 12% risultava avviato a riciclo e solo 268 tonnellate, poco più dell'1% è andato a recupero energetico malgrado il notevole potere calorifico di cui dispone : le sperimentazioni condotte in questi anni hanno evidenziato che il car fluff possiede un potere calorifero inferiore (PCI) maggiore di 13.000 kJ/kg che fa di detti rifiuti, se privati delle sostanze che potrebbero causare emissioni nocive per l'ambiente, un valido combustibile alternativo.

Negli anni sono stati promossi e attuati una serie di accordi e di Decreti al fine di promuovere e incentivare il più possibile il recupero delle frazioni di ASR, con la finalità di ridurre al minimo l'impatto sull'ambiente e cercare di rispettare gli obiettivi imposti dalla Direttiva 2000/53/CE.

L'articolo 6 del D.Lgs. n°36 del 13 gennaio 2003 "Attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti" stabilisce che a partire dal 31 dicembre 2008 (poi prorogato al 31 dicembre 2009) non saranno ammessi in discarica i rifiuti con PCI maggiore di 13.000 kJ/kg; nel maggio 2008 è stato invece firmato il cosiddetto "Accordo di programma quadro per la gestione dei veicoli fuori uso" da parte dei rappresentanti del Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare, del Ministero dello Sviluppo Economico e di alcune Associazioni di Categoria interessate, accordo dalla validità di sette anni stipulato al fine di stabilire le condizioni per creare un sistema di

collaborazione efficiente e sostenibile tra le parti e contribuire alla protezione e al miglioramento della qualità dell'ambiente. In particolare l'Articolo 10 riporta che (17):

“I soggetti firmatari si impegnano alla condivisione di tutte le informazioni che possono contribuire al progresso tecnico/tecnologico degli operatori economici ed incrementare la salvaguardia ambientale [...]. In particolare i soggetti interessati si impegnano ad approfondire la tematica del recupero e smaltimento del car fluff, anche tramite progetti specifici e la messa a punto di impianti pilota [...]”

il tutto finalizzato ad individuare tecnologie di trattamento del fluff che massimizzino la separazione e il recupero delle diverse componenti e minimizzino contemporaneamente i quantitativi di rifiuto destinati alla messa in discarica.

Tale Accordo prevede inoltre nell'Articolo 9 che vengano effettuate due campagne di prova su tutto il territorio nazionale, effettuato “su un numero di veicoli tale da costituire un campione rappresentativo anche geograficamente e su impianti che rappresentino la realtà delle tecnologie disponibili in Italia [...]” per valutare l'efficienza di separazione dei materiali costituenti il veicolo e dei centri di raccolta, da effettuarsi su veicoli fuori uso e con la supervisione dell'APAT (Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici).

Nonostante la tendenza a conferire la maggior parte di questo materiale in discarica, nel corso degli ultimi anni l'andamento del recupero energetico e del riciclaggio dell'ASR nel nostro paese presenta variazioni degne di nota, aprendo la strada verso trattamenti che potrebbero evitare l'attuale destino ma al contempo evidenziando quali siano i limiti per realizzarli, limiti non unicamente connessi con la mancanza di tecnologia adeguata ma anche con l'insufficienza di impianti disponibili e soprattutto con la convenienza economica. Scarseggiano infatti gli impianti aventi le necessarie autorizzazioni per praticare la combustione del car fluff a scopi energetici, o in altri casi non risulta economicamente conveniente a confronto con la semplice messa in discarica; parallelamente, a livello tecnologico non si è ancora riusciti ad ottenere un salto di qualità tale da facilitare il trattamento del materiale e ridurre i costi necessari a praticarne il corretto recupero.

Una significativa svolta si è avuta nel 2013 con il Decreto Legislativo n.22 del 14 febbraio 2013, entrato in vigore il successivo 29 marzo, il quale introduce il regolamento recante disciplina della cessazione della qualifica di rifiuto di determinate tipologie di combustibili solidi secondari (CSS), ai sensi del D.Lgs, 152/2006 o Testo Unico Ambientale, e successivamente con la circolare n. 4843 del 27 marzo 2018 avente come oggetto “Cessazione della qualifica di rifiuto del car fluff (CER 191004) per successivo utilizzo come CSS-combustibile nei cementifici – chiarimenti interpretativi sul decreto ministeriale 14 febbraio 2013, n.22”.

Il tema “combustibile solido secondario” viene trattato ed approfondito nel capitolo seguente.

## 1.4 COMBUSTIBILE SOLIDO SECONDARIO

Il combustibile solido secondario, abbreviato in CSS, è una particolare tipologia di combustibile ottenuto a seguito della lavorazione di rifiuti non pericolosi, sia urbani che speciali; introdotto attraverso il D.Lgs. 152/2006, sostituisce la precedente definizione di CDS, il combustibile derivato da rifiuti. Viene ricavato dalla componenti secche del rifiuto, come plastica, carta e fibre tessili, le quali vengono sottoposte a processi di separazione per suddividerle dalle frazioni non combustibili come metalli e vetro.

Si distinguono due tipologie principali:

- CSS: pur essendo effettivamente un combustibile è ancora considerato come un rifiuto, pertanto i trattamenti su di esso eseguiti, le lavorazioni e lo stesso utilizzo possono avvenire esclusivamente all'interno di impianti regolarmente autorizzati alla gestione di rifiuti. In qualità di rifiuto, al CSS è assegnato il codice CER 191210;
- CSS-combustibile: viene definito in questo modo un materiale che non è più classificato come rifiuto e viene considerato a tutti gli effetti un nuovo prodotto.

Il CSS è un combustibile solido derivato da rifiuti non pericolosi ed impiegabile per scopi di recupero energetico in impianti di incenerimento o co-incenerimento.

Il CSS-combustibile viene invece introdotto dal D.Lgs. 14/02/2013, n.22, nel cui Articolo 1 viene esplicitato come tale Decreto stabilisca i criteri da rispettare affinché determinate tipologie di CSS cessino di essere qualificate come rifiuto. Con questa definizione viene quindi indicato un sottoinsieme di diverse tipologie di combustibili solidi secondari per cui, causa caratteristiche e peculiarità che li contraddistinguono, è possibile emettere una dichiarazione di conformità che garantisca il rispetto di tutte le prescrizioni richieste, i dati identificativi dell'utilizzatore del prodotto finale e il rispetto delle disposizioni nazionali e comunitarie relative all'immissione sul mercato e alla commercializzazione dei prodotti (18).

Il CSS può avere diverse forme, più o meno addensate: lo si può trovare in forma sfusa, dall'aspetto simile a piccoli coriandoli utilizzabili direttamente oppure a seguito di una compressione in presse a forma di parallelepipedo, successivamente rivestiti di un film di polietilene, oppure può anche essere sotto forma più addensata come pellets o piccoli grani compressi.

Come già accennato il CSS viene prodotto a seguito della separazione della frazione combustibile da quella inerte, la quale una volta raggruppata viene inviata a discarica o a riciclaggio. Le componenti dotate di sufficiente potere calorifero vengono invece triturate e raggruppate in blocchi protetti all'esterno da pellicole plastiche, tutti processi che devono essere eseguiti in appositi impianti idonei al contenimento delle polveri emesse e al deposito temporaneo di rifiuti.

Le principali operazioni che vengono eseguite sono:

- Triturazione e riduzione dimensionale del materiale;
- Deferrizzazione, attraverso separatori elettromagnetici;
- Eventuale deumidificazione e stabilizzazione della frazione organica;
- Asportazione di metalli non ferrosi;
- Asportazione di materiali inerti (vetro, ceramiche, sassi, sabbia, inerti...);

- Eventuale triturazione ulteriore per adattare la pezzatura in funzione della tecnologia di termo-utilizzazione;
- Eventuali essiccamento, addensamento o pellettizzazione, in base alla modalità di alimentazione degli impianti

La classificazione del combustibile solido secondario è regolata dalla normativa UNI EN 15359, norma europea sulla classificazione e specificazione del CSS e recepita in Italia attraverso il Decreto Legislativo 205/2010. Essa prevede la classificazione del combustibile in funzione di tre parametri: il potere calorifico inferiore, che fornisce informazioni sul valore energetico e, di conseguenza, su quello economico, il contenuto di cloro e il contenuto di mercurio.

Il potere calorifico viene espresso in MJ/kg e viene espresso come la media dei poteri calorifici delle diverse parti che compongono il materiale; il contenuto di cloro “Cl” viene espresso come media in percentuale riferita alla sostanza secca ed è considerato un parametro di processo, indice del grado di aggressività sulle componenti meccaniche degli impianti; il contenuto di mercurio “Hg” è il cosiddetto parametro ambientale, indice della rilevanza dell’impatto sull’ambiente essendo volatile, espresso come mg/MJ e la cui classe viene selezionata dalla più alta tra la classe riferita alla mediana e la classe riferita all’80° percentile.

Per ognuno di questi parametri è assegnata una classe con valori limite da 1 a 5, pertanto tale classificazione prevede un totale di 125 diverse tipologie di CSS a seconda delle diverse combinazioni possibili (es. PCI:3, Cl:2, Hg:2 – o in breve 3.2.2) fornendo all’utente un’informazione immediata sulle qualità del prodotto (19).

Tabella 5 – Classi CSS (19)

<b>Caratteristiche di classificazione</b>							
<b>Caratteristica</b>	Misura statistica	Unità di misura	<b>Valori limite per classe</b>				
			<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>PCI</b>	media	MJ/kg t.q.	<b>≥ 25</b>	<b>≥ 20</b>	<b>≥ 15</b>	<b>≥ 10</b>	<b>≥ 3</b>
<b>Cl</b>	media	% s.s.	<b>≤ 0,2</b>	<b>≤ 0,6</b>	<b>≤ 1,0</b>	<b>≤ 1,5</b>	<b>≤ 3</b>
<b>Hg</b>	mediana	mg/MJ t.q.	<b>≤ 0,02</b>	<b>≤ 0,03</b>	<b>≤ 0,08</b>	<b>≤ 0,15</b>	<b>≤ 0,50</b>
	80° percentile	mg/MJ t.q.	<b>≤ 0,04</b>	<b>≤ 0,06</b>	<b>≤ 0,16</b>	<b>≤ 0,30</b>	<b>≤ 1,00</b>

Tuttavia, poiché la sola classificazione non è esaustiva ai fini dell’utente, la UNI EN 15359 prevede l’obbligo di fornire una più dettagliata descrizione del combustibile, comunicando le specifiche del CSS attraverso la determinazione analitica di alcuni parametri chimico-fisici che ne chiarifichino meglio le proprietà. La norma europea non fornisce valori limite per tali parametri, essendo tali valori solitamente frutto di accordi commerciali tra produttore e consumatore, ma a seguito dell’adozione in Italia della stessa sono stati proposti valori di riferimento ai produttori, agli utilizzatori e agli enti assegnati ai controlli onde evitare interpretazioni troppo permissive ma anche troppo limitate. Sono assegnati dunque dalla norma UNI/TS 11553 dei valori massimi di concentrazione per i parametri chimico-fisici più significativi che riguardano il CSS-combustibile e che sono i seguenti: cadmio, tallio, arsenico, cobalto, cromo, rame, manganese, nichel, piombo, antimonio e vanadio (20).



Tabella 6 – Caratteristiche di specificazione del CSS-combustibile

<b>Parametro</b>	<b>Misura statistica</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Valore limite</b>
Antimonio	Mediana	mg/kg s.s.	50
Arsenico	Mediana	mg/kg s.s.	5
Cadmio	Mediana	mg/kg s.s.	4
Cromo	Mediana	mg/kg s.s.	100
Cobalto	Mediana	mg/kg s.s.	18
Manganese	Mediana	mg/kg s.s.	250
Nichel	Mediana	mg/kg s.s.	30
Piombo	Mediana	mg/kg s.s.	240
Rame	Mediana	mg/kg s.s.	500
Tallio	Mediana	mg/kg s.s.	5
Vanadio	Mediana	mg/kg s.s.	10

Per quanto riguarda il CSS-combustibile, come riportato nell'Articolo 7 del D.Lgs. 22/2013 e nella Tabella 1 dell'Allegato 1 dello stesso, può essere definito tale esclusivamente il CSS caratterizzato da PCI e Cl di classi 1, 2 e 3 e relative combinazioni, mentre solo di classe 1 e 2 per quanto riguarda il parametro mercurio.

Nell'art. 8, comma 1 viene specificato che essendo il CSS considerato un nuovo prodotto che viene immesso e commercializzato sul mercato, esso deve essere prioritariamente registrato e sottoposto alle verifiche previste, inviando le analisi chimiche e fisico-chimiche effettuate su un lotto di produzione; l'art.10 comma 2 stabilisce che il deposito del CSS-combustibile deve avvenire necessariamente all'interno dell'impianto in cui è stato prodotto e non può avere una durata superiore ai sei mesi da quando viene emessa la relativa dichiarazione di conformità: oltre tale lasso di tempo viene gestito come un rifiuto ai sensi del D.Lgs. 152/2006, oltre un anno assume la connotazione di discarica abusiva.

Per quanto riguarda i campi di applicazione il CSS si utilizza in diversi tipi di impianti, con finalità di recupero energetico (21):

- Cementifici: quello negli impianti di produzione del cemento è il principale impiego che riguarda il CSS, in particolar modo quello di classe I e II, in quanto consente alcuni benefici: viene garantita la totale distruzione delle sostanze organiche inquinanti per via degli elevati tempi di permanenza ad alte temperature; la miscela di rifiuti essendo basica funge da tampone per eventuali gas acidi prodotti durante la combustione; eventuali metalli pesanti presenti nel combustibile vengono fissati nelle ceneri e nelle polveri residue. Questo come ogni altro tipo di impianto che utilizza il CSS può essere dedicato, ossia progettato apposta per questo specifico utilizzo, oppure può trattarsi di un impianto già esistente il quale impiega contemporaneamente altre tipologie di combustibile.
- Inceneritori: gli impianti di incenerimento che utilizzano il CSS garantiscono un rendimento migliore in confronto ai termovalorizzatori per rifiuti solidi urbani, dal momento che questi ultimi presentano tassi di umidità e percentuali di frazione inerte decisamente maggiori rispetto alla prima tipologia di combustibile. Inoltre, impiegando materiali preventivamente trattati e

selezionati, gli impianti presentano dimensioni inferiori e sistemi di abbattimento più semplici in quanto necessari in minor misura.

- Centrali termoelettriche
- Impianti siderurgici
- Impianti di gassificazione
- Centrai termiche per teleriscaldamento
- Impianti per la produzione della calce

#### **1.4.1 CAR FLUFF COME CSS-COMBUSTIBILE**

In seguito alle richieste di chiarimento da parte dell'AIRA (Associazione Industriale Riciclatori Auto), della FCA e di AITEC (Associazione Italiana Tecnico Economica Cemento) in merito ad alcuni dubbi riguardanti la possibilità che il rifiuto car fluff potesse essere ammesso per la produzione di CSS-Combustibile ai sensi del D.Lgs. 22/2013, il Ministero dell'Ambiente ha risposto con la Circolare Ministeriale del 29 marzo 2018.

Come si evince dal Rapporto di Sostenibilità 2018 presentato dall'AITEC solamente il 19.7% del combustibile utilizzato per la produzione di cemento viene sostituito da combustibili solidi secondari, contro un dato medio europeo del 40% superabile senza troppe difficoltà (22). Appaiono quindi ampie le possibilità per il trattamento dei volumi di CSS-combustibile ottenuto dal car fluff nei cementifici italiani, settore nel quale per importanza nell'UE il nostro paese si assesta alle spalle della sola Germania, vantando un fatturato di diversi miliardi di euro e numerose aziende distribuite tra le varie regioni. Quella del cemento è un'industria che produce elevate quantità di CO<sub>2</sub>, e se più della metà delle emissioni sono prodotte dalle reazioni chimiche delle sostanze che a seguito della combustione producono il cemento, il resto è prodotta dai combustibili utilizzati per mantenere elevate le temperature dei forni, soprattutto carbone, il quale potrebbe essere in gran parte sostituito. Il processo di produzione del cemento oltretutto presenta notevoli vantaggi rispetto agli impianti di incenerimento: grazie ad una buona parte della composizione chimico-mineralogica del cemento, questo si presta favorevole all'utilizzo di alcuni rifiuti come combustibile in quanto gran parte delle sostanze liberate durante il processo vengono inglobate nella stessa matrice cementizia piuttosto che liberate in atmosfera come avviene per il tradizionale incenerimento.

Il Ministero ha ritenuto che “all'infuori dei due codici CER 191001 e 191002 esplicitamente esclusi, possano essere ammessi alla produzione del CSS tutti gli altri rifiuti del sottocapitolo 1910” e aggiunge che “Rimane impregiudicata la necessità che i sotto-lotti di CSS prodotti siano conformi alla Tab. 1 Allegato 1 del DM 22/2013.” Al fine di fornire chiarimenti a livello interpretativo in merito al 22/2003, in cui “spesso si evince poca chiarezza nella differenziazione del CSS rifiuto dal CSS-combustibile, con una conseguente non uniforme applicazione della normativa” tale Circolare afferma che il car fluff (codice CER 191004) è ammissibile alla produzione del CSS-Combustibile in quanto rifiuto speciale non pericoloso non incluso nell'allegato 2, punto 4 del DM n.22 del 14 febbraio 2013, sebbene nell'Allegato 2 tra i rifiuti non pericolosi non ammessi per la produzione del CSS-combustibile figurino l'intero capitolo 1910: nel punto 4 dell'allegato infatti, dove viene esplicitato il capitolo 1910, vengono riportati esclusivamente i codici 191001 (rifiuti di ferro e

acciaio) e 191002 (rifiuti di metalli non ferrosi) che sono pertanto gli unici esclusi dalla produzione del prodotto (23).

L'impiego del fluff nei cementifici avviene già da diversi anni in alcuni stati europei quali il Belgio, la Spagna e nella penisola scandinava. In Italia sono state condotti alcuni esperimenti di prova già prima del 2018 ma nonostante alcuni test abbiano dimostrato un'ottima performance dal punto di vista energetico, è emersa al contempo la necessità di ridurre le concentrazioni di sostanze quali il cloro e di alcuni metalli pesanti come ad esempio l'antimonio, utilizzato nelle plastiche come antifiamma, le quali potrebbero rappresentare un problema per il processo e per la qualità del prodotto finale. Attraverso una maggiore raffinazione durante la fase di separazione dell'ASR è inoltre possibile isolare le frazioni più leggere, che hanno un contenuto di cloro inferiore e si prestano meglio all'utilizzo nei cementifici.

## 2. SOLUZIONI PER IL RECUPERO DELL'ASR

### 2.1 END OF WASTE

Con il termine “End of Waste” si intende un apposito trattamento o processo di recupero che viene eseguito su un rifiuto, al termine del quale esso perde tale qualifica e diventa a tutti gli effetti un nuovo prodotto. In italiano si traduce in “Cessazione della qualifica di rifiuto”, riferendosi per cui ai vari passaggi dopo i quali il rifiuto diventa pronto per il riutilizzo.

Il concetto di end of waste entra in vigore a partire dal 2008 con la revisione della normativa europea sui rifiuti contenuta nella Direttiva 2008/98/CE adottata dal Parlamento e dal Consiglio dell'Unione Europea, conosciuta semplicemente come “Direttiva quadro in materia di rifiuti”. Questa direttiva, tra le altre cose, stabilisce nell'Articolo 6 le condizioni che devono essere soddisfatte affinché alcuni rifiuti specifici cessino di essere tali:

1. La sostanza o l'oggetto è comunemente utilizzata/o per scopi specifici: deve trattarsi di una sostanza comune, nota e normalmente impiegata per svolgere funzioni definite;
2. Esiste un mercato o una domanda per tale sostanza od oggetto: il fatto che il prodotto sia esplicitamente richiesto dal mercato fornisce garanzie sulle sue possibilità di impiego. Non è vincolante la possibilità che tale prodotto fornisca o meno un profitto economico, ma è sufficiente garantire l'utilità dello stesso alla pari di un qualsiasi altro bene di consumo.
3. La sostanza o l'oggetto soddisfa i requisiti tecnici per gli scopi specifici e rispetta la normativa e gli standard esistenti applicabili ai prodotti: deve quindi essere adeguata al suo scopo, garantendo quanto previsto dalle norme di legge e dalle norme tecniche relative al bene specifico;
4. L'utilizzo della sostanza o dell'oggetto non porterà ad impatti complessivi negativi sull'ambiente o sulla salute umana: in quanto prodotto sottoposto a trattamenti e controlli non devono essere presenti in concentrazioni elevate sostanze nocive e potenzialmente dannose per qualsiasi ricettore.

I criteri includono, se necessario, valori limite per le sostanze inquinanti e tengono conto di tutti i possibili effetti negativi sull'ambiente della sostanza o dell'oggetto (24).

Prima dell'introduzione del concetto di “End Of Waste” il concetto di fine vita del rifiuto si identificava nelle cosiddette Materie Prime Secondarie (MPS), derivate da attività di recupero e riciclaggio dei rifiuti o da residui di lavorazione delle materie prime, le quali in caso di inutilizzo o mancato reimpiego tornavano ad essere considerate rifiuti: tale definizione a seguito dell'art 184-ter del D.Lgs. 152/2006 viene sostituita da quella di *end of waste*, tramite cui viene distinto semplicemente ciò che è rifiuto da ciò che non lo è più in quanto diventato un prodotto a tutti gli effetti (25).

All'interno del complesso tema dell'end of waste anche per quanto riguarda il car fluff, come risulta dai precedenti capitoli, appare evidente la necessità di intervenire direttamente sui residui di materiale che permangono a seguito della frantumazione del veicolo, poiché il recupero della sola frazione metallica non è sufficiente a soddisfare i requisiti imposti dall'UE. Sebbene contenga materiali utili quali plastiche, vetri, tessuti, cavetti di rame e altri metalli, al momento il car fluff viene prevalentemente messo in discarica, principalmente a causa della mancanza di tecnologie di

separazione efficaci per garantire un vantaggio economico, per la carenza di un mercato che valorizzi il materiale riciclato o per via delle sostanze nocive contenute all'interno che possono causare danni agli impianti ma soprattutto all'ambiente, come oli, idrocarburi, cloro e metalli pesanti.

Il recupero della frazione metallica, ferrosa o non-ferrosa, è il più semplice da realizzare dal punto di vista sia tecnologico che economico, in quanto sono sufficienti impianti di separazione elettrostatica e magnetica per una corretta riuscita del processo ed il prodotto che ne deriva può essere facilmente messo in commercio; tuttavia oltre a quella metallica vi sono frazioni più o meno abbondanti di materiali polimerici di vario tipo, carta, legno, vetro e tessuti per cui occorre effettuare ulteriori separazioni cercando di suddividerli in insiemi quanto più omogenei. A causa però delle proprietà molto simili che caratterizzano l'elevato numero di specie di materiali presenti nel residuo di post-frantumazione tale suddivisione risulta difficile da realizzare e da controllare, ponendo limiti sulla purezza delle singole fasi che possono essere recuperate: ad esempio molti polimeri sono caratterizzati dallo stesso range di valori di densità di altri polimeri presenti, nel caso si operi mediante una separazione densimetrica, il che complica non poco il processo. Inoltre la composizione del car fluff varia continuamente per via dell'adattamento dell'industria automobilistica alle nuove tecnologie e nuovi materiali che garantiscono migliori prestazioni in fase di utilizzo, il che rende imprevedibile il flusso di materiali in entrata.

In linea generale il procedimento di suddivisione per riciclare i diversi materiali che compongono l'ASR richiede sei operazioni principali:

- Separazione dei metalli;
- Separazione dei polimeri dal residuo di frantumazione;
- Separazione della plastica e della gomma dall'aggregato di polimeri misti;
- Separazione di legno e gomme dalle plastiche;
- Separazione dei diversi tipi plastiche;
- Rimozione dei composti organici sintetici (SOCs) dai materiali recuperati.

Per migliorare la qualità del car fluff vengono quindi adottate ulteriori tecniche di suddivisione, sperimentate negli anni in diversi paesi per tentare di trovare una soluzione vantaggiosa dal punto di vista economico e che permetta di ottenere risultati accettabili.

## 2.2 TECNOLOGIE PER L'OTTIMIZZAZIONE FISICA E MECCANICA DELL'ASR

Sono di seguito descritte le tecnologie maggiormente utilizzate per il trattamento post-frantumazione del residuo di frantumazione, impiegate su scala industriale in diversi paesi del mondo.

### 2.2.1 LABORATORI ARGONNE

I Laboratori Argonne negli Stati Uniti hanno sviluppato un sistema di separazione meccanica a secco, realizzabile impiegando comuni strumenti utilizzati negli impianti di demolizione per raggruppare tra loro frazioni simili di materiali e poterli successivamente gestire in maniera più efficace. Il processo è schematizzato nella Figura 3 seguente:

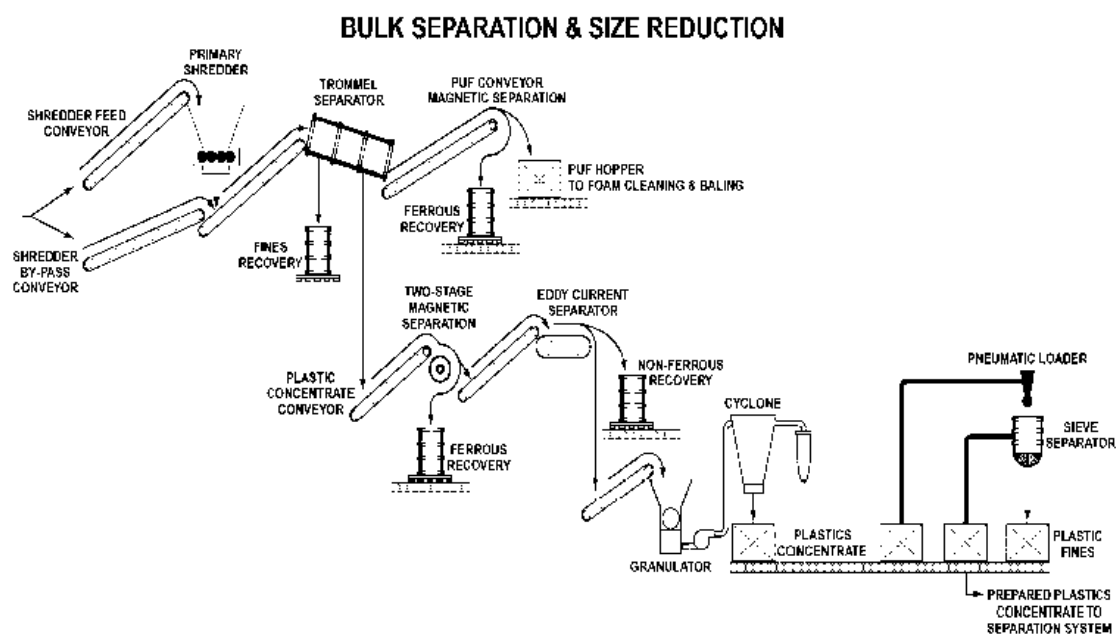


Figura 3. Schema impianto di separazione Argonne (26)

Sebbene le varie fasi possano essere eseguite in più sequenze i passaggi principali sono i seguenti:

- Le parti metalliche e le schiume polimeriche più grandi vengono rimosse manualmente oppure con un vaglio equipaggiato direttamente a valle del sistema di frantumazione secondario.
- Il car fluff viene ulteriormente tritato in dimensioni inferiori (25 mm) e convogliato verso un secondo sistema di vagliatura tramite cui viene prima rimossa la componente più fine (<10mm) e successivamente vengono trattenute le parti aventi forma planare o semi-planare, consentendo quindi il passaggio ad una frazione costituita da plastiche, gomme piccoli residui metallici e piccole parti di schiume poliuretaniche (PUF).
- La frazione di dimensione maggiore che fuoriesce dalla precedente vagliatura è prevalentemente costituito da schiume flessibili, per cui rimaste intatte nella fase di triturazione. Contiene inoltre

frazioni di tessuti, fibre, plastiche e metalli che non sono stati sufficientemente ridotti in dimensione da passare all'interno delle fessure del vaglio rotante.

Tale materiale di dimensione maggiore viene convogliato ad un separatore magnetico e ad uno elettrostatico a corrente indotta per rimuovere rispettivamente i metalli ferrosi e non ferrosi.

- Anche il materiale avente dimensione più fine e fuoriuscito dal setaccio viene sottoposto al processo di rimozione dei metalli residui.
- Il concentrato di materiale fine ora costituito prevalentemente da polimeri viene ulteriormente ridotto ad una minore granulometria (5-10 mm), setacciato per rimuovere le parti più fini e sottoposto ad una separazione aeraulica o tramite cicloni per suddividerlo dalle frazioni di schiuma, polveri ed altri materiali leggeri rimanenti.

Le singole frazioni recuperate dai processi di separazione elencati possono essere tutte avviate a riciclo o riutilizzo diretto quando possibile: le schiume poliuretatiche possono essere opportunamente lavate e riutilizzate per la produzione di tappetini per automobili o come materiale fono-assorbente, le plastiche vengono suddivise tramite un sistema di separazione densimetrica, la frazione restante composta da metalli, piccoli pezzi di vetro e polveri viene sfruttata nell'industria del cemento come aggregato.

La fase di lavaggio delle schiume postuma alla separazione è parte integrante del processo Argonne, poiché queste una volta isolate risultano ancora contaminate da diversi elementi presenti inizialmente nel fluff come polveri, sabbia, fluidi e umidità. Nel processo di lavaggio, risciacquo e asciugatura la schiuma viene compressa e decompressa meccanicamente più volte per facilitare le operazioni, il tutto in tempi brevi considerando ad esempio che il tempo di permanenza nell'impianto per asciugarla è di circa 15 minuti; è inoltre installato un sistema di filtraggio in continuo per rimuovere gli oli e le particelle fini che si liberano durante il lavaggio, in modo da mantenere pulita l'acqua utilizzata e poterla reimpiegare più volte.

Anche la separazione dei diversi tipi di plastiche avviene direttamente in impianto: viene sfruttata la differenza di densità tra le varie componenti o, quando necessario, una soluzione in grado di aumentare o ritardare selettivamente l'idrofobicità o l'idrofilia di una o più materie plastiche, di modo che una parte vada a galla mentre l'altra affondi: in caso di polimeri con densità molto simile come l'HIPS e l'ABS può essere adottato questo sistema che sfrutta bolle d'aria emesse dal basso, le quali vanno ad aderire sulla superficie degli elementi più idrofobi spingendoli verso l'alto mentre non influiscono su quelli idrofili che tenderanno ad andare a fondo. Le principali tipologie di plastiche che vengono recuperate sono polipropilene, polietilene, acrilonitrile, butadiene, stirene e polistirene antiurto, con una resa fino al 90% per le prime due categorie ed un grado di purezza fino al 95%.

Nello specifico il processo di separazione delle plastiche dei Laboratori Argonne prevede che queste, una volta differenziate dal resto del car fluff, vengano inizialmente ridotte a dimensioni più fini dell'ordine di 5-10 mm, dopodiché si procede con la distinzione fra le diverse tipologie: una prima fase consente di allontanare per galleggiamento la frazione leggera da quella pesante, che comprende le poliolefine (successivamente a loro volta isolate) e qualche percentuale di materiale legnoso mentre dalla componente che invece affonda vengono rimossi i corpi più pesanti quali metalli, rocce, vetri e gomme pesanti. A seguito di quest'ultima fase verranno a galla ulteriori elementi in plastica composti da ABS, PC, PS e PVC, prontamente differenziati e rimossi, quindi le singole frazioni vengono pellettizzate per essere comodamente pronte all'uso (26) (27).

L'impianto pilota sviluppato da Argonne è stato testato per il trattamento di grandi quantità di plastiche non solo derivanti da residui di frammentazione ma anche da elettrodomestici e dispositivi elettronici. Da quasi 10 tonnellate di polimeri sono state ricavate 2.5 tonnellate di poliolefine (per la quasi totalità polipropilene PP e polietilene PE) leggermente "contaminate" da materie gommose ma dalle cui analisi è emersa l'ottima qualità del prodotto a confronto con le plastiche vergini disponibili in commercio; inoltre effettuando alcuni test in cui sono state rimosse le piccole impurità presenti nei campioni si è potuto constatare che in tal modo le proprietà termo-meccaniche non variano in maniera particolarmente sensibile.

### **2.2.2 SALYP**

La Salyp NV, una compagnia nata in Belgio, ha sviluppato un sistema rimasto in funzione per circa un anno in grado di effettuare una separazione meccanica dei residui di frantumazione, suddividendo la frazione polimerica dal resto dei materiali e successivamente separando le plastiche termoindurenti e le schiume poliuretatiche raggruppandole tra di loro.

Il processo prevedeva i seguenti passaggi:

1. L'ASR passa attraverso un vaglio rotante (trommel) nel quale vengono allontanate le frazioni di dimensione inferiore a 6.5 mm e quelle di forma planare o semi-planare, principalmente costituite da plastiche, gomma e piccole porzioni di altri elementi;
2. Il materiale che esce dal vaglio viene sottoposto alle fasi di separazione magnetica e corrente indotta per rimuovere le parti metalliche;
3. Viene rimosso il PUF dalla frazione più grossolana;
4. Anche la frazione fine passa su di una puleggia magnetica per recuperare i metalli ferrosi e attraverso una corrente indotta per i metalli non ferrosi;
5. Il materiale ora principalmente costituito da polimeri viene ulteriormente ridotto a dimensioni dell'ordine di 15 mm e convogliato prima su una superficie vibrante per rimuovere le parti più fini, poi verso un separatore ad aria per privarlo di schiume, polveri e altri residui leggeri;
6. Tramite una classificazione ottica vengono allontanate le parti in legno;
7. Il materiale viene infine lavato, processo in cui si riescono ulteriormente a separare le plastiche più pesanti, residui metallici e vetri.

Il sistema di lavaggio delle plastiche adottato è lo stesso progettato da Argonne, costruito dall'azienda americana "Almco Industrial Finishing Systems" nel Minnesota e reso operativo direttamente presso le industrie Salyp in Belgio.

Le prove condotte in tale impianto sia su campioni di fluff europei che americani hanno dimostrato la possibilità di ottenere notevoli quantità di plastiche pulite e prive di impurità specialmente legnose (26) (27).

### **2.2.3 GALLOO**

Il Gruppo Galloo è una compagnia francese attiva dal 1939 e avente 40 sedi distribuite anche tra Belgio e Paesi Bassi, la quale oltre a svolgere operazioni di demolizione e trinciatura ha sviluppato un sistema, implementato in tre dei loro siti, in grado di riciclare plastiche e metalli a partire dai



residui di frantumazione allo stato grezzo fino al prodotto finito. Galloo rappresenta una delle maggiori compagnie per il riciclo di materiali ferrosi e non ferrosi in tutta l'Europa Occidentale, convertendo in materie prime secondarie diverse tipologie di rifiuti quali veicoli fuori uso ed elettrodomestici "bianchi" e "marroni". A valle dell'impianto di demolizione fuoriescono rottami metallici, immediatamente disponibili per l'industria dell'acciaio, la frazione di fluff e un miscuglio di materiali non ferrosi: entrambe queste ultime due categorie di materiali vengono ulteriormente trattate in modo da ottenere prodotti direttamente utilizzabili e inseribili nel mercato.

I processi alla base del meccanismo di separazione sono:

1. Frantumazione dell'ASR in particelle di 2.5 cm di diametro medio;
2. Successive fasi di separazione meccanica al fine di isolare le plastiche presenti nel materiale, che comprendono vagli cilindrici rotanti e sistemi di classificazione aerulica in modo da allontanare gli elementi indesiderati come legno e gomme oppure aventi forme diverse da quelli che si intendono recuperare, quali strati sottili di forma planare o semi-planare;
3. Una serie di classificazioni densimetriche per suddividere quanto possibile le differenti tipologie di plastiche, rispettivamente in stadi a densità relative di 1.6, 1.25, 2.2 e 3.2.
4. Ulteriori processi di separazione per gravità brevettati dalla stessa compagnia vengono infine impiegato per le plastiche aventi gravità specifica compresa tra 0.9 e 1.5.

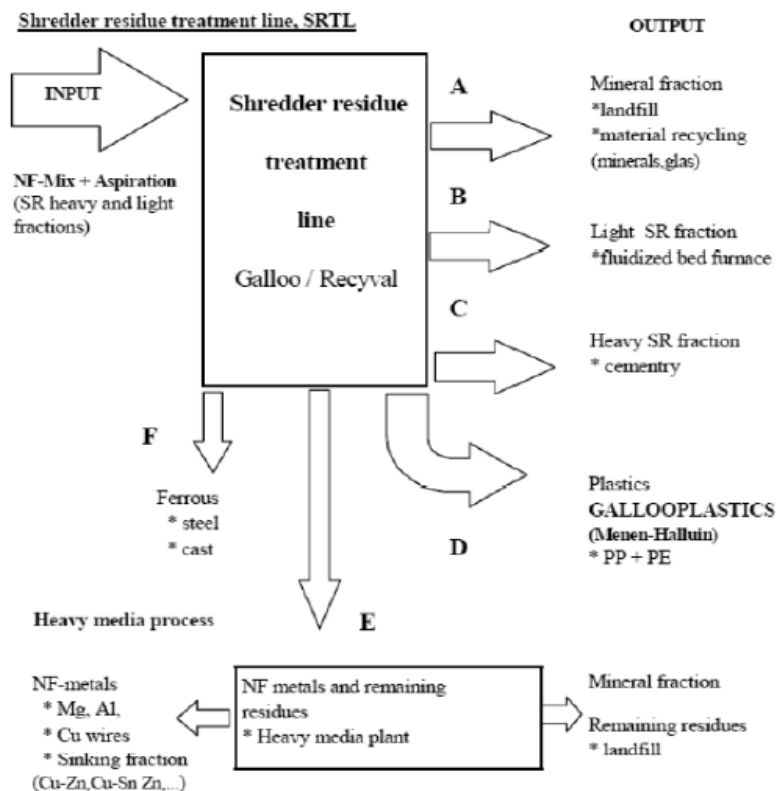


Figura 4. Schema impianto di separazione Galloo (27)

Ciò che si ottiene a seguito del trattamento descritto sono cinque diverse frazioni: una frazione minerale inerte, costituente circa il 40% del totale e che può essere impiegata come aggregato, come fondo stradale o eventualmente smaltita in discarica; un 30% di frazione leggera composta da PUF e tessili che possono essere sfruttati per la realizzazione di pannelli per isolamento acustico esterno,

in quanto l'utilizzo negli interni sarebbe consentito solo previo lavaggio per rimuovere eventuali oli e fluidi del veicolo che vengono solitamente assorbiti da questi materiali durante la demolizione primaria; 15% di materiali con alto potere calorifico come gomme, legno ed altri polimeri, che possono dunque venire usati come combustibile solido secondario per determinate industrie come quella del cemento; il 10% è rappresentato da plastiche quasi totalmente pure, mentre una piccola percentuale di materiali eterogenei può essere trattata per recuperare parti metalliche non ferrose e inerti da usare ancora una volta come sottofondo stradale o collocare infine in discarica.

La componente plastica ottenuta dai processi precedenti viene convogliata all'apposita unità di riciclaggio Galloo Plastics, situata in Francia, la quale possiede una tecnologia in grado di recuperare da questa le principali materie termoplastiche riciclabili quali polietilene, polipropilene nonché piccole parti di polistirene e ABS tramite processi di decantazione per gravità e densità. Tali parti in plastica una volta suddivise e opportunamente lavate per renderle quanto più pure possibile anche tramite l'utilizzo di speciali filtri, vengono compresse, estruse e modellate in forma granulare o in pellet e commerciate nella quasi totalità con il gruppo Peugeot-Citroen; in alcuni casi per adeguarsi alle richieste dei propri clienti la Galloo Plastics ha la possibilità di utilizzare appositi additivi onde migliorare le caratteristiche del prodotto come sostanze anti raggi-UV, altre che ne aumentano la resistenza alle temperature, il talco per migliorarne la resistenza meccanica ecc.

Al 2010 si stima che la compagnia sia in grado di produrre all'incirca 20000 tonnellate all'anno di poliolefine pellettizzate, che rappresentano la metà della quantità totale presente nei veicoli sottoposti al processo e che vengono poi sfruttate dalle case produttrici di automobili per la realizzazione di parafranghi, custodie per le batterie e pezzi di ricambio (26) (27) (28).

#### **2.2.4 TECNOLOGIA SCHOLZ**

L'azienda tedesca Scholz AG, una tra le principali società di riciclaggio di rottami d'acciaio in Europa, ha sviluppato un sistema di trattamento dei residui di post frantumazione ad alta tecnologia che è stata messa in opera in alcuni impianti nei paesi dell'Europa centro-orientale, negli Stati Uniti e in Messico.

Tale sistema prevede inizialmente la classificazione del fluff in due principali frazioni: una più pesante contenente plastiche e parti metalliche, magnetiche e non, e una più leggera che include materiali fibrosi, plastiche, gomme, PUF e piccoli frammenti vetrosi. Ciascuna di queste due categorie di materiali viene successivamente sottoposta ad ulteriori complessi trattamenti che prevedono frantumazioni secondarie, vagliature per suddividerle in quattro intervalli granulometrici (< 2 mm, 2-20 mm, 20-65 mm, > 65 mm), separazioni magnetiche e a correnti indotte per rimuovere le componenti ferrose ed ulteriori suddivisioni per dimensione e per tipologia di materiale. Attraverso questa sequenza di procedimenti la tecnologia Scholz è in grado di ottenere cumuli omogenei di materiali ben distinti sia a partire dalla frazione leggera che da quella pesante, favorendo il riutilizzo diretto o facilitandone il commercio per il riciclo: dalla frazione di fluff leggero è possibile ottenere metalli direttamente riciclabili in acciaieria, composti contenenti metalli come cavi conduttori e schede elettroniche da trattare in seguito, combustibili secondari, materiali plastici che necessitano trattamenti secondari per poter essere riutilizzati e una frazione minerale proveniente dalle polveri più fini (< 2 mm); dalla frazione pesante è possibile ottenere le stesse categorie di materiali, con caratteristiche leggermente differenti in funzione della natura del residuo

di frantumazione in ingresso, con l'aggiunta di polveri e componenti fibrose derivanti dalla frazione inferiore a 20 mm.

Il sistema di separazione Scholz è stato installato nel 2005 nell'impianto di frantumazione di Espenhain in Germania, il quale si occupa non soltanto di veicoli a fine vita ma anche di grandi elettrodomestici ed altri rifiuti metallici da smaltire: a seguito di alcune prove è emerso che da circa 250000 tonnellate di materiale trattato si ricavano rottami metallici per il 72%, il 12% di fluff ad alta densità mentre il restante 16% è costituito da fluff leggero (27).

### **2.2.5 PROCESSO WITTEN**

Un processo per la separazione della frazione organica dai residui di frantumazione è stato sviluppato dall'Università di Witten in Germania, che sfrutta la componente ricca in carbonio in qualità di combustibile solido secondario da impiegare principalmente nell'industria del cemento.

Come per la maggior parte dei processi analizzati avviene una prima separazione di metalli ferrosi e non ferrosi tramite l'impiego di magneti e correnti indotte, quindi una riduzione delle dimensioni del materiale tramite mulino a martello in cui, tramite un filtro, vengono anche rimosse le parti più fini. Segue una classificazione ad aria per allontanare i materiali leggeri fibrosi da quelli non-fibrosi che proseguiranno separatamente il processo: un primo filtro rimuove eventuali residui metallici, la componente fibrosa viene ulteriormente tritata in dimensioni inferiori tramite un secondo mulino e un ulteriore filtraggio permette la rimozione di altri metalli e polveri finissime. Il passaggio lungo un essiccatore a nastro consente infine di rimuovere l'umidità dal composto.

Ciò che si ottiene al termine del processo sono le seguenti fasi:

- Dal 3 all'8% di metalli ferrosi al 85/90%
- Dall'8 al 23% composto da un insieme di Fe/Cu/Al
- Circa il 25% costituito da una frazione organica a bassa densità, contenente fino al 20% di ceneri dovute al processo di essiccamento e caratterizzato da un elevato potere calorifico compreso tra 22000 e 26000 kJ/kg
- Dal 15 al 25% costituito da una frazione organica a densità maggiore, contenente fino al 25% di ceneri e caratterizzato da valori di potere calorifico compresi tra 25000 e 32000 kJ/kg
- Il resto della frazione (25-35%) costituita quasi interamente dalle ceneri prodotte nella fase di essiccamento.

La frazione organica così ottenuta, che può ammontare fino al 50% dell'intera massa all'ingresso del processo, può garantire un elevato potere calorifico al termine del processo e possiede una potenzialità non indifferente per essere impiegato come CSS nell'industria del cemento o in altre applicazioni simili (27).

### **2.2.6 PROCESSO DI RICICLAGGIO DI VOLKSWAGEN-SICON**

Un ulteriore processo di separazione e riciclaggio dei residui di frantumazione è stato sviluppato dalla compagnia tedesca SiCon GmbH in collaborazione con la Volkswagen. Il processo prevede molteplici operazioni meccaniche eseguite su grandi quantità di materiale in ingresso in modo da

differenziare le varie componenti e consiste, a seguito di una prima rimozione delle parti metalliche ferrose e non ferrose, in una serie di tritrazioni, schiacciamenti, compressioni, miscelamenti nonché filtrazioni e suddivisioni, così che successivamente il fluff trattato possa essere agilmente classificato per via delle sue proprietà cromatiche tramite separatori ottici o attraverso proprietà fisiche quali densità, dimensione, forma e proprietà magnetiche. Ciò che si ottiene al termine del processo sono componenti più o meno omogenee che possono essere messe in commercio in quanto rispettano i requisiti imposti dal mercato: la frazione metallica separata inizialmente viene impiegata nelle acciaierie e la frazione granulare dei residui di frantumazione formata da differenti tipologie di plastiche aventi bassi contenuti di cloro e di metalli può essere utilizzata come agente riducente negli altiforni al posto di olii pesanti, oppure è possibile suddividere i diversi polimeri raggruppandoli per tipologia tramite la tecnologia Polyfloat, per poi riutilizzarle come materia prima al posto delle plastiche vergini; in alternativa le plastiche possono essere confezionate come combustibile in quanto sono in grado di bruciare con un potere calorifico pari a quello del carbone polverizzato usualmente impiegato. La frazione fibrosa derivante dalla separazione è costituita da tessili e dalle schiume che compongono i sedili, che si possono sfruttare al posto del carbone attivo come filtro per i fanghi di depurazione o anch'essi come materiale combustibile. Le parti più fini invece contenente vetri, metalli, parti rugginose e polvere può essere impiegata direttamente come materiale di riempimento per discariche o per vecchi pozzi dismessi, oppure trattata esponendola ad alte temperature cosicché i metalli e i componenti vetrosi si separino dagli olii e dagli altri contaminanti che a differenza dei primi bruciano.

La speciale tecnologia Polyfloat consente la separazione delle diverse tipologie di plastica sfruttando le loro differenze di densità e consiste in una prima fase in cui il materiale precedentemente frantumato e privato della componente metallica viene miscelato con un liquido per ottenere un composto semi-liquido, dopodiché viene inviato verso un serbatoio contenente un fluido in cui il materiale leggero galleggia fuoriuscendo dalla parte alta mentre le frazioni più pesanti vanno a fondo; segue una fase di asciugatura del materiale e un meccanismo di controllo elettronico che monitora il corretto svolgimento del processo, consentendo di ottenere plastiche differenziate con un eccellente livello di purezza, anche del 99%. L'impiego di eventuali ulteriori strumenti come meccanismi di vibrazione e raschiatori sul fondo del serbatoio può migliorare ulteriormente l'efficacia del processo, permettendo una separazione più accurata di frazioni come film sottili e particelle di piccole dimensioni; l'acqua impiegata nel processo viene invece filtrata e poi riutilizzata. Tale metodo è stato studiato appositamente per il trattamento delle plastiche derivanti dalla frantumazione di autoveicoli e di grandi elettrodomestici, in particolare polietilene, polipropilene, polistirolo e ABS.

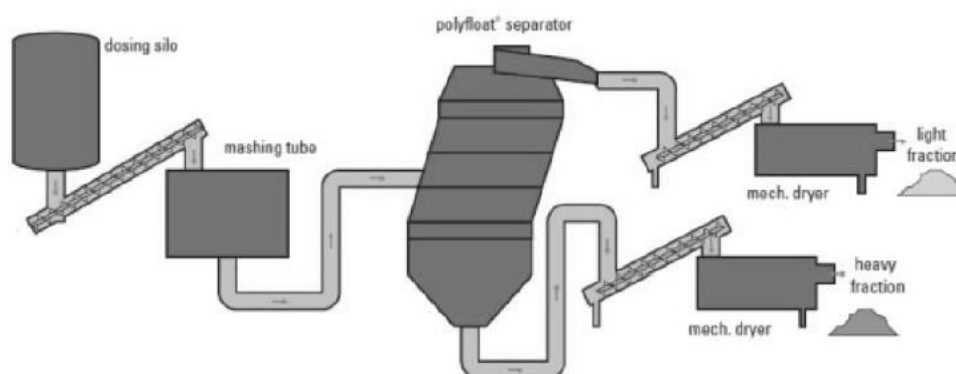


Figura 5. Schema processo Polyfloat della SiCon (27)

Nel complesso il sistema SiCon è in grado di recuperare fino all'80% dell'ASR trattato ed è considerato un sistema eco-friendly in quanto non fa uso di acqua che invece dovrebbe poi essere purificata e smaltita in qualche modo. La tecnologia di SiCon è impiegata in alcuni impianti in Belgio, in Olanda, Francia, Austria e Germania, ciascuno in grado di trattare fino a 100000 tonnellate all'anno di car fluff (27) (29).

### **2.2.7 TECNOLOGIE DI SEPARAZIONE OTTICHE**

Queste tecnologie di separazione sfruttano le caratteristiche colorimetriche e spettrometriche dei diversi materiali, permettendo una suddivisione rapida e automatizzata senza l'impiego di sostanze chimiche o di materie prime come l'acqua, e sebbene non siano molto diffuse ovunque hanno la potenzialità di garantire livelli di separazione più che efficaci a costi competitivi.

#### **➤ Separazione ad infrarossi**

Le tecniche di separazione ad infrarossi sono molto diffuse per separare bottiglie di plastiche differenti, come PET, PVC o polietilene ma possono essere adattati anche alla suddivisione dei materiali costituenti il fluff. I principali vantaggi di questa tecnica sono:

- Non vengono utilizzati fluidi o sostanze chimiche che potrebbero generare ulteriori rifiuti
- Possono effettuare più separazioni alla volta
- Elevati valori di purezza raggiunti a costi competitivi
- Elevate percentuali di umidità sui campioni non influenzano in maniera sensibile il trattamento (26)

#### **➤ Separatori colorimetrici**

Macchinari in grado di riconoscere le differenze cromatiche degli oggetti sottoposti a scansione, al giorno d'oggi riescono a distinguere colori anche molto simili tra loro e ad identificare anche più di un colore alla volta. I diversi modelli sul mercato possono essere monocromatici o interessare tutto lo spettro visivo, e sono particolarmente efficaci nel separare dal concentrato polimerico il legno, le schiume poliuretaniche generalmente di colore giallastro e le plastiche bianche da quelle di diverso colore. Gli aspetti negativi invece riguardano l'impossibilità di generare cumuli di plastiche omogenee della stessa tipologia in quanto la maggior parte delle plastiche è presente in più di un colore: al termine del procedimento si otterranno quindi mucchi cromaticamente ordinati ma in ciascuno saranno presenti molteplici tipi di plastica, impedendone quindi il riutilizzo diretto per formare nuovi prodotti; la presenza di sporco e polveri sul materiale da suddividere può inibire il corretto svolgimento del processo ed inoltre i costi che tale impianto comporta sono eccessivi in proporzione al servizio che offre, in particolar modo per quanto riguarda i frammenti di dimensione ridotta derivanti dalla frantumazione dei veicoli (26).

#### **➤ Separatori a raggi-X**

Anche le tecnologie di separazione a raggi-X vengono largamente usate per la suddivisione delle bottiglie di plastica, in particolare per separare gli elementi in PVC i cui atomi di cloro sono sufficienti a causare un picco nello spettro elettromagnetico a piccole lunghezze d'onda che viene

rilevato dai sensori ottici. Altri sistemi che sfruttano i raggi-X sono in grado di identificare la densità dei materiali a prescindere dalla loro forma e spessore sfruttando il metodo Dual Energy, ossia acquisendo simultaneamente due set di immagini ottenute a diversa energia radiante variando il chilovoltaggio: lo strumento è in grado di riconoscere le diverse densità dei metalli e dei componenti polimerici, consentendo di separare i metalli leggeri da quelli pesanti ma anche il PVC da altre materie plastiche o piccole pietre da pezzi di legno (26).

## **2.3 TRATTAMENTI TERMOCHIMICI PER LA PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI**

Per trattamenti termochimici si intendono alcuni processi applicabili ai rifiuti, residui di frantumazione compresi, i quali sfruttano energia termica per generare sostanze liquide o gas. Tali prodotti che vengono generati per conversione della sostanza iniziale sono caratterizzati da un elevato potere calorifico che li rende idonei ad essere utilizzati come combustibile alternativo, mentre al contempo il processo genera un sottoprodotto allo stato solido costituito da una matrice prevalentemente carboniosa e contenente metalli e polveri inerti di minerali, elementi dotati di una temperatura di fusione troppo elevata per poter anch'essi cambiare di stato.

Oltre all'impiego in qualità di combustibile i prodotti liquidi e gassosi possono essere usati come materia prima per la produzione di prodotti petrolchimici, seppur con minore efficacia, mentre la frazione solida risulta difficile da trattare e recuperare per via delle alte concentrazioni di metalli pesanti e di minerali che ne inibiscono l'utilità e rendono il conferimento in discarica una delle poche soluzioni disponibili. In alternativa, in assenza di componenti metalliche, il residuo carbonioso può anche venire ulteriormente raffinato fornendo prodotti come ad esempio il carbone attivo.

I due trattamenti termochimici più frequentemente impiegati nelle industrie per il trattamento dei rifiuti e dell'ASR sono la *pirolisi* e la *gassificazione*, processi molto utili da sfruttare per sopperire all'aumento dei costi delle discariche e alle direttive europee riguardanti le percentuali di recupero dei veicoli a fine vita.

### **2.3.1 PIROLISI**

La pirolisi, anche detta piroscissione, è uno dei due principali trattamenti termochimici applicabili ai rifiuti e consiste in una decomposizione termochimica della materia organica mediante l'applicazione di calore, fornito sfruttando un flusso caldo di un gas inerte come l'azoto in un ambiente completamente privo di ossigeno e a temperature comprese tra i 400° e i 600°. In questo modo durante il processo non avviene la combustione della materia con formazione di composti ossidati come succede normalmente in presenza di ossigeno ma viene sfruttato il calore fornito solo per permettere la scissione dei legami chimici originari formando così molecole più semplici.

Oltre i rifiuti il processo può essere realizzato sfruttando qualsiasi materia prima organica, come ad esempio legname, carbone, plastiche e pneumatici. Di conseguenza la tipologia di materia in ingresso influenzerà la composizione dei prodotti ottenuti a fine trattamento: i vari esperimenti realizzati nel corso degli anni hanno evidenziato che ad esempio i prodotti presenti in maggiore quantità a seguito della pirolisi del polietilene sono idrogeno, benzene, metano, etilene e propano,

per il PVC benzene, acetilene, stirene e acido cloridrico mentre dal polistirene è possibile ricavare stirene, benzene, toluene e metilstirene. Essendo il car fluff costituito da un insieme di diverse tipologie di materiali e soprattutto di plastiche, le proprietà del prodotto saranno simili a quelle generate da un miscuglio di PE, PVC, PS e PP nonché tutte le altre possibili varietà di polimeri che possono essere presenti in un campione (30).

Diversi studi condotti nel tempo hanno anche evidenziato le difficoltà e le principali problematiche derivanti dall'utilizzo di questa tecnica, sperimentando su impianti a temperature e pressioni più o meno alte e diversi tempi di residenza. In tutti i casi in cui il fluff viene trattato tramite il processo di pirolisi questo viene miscelato con altri rifiuti, tendenzialmente rifiuti solidi urbani, e i prodotti finali consistono sempre in oli combustibili, gas e un residuo solido che spesso a causa delle alte concentrazioni di metalli pesanti (cadmio, nichel e zinco) non rispetta i limiti previsti dal paese per la messa in discarica. Altre problematiche che influenzano questa tecnica possono essere per esempio il fatto che il poliuretano è un polimero particolarmente difficile da scindere e necessita di temperature maggiori, il PVC a causa del cloro potrebbe contaminare i gas prodotti con tracce di clorometano, un gas particolarmente tossico, polietilene e polipropilene diventano materiali cerosi mentre la pirolisi delle gomme genera catrame e maggiori quantità di sostanza solida carboniosa.

Tuttavia è riconosciuto che la pirolisi rappresenti una migliore alternativa alla combustione dal punto di vista ambientale in quanto opera a bassa temperatura e in assenza di ossigeno, evitando l'immissione in atmosfera di residui di combustione o di combustione incompleta e impedendo la volatilizzazione di metalli pesanti e loro ossidi per via delle temperature relativamente basse; in letteratura esistono anche documentazioni e studi di autori giapponesi che provano come le concentrazioni nei gas di scarico di sostanze nocive quali diossine, NOx, SOx, polveri e monossido di carbonio rispettino agevolmente le loro normative sulle emissioni (26) (27).

Sebbene negli ultimi 20 anni sia stata rivolta particolare attenzione al trattamento dell'ASR tramite pirolisi, la maggior parte degli studi condotti è stato effettuato su scala ridotta lavorando su campioni in laboratorio, analizzando sì tutti i possibili risultati ottenibili dal processo nonché tutti i fattori di emissione delle sostanze che compongono il residuo di frantumazione ma quasi sempre in reattori batch o semi-batch, ossia in maniera discontinua o semi-continua impiegando poche decine di grammi di fluff alla volta.

Uno studio italiano condotto a fine 2016 da alcuni ricercatori dell'Università di Bari si è occupato di testare l'efficacia della pirolisi utilizzando un forno rotativo da banco e inserendo il car fluff pellettizzato in regime continuo, studiandone l'efficacia nel tempo: nello specifico l'obiettivo è stato osservare le variazioni di composizione in funzione della temperatura, caratterizzare la matrice solida carboniosa e gli olii in termini di morfologia, chimica, potere calorifico e contenuto in metalli e del syngas in termini di composizione.

I campioni di fluff sono stati prelevati da un impianto di frantumazione del capoluogo pugliese e frazionati attraverso un setaccio a 30 mm ottenendo così una frazione più fine (B) e una più grossolana (A). Ad entrambe le frazioni è stato assegnato il codice CER 191004 e classificate come non pericolose, dopodiché sono state pellettizzate con un diametro di 5 mm per 2 cm di lunghezza, onde evitare qualsiasi problema di immissione nell'impianto e rendere uniforme la materia in ingresso. Per determinare le caratteristiche dei campioni di ASR sono state effettuate le cosiddette "Proxymate Analysis" e "Ultimate Analysis": le prime per valutare il contenuto di umidità, sostanze

volatili, carbonio fisso e contenuto di ceneri, le altre per quantificare le percentuali di carbonio, idrogeno e azoto.

- Le proxymate analysis sono state eseguite nel seguente modo: riscaldamento a 10 °C/min fino a 105 °C in un flusso di azoto; venti minuti a 105 °C costanti nel flusso di azoto; riscaldamento fino a 900 °C a 100 °C/min, in flusso di azoto; sette minuti a 900 °C in flusso di azoto; raffreddamento a 550 °C a 50 °C/min sempre in flusso di azoto; quaranta minuti a 550 °C, questa volta in un flusso d'aria;
- Le ultimate analysis sono state eseguite da un campionatore CHN/O Perkin Elmer Serie II 2400;
- Le percentuali di zolfo, fluoro, cloro e bromo sono state ricavate effettuando la combustione di una determinata quantità di fluff in una bomba calorimetrica e facendo gorgogliare il gas in una soluzione tampone di NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in cui sono stati ridotti gli anioni degli elementi; tramite una seconda bomba calorimetrica (IKA C4000) è stato invece calcolato il potere calorifico.
- La concentrazione dei metalli nelle ceneri e nell'olio prodotto dalla pirolisi è stata determinata dopo aver mineralizzato i campioni con acqua regia, perossido di idrogeno e acido fluoridrico e dopo averli filtrati su uno strato di cellulosa a 0.45 µm, misurando: Be, Na, Mg, Al, K, Cu, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb e Hg.

I risultati ottenuti dalle analisi sono riportati nelle tabelle sottostanti. Per i metalli sono riportati soltanto quelli effettivamente riscontrati:

Tabella 7 – Proxymate e ultimate analysis (31)

<b>Parametro</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Fluff A (grossolano)</b>	<b>Fluff B (fine)</b>
<b>Proxymate analysis</b>			
<b>Umidità</b>	wt%	0,62	1,64
<b>Sostanza volatile</b>	wt%	76,63	78,38
<b>Carbonio fisso</b>	wt%	5,89	4,76
<b>Ceneri</b>	wt%	16,86	15,22
<b>Ultimate analysis</b>			
<b>C</b>	wt%	53.0 ± 1	53.1 ± 0,9
<b>H</b>	wt%	7.60 ± 0,4	7.48 ± 0,09
<b>N</b>	wt%	2.01 ± 0,11	1.60 ± 0,2
<b>O</b>	wt%	18.12	21.93
<b>S</b>	wt%	0.29	0.04
<b>F</b>	wt%	0.08	0.03
<b>Cl</b>	wt%	1.91	0.34
<b>Br</b>	wt%	0.02	0.002



Tabella 8 – analisi contenuto metalli (31)

<b>Metallo</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Fluff A (grossolano)</b>	<b>Fluff B (fine)</b>
Na	mg/kg	174.0	n.d.
Mg	mg/kg	4105.0	n.d.
Al	mg/kg	4965.0	4627.0
Cu	mg/kg	24,009.0	38,554.0
Ca	mg/kg	8582.0	7092.0
Ti	mg/kg	1667.0	1644.0
V	mg/kg	1667.0	10.4
Cr	mg/kg	252.0	768.0
Mn	mg/kg	362.0	357.0
Fe	mg/kg	26,137.0	30,411.0
Co	mg/kg	14.9	19.9
Ni	mg/kg	180.0	415.0
Zn	mg/kg	4029.0	3302.0
Mo	mg/kg	41.0	n.d.
Cd	mg/kg	10.0	14.0
Sb	mg/kg	227	276.0
Ba	mg/kg	2880.0	4143.0
Pb	mg/kg	756.0	1696.0

Il sistema di alimentazione utilizzato per l'esperimento ha una capacità per il materiale in ingresso di 5 litri e fornisce in maniera continua i pellet di ASR al forno rotativo il quale può effettuare tra gli 0.5 e i 10 giri al minuto variando la sua inclinazione tra 0 e un massimo di 10°. Le ceneri prodotte vengono scaricate in un cumulo a valle del reattore mentre i gas e i vapori prodotti dalla pirolisi attraversano una camera plenaria per poi venire raffreddati in modo da far condensare eventuali tracce di acqua e vapori organici. Questo particolare sistema di pulizia e condensazione del gas è costituito da 7 bottiglie del volume di 1 litro ciascuna: nella prima, raffreddata a -21°C viene fatto condensare l'olio ricavato dal processo, dalla seconda alla quarta bottiglia il gas viene fatto gorgogliare in tre soluzioni diverse per rimuovere idratici, molecole volatili e impurità, dopodiché nelle ultime tre bottiglie vengono filtrate tutte le particelle fini organiche e minerali. Successivamente a questo processo viene misurata la quantità di gas in ingresso tramite un gasometro volumetrico e ne viene eseguita l'analisi mediante un gas-cromatografo.

Nel test condotto è stata mantenuta una velocità di rotazione di 2 giri/min e un'inclinazione di 1.5°. Il materiale è stato inserito nel forno soltanto una volta raggiunta la temperatura prestabilita per fare avvenire la pirolisi e le misurazioni sul gas sono state eseguite ogni 3 minuti. Dopo 40 minuti di funzionamento è stato raggiunto lo stato stazionario e ciascuna delle prove eseguite ha avuto una durata complessiva di due ore sotto tali condizioni fino al termine dell'esperimento.

Onde analizzare l'influenza della temperatura sul processo di pirolisi la prova è stata realizzata a tre temperature differenti pari a 450, 550 e 650°C, con un flusso di materiale in ingresso di 200 g/min per la frazione più grossolana e di 350 g/min per quella fine. Con l'aumentare della temperatura la produzione di gas aumenta a causa della devolatizzazione dell'ASR e delle reazioni secondarie

che coinvolgono i prodotti di devolatilizzazione mentre la produzione di olio raggiunge l'apice alla temperatura di 550°C, sebbene confrontando la prova con altri studi condotti in passato si evince che questa possa variare di circa 50° in funzione della tipologia e della forma del forno impiegato nonché delle proprietà del car fluff sottoposto alla prova.

Per quanto riguarda la formazione di residuo solido la minima quantità viene rilevata a 550°C e la temperatura di inizio decomposizione della sostanza organica osservata è compresa tra i 370 e i 400°C; le ceneri prodotte possono inoltre essere gassificate tramite CO<sub>2</sub> per generare monossido di carbonio, tramite vapore per la produzione di monossido di carbonio e idrogeno o tramite idrogeno per generare metano. I vapori organici subiscono una pirolisi secondaria in questo range di temperature e possono o polimerizzare per poi condensare nella matrice carboniosa oppure tramite reazioni chimiche vengono spezzati per generare molecole incondensabili come monossido di carbonio e idrogeno. Dal punto di vista operativo i test condotti alla massima temperatura di 650°C sono stati quelli maggiormente efficaci in quanto a temperature minori l'olio prodotto dalla pirolisi tendeva a intasare le tubazioni di raccolta essendo in queste condizioni meno fluido, ragion per cui si consiglia di dimensionare correttamente le tubazioni nel caso si intenda costruire un impianto per la produzione di olio su scala maggiore.

Il residuo solido analizzato presenta caratteristiche diverse in funzione della temperatura a cui è stato generato e tramite le analisi condotte su di esso viene determinato che:

- Il rapporto C/H aumenta all'aumentare della temperatura a causa dell'aromatizzazione del materiale che aumenta la fissazione del carbonio e gli conferisce una maggiore inerzia chimica;
- Maggiore è la temperatura di pirolisi, minore sarà il valore del calore specifico superiore, il quale spazia dai 18.5 MJ/Kg a 450°C fino ad arrivare ai 12.58 MJ/Kg a 650°C; allo stesso modo anche la quantità di idrogeno presente nei campioni diminuisce con la temperatura.  
Tuttavia nessuno dei 6 campioni di residuo solido presenta valori di potere calorifico sufficientemente bassi da rispettare la normativa italiana per il conferimento in discarica, per cui va considerata l'ipotesi della valorizzazione energetica tenendo conto del contenuto di ceneri.
- I metalli presenti in maggiori quantità sono rame, ferro, calcio, zinco, alluminio magnesio e bario, così come erano i più abbondanti nei campioni originari di fluff.
- I grani del residuo solido prodotto alla temperatura di 650°C presenta pori di dimensioni inferiori rispetto a quelli ottenuti a temperature minori: questo accade perché a temperature più basse le molecole che volatilizzano sono più grandi di quelle che si trasformano in vapore ad alte temperature, lasciando così fori di dimensione maggiore sulla superficie.
- Alla minore temperatura si ottiene anche il minimo valore di superficie specifica, dell'ordine di 5.47-16.18 m<sup>2</sup>/g, la quale risulta non indifferente confrontandola con quella dei materiali adsorbenti a basso costo utilizzati nei processi di trattamento delle acque reflue.

L'olio ottenuto dal processo di pirolisi si presenta come un liquido viscoso, marrone scuro e dal forte odore pungente. La quantità di olio ottenuto a 550°C rappresenta il 33% e il 28% in peso rispetto ai campioni iniziali di fluff grossolano e fine rispettivamente, e a seguito delle analisi condotte si ricava il potere calorifico inferiore che spazia tra i 12.5 e i 14.5 MJ/kg, con un contenuto d'acqua intorno al 10%. Si rileva una piccola presenza di metalli anche nella fase oleosa, a concentrazioni <100 mg/kg, soprattutto di metalli leggeri come sodio, rame, alluminio e magnesio presenti a causa del fenomeno di devolatilizzazione termica del metallo che si verifica nel processo.

Il gas prodotto è stato infine analizzato tramite un gas-cromatografo: in entrambi i gas prodotti dai due flussi di ASR si osserva che la quantità di idrogeno e metano aumenta all'aumentare della temperatura di processo, a causa del più intenso fenomeno di aromatizzazione alle alte temperature, e allo stesso modo aumenta il rapporto CO/CO<sub>2</sub>. Risulta inoltre in crescita con la temperatura anche il potere calorifico per via della maggiore produzione di idrocarburi e monossido di carbonio: passando da 450 a 650°C si osserva un potere calorifico in crescita del 26% per la frazione >30 mm e fino al 39% per la frazione più fine di fluff in ingresso, con valori rispettivamente di 23.7 e 25.7 MJ/kg (31).

### 2.3.2 GASSIFICAZIONE

La gassificazione è un processo termochimico in grado di convertire una massa organica, come può essere il residuo di frantumazione degli autoveicoli, in un gas costituito prevalentemente da monossido di carbonio, idrogeno, CO<sub>2</sub> e idrocarburi leggeri. A differenza della pirolisi il processo di gassificazione prevede l'inserimento nel reattore di acqua e di aria oltre al materiale organico, in quantità sufficienti da consentire la parziale ossidazione della sostanza così da mantenere la temperatura ai livelli desiderati, di norma a valori tra 500 e 1500°C; tre tipologie di reattori possono essere impiegati: a letto fluido, a letto mobile e a flusso trascinato.

Inizialmente pensato per convertire in forma gassosa combustibili solidi come il carbone, il processo di gassificazione genera un composto gassoso formato da CO, H<sub>2</sub> e idrocarburi e una parte solida costituita da metalli in forma ridotta per via dell'ambiente per l'appunto riducente che si viene a creare all'interno del reattore. Per via dell'inserimento di aria utile a fare avvenire la parziale combustione della sostanza organica, il gas prodotto risulterà contaminato da tracce di azoto che ne riducono il potere calorifico trattandosi di un gas neutro.

Nel corso degli anni sono stati sviluppati vari sistemi in diversi paesi del mondo che sfruttano la gassificazione per produrre combustibile gassoso, alcuni dei quali uniscono al fluff da trattare sostanze organiche per aumentare il tenore di carbonio, oppure in altri casi il materiale in ingresso viene sottoposto a pretrattamenti per consentire il regolare svolgimento del processo. Dal momento però che il tutto avviene in un'atmosfera parzialmente ossidante non si raggiungono gli stessi livelli di qualità della pirolisi dal punto di vista ambientale, ma studi giapponesi hanno dimostrato che alternando gassificazione e combustione ad alte temperature si ottengono emissioni più che accettabili, sufficientemente al di sotto dei limiti concessi (26).

## 2.4 COMBUSTIONE DIRETTA PER IL RECUPERO DI ENERGIA

Come precedentemente osservato, per via della sua forte eterogeneità il car fluff derivante dalla demolizione di autoveicoli non risulta semplice da avviare a riciclo. Tuttavia il suo considerevole potere calorifico, in genere compreso tra i 15 e i 30 MJ/kg, lo rende un materiale potenzialmente idoneo al trattamento termico per il ricavo di energia oppure come combustibile alternativo in alcuni processi industriali: il suo costo per essere usato come carburante alternativo è infatti all'incirca la metà di quello del carbone ed è in grado di bruciare senza l'impiego di combustibili ausiliari. Anche grazie al sempre maggiore utilizzo di componenti polimerici nella composizione degli autoveicoli che ne innalzano le potenzialità termiche, l'incenerimento dell'ASR (eventualmente miscelato a rifiuti solidi urbani) o l'alimentazione dello stesso nei processi industriali prima citati rappresentano una valida alternativa alle discariche. Il processo è in grado di ridurre fino al 50% la massa del fluff e oltre il 75% in volume, generando ceneri le quali dovranno poi essere deposte in discarica; tuttavia per alcune ragioni economiche e ambientali questo processo non è globalmente accettato: in diversi paesi infatti lo smaltimento in discarica risulta economicamente più conveniente, e facendo a meno degli inceneritori si evitano le emissioni nocive dovute alla presenza di composti organici sintetici nei residui di frantumazione, che comprendono polimeri contenenti cloro (PVC e PCB) e metalli pesanti.

Nei paesi europei la combustione dell'ASR, dopo la discarica, è la seconda soluzione più adottata per lo smaltimento, esclusivamente previa miscelazione con RSU per migliorarne le caratteristiche e le proprietà termiche poiché il fluff puro generalmente possiede un potere calorifico eccessivamente alto, un contenuto di materiale inerte non indifferente nonché le diverse sostanze in grado di generare emissioni nocive prima riportate. I gas prodotti dalla combustione di polimeri contenenti cloro presentano infatti caratteristiche corrosive in grado di danneggiare le componenti dell'impianto e aumentare di conseguenza i tempi e i costi della manutenzione, oltre che aumentare il rischio di produrre diossine e benzofurano.

Le tecnologie utili alla rimozione dei composti clorurati esistono ma risultano costose soprattutto quando si ha a che fare con concentrazioni rilevanti di tali sostanze. Ancora più costose diventano in caso di elevata presenza di PCB, in quanto per la combustione di tale sostanza sono richieste temperature molto elevate e dunque inceneritori appositi nonché combustibili ausiliari.

In Europa la combustione del residuo di frantumazione non può essere considerata un'alternativa definitiva alla discarica poiché bruciare tutto questo rifiuto non permetterebbe di rispettare le direttive europee sul riciclo almeno dell'85% di un autoveicolo.

La frazione di fluff più adatta ad essere sottoposta al processo di incenerimento in termini di dimensione è la frazione 50-100 mm, in quanto possiede le migliori caratteristiche per quanto riguarda potere calorifico, contenuto in metalli e quantità di gas inquinanti che vengono emessi durante la combustione. La parte più fine invece presenta valori di potere calorifico piuttosto bassi, al di sotto dei 15 MJ/kg per i campioni secchi, ed emerge inoltre da esperimenti condotti che a causa della forte presenza di metalli in tale frazione vengono generate elevate quantità di diossine e furani nel corso della combustione: tutte queste caratteristiche la classificano come la componente meno adatta a questo scopo e rendono necessaria una vagliatura preliminare del materiale per rimuoverla dall'insieme di maggiore pezzatura.

Esistono particolari tecnologie di recupero secondarie che sono state sviluppate al fine di differenziare le frazioni di ASR in modo da isolare gli elementi caratterizzati da un basso contenuto di ceneri e di sostanze inquinanti: tramite filtri, tavole vibranti e vagli rotanti si è in grado di allontanare le particelle più fini normalmente al di sotto dei 20 mm, dopodiché per facilitare il trasporto e l'impiego del materiale lo si confeziona sotto forma di piccoli pellet.

Attraverso una separazione densimetrica in un liquido di densità poco superiore all'acqua è possibile rimuovere le frazioni di PVC ( $1400 \text{ kg/m}^3$  o più) ed abbassare di conseguenza la percentuale di componenti clorurati nel fluff, oppure un risultato migliore si può ottenere effettuando in aggiunta un trattamento termico, riscaldando il materiale a circa  $300^\circ$  in modo da rimuovere da esso il cloro per poi lavarlo ed allontanare la frazione solubile residua. Seppur questi processi combinati possono arrivare a rimuovere fino a 4/5 del cloro totale presente, praticare trattamenti termici richiede ulteriori fonti di energia e dunque ulteriori costi.

Per quanto riguarda i metalli pesanti, questi devono essere rimossi previo trattamento termico o riciclo per rispettare i limiti consentiti nel prodotto finale. In media il 75% dei metalli pesanti quali cromo, nichel, piombo e zinco si concentra nella frazione finissima di 0.5 mm, il che rende pressoché necessario l'isolamento del fluff da bruciare da questa; tramite poi separazione a corrente indotta è possibile rimuoverne un'ulteriore parte, oppure ancora effettuando un lavaggio del fluff con un agente acido, tecnica utile anche a rimuovere lo zinco dalla frazione finissima (26).

#### **2.4.1 CO-INCENERIMENTO CON ALTRI RIFIUTI**

I residui di frantumazione degli autoveicoli non si prestano molto bene ad essere inceneriti per conto proprio per via delle loro caratteristiche, avendo un potere calorifico troppo alto e per la possibilità che rimangano elementi fini che non bruciano regolarmente. Effettuando il processo previa miscelazione con altri rifiuti caratterizzati da un minore potere calorifico si riescono ad ottenere migliori risultati in termini di efficienza, garantendo comunque una notevole riduzione di massa e volume rispetto alle condizioni iniziali. Questa tipologia di incenerimento può avvenire in quattro tipi di inceneritore diversi: forni a griglia, forni a letto fluido, forni rotativi e forni per cemento .

- Forni a griglia: sono il sistema più diffuso e conosciuto a livello globale, tramite cui impiegando le migliori tecnologie disponibili (BAT) si è in grado di raggiungere ottimi livelli di qualità sia ambientale ma anche economica. In alcuni paesi come la Svizzera il 100% dei residui di frantumazione viene sfruttato tramite trattamenti termici; in Svezia vengono inceneriti i RSU miscelati al 20% con il fluff ricavato dalle automobili, dimostrando che le emissioni gassose prodotte non si discostano particolarmente da quelle prodotte dalla sola combustione di rifiuti urbani se non per il PCB che può aumentare di un fattore da 3 a 5 nei gas e nelle ceneri residue seppur rientrando nei limiti di concentrazione. Altri studi condotti dimostrano che può essere implementato ai RSU fino al 30% di ASR prima di avere significativi cambiamenti a livello di emissioni e di efficienza dell'impianto, aumentando tuttavia inevitabilmente le concentrazioni dei metalli pesanti; con valori superiori al 40% risultano inoltre problemi ai sistemi di alimentazione e di convogliamento verso l'impianto.

Le ceneri di fondo risultanti dal co-incenerimento dell'ASR vengono tendenzialmente sfruttate in qualità di materia prima secondaria nel campo dell'edilizia, per cui dovendo rispettare

determinati limiti di concentrazione di sostanze inquinanti o tossiche viene limitata anche la quantità di materiale che può essere sottoposta contemporaneamente al trattamento.

- Forni a letto fluido: un utilizzo tipico di questi reattori prevede il miscelamento di un rifiuto a basso potere calorifico come i fanghi di depurazione delle acque reflue con rifiuti a più alto PC tra cui il car fluff consentendo di mantenere costanti le temperature di esercizio che si assestano al di sotto dei 1000°C, circa 650°C all'interno del letto di sabbia. Anche in questo caso la qualità delle ceneri dipende principalmente dalla quantità di fluff in ingresso.
- Forni rotativi: principalmente utilizzati per la combustione di rifiuti industriali pericolosi contenenti inquinanti organici persistenti (POPs), sostanze chimiche, fanghi, e permettono di trattare flussi di sostanze allo stato solido, liquido e anche gassoso. La riduzione in volume e massa del fluff rispetto alle condizioni in ingresso risulta all'incirca pari all'80 e al 50% rispettivamente, valori ottenuti a seguito di alcune sperimentazioni condotte su impianti in funzione. Per via delle sue caratteristiche, il forno rotativo è adatto al co-incenerimento del fluff anche con i rifiuti pericolosi ma per via della natura di questi ultimi richiede costi maggiori a causa dei trattamenti da effettuare sia sui fumi che sulle ceneri prodotte.
- Forni per cemento: sono forni rotativi costituiti da un cilindro di diametro dai 3 ai 6 metri e lunghezze da 50 fino a 200 metri, disposti orizzontalmente con un'inclinazione che può variare dal 2 al 6% ed una velocità di rotazione che può andare da 1 giro/minuto a 4 giri/minuto per favorire l'avanzamento del materiale. L'immissione di quest'ultimo avviene in direzione opposta al flusso di calore cosicché l'aumento di temperatura lungo il forno avvenga in maniera graduale, dopodiché viene bruscamente raffreddato all'uscita tramite aria fredda. Le sostanze che vengono usate come combustibile nel forno, soprattutto se si tratta di rifiuti, devono essere controllate accuratamente per garantire la qualità del prodotto finale. In linea teorica il car fluff si presenta come un materiale idoneo ad essere usato come combustibile alternativo per questo scopo, essendo composto in peso per metà da sostanze in grado di fornire elevate quantità di calore e da una parte da elementi simili alla materia prima impiegata per formare il clinker di cemento (silicati, calcio, alluminio, ferro); tuttavia implementare eccessive quantità di fluff al posto dei consueti combustibili fossili significa aumentare le concentrazioni di cloro e dei principali metalli pesanti di un ordine di grandezza o più, valori inaccettabili per il cemento prodotto per l'edilizia, onde per cui occorrerebbe praticare trattamenti sul residuo di frantumazione che renderebbero il processo eccessivamente dispendioso oltre a causare problemi generici come formazione di ceneri, volatilizzazione del mercurio e rischi di intasamento dell'alimentazione del carburante (6).

Se da un lato è possibile affermare che il co-incenerimento dei residui di frantumazione con altri rifiuti appare come una soluzione efficace per sfruttare il materiale al fine di produrre energia, ridurre il volume ed evitare lo smaltimento in discarica, dall'altro si evince come in realtà spesso possa causare problemi di diversa natura ai quali è possibile ovviare solo tramite processi che incrementano i costi dell'operazione.

Tra i principali problemi vi sono:

- Alta concentrazione di composti clorurati, che possono ridurre la vita utile dell'impianto a causa dei fenomeni di corrosione che innescano e incrementare i costi di manutenzione: è possibile rimuovere preventivamente tali composti attraverso scrubbing a secco o a umido (più efficiente ma genera acque reflue), usando calce, calce idrata o bicarbonato di sodio.
- Possibile aumento delle emissioni di inquinanti organici persistenti, per via delle alte concentrazioni di cloruri e sostanze che tendono a formare POPs. I POPs che si formano durante il processo in realtà vengono distrutti dal calore all'interno del forno, ma tendono a riformarsi a seguito del raffreddamento dei gas fuoriuscenti. Quando viene incenerito il fluff miscelato con i rifiuti urbani, anche nelle ceneri aumenta la concentrazione di POPs come i policlorobifenili di valori fino a 5 volte quello della combustione dei soli RSU, che rendono il costo del procedimento decisamente maggiore.
- Aumento della concentrazione di metalli pesanti nei gas di scarico, come anche nei residui solidi, in particolare rame, nickel, piombo e zinco. Le concentrazioni possono essere ridotte preventivamente con apposite tecniche di recupero, ma nel caso queste aumentino con la presenza di ASR incorrono problemi in termini di costi per i trattamenti o per la scarsa commerciabilità delle ceneri più inquinate. Le ceneri volatili e quelle all'interno dei forni vengono solitamente messe a discarica, previo trattamento per la stabilizzazione dei metalli pesanti, poiché altrimenti possono arrivare ad essere classificate come rifiuti pericolosi.

#### **2.4.2 USO COME COMBUSTIBILE IN PROCESSI METALLURGICI**

Il fluff può essere usato nei processi di lavorazione del metallo, sia ferrosi nei cosiddetti altiforni sia per quelli non-ferrosi.

Negli altiforni, ossia quei particolari reattori in cui i minerali ferrosi vengono trasformati in forma liquida per poter essere successivamente modellati, vengono regolarmente impiegati combustibili ausiliari sia a causa del loro potenziale energetico sia per via delle proprietà di agenti riducenti. I materiali organici che compongono i residui di frantumazione, tra cui figurano principalmente le diverse tipologie di plastica, vengono sfruttate per sostituire parte dei combustibili fossili normalmente utilizzati quali il pet coke, gas naturale o carbone per alimentare l'altoforno. Specialmente per quanto riguarda il coke piuttosto che gli altri combustibili, sostituire quest'ultimo con una frazione di fluff risulta conveniente sia a livello economico che ambientale sebbene le quantità richieste in peso per garantire la stessa efficacia possono essere fino al 50% maggiori.

A seguito di numerose prove è però emerso come in realtà risulti conveniente impiegare solo piccole percentuali di ASR come combustibile alternativo, dell'ordine del 3% circa per via delle caratteristiche chimiche potenzialmente nocive e della sua natura fisica: le proprietà fisiche e chimiche del combustibile sono infatti estremamente rilevanti in questi processi e usare quantità maggiori di car fluff sarebbe ammissibile soltanto effettuando pretrattamenti su di esso. I valori di umidità richiesti si assestano al di sotto del 7.5% ed è necessario che vengano rispettati i limiti di sostanze come cloro e metalli pesanti: il cloro che si accumula nelle polveri all'interno della fornace può aumentare la concentrazione di acido cloridrico nei fumi di scarico oltre i limiti consentiti, la presenza di rame invece, nel caso andasse a contaminare l'acciaio prodotto con una concentrazione

troppo elevata, lo renderebbe eccessivamente fragile. Complice il fatto che oltre al rame anche altri metalli pesanti possono influenzare negativamente il prodotto finale, sono generalmente richiesti trattamenti secondari per rendere il fluff compatibile con l'altoforno e siccome questi comportano costi non indifferenti non sempre questo materiale risulta idoneo allo scopo. I corpi metallici inoltre, se non rimossi dal materiale, possono arrivare a danneggiare il sistema di alimentazione progettato per funzionare con combustibili non abrasivi.

La separazione della sola frazione polimerica dal residuo di frantumazione potrebbe rappresentare una valida soluzione per sfruttarne le proprietà termiche senza incorrere in elevati livelli di contaminazione ma incrementerebbe notevolmente la concentrazione di metalli pesanti della parte restante di materiale, rendendolo un rifiuto pericoloso e aumentando di conseguenza i costi per il suo conferimento in discarica.

Anche nell'industria dei metalli non ferrosi il fluff ricavato dalla demolizione di autoveicoli può avere un impiego. È possibile infatti fondere negli appositi impianti i minerali non ferrosi contenuti direttamente nel fluff o anche nelle ceneri risultanti da trattamenti termochimici precedentemente eseguiti, come pirolisi o gassificazione, in quanto tali processi non richiedono particolari consumi o pretrattamenti da eseguire sul materiale. Nel caso del rame affinché il processo restituisca risultati rilevanti è necessario che il materiale alimentato abbia percentuali di metallo pari ad almeno il 5%, caso che difficilmente si verifica nel fluff puro: è opportuno dunque miscelare tale frazione con una composta da rottami elettronici, la quale contiene normalmente elevate percentuali di rame che unite all'elevato potere calorifico del car fluff rendono l'insieme adatto allo scopo (27).

## **2.5 POSSIBILI REIMPIEGHI DELLA FRAZIONE FINE**

Come più volte è stato riportato in precedenza, la frazione di dimensione più fine che deriva dalla demolizione degli ELVs è quella che presenta le più scarse caratteristiche sia a livello termico per via dello scarso potere calorifico, sia per quanto riguarda le potenzialità di reimpiego dal momento che in essa si concentrano le maggiori quantità di sostanze pericolose, metalli pesanti in primis (zinco, piombo, nickel). La frazione fine è caratterizzata da una pezzatura media del materiale al di sotto dei 20 mm e può essere composta da un insieme di tutti i materiali in forma frammentata che caratterizzano il fluff, con la possibilità che siano presenti anche tracce di fluidi e olii persistenti a seguito del processo di bonifica.

Uno dei possibili utilizzi è quello del recupero energetico in impianti che di energia ne richiedono grandi quantità, come quelli per la produzione di cemento, con l'accortezza però di effettuare preventivamente adeguati trattamenti di inertizzazione per evitare che le sostanze contaminanti presenti compromettano la qualità del prodotto finale.

Un altro dei possibili utilizzi è quello di sfruttare la frazione fine come aggregato per il cemento, in quanto lo zinco e il piombo contenuti in esso hanno la peculiarità di fungere da sostanze ritardanti. Esiste infine la possibilità di recuperare le frazioni metalliche dai grani finissimi di fluff come è stato dimostrato in alcuni studi: lo zinco in particolare può essere separato dal resto della massa impiegando un acido debole come l'acido acetico oppure un acido forte quale l'acido solforico, recuperando poi il metallo solubilizzato in una soluzione elettrolitica (6) (32).



## 2.6 CONFERIMENTO IN DISCARICA

Sebbene debba rappresentare l'ultima delle soluzioni da applicare per lo smaltimento del car fluff, in molti paesi la messa in discarica è il procedimento più comune che viene adottato per gestire questo rifiuto. Per via delle sue caratteristiche molto spesso il fluff può essere classificato come rifiuto pericoloso per via dell'alto contenuto di metalli pesanti soprattutto nella frazione fine (piombo e zinco), la quale è tendenzialmente quella che con maggiore frequenza viene gestita in questa maniera, essendo caratterizzata da bassi valori di potere calorifico e più difficilmente impiegabile. La presenza di COD nel rifiuto è un altro dei parametri da osservare, in quanto valori troppo alti di sostanza organica potrebbero causare danni dal punto di vista ambientali per via delle percolazioni nel sottosuolo e di problemi di stabilità della discarica stessa, rendendo necessario ricorrere a pretrattamenti sui rifiuti, utilizzare sistemi di copertura e impermeabilizzazione efficaci e monitorare in continuo la degradazione progressiva della sostanza organica.

Oltretutto l'ASR può essere messo in discarica solamente qualora vengano rispettate le restrizioni previste dal paese interessato, come ad esempio l'Italia in cui è richiesto un potere calorifico inferiore non più alto di 13 MJ/kg e un contenuto di sostanze inquinanti entro i limiti previsti dalla normativa, rilevato analizzando le caratteristiche dell'eluato del cosiddetto test di cessione: il materiale da analizzare viene miscelato con una fase liquida in rapporto 1:10 all'interno di un reattore chiuso e agitato per la durata di 24 ore, dopodiché si filtra il composto e si rimuove la fase liquida per analizzarla e osservare le concentrazioni delle principali sostanze pericolose che si diffondono in essa (metalli pesanti, cloruri, solfati, nitrati ecc.).

Per prevenire il rilascio di contaminanti organici e metalli pesanti nel percolato e ridurre il più possibile i rischi di inquinamento nel sottosuolo o, nel peggiore dei casi, in falda acquifera, è possibile ricorrere ad operazioni volte ad immobilizzare tali componenti pericolose prima che il rifiuto venga smaltito, attraverso processi di stabilizzazione, immobilizzazione e lavaggio, tramite cui seppur ad un maggiore costo si riducono le probabilità di incorrere in danni ambientali di entità più o meno grave (32).

In funzione dell'analisi condotta sul rifiuto e sulle caratteristiche che lo identificano deve essere assegnato un apposito codice CER: la frazione leggera del fluff e le polveri vengono identificate con i codici 191003\* e 191004 a seconda che abbia caratteristiche che lo rendono pericoloso o meno, i residui metallici ferrosi e non ferrosi sono catalogati rispettivamente con i codici 191202 e 191203 mentre la maggior parte della massa che costituisce la frazione più pesante del fluff rientra nel codice 191204 che identifica i rifiuti composti da plastiche e gomma; una gran parte dei rifiuti derivanti dalla demolizione di veicoli fuori uso e dalla manutenzione degli autoveicoli viene invece catalogata sotto il codice 1601\*\*, il quale comprende pneumatici, liquidi per freni e oli del motore, componenti contenenti mercurio o policlorobifenili (33).

### **3. CENERI: STUDI ED ESPERIENZE SUI RESIDUI DI COMBUSTIONE**

Come discusso nei precedenti capitoli, una delle principali soluzioni per la gestione del car fluff evitando il conferimento in discarica è l'incenerimento del rifiuto e il conseguente recupero energetico. Per via della carenza di spazi dedicati al deposito permanente di rifiuti in molti paesi, europei e non, vi è l'urgenza di ricorrere a soluzioni alternative che rendano possibile lo sfruttamento ulteriore di questo materiale, il quale presenta caratteristiche fortemente eterogenee che ne limitano il riutilizzo.

In seguito alla bonifica e alla demolizione di un autoveicolo nella maggior parte dei casi i materiali ferrosi e i metalli non ferrosi quali alluminio, rame e zinco vengono separati dalle restanti frazioni tramite separatori magnetici e separatori a corrente indotta, dopodiché il restante 30% in peso del residuo di frantumazione risulta composto da plastica, fibre tessili, gomme e spugne, materiali caratterizzati da valori notevoli di potere calorifico inferiore e quindi potenzialmente idonei per essere sottoposti a trattamenti termici. Tali trattamenti, come già analizzato in precedenza, oltre a generare grandi quantità di calore recuperabile per essere trasformato in energia termica o elettrica, contribuiscono a ridurre notevolmente la massa e il volume del fluff, di modo da renderlo più facilmente gestibile al termine del procedimento. La combustione del residuo di frantumazione, come anche di qualsiasi altro materiale, genera una certa quantità di ceneri che devono essere successivamente gestite in quanto a loro volta costituiscono un rifiuto di cui quindi si ha l'obbligo di disfarsi, riutilizzandolo direttamente come sottoprodotto o collocandolo in maniera definitiva in discarica: è infatti possibile sfruttare ulteriormente i residui di combustione, impiegandoli ad esempio come materiali per la realizzazione di fondi stradali o come aggregato per il calcestruzzo, rendendo questa soluzione ancora più sostenibile per l'ambiente.

Le ceneri derivanti dalla combustione si dividono in ceneri di fondo, caratterizzate da valori di massa sufficienti da farle fuoriuscire dal forno per semplice gravità, e ceneri volatili che invece sono notevolmente più leggere e vengono aspirate insieme ai gas di scarico che fuoriescono al termine del processo di combustione. Sebbene siano presenti in entrambe le frazioni, i metalli pesanti tendono a concentrarsi maggiormente proprio nelle ceneri volatili, classificandole così nella maggior parte dei casi come rifiuti pericolosi e conseguentemente in tale modo trattati. Per consentirne il conferimento in discarica ad esempio le ceneri volatili devono essere sottoposte a trattamenti di stabilizzazione o solidificazione sfruttando una matrice cementizia, che di contro però ne aumenta nuovamente massa e volume rendendo di fatto inutili i vantaggi della combustione e lasciando attivi i rischi per l'ambiente in caso di rottura del sistema di immobilizzazione.

Sono descritti di seguito una serie di studi condotti negli anni passati in diversi paesi, in cui vengono analizzati i prodotti derivanti dalla combustione di fluff per fornire una panoramica generale sulla loro quantità, composizione e possibilità di valorizzazione degli stessi.

### 3.1 STUDIO COREANO 2007

Uno studio condotto in Corea nel 2007 si è occupato di analizzare le ceneri di fondo e le ceneri volatili derivate dalla combustione di car fluff, osservandone la granulometria, composizione e la lisciviazione di metalli pesanti tramite un test di cessione eseguito su un campione.

I sei campioni selezionati, due costituiti da ceneri di fondo (85% del peso totale delle ceneri) e quattro da ceneri volatili (ciclone, caldaia, reattore semi-dry, filtro a maniche), sono stati prelevati da un apposito inceneritore di Pohang, in Corea del Sud, il quale tratta la combustione di fluff con una capacità di 15000 tonnellate annue. Le ceneri di fondo, costituenti l'85% delle ceneri complessive, presentano un contenuto di acqua maggiore delle ceneri volatili, e sono composte da un miscuglio eterogeneo di materiali ceramici, metallici, organici e inerti. Tutti e sei i campioni sono stati preventivamente essiccati in forno a 105° per rimuovere le tracce di umidità. Il campione di ceneri volatili prelevate dallo scambiatore di calore è stato utilizzato per preparare del pellet di aggregato leggero mescolando la cenere con del materiale riempitivo leggero (perlite espansa, densità 180 kg/m<sup>3</sup>) e un apposito legante minerale come la bentonite, al fine di valutare la qualità di questo materiale impiegato come sistema di trattamento per i metalli pesanti: i tre materiali sono stati collocati all'interno di un mixer per un'ora, dopodiché la miscela è stata collocata in un recipiente di plastica e impastata con una soluzione al 3% di carbossimetilcellulosa, per essere poi modellata in uno stampo da 30 mm di diametro e altrettanti di altezza ed essiccata e calcinata a temperature fino a 1000° per alcune ore.

Il test di lisciviazione dei metalli pesanti dalle ceneri e dal pellet realizzato in precedenza è stato realizzato attraverso il metodo standard TCLP (*toxicity characteristic leaching procedures*), utilizzato per determinare la presenza di elementi pericolosi in un campione di rifiuti simulando il percolato che potrebbe generare all'interno di una discarica, tramite cui è possibile stabilire se il rifiuto in questione sia pericoloso o meno. Per essere sottoposto al test il pellet leggero è stato preventivamente macinato alle dimensioni ideali di < 1 mm, dopodiché sia questo che le ceneri sono state separatamente miscelate con l'apposita soluzione impiegata per il test e mescolate meccanicamente a 30 rpm per una durata complessiva di 18 ore alla temperatura di 25°C. Al termine della procedura il materiale è stato filtrato tramite cartine filtranti e la concentrazione di metalli pesanti presenti in esso è stata misurata mediante tecniche spettroscopiche.

Ogni categoria di ceneri analizzate presenta particolari caratteristiche (Tabella 9):

Tabella 9 – Contenuto di metalli e cloruri nelle ceneri (34)

Campione	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cl- (mg/kg)
<b>C. Fondo 1</b>	12.3	<1	12.1	540	34000	6700
<b>C. Fondo 2</b>	10.7	<1	11.4	600	27000	6100
<b>Ciclone</b>	12	7	9.7	1400	2800	580
<b>Boiler</b>	38.4	110	10.2	12000	3400	8500
<b>SDR</b>	10.7	16	6.5	4700	1200	156000
<b>Filtro a maniche</b>	20.4	105	5.4	9600	4600	243000

Il contenuto di rame in tutti i campioni è notevolmente maggiore rispetto alla media dei RSU (> 10 g/kg nelle ceneri di fondo) che vengono comunemente trattati negli impianti di

termovalorizzazione, per via dell'elevata presenza di fili di rame la maggior parte dei quali a seguito della frantumazione del veicolo si disperde in maniera disordinata nei mucchi di fluff sia leggero che pesante; d'altra parte il contenuto di piombo nelle ceneri di fondo presenta valori di concentrazione piuttosto bassi, segno che la maggior parte del metallo è stato trasferito nella componente di ceneri più leggera per via delle alte temperature. Le ceneri prelevate invece in corrispondenza dei filtri a maniche e reattore semi-dry presentano i più alti valori di cloruri, a causa del processo di neutralizzazione dell'acido cloridrico che avviene all'interno del SDR. A livello di granulometria delle ceneri volatili si riscontrano particelle di dimensioni molto varie, da alcune molto fini al di sotto dei 0.4 micron fino a ceneri volatili dell'ordine del millimetro, con dimensione decrescente procedendo da monte verso valle dell'impianto. Dall'analisi delle ceneri volatili del SDR e del filtro a maniche emerge che in esse sono presenti grandi quantità di sostanze solubili in acqua, formate a seguito dell'aggiunta della calce per neutralizzare i gas acidi quali l'HCl: praticando un lavaggio in acqua di tali ceneri si può osservare una riduzione in massa del 42% e del 73% rispettivamente, per via della dissoluzione di tutti i composti di calcio formati nel reattore.

Per quanto riguarda il test di lisciviazione dei metalli pesanti (Tabella 10) risulta che nelle ceneri di fondo e in quelle volatili prelevate dal ciclone le concentrazioni restano stabilmente al di sotto dei limiti consentiti, in particolar modo per il piombo la cui quantità nelle ceneri di fondo è notevolmente inferiore a quella che risulta a seguito della combustione di rifiuti solidi urbani. Le ceneri di fondo in definitiva, considerando anche il contenuto degli altri metalli quali cadmio, cromo e arsenico, possiedono caratteristiche ideali per essere reimpiegate direttamente come materia prima per la realizzazione di strade senza dover essere preventivamente sottoposte a trattamenti, a differenza delle ceneri volatili nelle quali emergono invece valori troppo alti di cadmio, piombo e rame nel percolato, motivo per cui risulta necessario praticarne la rimozione o la stabilizzazione prima di poterle riutilizzare.

Tabella 10 – Risultati test lisciviazione metalli (34)

Campione	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	pH finale
<b>Limite Consentito</b>	<b>1.5</b>	<b>0.3</b>	<b>1.5</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	-
<b>C. Fondo 1</b>	<0.05	<0.1	<0.05	<0.05	<0.02	3.79
<b>C. Fondo 2</b>	<0.05	<0.1	<0.05	0.1	0.40	3.84
<b>Ciclone</b>	<0.05	<0.1	0.14	<0.05	<0.02	3.78
<b>Boiler</b>	<0.05	6.26	<0.05	7.4	0.34	3.95
<b>SDR</b>	<0.05	0.16	<0.05	17.2	0.07	4.68
<b>Filtro a maniche</b>	<0.05	0.44	<0.05	685	84.7	3.91

Per il trattamento dei metalli pesanti presenti all'interno dei diversi campioni di ceneri sono stati utilizzati due metodi:

- Rimozione con acidi: la tecnica più comune per la rimozione di metalli pesanti dalle ceneri prevede l'utilizzo di una soluzione acida, in questo caso acido cloridrico impiegato a due differenti concentrazioni (una soluzione di HCl a pH 1.3 ed una 0.24N HCl). Il lavaggio con la soluzione acida è stato eseguito a temperatura ambiente per la durata di un'ora su 100 g/l di ceneri, dopodiché il composto è stato filtrato, lavato con acqua deionizzata ed essiccato in forno a 105°C per rimuovere le tracce di umidità e ricondurre il test di lisciviazione con il consueto

metodo TCLP. Dai risultati ottenuti dal test viene dimostrato che la rimozione di metalli attraverso una soluzione di acido cloridrico è realizzabile ed efficace, così da rendere le ceneri rimanenti idonee al conferimento in discarica senza più essere classificate come pericolose, sebbene per quanto riguarda il piombo l'efficienza di rimozione sia tendenzialmente inferiore. Uno dei lati negativi di questo processo riguarda il fatto che applicandolo su scala industriale vengono generate grandi quantità di acque reflue contenenti i metalli rimossi dalle ceneri e che devono essere dunque appositamente gestite.

- Formazione di aggregati leggeri: particolare tecnica per riutilizzare direttamente le ceneri senza effettuare pretrattamenti. Le ceneri vengono miscelate con altre due sostanze per formare dei pellet a bassa densità ( $80-200 \text{ kg/m}^3$ ) che si prestano ad essere utilizzati come aggregato per produrre calcestruzzo leggero e altri materiali da costruzione dal peso contenuto nonché termicamente isolanti. I test di lisciviazione sono stati condotti anche su alcuni campioni di questi pellet, i quali presentano diverse caratteristiche a seconda del rapporto ceneri:perlite:bentonite con cui sono stati preparati: maggiori quantità di ceneri ne aumentano la densità per via del conseguente minor contenuto di materiale riempitivo leggero, mentre una maggiore densità è anche causata da una maggiore temperatura di calcinazione per via del restringimento del pellet stesso. Questo processo di formazione contribuisce notevolmente a ridurre la lisciviazione dei metalli, poiché questi si ossidano in composti non solubili durante la calcinazione a temperature elevate cosicché i pellet possano essere direttamente impiegati per uso edilizio senza essere sottoposti ad ulteriori trattamenti (34).

### 3.2 STUDIO ITALIANO 2015

Un altro lavoro condotto da un gruppo di ricercatori italiani dell'Università degli studi di L'Aquila si è occupato di studiare il recupero dei metalli presenti in maggiori concentrazioni e dal maggiore valore economico all'interno delle ceneri derivate dalla combustione del car fluff. In particolare i metalli che si sono andati ad estrarre sono ferro, rame, zinco e piombo, al fine di poterli recuperare dal punto di vista economico e rendere le ceneri residue più consone alla messa in discarica.

I campioni di car fluff sono stati prelevati presso due diversi impianti di demolizione italiani e rinominati "Fluff Fiori" (FF) e "Green Fluff" (GF). Questi due campioni si differenziano principalmente dal punto di vista della granulometria, in quanto FF presenta caratteristiche più omogenee essendo comminuito più finemente: la frazione più grossolana di tale campione infatti, che ne rappresenta il 50% in peso, spazia nel range tra gli 1.0 e i 2.8 mm.

Dopo una preventiva comminuzione del materiale, al fine di rimuovere le tracce di umidità presenti nei campioni questi sono stati inizialmente posti in un forno a  $105^\circ$  per la durata di 2 ore, dopodiché in una muffola è stata eseguita la vera e propria combustione dell'ASR ad una temperatura costante di  $600^\circ$  per la durata di 12 ore. Tramite una specifica bilancia è stato misurato il contenuto di ceneri nei due campioni, dopo l'essiccamento e a seguito della combustione: rispettivamente per FF e GF, il residuo in seguito alla rimozione dell'umidità risulta del 98.7% e del 96.3%, mentre il residuo post-combustione costituito solo da ceneri risulta del 46.3% e 40.1%.

I test di lisciviazione sono stati condotti sui campioni utilizzando soluzioni a diverse concentrazioni al fine di valutare quella che garantisca la miglior efficienza di rimozione dei metalli. Sono stati utilizzati per i test preliminari acqua distillata e soluzioni di acido citrico e acido solforico, successivamente sono state eseguite altre prove tramite processo Fenton e con miscugli di acido solforico e acqua ossigenata. Il fluff è stato miscelato con 100 ml di soluzione per ogni test e se ne sono misurate le concentrazioni dei principali metalli pesanti dopo che ogni campione è stato diluito con acido nitrico onde evitarne un'indesiderata precipitazione.

In Tabella 11 sono riportati i risultati delle analisi preliminari condotte, espressi come media di 5 test eseguiti, in cui sono indicati i valori delle diverse sostanze individuate espresse come percentuale in massa rispetto al totale del campione, sia a seguito dell'essiccamento a 105°C sia dopo la combustione all'interno della muffola.

Tabella 11 – Composizione (% in massa) delle ceneri dopo essiccamento (105°C) e combustione (600°C) (35)

<b>Elemento</b>	<b>105 °C (2h)</b>	<b>600 °C (12h)</b>
Magnesio	<0.50	2.60
Alluminio	0.54	1.76
Silicio	4.43	7.89
Fosforo	<0.05	0.10
Zolfo	0.30	1.50
Cloro	0.78	10.40
Potassio	0.16	0.30
Calcio	3.47	11.99
Titanio	0.74	0.78
Ferro	4.10	7.76
Rame	4.08	9.44
Zinco	0.78	1.63
Stagno	0.016	0.07
Antimonio	0.022	0.08
Bario	0.529	2.02
Piombo	0.126	0.26

Per quanto concerne i risultati ottenuti dai test di lisciviazione preliminari (Tabella 12), questi risultano attendibili confrontati con altri studi: in particolare emerge che l'acqua demineralizzata non presenta un'efficienza tale da rimuovere grandi quantità di sostanze se non piccole tracce di zinco e piombo, metalli su cui l'acido citrico è invece efficiente mentre scarseggia su rame e ferro, garantendo inoltre un basso impatto sull'ambiente in confronto all'acido solforico che sebbene sia forte nella rimozione di tutti gli elementi (fino al 100%) non garantisce una efficace azione sul piombo.

Tabella 12 – Efficienza di rimozione (EY) delle tre soluzioni impiegate per Cu, Zn, Fe, Pb (35)

Element sample	EY (Cu)/%				EY (Zn)/%			
	FF	FF600	GFL600	GFH600	FF	FF600	GFL600	GFH600
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 mol·L <sup>-1</sup>	12.11	11.50	100	57.28	70.08	100	100	100
H <sub>2</sub> O	0.02	0	0	0	0.10	0.30	0.04	0.03
Citric acid 0.1 mol·L <sup>-1</sup>	4.83	21.34	61.94	17.65	27.93	54.94	97.61	79.27

Element sample	EY (Fe)/%				EY (Pb)/%			
	FF	FF600	GFL600	GFH600	FF	FF600	GFL600	GFH600
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 mol·L <sup>-1</sup>	25.96	100	9.26	8.70	14.01	0.00	1.57	5.15
H <sub>2</sub> O	0.13	0	0	0	0.04	0.04	0.01	0.03
Citric acid 0.1 mol·L <sup>-1</sup>	20.24	58.72	7.19	8.51	75.34	4.54	100	100

(FF = Fluff Fiori; FF600 = Fluff Fiori incenerito a 600°C; GFL600 = Green Fluff frazione leggera incenerito a 600°C; GFH600 = Green Fluff frazione pesante incenerito a 600°C)

Ulteriori test sono stati poi condotti utilizzando una soluzione di acido solforico e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la cui aggiunta è dovuta alle caratteristiche ossidanti che migliorano l'estrazione delle componenti metalliche presenti nei residui di frantumazione. Dopo due ore in soluzione tutti i campioni sono stati filtrati, diluiti e preparati per le analisi, da cui in particolare si può osservare che:

- L'efficienza di estrazione di ferro e zinco è piuttosto elevata impiegando l'acido solforico e dipende direttamente dalla concentrazione che viene impiegata;
- L'aggiunta di acqua ossigenata alla soluzione acida comporta effetti negativi sulla sua efficacia per quanto riguarda la rimozione dei due metalli del punto precedente;
- Il tasso di rimozione del rame nelle prove condotte in queste condizioni è piuttosto basso, per quanto al contrario del caso precedente l'aggiunta di acqua ossigenata ne migliora l'efficienza;
- Non vi sono differenze sensibili tra la durata del trattamento di una o di due ore.

Utilizzando invece reagenti Fenton, ossia aggiungendo ioni ferro Fe<sup>3+</sup> alla soluzione H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a diverse concentrazioni (0, 10, 20 g/L), si osservano in funzione della durata alcune differenze nell'evoluzione del processo: rispetto ai risultati precedenti l'aggiunta di ioni ferro restituisce una migliore efficienza di estrazione del rame mentre l'effetto sugli altri metalli è meno marcato. Le migliori condizioni per l'estrazione del rame dai campioni di ceneri sono H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 9% in volume, Fe<sup>3+</sup> a 15 g/L, alla temperatura di 70° per la durata di un'ora e mezza; per lo zinco alle stesse condizioni è sufficiente invece un tempo medio di 30 minuti (35).

### 3.3 STUDIO ITALIANO 2013

Un altro studio condotto in Italia nel 2013 da quattro ricercatori di diverse università del paese si è occupato di analizzare il residuo di frantumazione di autoveicoli, in particolare di caratterizzare le ceneri generatesi in seguito alla combustione del fluff eseguita al fine di ottenere un recupero energetico da essa. I campioni di car fluff prelevati ed utilizzati per lo studio sono due, uno derivante da una serie di demolizioni condotta nel 2007 e una nel 2008, in modo da comparare risultati ottenuti da due campagne di raccolta differenti e valutare la corretta gestione di tale rifiuto. La combustione dei campioni è stata eseguita in un impianto di incenerimento su scala reale (Figura 6), preparato ed ottimizzato appositamente per l'esclusivo trattamento di ASR, costituito da un forno rotante di 2.7 m di diametro, 14 m di lunghezza ed operante alle temperature di 850°C all'ingresso fino a raggiungere i 1120°C all'uscita, da dove vengono scaricate in continuo le scorie inorganiche e metalliche prodotte e fatte solidificare in acqua. A seguito del forno rotante è collocata la camera di post-combustione, una struttura cilindrica verticale che ha lo scopo di far avvenire tutte le reazioni di combustione della fase gassosa, fino a che i gas di scarico prodotti non raggiungono il boiler nel quale viene generato vapore da alte pressioni e temperature grazie allo scambio di calore (43 bar e 430°C). Seguono infine un ciclone per una depolverizzazione primaria e una serie di filtri volti alla rimozione delle ceneri volatili presenti nei fumi di scarico, nonché dei gas acidi e gli ossidi di zolfo.

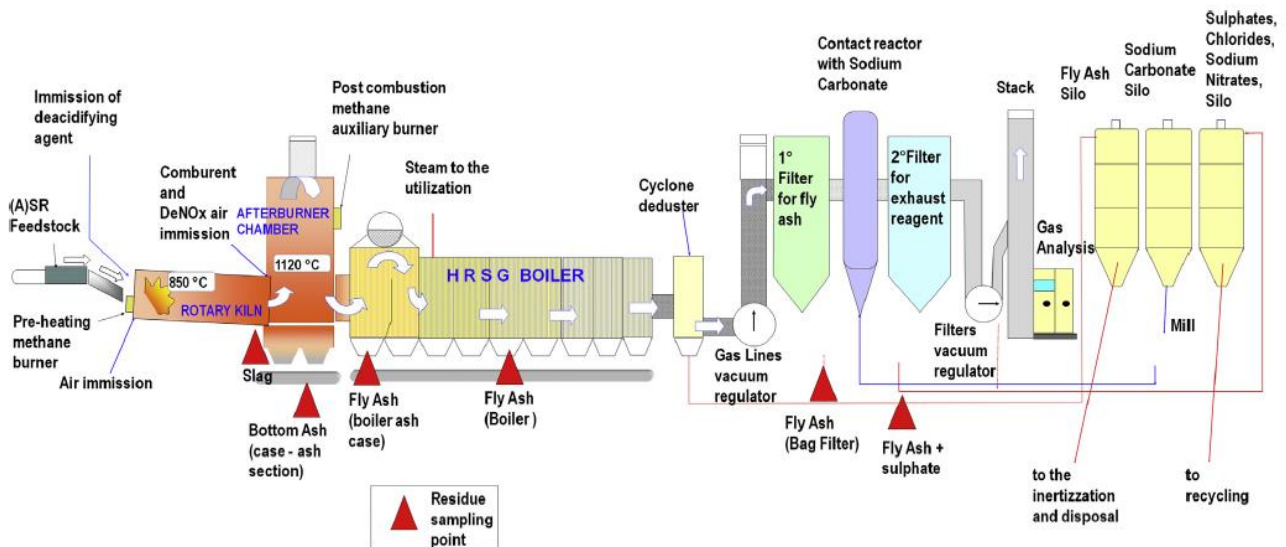


Figura 6. Schema inceneritore di rifiuti (36)

I test sono stati eseguiti per la durata di svariate ore, 40 complessive per i campioni del 2007 e in continuo per 14 giorni per quanto riguarda quelli del 2008, per un totale di più di 700 tonnellate di fluff incenerito. Analizzando i prodotti della combustione emerge che il contenuto di ceneri del campione del 2008 è significativamente inferiore di quello del 2007, questo poiché durante i pretrattamenti sul secondo campione è stata rimossa gran parte della frazione fine: quest'ultima infatti contiene solo un 30% di materia organica e una gran quantità di inerti come quarzo, calcite e altri minerali inorganici che hanno un basso potere calorifico e non bruciando a queste temperature lasciano un'ingente quantità di ceneri che dovrebbero poi essere in qualche modo gestite, ragion per cui viene solitamente rimossa dal resto del materiale. Come ci si può aspettare con l'aumentare del contenuto di ceneri diminuisce il potere calorifico del materiale, ed infatti il campione del 2008 è



caratterizzato da valori di PCI superiori (23.40 MJ/kg) rispetto a quelli registrati nel 2007 (19.65 MJ/kg); la differenza del contenuto di frazione fine nel materiale ne influenza anche l'umidità e la densità, passando da valori di circa 270 kg/m<sup>3</sup> per i campioni del 2008 ai 420 kg/m<sup>3</sup> rilevati nel campione 2007. Dalla caratterizzazione del fluff vengono rilevate le diverse sostanze che lo compongono: i valori di metalli quali Pb, Cd, Ni e Cr equivalgono all'incirca a quelli riscontrati da altri studi senza presentare anomalie, mentre le quantità di idrocarburi nel materiale, non sempre riportate tra i risultati di altri lavori, risultano particolarmente alte nel caso del campione di data più recente (1210 mg/kg per C < 12 e 43,460 mg/kg per C > 12). Il Cu è uno dei metalli presenti in maggiore quantità, dovuto alla presenza di numerosi cavi di rame che sfuggono alla fase di separazione dei metalli successiva alla frantumazione poiché aggrovigliati in mezzo alle componenti tessili che ne impediscono l'allontanamento dal resto del materiale: fortunatamente gran parte di questi elementi possono essere comunque recuperati di modo da ridurre la quantità all'interno del rifiuto e ricavare importanti frazioni metalliche facilmente commerciabili. Il contenuto di mercurio è inferiore ai valori medi riscontrati in letteratura così come quello di cadmio, mentre piombo cromo e arsenico si assestano intorno ai comuni valori.

Abbastanza elevate risultano le concentrazioni di cloro, perlopiù nel campione del 2008 e leggermente meno in quelli del 2007, presenti principalmente per via della presenza di polimeri come il PVC o alcune gomme e vernici. Processi come la gassificazione o la combustione dei residui di frantumazione generano solitamente sostanze nocive nei gas che ne derivano, principalmente diossine, furani e acido cloridrico, che implicano la necessità di collocare un sistema di trattamento dei fumi di scarico onde evitare dispersioni dirette nell'ambiente.

A seguito della combustione dei campioni di ASR eseguita nell'apposito forno utilizzato per gli esperimenti sono stati generati differenti residui solidi, che in totale compongono all'incirca il 20% della massa iniziale di fluff, mentre si osserva una riduzione del volume fino al 90% sempre rispetto alle condizioni iniziali. I prodotti solidi della combustione, così come negli studi trattati in precedenza si suddividono in:

- **Scorie e ceneri di fondo**, che sono i prodotti più abbondanti e di dimensione più grossolana, costituiti da materiale non combustibile, da sostanze organiche non bruciate, metalli e altre sostanze inorganiche che vengono raccolte a valle del forno rotante. Sono inodori e formate da materiali eterogenei, sotto forma di polvere o grani di maggior pezzatura.
- **Ceneri della caldaia**, ossia le maggiori per massa tra le ceneri leggere che vengono trasportate dai fumi derivanti dalla camera di post-combustione; si accumulano in prossimità degli scambiatori di calore e costituiscono fino al 3% della massa originaria del fluff in ingresso.
- **Ceneri volatili**, il particolato fine che permane anche successivamente allo scambiatore di calore e che deve essere rimosso prima di eseguire i dovuti trattamenti sui gas di scarico; le quantità generate si aggirano intorno all'1% della massa iniziale.
- **Particolato residuo**, la frazione finissima che viene rimossa dal primo dei filtri a maniche o che viene filtrata in seguito ai trattamenti per la rimozione dei gas acidi.

Il maggiore pericolo legato al conferimento in discarica delle ceneri derivate dalla combustione del car fluff è la possibilità che il percolato che ne deriva contenga sostanze inquinanti che potrebbero essere immesse nell'ambiente. Le ceneri infatti, a seconda del loro contenuto di particolari elementi pericolosi come i metalli pesanti citati in precedenza o alcuni sali inorganici, possono essere

catalogati come veri e propri rifiuti pericolosi e trattati di conseguenza, oppure come avviene nella maggior parte dei casi in cui si hanno incertezze sui livelli di pericolosità del rifiuto, vengono condotte ulteriori analisi.

Sono state quindi condotte le analisi sui campioni di ceneri raccolti e le concentrazioni dei diversi elementi che le compongono sono riportate nella Tabella sottostante.

Tabella 13 – Risultati analisi su ceneri ASR (36)

<b>Parametro</b>	<b>U.M.</b>	<b>ASR 2007</b>	<b>ASR 2008</b>
Fe	wt%	-	-
Al	wt%	-	-
As	mg/kg	8.4 ± 1.2	7.51 ± 3.01
Cd	mg/kg	12.9 ± 2.8	6.75 ± 0.14
Cr	mg/kg	257 ± 0.14	243.2 ± 113.0
Cr VI	mg/kg	4.1 ± 0.5	5.10 ± 0.05
Cu	mg/kg	8831 ± 4757	8971 ± 2402
Hg	mg/kg	0.12 ± 0.02	0.25 ± 0.05
Ni	mg/kg	166 ± 27	157.1 ± 33.5
Pb	mg/kg	2205 ± 117	1661 ± 128
Se	mg/kg	0.54 ± 0.2	0.52 ± 0.04
Zn	mg/kg	12881 ± 5354	12534 ± 1988
PAHs	mg/kg s.s.	5.6 ± 1.6	3.18 ± 1.07
PCB	mg/kg s.s.	7.9 ± 1.7	2.69 ± 0.39
PCDD/PCDF	ngTE/kg s.s.	3.02 ± 0.50	1.19 ± 0.04
Oli minerali	g/kg	22.3 ± 3.5	-
Idrocarburi (C < 12)	mg/kg s.s.	-	1210 ± 1010
Idrocarburi (C > 12)	mg/kg s.s.	-	43460 ± 13940

Sebbene l'incenerimento del rifiuto ne comporti una notevole riduzione in termini di massa, un'ancora maggiore riduzione in volume risulta in un complessivo aumento della densità fino a valori intorno ai 1000 kg/m<sup>3</sup>, quasi il triplo rispetto al residuo di frantumazione originale. I metalli presenti in maggiore concentrazione nelle ceneri di fondo sono il rame e lo zinco, il primo per via della presenza di numerosi frammenti di cavi elettrici persistenti all'interno del fluff anche successivamente alla rimozione delle componenti metalliche, che portano a raggiungere concentrazioni fino a 32 g/kg nel campione del 2007 e addirittura picchi di oltre 160 g/kg per quello del 2008: come anche per lo zinco, presente in quantità apprezzabili, risulta conveniente effettuare il recupero di questi metalli dalle ceneri di modo da riciclarli e riuscire ad aumentare il grado di recupero complessivo dell'ASR. Anche per il piombo si rilevano quantità interessanti nelle ceneri di fondo, sebbene nella maggior parte dei casi riscontrati in letteratura questo metallo tenda a vaporizzare quando esposto a temperature molto elevate come avviene in queste tipologie di forni. Le quantità di nichel rilevate nel campione 2008 generano il sospetto che il rifiuto possa avere qualche proprietà cancerogena, mentre le concentrazioni di cromo, cadmio, selenio e arsenico si assestano a bassi valori e comparabili con altri dati registrati in letteratura, sebbene sia opportuno sottolineare come questi possano variare fortemente da campione a campione.

Le ceneri volatili invece sono principalmente composte da materie inorganiche e metalli, con rame e zinco ancora una volta gli elementi più presenti. Per il secondo metallo nello specifico sono state registrate, in corrispondenza del primo filtro a maniche, valori di concentrazione di 655 g/kg nel residuo di frantumazione del 2007, mentre per quanto riguarda il rame le concentrazioni osservate sono molto più alte di quelle riscontrate nei comuni inceneritori di rifiuti solidi urbani: questo lascia intendere quanto sia importante il continuo monitoraggio delle ceneri prodotte, nell'ottica del recupero e del riciclo dei materiali.

Alle temperature cui si svolge il processo di incenerimento, generalmente oltre i 1000°, il residuo solido di ceneri che si forma è termodinamicamente instabile e altamente reattivo. Proprio per questa ragione tale materiale viene fatto raffreddare velocemente subito a valle del forno in un apposito bacino in cui a causa del basso rapporto liquido/solido e alla velocità con cui avviene la procedura il tempo di residenza non è sufficiente per raggiungere l'equilibrio del processo di dissoluzione, ragion per cui le scorie raffreddate conservano ancora una certa quantità di sostanze solubili che possono essere rimosse per lisciviazione. Importanti quantità di metalli pesanti che vengono rimossi come piombo, zinco e cadmio risultano maggiori dei limiti imposti per il conferimento in discarica: nel caso del cadmio in particolare sono state rilevate concentrazioni di 11 mg/l provenienti dai test eseguiti sul campione di ceneri volatili, 55 volte maggiore del limite ammesso di 0.2 mg/l. Allo stesso modo anche altri elementi hanno rilasciato valori molto elevati durante il test di lisciviazione, sia metalli sia altre sostanze quali cloruri e solfati, con concentrazioni fino a 3 volte maggiori di quelle ammissibili.

Terminate le analisi sui diversi campioni, le ceneri di fondo sono state catalogate come rifiuti non pericolosi e classificati con il codice CER 190112, ossia per l'appunto "ceneri pesanti o scorie non contenenti sostanze pericolose", destinate per cui alla discarica o come materia prima per la realizzazione di fondi stradali. Le ceneri leggere, per via degli elevati valori di metalli trovati in esse, devono essere sottoposte a pre-trattamenti di rimozione prima di poter essere infine messe in discarica. I metalli recuperati di per sé non rappresentano un grosso quantitativo di materiale utile al raggiungimento degli obiettivi di recupero imposti dall'Unione Europea, ma privando le ceneri e le scorie di questi materiali e rendendole idonee ad essere impiegate come materia prima da costruzione si potrebbe puntare ad un aumento delle percentuali del 4/5% e compiere un importante passo avanti verso il raggiungimento dei parametri europei (36).

È necessario tuttavia specificare, come evidenziato nello studio successivo al Capitolo 3.4, che tra le fonti di rischio metalli pesanti e composti del cloro non sono gli unici prodotti derivanti dalla combustione del residuo di frantumazione, ma vi sono una serie di composti soprattutto in forma gassosa che in determinate quantità sono catalogate come sostanze pericolose e richiedono di conseguenza un trattamento adeguato.

### 3.4 STUDIO SPAGNOLO 2016

Uno studio spagnolo condotto da alcuni ricercatori dell'Università di Alicante, in Spagna, si è occupato ad esempio di analizzare la degradazione termica dell'ASR quando questo viene sfruttato all'interno degli impianti di incenerimento ai fini di recupero energetico. Lo studio è stato condotto a scala di laboratorio, operando a diverse condizioni e in particolare a diverse temperature per poter osservare le differenze tra le emissioni risultanti quando il rifiuto viene incenerito in differenti circostanze. Durante queste analisi sono state monitorate le seguenti sostanze presenti nei gas di scarico, la maggior parte di cui non viene analizzata in altri lavori o studi condotti sull'argomento:

- Monossido di carbonio (CO)
- Anidride carbonica (CO<sub>2</sub>)
- Idrocarburi leggeri
- Idrocarburi policiclici aromatici (IPA, o PAHs)
- Fenoli policlorurati (PCPhs)
- Benzeni policlorurati (PCBzs)
- Fenoli polibromurati (PBPhs)
- Diossine e Furani

Il fluff utilizzato per il presente studio è stato prelevato presso un cementificio di Alicante, in cui tale rifiuto viene utilizzato con la funzione di combustibile secondario. Per via della forte eterogeneità che caratterizza i campioni questi sono stati preventivamente ridotti in dimensione allo scopo di renderli quanto più omogenei possibili, così da ottenere risultati apprezzabili ed evitare picchi di determinate sostanze in un campione piuttosto che in un altro.

Il reattore usato nell'esperimento consiste in un tubo di quarzo dal diametro interno di 70 mm disposto in orizzontale, attraversato da un flusso caldo di gas (aria o azoto, 300 mL/min) e in cui il fluff adagiato su apposite basette passa attraverso a velocità controllata, in modo da far avvenire con i tempi necessari le reazioni di combustione o di pirolisi a seconda della quantità stechiometrica di ossigeno immesso in contemporanea. Entrambi i processi termici (termo-chimici per quanto riguarda la pirolisi) sono stati condotti a 600 e ad 850 °C, in modo da confrontare i risultati ottenuti dalle peggiori condizioni e osservare come avvengono formazione e distruzione durante il processo; la maggiore delle due temperature, in particolare, è stata scelta in quanto rappresenta la temperatura raggiunta all'interno delle camere di post-combustione negli impianti di trattamento a scala industriale. Le prove per quanto riguarda il processo di combustione sono state eseguite più volte facendo variare la quantità di ossigeno immessa, partendo da un valore  $\lambda=0$  che corrisponde alla pirolisi fino ad un  $\lambda=1.56$ , cioè con un eccesso di ossigeno pari a circa il 50% rispetto alla quantità stechiometrica necessaria a bruciare i campioni.

Tutti i gas e i composti volatili sono stati raccolti in sacche polimeriche e analizzati mediante apposite tecniche cromatografiche, mentre i composti organici semivolatili sfruttando resine adsorbenti collocate all'uscita del forno cilindrico.

Dai risultati ottenuti è possibile mettere in risalto alcuni aspetti che emergono a seguito della prova:

- **Gas e composti volatili:** dalla pirolisi dei campioni di car fluff risultano grandi quantità sia di CO che di CO<sub>2</sub>, provenienti per la maggior parte dalla decomposizione di policarbonati e

poliuretani nel rifiuto; con l'aumentare della temperatura subisce un aumento anche la produzione di monossido di carbonio mentre invece cala leggermente quella di CO<sub>2</sub>.

Durante la combustione invece l'andamento della produzione dei due gas con la temperatura varia a seconda dell'apporto di ossigeno: per basse  $\lambda$  l'effetto è simile a quello della pirolisi, segno che la temperatura ha un effetto maggiore sul processo, mentre a seguito di una maggiore quantità di comburente si ottiene l'effetto inverso, con una riduzione di CO e viceversa una crescita della quantità di CO<sub>2</sub>, indice di una più efficace combustione.

Gli idrocarburi leggeri che si formano in maggiori quantità sono metano, etilene e propilene, nei processi pirolitici in particolare dal momento che durante la combustione tali composti sono in grado di reagire con l'ossigeno immesso e consumarsi di conseguenza. In generale, per questi composti volatili, una combinazione di alte temperature e alte quantità di ossigeno comporta un minor tasso di produzione.

- **PAHs, PCBzs, PCPhs and PBPhs:** il naftalene risulta essere il più abbondante tra gli IPA generati dai due processi e nello specifico si raggiunge l'apice della produzione durante la pirolisi a massima temperatura, essendo questo il fenomeno in cui si ha in generale la maggiore formazione di tali idrocarburi. In relazione al contenuto di ossigeno si hanno alcune differenze in base alla temperatura considerata: alla massima T infatti si hanno minori quantità di IPA nei gas emessi all'aumentare di  $\lambda$ , in quanto a tale temperatura reagiscono facilmente con l'ossigeno presente. A temperature inferiori invece rispetto all'ossidazione dei gas prevale la formazione di radicali liberi, i quali incrementano l'attività pirolitica fino alle condizioni stechiometriche di ossigeno dopo cui, aumentando ancora  $\lambda$ , prevale l'azione ossidante.

Per le altre sostanze appartenenti a questa famiglia quali clorobenzeni, clorofenoli e bromofenoli si osservano quantità decisamente inferiori e quasi trascurabili, con picchi di pochi mg/kg. Come nel caso precedente le emissioni derivanti dalla pirolisi sono inferiori rispetto alla combustione per bassi apporti di ossigeno: nello specifico intorno a 600°C una bassa quantità di ossigeno favorisce la formazione di radicali che accelerano il processo ma in confronto agli IPA i PCPhs, in quanto composti ossigenati, subiscono questo effetto anche a temperatura massima; con l'aumentare dell'O<sub>2</sub> oltre i livelli stechiometrici si ha invece una diminuzione di questi prodotti. Durante la combustione non si osservano particolari andamenti per i clorobenzeni, se non che la loro formazione diminuisce all'aumentare della temperatura differentemente dalla pirolisi in cui l'andamento resta pressoché costante.

- **PCDD/Fs, dl-PCBs and PBDD/Fs:** le quantità di diossine e furani rilasciate durante i due processi condotti sotto diverse condizioni vengono espresse mediante fattori di emissione calcolate secondo il cosiddetto WHO-TEF-2005 (World Health Organization toxicity equivalence factor) che esprime il livello di tossicità di questa categoria di sostanze. In ciascuno dei casi osservati i furani incidono di più sul fattore di emissione rispetto alle diossine, per via della maggiore stabilità termica e della limitata presenza di ossigeno, nel caso della combustione con il valore più alto (26077 pg WHO-TEQ/g) raggiunto a 600°C e con un  $\lambda$  pari a 0.9. In generale sia per quanto riguarda la combustione che la pirolisi i picchi si raggiungono a 600°C, poiché ad alte temperature tali composti vengono distrutti.

Passate in rassegna tutte le tipologie di emissioni che possono derivare dai trattamenti termici si afferma che sommariamente tali processi possono rappresentare una valida soluzione per lo sfruttamento di un rifiuto quale il residuo di frantumazione degli autoveicoli (37).

# 4. ANALISI E STUDIO DEI CAMPIONI DI FLUFF

## 4.1 2007

Per contrastare la diminuzione della vita media dei veicoli nell'Unione Europea registrata nei primi anni 2000 e il conseguente aumento di ELVs, già a partire dall'anno 2007 il Politecnico di Torino si è occupato di studiare dei possibili trattamenti di post-frantumazione per migliorare la qualità del fluff e differenziare le diverse frazioni al fine di consentire il reimpiego dei materiali così ricavati, in modo da ridurre la percentuale di rifiuto conferita in discarica ed andare incontro agli obiettivi di riciclo e recupero imposti dall'Unione Europea per il 2015.

I test condotti dal DIATI sono stati eseguiti su più campioni di diversa origine raccolti da due differenti impianti di frantumazione situati nel torinese: l'impianto CFF Recycling di Leini (TO) e il CRS s.r.l. di Settimo Torinese (TO), ambedue facenti parte del gruppo francese Derichebourg. Sebbene entrambi gli impianti si occupino della frantumazione sia di veicoli a fine vita che di altre tipologie di rottami metallici, durante i due test condotti l'alimentazione del frantumatore è costituita da soli ELVs, autoveicoli aventi fino a 15 anni di età nel primo e con meno di 10 anni nel secondo, così da osservare anche le differenze di composizione negli anni.

Il funzionamento di uno degli impianti al 2007, quello di Settimo Torinese, è schematizzato nella Figura 7 seguente:

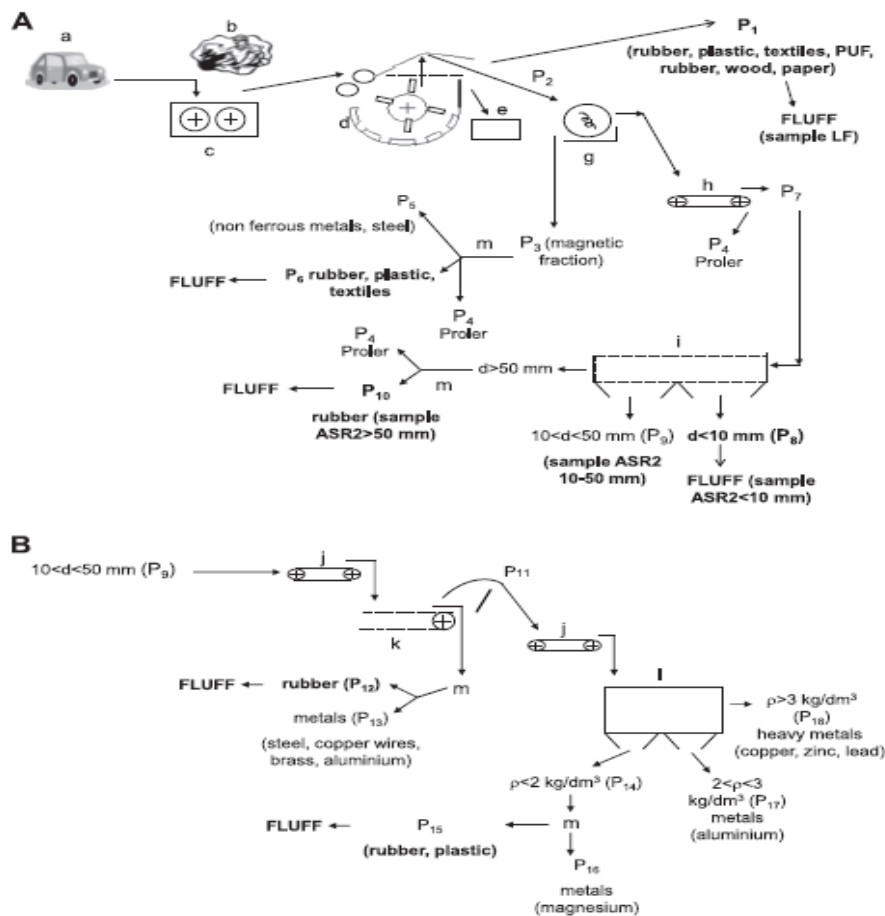


Figura 7. Schema impianto Settimo Torinese 2007 (10)

Legenda Figura 7 : a) alimentazione; (b) cabina di controllo; (c) fase di pre-macinazione; (d) mulino a martelli; (e) pezzi non frantumabili; (f) classificatore pneumatico; (g) classificatore magnetico a tamburo; (m) selezione manuale; (h) classificatore a cintura magnetica; (i) trommel; (j) cinghia di carico; (k) classificatore elettrostatico a correnti indotte; (l) impianto di separazione densimetrica. P1, frazione leggera (fluff); P2, frazione pesante; P3, frazione magnetica; P4, proler; P5, metalli non ferrosi (rame, alluminio, ottone) e acciaio; P6, gomma, plastica, tessuti; P7, frazione non magnetica; P8, frazione di diametro  $d < 10$  mm; P9, frazione di  $10 < d < 50$  mm; P10, frazione  $> 50$  mm (gomma, fluff); P11, frazione non magnetizzata; P12, gomma (fluff); P13, frazione magnetizzata (acciaio, fili di rame, ottone, alluminio); P14,  $\rho < 2$  kg/dm<sup>3</sup> frazione; P15, gomma, plastica (fluff); P16, metalli non ferrosi (magnesio); P17, frazione  $2 < \rho < 3$  kg/dm<sup>3</sup> (metalli: alluminio); P18,  $\rho > 3$  kg/dm<sup>3</sup> frazione (metalli: rame, zinco, piombo).

I due processi di trattamento di post-frantumazione sperimentati sono stati eseguiti su campioni di fluff leggero, prelevati dalla demolizione del più “giovane” tra i due gruppi di veicoli in quanto meglio bonificato prima dell’operazione e già suddiviso in frazioni leggere durante il procedimento. Il primo trattamento (T1, Figura 8) è stato eseguito su un campione di 10kg di fluff leggero ed è consistito in una vagliatura a 4 mm seguita da una separazione densimetrica a  $\rho = 1$  kg/dm<sup>3</sup> con acqua; il secondo trattamento invece (T2, Figura 9), eseguito sempre su una massa di 10kg, ha previsto una separazione granulometrica a 4 mm seguita da fasi di separazione magnetica, elettrostatica (simulata manualmente) e densimetrica.

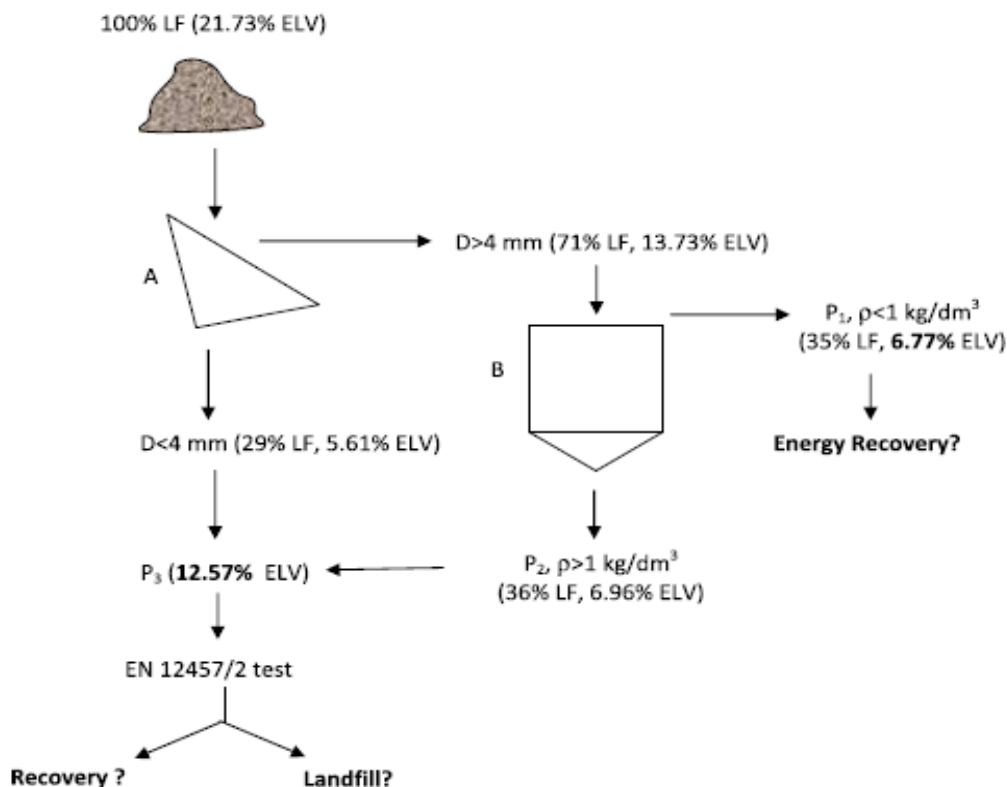


Figura 8. Schema trattamento T1 (10)

Legenda Figura 8: (A) setacciatura a 4 mm; (B) separazione densimetrica con acqua; P1, frazione galleggiante; P2, frazione affondata; P3,  $d < 4$  mm + P2.

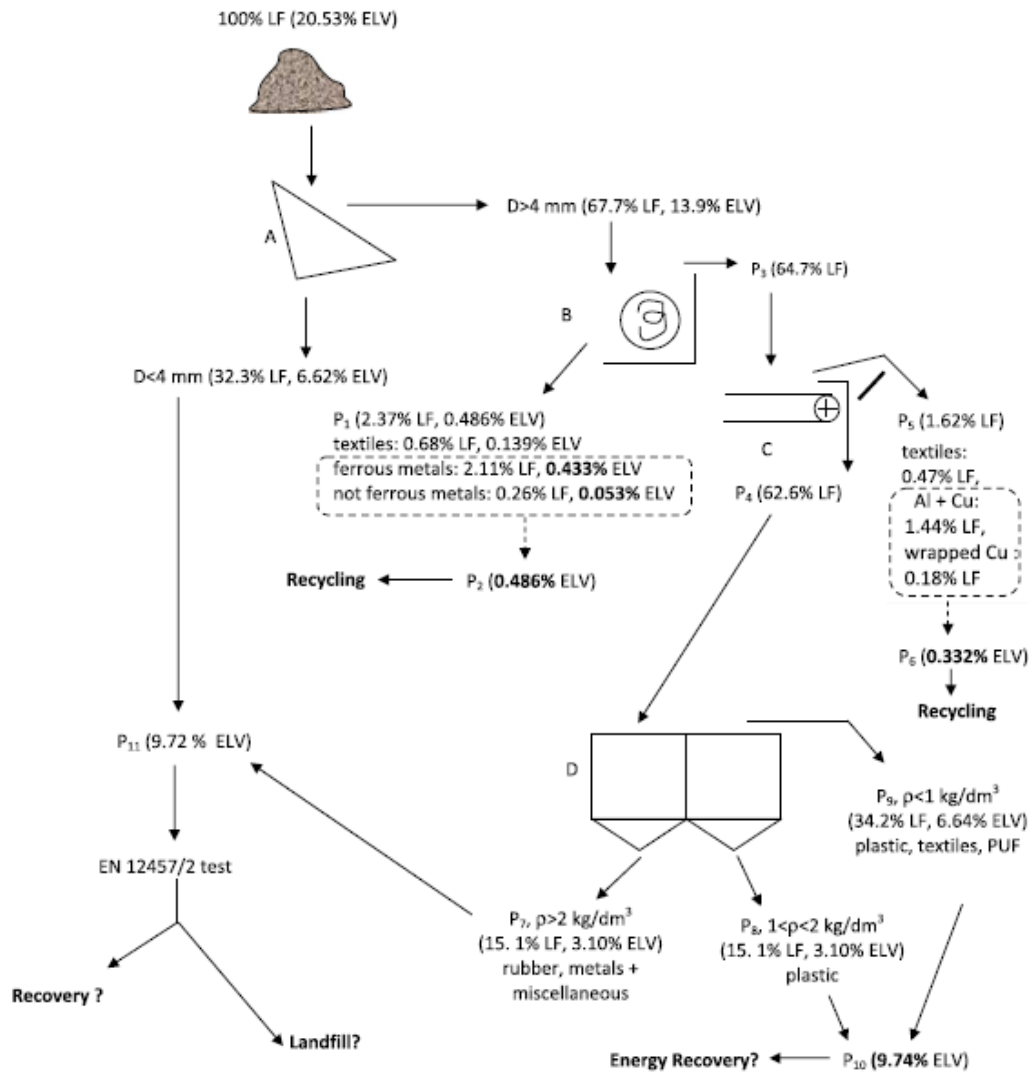


Figura 9. Schema trattamento T2 (10)

Legenda Figura 9: (A) setacciatura a 4 mm; (B) separazione magnetica; (C) separazione elettrostatica; (D) separazione densimetrica; P1, frazione magnetica; P2, frazione metallica del prodotto magnetico; P3, frazione amagnetica; P4, frazione non conduttiva; P5, frazione conduttiva; P6, frazione metallica del prodotto conduttivo; P7, frazione pesante affondata  $\rho > 2 \text{ kg/dm}^3$ ; P8, frazione mediamente sommersa  $1 < \rho < 2 \text{ kg/dm}^3$ ; P9, frazione flottante  $\rho < 1 \text{ kg/dm}^3$ ; P10, P8 + P9; P11,  $d < 4 \text{ mm} + P7$ .

Dai risultati riportati nell'articolo si evidenziano quali siano le fasi del trattamento di un ELV che maggiormente influenzano la qualità del rifiuto finale e quali le più efficaci per garantire una maggior percentuale di recupero possibile. Sono inoltre riportati i risultati dei trattamenti eseguiti, l'analisi merceologica, densimetrica, i valori dei diversi poteri calorifici inferiori e i risultati dei test di cessione condotti sui campioni, al fine di promuovere la possibilità di ricavare componenti facilmente riciclabili.

Trattamento T2: La vagliatura a 4 mm è eseguita allo scopo di allontanare la frazione fine dal resto del fluff (circa il 30% in peso del fluff leggero aspirato), poiché è qui che si concentra la maggior parte dei metalli e delle frazioni inerti che riducono l'efficienza dei trattamenti successivi e al contempo sono più idonee al conferimento in discarica essendo caratterizzate da valori più esigui di potere calorifico per via del ridotto contenuto in carbonio. La frazione dal diametro maggiore di 4 mm viene sottoposta ad un processo di separazione magnetica che permette di allontanare un 2.37%



in peso del fluff, costituito per la gran parte da metalli ferrosi ma anche una certa quantità di non ferrosi, corrispondenti allo 0.486% del peso medio di un veicolo a fine vita; insieme alla componente metallica, anche una piccola frazione di residui tessili viene asportata in questa fase. Il fluff leggero che fuoriesce da quest'ultimo trattamento affronta una fase di separazione elettrostatica che tra metalli conduttivi non magnetici e piccole porzioni di materiali tessili rimuove un ulteriore 2.09% del rifiuto, che termina infine il processo con una doppia separazione densimetrica: vengono prima isolati i materiali con densità inferiore a quella dell'acqua, prelevando quelli più leggeri ossia tessili, schiume poliuretaniche e gomme, dopodiché con una successiva separazione a  $2 \text{ kg/dm}^3$  si separano ulteriormente le componenti pesanti. Le plastiche con densità inferiore a  $2 \text{ kg/dm}^3$  sono tendenzialmente quelle dotate di poteri calorifici maggiori e destinate dunque al recupero energetico, mentre la componente che affonda anche nel secondo bacino non risulta idonea a tale trattamento e viene destinata allo smaltimento in discarica (10).

## 4.2 2017

A partire dall'anno 2017 e per tutta la durata dello stesso il Politecnico di Torino, nello specifico i dipartimenti DIATI (Ambiente, Territorio e Infrastrutture) e DISAT (Scienze Applicate e Tecnologie), ha avviato un progetto in collaborazione con il gruppo FCA (Fiat Chrysler Automobiles) avente come obiettivo lo studio del car fluff e del possibile rimpiego e riutilizzo della sua frazione plastica, valutando tecniche di separazione e di miglioramento della qualità al fine di implementarle negli appositi impianti di frantumazione.

Dopo alcuni studi e approfondimenti sull'argomento per valutare le possibili tecniche e i trattamenti più fattibili e comunemente utilizzati anche nel resto del mondo, nel periodo tra i mesi di marzo e agosto sono stati prelevati da un impianto di frantumazione una serie di campioni di car fluff, dopodiché sono state eseguite una serie di analisi per osservarne le proprietà fisico-chimiche e termiche, al fine di decidere quali fossero le tecniche e le tecnologie più facilmente applicabili dal punto di vista sia pratico che economico, per poi infine mettere a punto le soluzioni individuate al termine dell'anno.

L'impianto di frantumazione da cui sono stati prelevati i campioni nel 2017 prende il nome di CRS S.R.L. (Centro Recupero e Servizi), ubicata presso Settimo Torinese (TO) e la quale si occupa di recupero e preparazione per il riciclaggio di cascami e rottami metallici. Come già affermato tale impianto, lo stesso da cui sono stati prelevati campioni di fluff nel 2007, fa parte del gruppo Derichebourg, una società francese avente sede a Parigi che fornisce principalmente servizi di riciclaggio e manutenzione a imprese e comunità in 31 paesi in tutto il mondo, oltre a occuparsi di servizi di nettezza urbana e della gestione di rifiuti, apparecchi e prodotti a fine ciclo di vita.

CRS s.r.l. nello specifico gestisce l'attività di recupero di rifiuti pericolosi e non pericolosi, principalmente derivanti dal comparto automobilistico ma non solo: vengono infatti trattati insieme agli ELVs grandi e piccoli elettrodomestici, rifiuti metallici grossolani come ad esempio reti per materassi, dispositivi elettrici e rifiuti metallici generici, con lo scopo di isolare i metalli dal resto dei materiali presenti in tali rifiuti e destinarli alla vendita per il riciclo.

L'impianto di trattamento in questione ha subito alcune trasformazioni negli anni rispetto alle prove condotte nel 2007, nel tentativo di ottimizzare le tecniche di post-frantumazione ed ottenere una suddivisione più efficiente dei materiali in termini di qualità e quantità. Le quattro fasi principali

che stanno alla base del processo, ossia rispettivamente le separazione granulometrica, magnetica, elettrostatica e densimetrica sono rimaste, venendo adattate però a tecnologie più moderne ed efficaci. Lo schema di flusso illustrante il funzionamento dello stabilimento di Settimo Torinese nel 2017 e rimasto tale ad oggi, come verificato a seguito del sopralluogo e dell'attività di bonifica condotta nel dicembre 2019, è visibile in Figura 10:

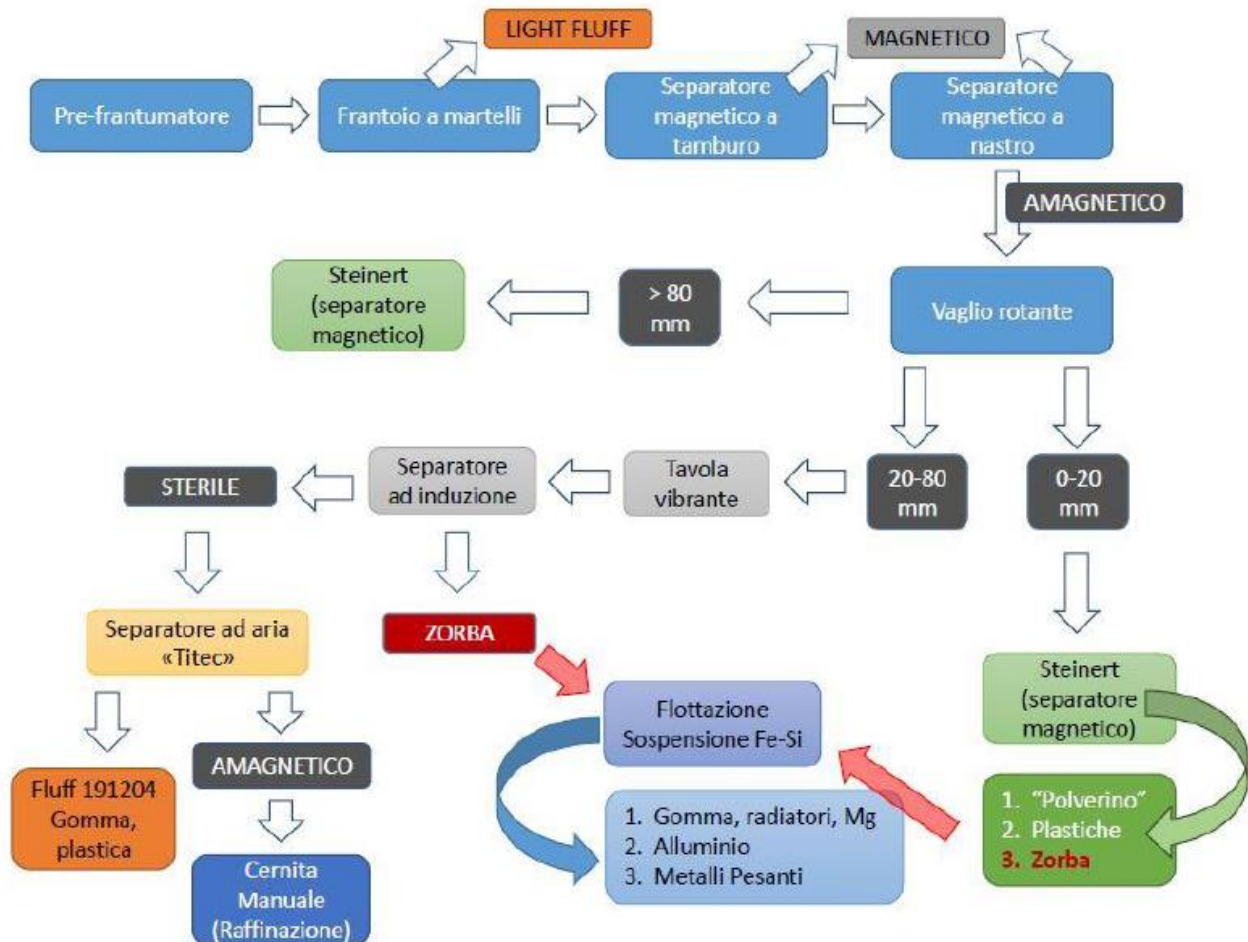


Figura 10. Schema di flusso impianto CRS s.r.l.

Il processo di demolizione inizia in corrispondenza di un pre-frantumatore: a seconda della quantità di materiale da trattare, tutto o una parte del rifiuto viene caricato tramite la benna di una gru all'interno del pre-frantumatore, il quale ha lo scopo di ridurre le dimensioni delle carcasse metalliche per facilitare la successiva azione del frantumatore vero e proprio. Tramite un nastro trasportatore i rottami metallici ridotti di dimensione vengono convogliati verso il frantoio a martelli, costituito da un rotore su cui sono montati i martelli che frantumano definitivamente il materiale per poi indirizzarlo su un altro nastro rotante che lo trasferisce verso le successive fasi di separazione; collocato superiormente al frantumatore vi è una condotta di aspirazione che ha il compito di allontanare il light fluff, ossia la frazione più leggera dell'ASR. Seguono i due separatori magnetici a tamburo e a nastro: il primo consiste in una calamita rotante sul quale è avvolto il nastro trasportatore principale che permette l'adesione dei metalli magnetici separandoli così dalle componenti amagnetiche; queste ultime vengono quindi indirizzate verso un secondo separatore magnetico, questa volta a nastro. Gli elementi che vengono trattenuti anche da questo secondo sistema vengono riuniti ai primi e separati manualmente dagli elementi non metallici rimasti avvolti

sulle frazioni ferrose, per poi essere accumulati ed infine venduti come materiale da riciclo nelle acciaierie.

La componente che permane a seguito dell'allontanamento dei metalli viene sottoposta ad un primo vaglio rotante che la suddivide in tre parti: la più grossolana di diametro maggiore di 80 mm dove si concentra la maggior parte delle plastiche delle gomme, una intermedia formata da plastiche e metalli di dimensioni comprese tra i 20 e gli 80 mm ed infine una più fine, minore di 20 mm, in cui convergono polveri, inerti, piccole frazioni metalliche e qualche polimero. Sulla frazione di dimensione maggiore viene ancora una volta praticata una separazione metallica per rimuovere le ultime parti e i polimeri rimanenti vengono convogliati all'esterno per mezzo di un nastro trasportatore; stesso trattamento viene eseguito sul fine, da cui dopo l'allontanamento dei metalli magnetici si ricavano tre frazioni: il "polverino", materiale finissimo formato prevalentemente da inerti, plastiche miste e la zorba, ossia il rottame metallico non ferroso.

La componente di granulometria intermedia è quella che invece viene sottoposta ad una più lunga sequenza di trattamenti, in quanto in essa si concentra la maggiore varietà e quantità di materiali recuperabili. Attraverso una tavola vibrante il materiale viene uniformemente distribuito sulla superficie in modo da non creare sovrapposizioni che interferiscano con l'efficienza dei processi successivi, dopodiché viene avviato ad un separatore ad induzione il quale rimuove i metalli non magnetici che vengono uniti alla zorba ricavata nel trattamento del fine. L'insieme di materiali sterili che fuoriescono da questa fase sono sottoposti ad un'ultima separazione ad aria che suddivide i prodotti amagnetici più pesanti, raffinati poi manualmente per una migliore qualità del materiale, dalle componenti meno gravose che vanno a costituire il cosiddetto fluff pesante, catalogato come fluff 191204. Un processo che avviene in parallelo è quello che riguarda la separazione densimetrica della zorba accumulata tre le due fasi: il materiale viene convogliato all'interno di un serbatoio contenente una sospensione in acqua di polvere di ferro-silicio, regolabile in quantità per far variare la densità quando fosse necessario, all'interno di cui gli elementi più leggeri quali gomme e plastiche vengono flottati e raccolti in superficie mentre i metalli più pesanti affondano.

A seguito di un sopralluogo eseguito nel mese di marzo 2017 (e ripetuto successivamente a dicembre 2019 per confermarne la configurazione e il sistema di funzionamento) sono stati prelevati una serie di campioni da parte del personale della ditta nei mesi di aprile e di luglio: in ciascuno dei due campionamenti gli addetti si sono occupati di raccogliere un campione di fluff leggero (light fluff), ossia della frazione leggera allontanata per aspirazione subito a valle della frantumazione, e uno di fluff pesante, che consiste nella frazione che permane a seguito di tutti i sistemi di vagliatura e di separazione magnetica ed elettrostatica, costituito per la quasi totalità da elementi in gomma e in plastica.

Le attività condotte dal Politecnico di Torino sono state suddivise tra il DIATI, che si è occupato di relizzare l'analisi merceologica al fine di individuare la composizione del rifiuto in termini di materiali, contenuto di cloro e zolfo, calcolarne il potere calorifico e suddividere i diversi tipi di polimeri, e il DISAT, il cui ruolo è stato quello di realizzare dei provini con la componente termoplastica del fluff per testarne le proprietà meccaniche e individuare alcune possibilità di riutilizzo.

### 4.3 BONIFICA E CAMPIONAMENTO DICEMBRE 2019

Nel mese di dicembre 2019 è stata eseguita un'ulteriore attività presso lo stesso impianto di frantumazione CRS s.r.l., avente questa volta l'obiettivo di osservare e calcolare le tempistiche necessarie per svolgere manualmente il processo di bonifica di un autoveicolo, allo scopo di constatarne l'efficienza e valutare se tale processo eseguito preventivamente alla fase di frantumazione vera e propria sia in grado di migliorare e facilitare il grado di recupero di un veicolo a fine vita. Tale attività è stata eseguita in presenza di due dipendenti del gruppo FCA per via di una collaborazione con il Politecnico di Torino, i quali si sono occupati di misurare e prendere nota delle tempistiche necessarie e di prelevare alcuni campioni di diverse plastiche al termine delle operazioni.

Giunti nel piazzale adibito alla fase di bonifica del veicolo e selezionata l'auto su cui effettuare il lavoro (una Fiat Panda di colore giallo (Figura 11) probabilmente sequestrata al proprietario a causa di violazioni del codice della strada), l'operatore designato munito di appositi attrezzi ha iniziato a smontare le componenti polimeriche di maggiori dimensioni e caratterizzati da una relativa semplicità nella rimozione: nello specifico sono stati inizialmente estratte le guarnizioni delle quattro portiere, le manopole per i finestrini e le maniglie delle portiere, i batticalcagno anteriori e le cinture di sicurezza. Durante questa fase i due dipendenti di FCA presenti si sono occupati di rilevare e registrare le tempistiche medie necessarie per rimuovere le singole componenti del veicolo, ai fini di un'indagine sull'efficacia e sull'utilità del processo di bonifica effettuata manualmente piuttosto che procedendo con la frantumazione dell'automobile nella sua interezza.

Essendo l'auto priva delle proprie chiavi, per procedere con l'operazione è stato necessario forzare il vano portabagagli sfruttando le forche di sollevamento del carrello elevatore utilizzato per portare il veicolo sul posto, dopodiché l'operatore ha rimosso gli elementi di maggiore dimensione presenti all'interno come il telaio contenente il ruotino di scorta e la ruota stessa.



Figura 11. Particolari della fase di bonifica (dx) e un dettaglio del rivestimento interno della portiera (sx)

Sono stati quindi rimossi ancora il pannello di plastica della portiera anteriore sinistra, la cui composizione come si è potuto osservare è caratterizzata da cinque tipologie di materiali diversi (legno, polipropilene, polistirolo, gomma e tessuto all'esterno) (Figura 11), i tergicristalli e le guarnizioni del parabrezza. Aperto il cofano del vano motore sono stati smontati il filtro dell'aria ed il suo contenitore, la mascherina frontale dell'auto, i paraurti anteriore e posteriore e un fanale. Sollevato il veicolo con il carrello elevatore è stato infine possibile rimuovere dal basso i liquidi e gli oli esausti dai relativi serbatoi.

Per ciascuna delle diverse componenti rimosse dall'operatore è stato prelevato un campione di dimensioni sufficienti a consentire le successive analisi e prove in laboratorio, tagliandoli con un seghetto manuale e riponendoli in appositi sacchi neri.

Come visibile in Figura 12, nel corso della successiva visita all'impianto è stato possibile osservare direttamente sia le varie fasi a cui viene sottoposto il rifiuto da demolizione che sono state sopra riportate, comprese di cernite manuali da parte degli operatori, sia le effettive quantità di rifiuto da demolizione che vengono prodotte e come queste, una volta suddivise in frazioni, vengano temporaneamente stoccate all'aria aperta.



Figura 12. Cernita manuale dei metalli (sx) e cumuli di fluff leggero (dx)

Al termine della visita non è stato però possibile prelevare nuovi campioni di car fluff derivanti dalla frantumazione di automobili poiché in quel momento l'impianto era non adibito al trattamento di soli veicoli ma di rifiuti metallici misti, ragion per cui eventuali campioni non sarebbero stati rappresentativi per le successive analisi da condurre.

## 5. ATTIVITA' SPERIMENTALE

Mentre lo studio condotto dal Politecnico di Torino nel 2017 si era occupato di analizzare le proprietà dei diversi tipi di plastiche, calcolarne il contenuto di sostanze pericolose quali cloro e zolfo, suddividerle e individuare possibili modalità di reimpiego, il qui presente lavoro è indirizzato invece sullo studio delle ceneri prodotte a seguito della combustione dei campioni di fluff leggero.

Per contrastare l'attuale tendenza di gestire il fluff prodotto dalla demolizione dei veicoli a fine vita attraverso lo smaltimento in discarica e per sopperire ai costi sempre più alti che questo procedimento comporta per via della carenza di spazio utile allo scopo, è stato già abbondantemente evidenziato come i trattamenti termici ai fini di recupero energetico siano una delle soluzioni potenzialmente più efficaci da adottare. Diversi paesi in Europa e nel mondo si avvalgono già da tempo di tali tecnologie per far fronte al sempre crescente quantitativo di questo particolare rifiuto che se da un lato è caratterizzato da notevoli proprietà termiche e alti valori di potere calorifico, dall'altro lato è necessario ricordare come questo contenga determinate sostanze che possono influenzare negativamente le emissioni prodotte o danneggiare direttamente le componenti che costituiscono gli impianti adibiti a questo tipo di trattamento.

Tra le sostanze pericolose riscontrabili nei residui di frantumazione e che per più ragioni influenzano negativamente il rifiuto ci sono i metalli pesanti. Una buona parte di questi elementi permane all'interno del fluff anche a seguito di tutti i processi di rimozione e separazione dei metalli che vengono generalmente adottati negli appositi impianti di frantumazione, e anche nel caso si decidesse di adottare un trattamento particolarmente aggressivo per il fluff come la combustione a temperature vicine ai 1000°C la presenza di questi metalli resterebbe pressochè inalterata all'interno delle ceneri e delle scorie prodotte. Proprio per questa ragione, se da un lato la combustione del rifiuto genera notevoli vantaggi come la produzione di calore e la riduzione di massa e volume fino al 50% e al 10% rispettivamente, dall'altro questo comporta che la concentrazione delle sostanze pericolose che non vengono incenerite aumenta notevolmente, al punto da non rendere idoneo il riutilizzo delle ceneri per impieghi nel campo dell'edilizia oppure fino a superare in certi casi i limiti ammissibili dalla legge per il conferimento in discarica del rifiuto finale: per questa ragione spesso tali ceneri devono essere classificate come rifiuto pericoloso e trattate di conseguenza, facendo aumentare i costi di gestione e rendendo oltretutto più complicato l'iter burocratico che ne deriva.

All'interno di un impianto di termovalorizzazione di rifiuti vengono inoltre generate diverse tipologie di ceneri, a seconda di dove avviene la deposizione delle stesse e in funzione della loro dimensione: vi sono le ceneri di fondo, più grossolane e che si formano sulla superficie inferiore dei forni e le ceneri volatili, più leggere e che si accumulano in diverse zone dell'impianto come nella camera di post combustione, in prossimità dello scambiatore di calore, nei filtri di depurazione dei gas di scarico e nel particolato finissimo che permane a valle del sistema.

Lo studio condotto di seguito si pone l'obiettivo di analizzare le ceneri derivate dalla combustione di diverse tipologie di fluff, appositamente suddivise in maniera quanto più omogenea in funzione del tipo di materiale che lo compone. In particolare il focus dell'analisi è rivolto verso il contenuto di metalli presente all'interno dei campioni, per individuarne l'abbondanza e le quantità di interesse potenzialmente trattabili o riciclabili.

## 5.1 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI DI FLUFF

### 5.1.1 ANALISI MERCEOLOGICA

Come prima cosa vengono riportati i dati relativi all'analisi merceologica condotta presso il Politecnico di Torino sui materiali prelevati dal Centro Recupero e Servizi s.r.l. nel 2017, effettuata nello stesso anno. L'analisi merceologica è un'analisi condotta su un campione eterogeneo e sufficientemente rappresentativo del rifiuto oggetto di studio, tramite cui è possibile scomporlo in più frazioni omogenee, o classi, che forniscono una più accurata indicazione sugli elementi che lo compongono e dunque sulle caratteristiche del rifiuto stesso. Attraverso questa analisi è possibile mettere in luce le singole tipologie di materiali che lo costituiscono e dare risposte in termini di qualità e quantità del rifiuto generato.

L'operazione è stata eseguita sia sui campioni di fluff leggero sia su quelli di fluff pesante, prelevati una prima volta nell'aprile 2017 e poi nel luglio dello stesso anno. Tale analisi è stata svolta manualmente, separando in diversi gruppi le componenti dei campioni appartenenti ad una determinata classe scelta e successivamente determinandone il peso, così da ottenere in termini quantitativi il contributo di ogni frazione sulla massa totale dell' ASR.

Dal momento che la successiva analisi delle ceneri è stata svolta esclusivamente sui campioni di light fluff (LF) essendo quest'ultimo estraneo a tutti i trattamenti di post-frantumazione previsti per il resto del rifiuto prodotto e quindi di composizione più eterogenea, sono riportati di seguito in Figura 13 e Figura 14 solamente i risultati relativi all'analisi condotta su questa frazione:

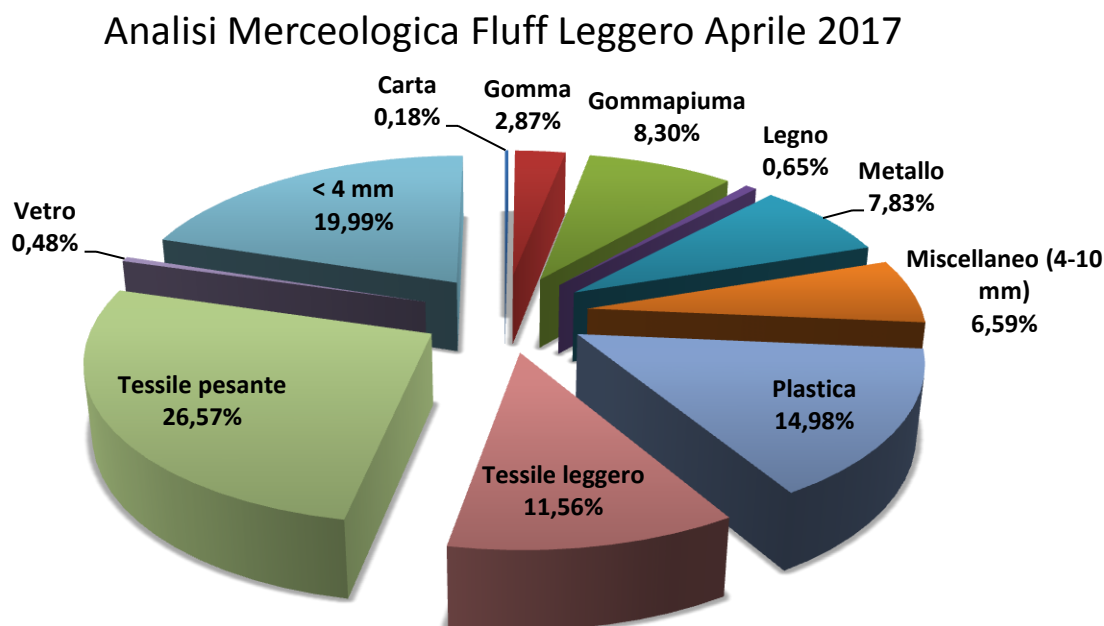


Figura 13. Classificazione merceologica fluff leggero aprile 2017

## Analisi Merceologica Fluff Leggero Luglio 2017

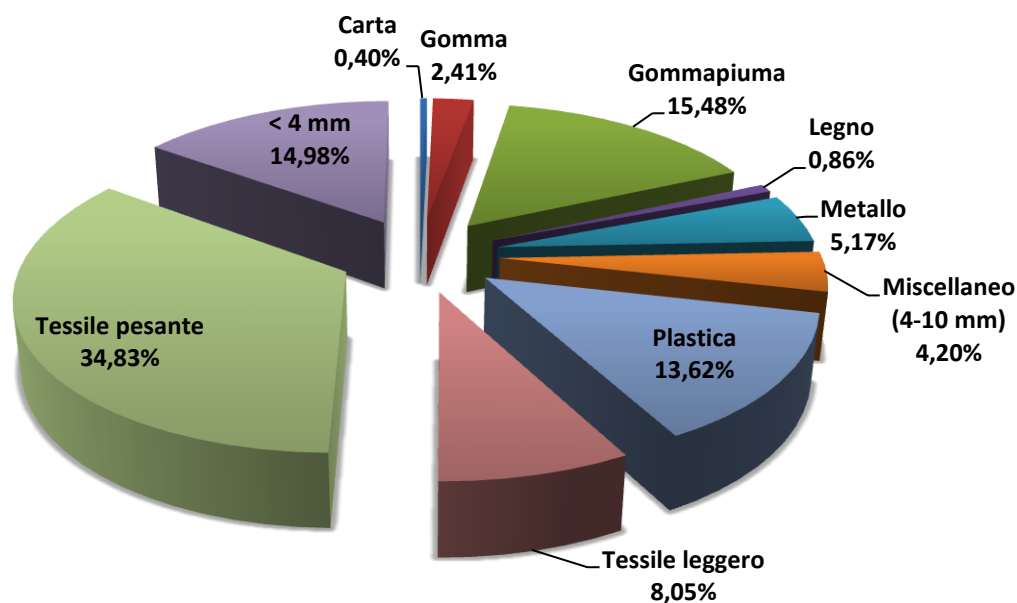


Figura 14. Classificazione merceologica fluff leggero luglio 2017

Dall'osservazione dei due grafici è possibile facilmente notare come le frazioni presenti in maggiore quantità siano i materiali tessili, le plastiche, la componente più fine e nel secondo caso anche una buona percentuale di gommapiuma. Inoltre, mentre nel campione di aprile si riscontra una piccola percentuale di materiale vetroso, in quello di luglio questo materiale scompare quasi del tutto, se non in piccolissime parti distribuite tra il miscellaneo e il fine < 4 mm.

Per quanto riguarda il calcolo del potere calorifico di ogni sostanza, nell'impossibilità di ricavarlo attraverso l'esperienza diretta si è fatto uso dei valori riportati nella pubblicazione riguardo lo studio condotto nel 2007 su campioni prelevati dallo stesso impianto di frantumazione: in quel caso il potere calorifico era stato ricavato sperimentalmente attraverso una bomba calorimetrica di Mahler secondo la norma UNI 9903-5 (10). Per le singole classi di materiali i valori di PCI ricavati sono elencati in [Appendice](#).

Utilizzando questi valori e pesando ciascun PCI in funzione della massa di ogni materiale presente nel campione è possibile ottenere il contributo delle singole frazioni e di conseguenza il potere calorifico inferiore della massa complessiva di fluff.



Tabella 14 – contributo di ciascun materiale al PCI dei campioni

Materiali	PCI Aprile Pesato (kJ/kg)	PCI Luglio Pesato (kJ/kg)
Carta	31	68
Gomma	901	757
Gommapiuma	2727	5086
Legno	97	128
Metallo	0	0
Miscellaneo (4-10 mm)	1387	884
Plastica	5538	5035
Tessile leggero	3116	2170
Tessile pesante	8211	10764
Vetro	0	0
< 4 mm	1983	1486
<b>Fluff Inalterato</b>	<b>23990</b>	<b>26378</b>

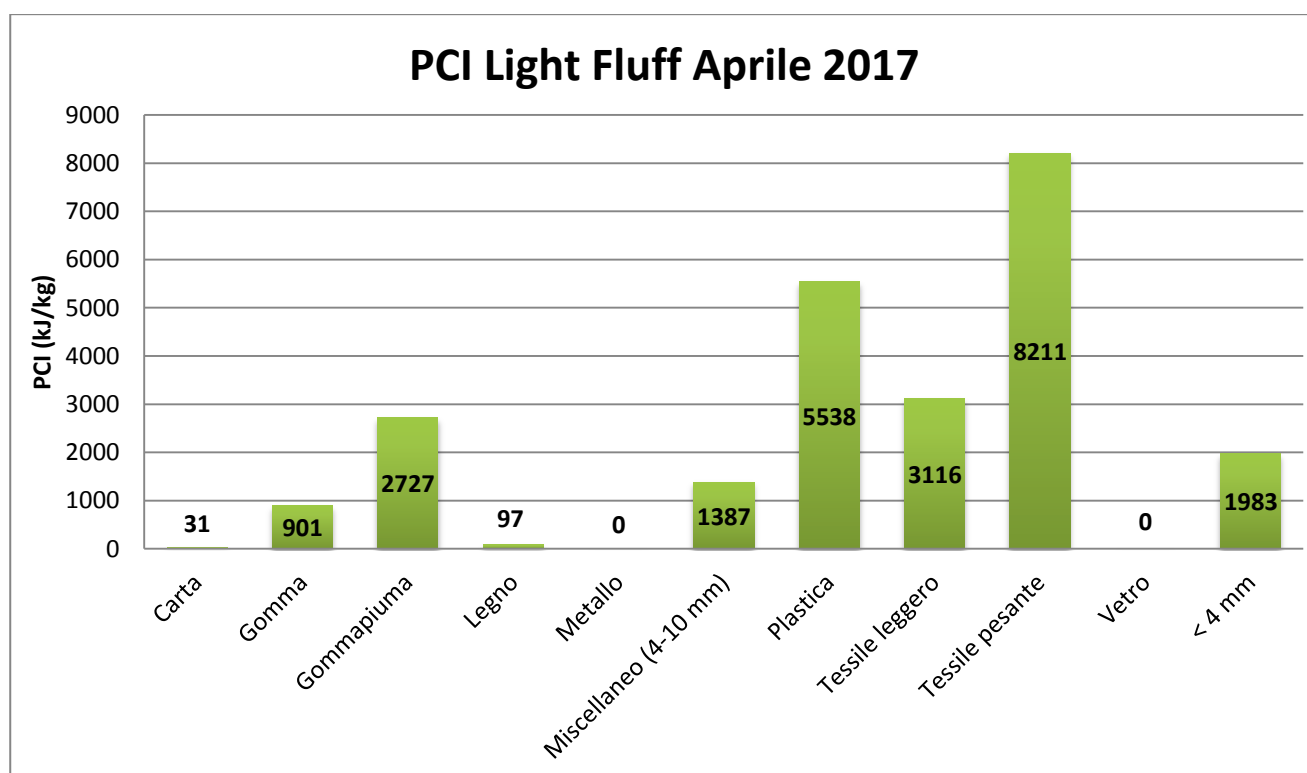


Figura 15. Istogramma PCI fluff aprile 2017

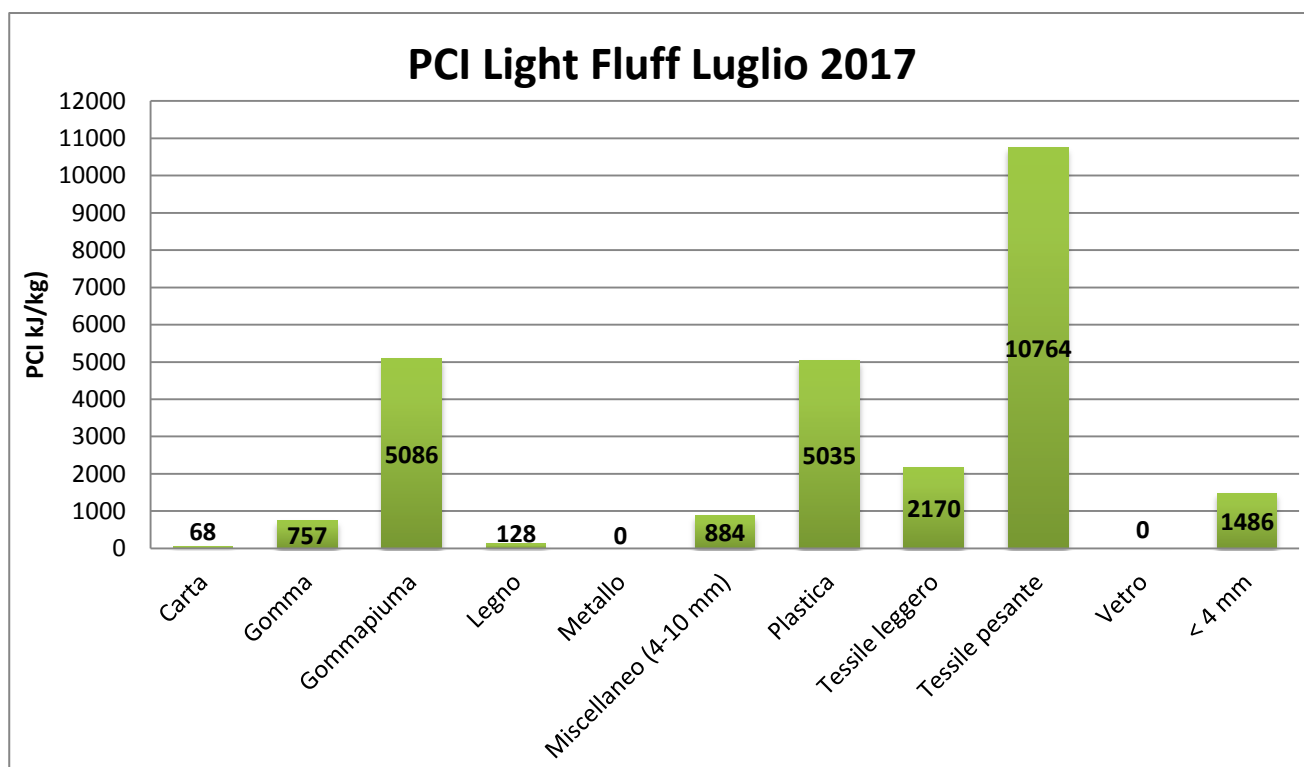


Figura 16. Istogramma PCI luglio 2017

Attraverso i valori di potere calorifico ricavati per le singole frazioni di materiale è possibile quindi ricavare il PCI complessivo dei due campioni di fluff prelevati attraverso una semplice sommatoria. I valori calcolati sono:

- PCI fluff aprile 2017: **23990 kJ/kg**
- PCI fluff luglio 2017: **26378 kJ/kg**

I quali ci restituiscono risultati molto simili al valore calcolato sperimentalmente a seguito dello studio del 2007, riferito ad un campione di ASR prelevato presso il medesimo impianto e caratterizzato da un PCI di 24088 kJ/kg.

### 5.1.2 TEST DI CESSIONE SULLA FRAZIONE FINE

Come più volte riportato, la frazione più fine del residuo di frantumazione degli autoveicoli ed in particolare quella di dimensioni minori di 4 mm rappresenta la componente del rifiuto in cui si concentra la maggior parte dei materiali inerti e inorganiche come polveri, minerali e metalli. Proprio per questa ragione tale frazione appare come quella meno indicata per essere sottoposta a trattamenti termici di recupero energetico in quanto, essendo povera di sostanza organica, presenta valori di potere calorifico decisamente inferiori rispetto alle altre classi merceologiche a parità di quantità, come si può osservare dai risultati ottenuti. Oltre all'eventuale reimpiego come materiale

di riempimento per i fondi stradali, soluzione per cui tale frazione fine è caratterizzata da limiti restrittivi sulle sostanze potenzialmente pericolose presenti in essa, il destino finale che spetta al <4mm può essere solo lo smaltimento in discarica. A seconda degli elementi che lo compongono e alla quantità presente di ciascuno di questi, il rifiuto da gestire deve essere collocato in una discarica adibita allo smaltimento di rifiuti pericolosi o non-pericolosi e dal momento che la prima delle due necessita di impianti, sistemi di monitoraggio e stratigrafie ben più complessi del secondo caso i costi di gestione che ne derivano sono di conseguenza maggiori.

Come nel caso del riempimento di fondi stradali, anche per far sì che questa parte del fluff possa essere ammessa in una discarica di rifiuti non pericolosi è necessario che vengano rispettati alcuni limiti previsti dalla legge su determinate sostanze e in particolare sui metalli pesanti. Il metodo comunemente utilizzato per valutare la concentrazione di metalli pesanti e stabilire se questa sia adeguatamente al di sotto dei limiti è il cosiddetto test di cessione EN 12457/2 (recepito in Italia dalla norma UNI 10802), brevemente descritto nel capitolo 2.6.

Questo test è stato condotto in laboratorio su sei campioni della frazione fine del fluff, tre campioni per quello prelevato nel mese di aprile e tre per quello di luglio. Per ciascuno di questi è stata eseguita la lisciviazione dei metalli tramite agenti acidi dopodiché ne sono state valutate le concentrazioni nell'eluato, le quali si possono osservare in Tabella 15:

Tabella 15 – Concentrazioni di metalli nell'eluato del test di cessione

Limiti discariche non pericolosi [µg/l]		< 4 mm, Fluff aprile					< 4 mm, Fluff luglio				
		A1	A2	A3	media	dev st	L1	L2	L3	media	dev st
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
5000	<b>Zn</b>	899	2407	408	1238	1042	95,0	2082	108	762	1144
100	<b>Cd</b>	2,01	2,39	1,36	1,92	0,52	0,936	3,13	0,976	1,68	1,26
1000	<b>Pb</b>	53,2	126	20,6	66,7	54,1	49,0	563	83,6	232	288
	<b>Co</b>	5,15	6,70	5,08	5,64	0,91	3,40	5,15	3,88	4,14	0,90
1000	<b>Ni</b>	37,7	43,8	39,8	40,4	3,1	19,6	35,6	23,8	26,3	8,3
	<b>Fe</b>	677	1628	91,3	799	776	74,5	1792	73,3	646	992
	<b>Mn</b>	23,9	63,7	14,6	34,1	26,0	1,8	68,4	2,2	24,1	38,3
1000	<b>Cr</b>	36,5	38,3	29,3	34,7	4,8	10,1	29,2	30,1	23,2	11,3
5000	<b>Cu</b>	341	390	322	351	35	342	602	426	457	133
	<b>Al</b>	1114	1992	308	1138	842	9184	5801	4839	6608	2282
10000	<b>Ba</b>	104	154	65,4	108	44	45,1	156	61,2	87,4	59,8

Si può facilmente constatare dai risultati ottenuti che per ogni metallo preso in analisi la media delle concentrazioni dei tre campioni analizzati, sia nel caso di aprile che di luglio, si trova al di sotto del relativo limite di legge, dove previsto, ragion per cui entrambe le frazioni possono essere considerate idonee al conferimento in discarica per rifiuti non pericolosi.

## 5.3 ANALISI DELLE CENERI

Come già precedentemente riportato, il lavoro qui proposto prevede lo studio e l'analisi delle ceneri generate a seguito della combustione di campioni di fluff e in particolare l'estrazione della frazione metallica da tali ceneri.

### 5.3.1 COMMINUZIONE DEI CAMPIONI

Essendo già in possesso dei campioni di fluff prelevati nel 2017 ed essendo stati questi già suddivisi per classi merceologiche, la prima operazione da svolgere è stata la comminuzione dei materiali in questione ad una dimensione inferiore ai 4 mm. Tra le varie classi ottenute a seguito dell'analisi merceologica del fluff leggero quelle che per maggiore interesse sono state scelte per essere studiate sono:

- Plastica
- Gommapiuma
- Tessile pesante
- Tessile leggero
- Miscellaneo (4-10 mm)
- < 4 mm

Tale scelta è stata effettuata poiché queste sono le classi in cui generalmente si concentra la maggior parte delle frazioni metalliche oggetto della ricerca, che in frazioni come carta, gomma e vetro, presenti peraltro in ridotte quantità, non tendono ad accumularsi. Il motivo per cui è stato eseguito questo procedimento preliminare è la forte eterogeneità a livello di pezzatura dei materiali: lavorando infatti con campioni di dimensione ridotta si è in grado di omogenizzare maggiormente tutti gli elementi di interesse da analizzare, oltre che rendere più pratica la fase di combustione essendo questa eseguita mediante una serie di crogioli di piccola taglia.

Lo strumento utilizzato per realizzare questa operazione è un molino a coltelli, di Tipo SM 100 prodotto dalla casa tedesca Retsch e visibile in Figura 17. Questo strumento è costituito da un canale di alimentazione, in cui viene inserito il materiale da macinare, a cui segue la camera di macinazione vera e propria in cui gli elementi macinanti (lame di acciaio inox) montati su un albero rotante eseguono l'operazione una volta azionata la macchina. Nella parte inferiore della camera si trova una griglia intercambiabile che permette di controllare la granulometria del prodotto in uscita e al di sotto di essa è posizionato infine il recipiente in cui si accumula il materiale comminuito.

Il primo materiale che è stato scelto per essere macinato è la gommapiuma: essendo il quantitativo a disposizione fin troppo abbondante ne è stata selezionata soltanto una parte, così da avere una massa rappresentativa e sufficiente per l'ottenimento di un ammontare di ceneri adeguato. Svuotato l'apposito recipiente in cui si accumula il materiale, quest'ultimo è stato trasferito da una vaschetta di raccolta (Figura 18) in sacchetti di plastica per essere poi portato in laboratorio dove ne verrà eseguita la combustione. La stessa sequenza è stata seguita per tutte le classi selezionate, prima per i campioni di aprile e dopo per quelli di luglio, ad eccezione del < 4 mm essendo già questo di dimensioni adeguate. In Figura 19 è mostrato un dettaglio della frazione "tessile pesante" prima e dopo la macinazione.



Figura 17. Molino a coltelli



Figura 18. Frazione gommapiuma comminuita



Figura 19. Tessile pesante intero e comminuito

### 5.3.2 COMBUSTIONE DEI CAMPIONI

Lo step successivo dell'operazione riguarda la combustione vera e propria del materiale precedentemente preparato. Per l'esecuzione di questa fase le frazioni di fluff da bruciare devono essere collocate all'interno di appositi contenitori in grado di resistere alle alte temperature senza contaminare il materiale presente al loro interno. Per questo scopo sono stati utilizzati dei piccoli crogioli di materiale ceramico tipicamente impiegati per questo genere di attività di laboratorio, di diverse altezze e diametri ma entrambe le dimensioni non superiori a qualche cm. All'interno di ciascuno di questi crogioli è possibile osservare un lieve strato di colore rossastro, formatosi a seguito delle ripetute ossidazioni dei materiali inseriti al loro interno nel corso di precedenti esperimenti, ma che in nessun modo potrebbe influenzare la qualità dei risultati ottenuti in quanto anche ad alte temperature questi ossidi reagiscono in maniera del tutto trascurabile con il resto del materiale.

La prima operazione da eseguire è stata la rimozione dell'umidità dalla superficie dei crogioli. Potenziali tracce di umidità infatti, se non correttamente eliminate, potrebbero trasferirsi sui campioni, influenzando lo svolgimento della combustione e compromettendo l'affidabilità dei risultati. Come viene eseguito di consuetudine, per garantire la rimozione dell'umidità è stato sufficiente collocare i crogioli all'interno di un fornello mantenuto ad una temperatura costante di 105°C per alcune ore, in modo che tutta l'acqua abbia avuto il tempo di evaporare abbassando così il tenore di umidità presente fino allo 0%. Una volta conclusa questa fase e trascorso il tempo necessario a far raffreddare i contenitori ceramici per poterli estrarre agevolmente dal forno, al fine di non rendere inutile tale operazione esponendoli in un ambiente potenzialmente umido come quello del laboratorio i crogioli sono stati inseriti all'interno di un essiccatore: tale oggetto viene chiuso ermeticamente da un coperchio mentre sul fondo è presente uno strato di gel di silice in grado di assorbire l'umidità dell'aria che vi penetra una volta rimosso il coperchio per permettere l'inserimento dei crogioli. In Figura 20 sono illustrati alcuni dei crogioli ceramici numerati utilizzati, già collocati all'interno dell'essiccatore.



Figura 20. Crogioli all'interno dell'essiccatore

Preparati i crogioli ad accogliere le frazioni comminuite la fase successiva prevede il riempimento degli stessi, accompagnato dalla misurazione della massa di fluff inserita. Occorre specificare che il numero di crogioli riempiti per ogni frazione merceologica è stato fatto variare in funzione della quantità di ceneri che si è previsto si potesse ottenere: per una frazione come il tessile ad esempio ci si aspetta un quantitativo di ceneri generate piuttosto ridotto, in quanto costituito quasi interamente da materiali polimerici che ad alte temperature non lasciano praticamente più traccia consumandosi quasi totalmente. Al contrario, dalle frazioni più fini quali il miscellaneo e il < 4 mm, essendo quelle in cui si concentrano le maggiori frazioni di inerti, metalli e minerali inorganici che non reagiscono durante il processo, ci si aspetta un ammontare di residui solidi decisamente maggiore, ragion per cui è sufficiente un minor quantitativo di fluff da inserire all'interno dei crogioli per ottenere campioni di ceneri in quantità sufficienti da poter condurre le successive analisi in laboratorio.

Si sono così pesati innanzitutto i campioni della frazione “tessile pesante”. Per cercare di mantenere a valori minimi il tenore di umidità sulla superficie dei crogioli questi sono stati prelevati dalla essiccatore tramite una pinzetta metallica, così da evitare il contatto diretto con le dita della mano. È stata pesata inizialmente la tara del recipiente, posizionandolo su una bilancia sensibile ad altissima precisione capace di misurare il peso in grammi fino alla quinta cifra decimale dopo la virgola. Preso nota della tara i crogioli sono stati riempiti tramite un cucchiaino con il materiale raccolto fino ad inserirne all'incirca un grammo ciascuno, pesato su una bilancia più pratica per l'utilizzo ma meno sensibile: seppur i contenitori fossero dotati di una capacità maggiore, tale quantità è stata decisa poiché con una superiore ci sarebbe stato il rischio di generare fiamme troppo alte durante la combustione che avrebbero potuto danneggiare lo speciale forno utilizzato; talvolta però, in caso di recipienti maggiormente estesi in altezza, la quantità inserita è stata superiore al grammo. Misurata nuovamente la massa del crogiolo con il fluff al suo interno sulla bilancia ad alta precisione ed annotato il risultato il vasetto è stato messo temporaneamente da parte e il procedimento è stato ripetuto allo stesso modo per tutti gli altri crogioli utilizzati per questa frazione.

Terminata anche questa fase di misurazione della massa dei campioni i recipienti sono stati collocati all'interno del particolare forno impiegato per effettuarne la combustione, denominato muffola (Figura 21).

Un forno elettrico a muffola, o semplicemente muffola, è un forno utilizzato generalmente per lo svolgimento di prove di laboratorio in campo chimico e metallurgico, caratterizzato da dimensioni ridotte e in grado di raggiungere temperature dai 1000 fino in alcuni casi ai 1800 °C, a seconda dell'efficienza del materiale da cui è costituita. Una delle peculiarità di questo tipo di forno è che la calotta di materiale refrattario di cui è formato è in grado di proteggere gli oggetti sottoposti a combustione al suo interno dalla fiamma diretta del combustibile, mantenendoli fuori dal contatto con i prodotti della combustione. Inizialmente spenta e quindi a temperatura ambiente, una volta chiusa, sistemata la cappa di aspirazione per allontanare gli odori e programmata per arrivare alla temperatura di 950°C, la muffola è stata accesa.

Il tempo necessario per raggiungere tale temperatura è circa 120 minuti, dopodiché questa si mantiene costante per qualche ora così da permettere a tutta la materia organica di consumarsi correttamente.



Figura 21. Forno a muffola: esterno ed interno

Spento infine il macchinario è necessario lasciar trascorrere una quantità di tempo sufficiente affinché la temperatura torni alle condizioni iniziali per consentire l'estrazione dei crogioli, ragion per cui si è soliti attendere la durata di un'intera notte e rimuoverli la mattina successiva all'operazione.

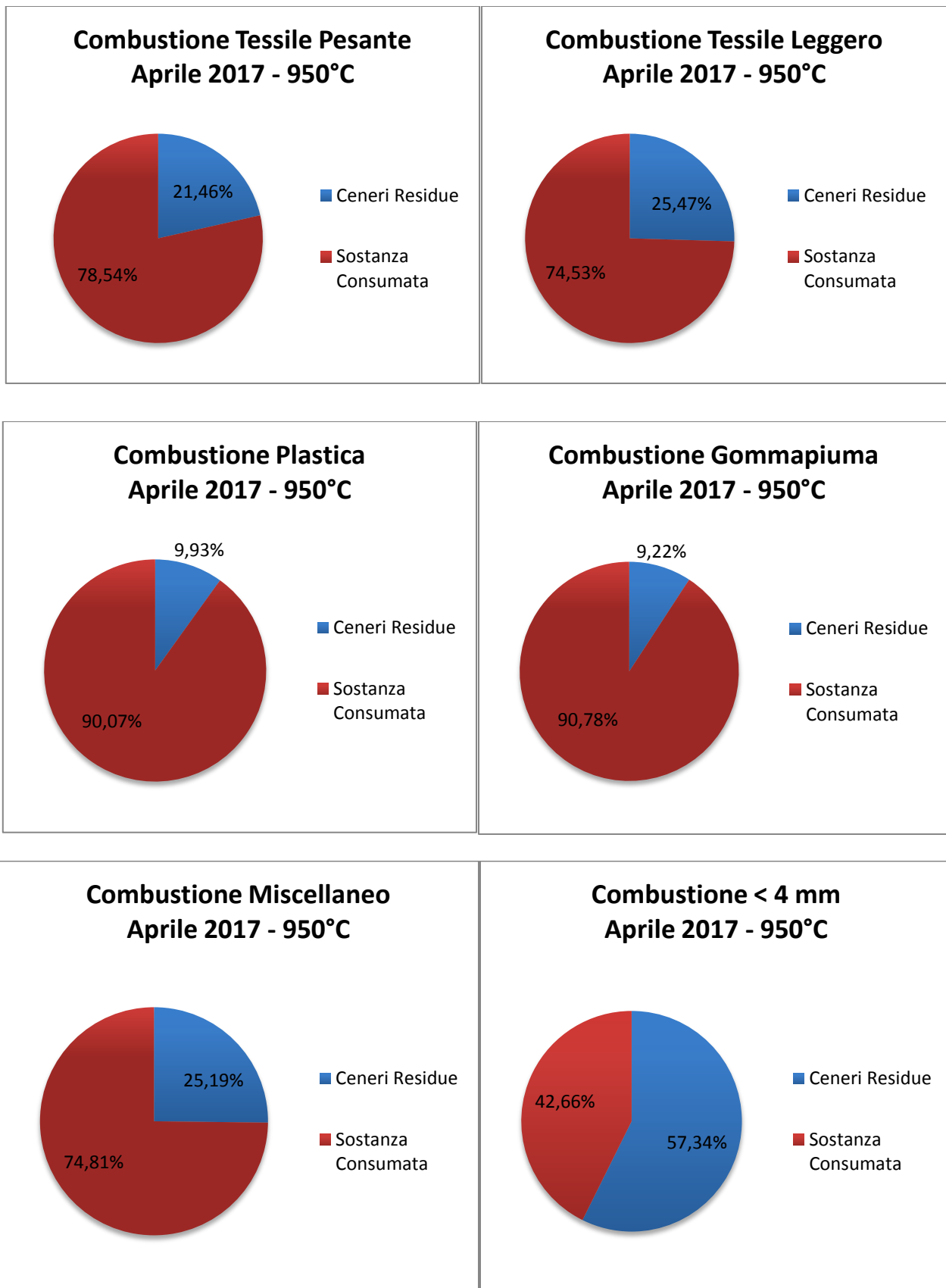
I recipienti vengono quindi estratti dalla muffola e nuovamente pesati sulla bilancia di precisione, così da misurare per ciascuno la massa di ceneri risultanti. Sommando infine le masse del contenuto dei singoli crogioli si ottiene per ogni classe merceologica un quantitativo di materiale sufficiente per l'esecuzione delle successive analisi.

In Appendice sono riportati in tabella i risultati relativi alla combustione di tutte le sei classi, comprensive del calcolo per ricavare le masse complessive e il tenore di ceneri di ciascun campione.

### ➤ 950°C

Nei grafici sottostanti sono invece riassunti i risultati finali ottenuti dalla combustione per ciascuna classe merceologica, riportanti la percentuale in peso di sostanza consumata e quella invece di ceneri residue. I valori riportati derivano dalla sommatoria delle singole pesate, considerate come un unico campione di cenere.





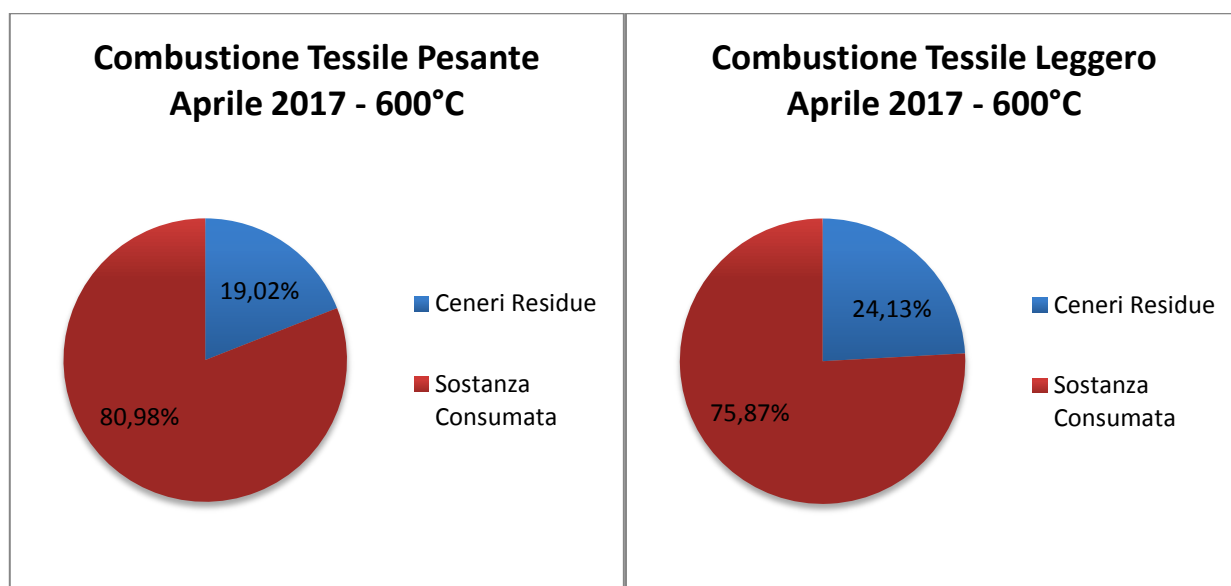
Dai risultati è facile osservare che, come previsto, le frazioni più ricche in polimeri come la gommapiuma e la plastica sono quelle che si consumano maggiormente restituendo un quantitativo di ceneri inferiore al 10% rispetto alla massa totale. Le frazioni di fluff leggero di minor pezzatura al contrario sono quelle la cui sostanza consumata risulta minore, con un residuo cinereo intorno al 25% per quella di 4-10 mm e addirittura del 57%, più della metà della massa del campione, per il <4 mm.

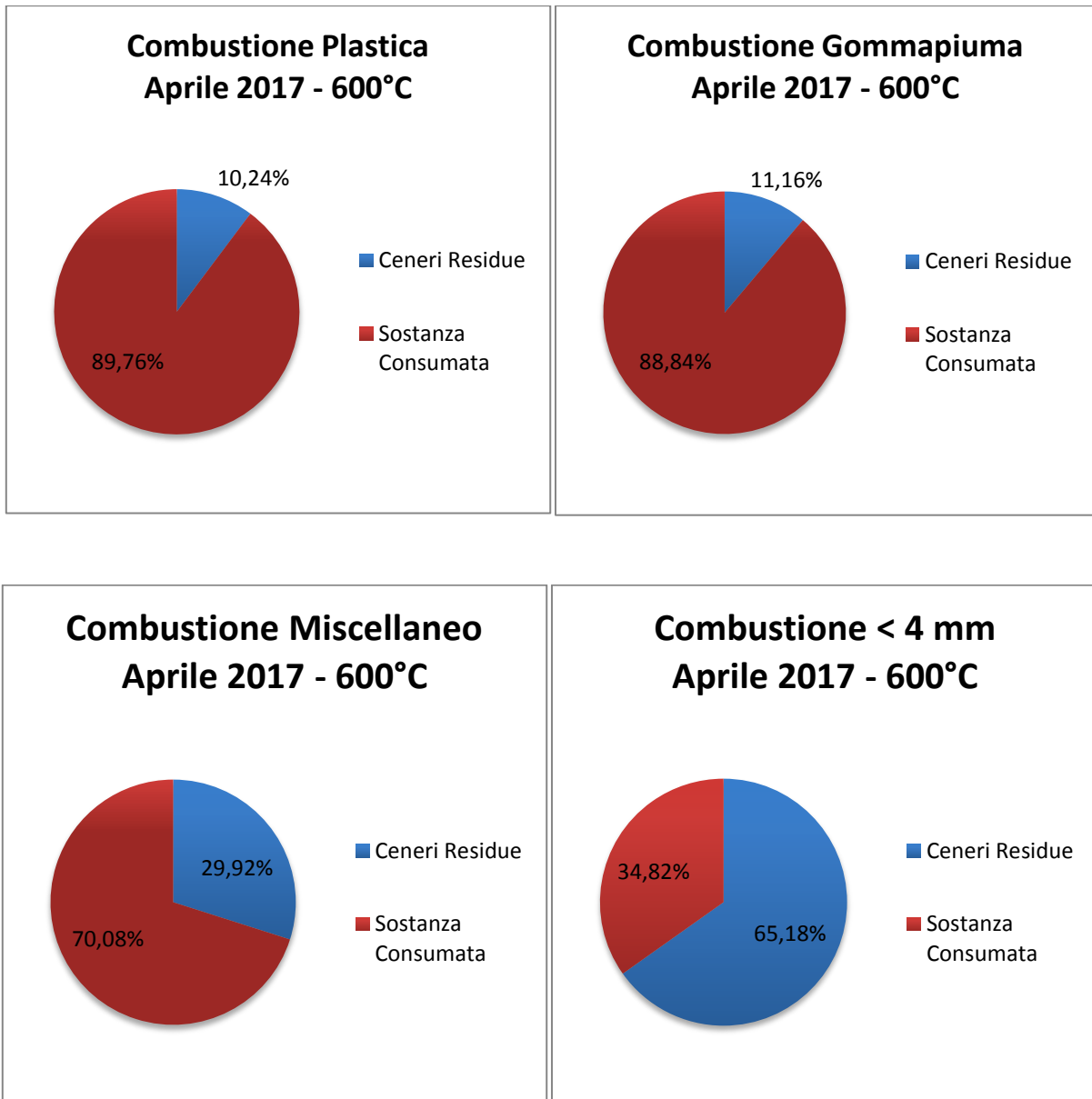
Risultati inaspettati sono invece quelli relativi alle ceneri generate dal tessile: essendo apparentemente composti quasi totalmente da fibre polimeriche, le aspettative riguardo alla quantità di sostanza che si sarebbe consumata nel corso della combustione erano più simili a quelle stimate per la plastica e per la gommapiuma piuttosto che per le frazioni più fini ed eterogenee: dai grafici sopra riportati è invece possibile constatare come l'ammontare di ceneri generate dal processo si assesti al di sopra del 20%, fino al 25% per il tessile leggero e leggermente inferiore per quanto riguarda quello pesante.

### ➤ 600°C

Completata la fase di incenerimento a 950°C per tutte e sei le frazioni di aprile 2017 si è quindi deciso di procedere con una seconda fase di combustione degli stessi campioni ma questa volta ad una temperatura inferiore, per la precisione a 600°C, al fine di valutare le differenze, anche in termini di rilevanza statistica, tra i due quantitativi di ceneri prodotte. La maggiore delle due temperature è stata scelta poiché è quella che più si avvicina alle temperature di esercizio a cui lavorano gli inceneritori di rifiuti solidi urbani, come ad esempio anche quello di Torino, di modo che i risultati delle sperimentazioni possano avvicinarsi a casi potenzialmente reali in termini di affidabilità; la minore delle due invece, 600°C, è invece stata scelta in quanto rappresenta una temperatura sicuramente sufficiente per il consumo di tutta o quasi la sostanza organica, ed essendo inferiore alla prima richiederebbe un minor consumo energetico per essere raggiunta da un impianto appositamente progettato per lo scopo.

I risultati della combustione a 600°C delle sei classi merceologiche di aprile 2017 sono riportati nei grafici seguenti:





Osservando i risultati ottenuti anche a seguito di questa seconda combustione e confrontandoli con i primi è possibile facilmente notare che le differenze tra le percentuali di ceneri residue e di sostanza consumata nel processo per le stesse classi merceologiche sono effettivamente presenti ma in piccole entità, di poco più di un punto percentuale nel caso dei tessili, vicino al 2% nel caso della gommapiuma e con un massimo del 4% e dell'8% rispettivamente per miscellaneo e frazione fine. Sebbene a primo impatto la variazione della quantità di ceneri nei due casi appaia pressoché trascurabile nella maggior parte dei casi, è stato deciso di effettuare una ulteriore valutazione per determinare quantitativamente se a livello statistico le differenze tra i valori ottenuti a 600°C e a 950°C siano o meno sensibili e dare maggiore rilevanza al risultato.

### 5.3.3 ANALISI DELLA VARIANZA

Per effettuare tale valutazione è stato impiegato un particolare metodo chiamato ANOVA, o analisi della varianza, una tecnica statistica che viene utilizzata per stabilire se le medie di due o più gruppi di dati sono significativamente diverse l'una dalle altre.

Questa analisi della varianza ANOVA si basa sull'assunzione di due ipotesi, una detta ipotesi nulla e indicata con  $H_0$  e l'altra invece con  $H_1$ . L'ipotesi nulla cerca di affermare che tutte le medie dei diversi campioni siano uguali tra di loro mentre la seconda, in antitesi, prevede che almeno una delle medie sia diversa dalle altre così da confutare l'ipotesi nulla. L'analisi della varianza ad un fattore si basa su un test statistico, detto test F: ricavato con opportuni calcoli tale valore F come rapporto tra due varianze, questo viene collocato nella distribuzione F (che dipende dai gradi di libertà delle serie di dati considerate) in modo da determinare se i risultati ottenuti siano in linea con quanto affermato dall'ipotesi nulla. Nella pratica il valore F serve per essere confrontato con il valore critico F statistico, che dipende dal livello di significatività  $\alpha$  scelto ad inizio test: il livello di significatività è generalmente assunto pari al 5%, il che significa che assumendo l'ipotesi nulla c'è meno del 5% di probabilità che si ottenga come risultato la F che farà scartare l'ipotesi nulla; se invece la probabilità relativa alla F trovata è maggiore dello 0.05 prefissato è possibile affermare che i dati sono coerenti con l'ipotesi nulla e che quindi questa è verificata (38).

Questa analisi della varianza viene eseguita su un foglio di calcolo Excel: vengono ordinati in colonna i valori relativi al contenuto di ceneri (g ceneri / g materiale) di una stessa classe merceologica alle due temperature, dopodiché mediante l'apposita funzione, dopo aver selezionato i dati di input, vengono restituiti i risultati dell'analisi come si possono osservare nella Tabella 16 sottostante:

Tabella 16 – ANOVA eseguita sui dati relativi al Tessile Pesante  
(Dati input)

<b>Tessile Pesante</b>		
<b>Campione</b>	<b>Temperatura</b>	
	<b>600°C</b>	<b>950°C</b>
C1	0,170842492	0,19316407
C2	0,160564721	0,171792559
C3	0,23522464	0,265771248
C4	0,212350783	
C5	0,190487477	
C6	0,166727261	
C7	0,198811965	

Tabella 16 – ANOVA eseguita sui dati relativi al Tessile Pesante  
(Analisi della varianza)

Analisi varianza: ad un fattore						
<b>RIEPILOGO</b>						
<i>Gruppi</i>	<i>Conteggio</i>	<i>Somma</i>	<i>Media</i>	<i>Varianza</i>		
600°C	7	1,33500934	0,19071562	0,000732366		
950°C	3	0,630727876	0,210242625	0,002426756		
<b>ANALISI VARIANZA</b>						
<i>Origine della variazione</i>	<i>SQ</i>	<i>gdl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valore di significatività</i>	<i>F crit</i>
Tra gruppi	0,000800738	1	0,000800738	0,69270205	0,429389993	5,317655
In gruppi	0,009247708	8	0,001155963			
Totale	0,010048446	9				

La prima tabella denominata Riepilogo è suddivisa in cinque colonne, nelle quali sono rispettivamente riportati:

- Il nome dei due gruppi di dati;
- Il numero di elementi per ciascuno dei due gruppi;
- La sommatoria dei valori di ciascun gruppo;
- La media dei valori di ogni gruppo;
- La varianza, ossia lo scostamento dalla media dei vari valori appartenenti a un gruppo;

Nella seconda tabella è invece riportata l'analisi della varianza vera e propria eseguita da Excel, in cui le varie colonne sono ripartite nel seguente modo:

- Nella prima viene evidenziato se i successivi calcoli sono eseguiti tra dati dello stesso gruppo o tra i due gruppi;
- Nella seconda colonna è riportata la somma dei quadrati, tra i gruppi nella cella superiore ed entro i singoli gruppi in quella inferiore, dopodiché viene fatta la somma tra i due valori;
- Di seguito vi è la colonna dei gradi di libertà: nella prima cella inerente alla somma delle varianze tra i gruppi i gradi di libertà sono pari a  $k-1$ , con  $k$  uguale al numero di gruppi indipendenti (in questo caso 2); nella seconda cella invece i gradi di libertà sono  $N-k$ , con  $N$  pari al numero di dati complessivi inseriti in input (10);
- La colonna successiva riporta i valori di MQ ossia la media dei quadrati, ottenuti facendo il semplice rapporto tra le somma dei quadrati e il numero dei gradi di libertà;
- Il valore effettivo del test  $F$  è pari al rapporto tra le due medie dei quadrati  $MQ_1/MQ_2$ ;
- Nell'ultima colonna compare il valore critico  $F$  statistico, ricavato mediante i gradi di libertà dalla tabella di distribuzione  $F$ , a sua volta funzione del livello di significatività scelto (0.05);

- Nella penultima colonna è riportato infine il valore di significatività (o p-value), ottenuto tramite la funzione di distribuzione F sostituendo nell'asse delle ascisse il valore del test F ricavato in precedenza.

Confrontando gli ultimi tre parametri ottenuti è possibile infine trarre delle conclusioni da questa analisi: il valore del test F ottenuto è sufficientemente basso, inferiore rispetto alla F critica e di conseguenza il valore di significatività ottenuto al termine del procedimento è sufficientemente alto (~0.43) e abbondantemente maggiore rispetto al livello di significatività (0.05). Per tale motivo è possibile accettare l'ipotesi nulla  $H_0$  e confermare quindi che la differenza tra le medie dei singoli quantitativi di ceneri ottenute alle due diverse temperature è poco significativa anche a livello statistico.

ANOVA è stata eseguita successivamente per tutte e sei le frazioni merceologiche prese in considerazione, in modo da poter dimostrare che quanto affermato nel caso del Tessile Pesante valga allo stesso modo per tutti i campioni trattati.

Nella Tabella 17 sono elencati i valori di F, F critico e i valori di significatività ottenuti dall'analisi della varianza eseguita per le diverse frazioni con un livello di significatività del 5%.

Tabella 17 – Risultati ANOVA per le sei classi merceologiche

<b>Frazione</b>	<b>F</b>	<b>Valore di significatività</b>	<b>F critico</b>
Tessile Pesante	0,692702	0,429389993	5,317655
Tessile Leggero	1,195494	0,324080913	6,607891
Plastica	1,854674	0,231388134	6,607891
Gommapiuma	0,64374	0,458780448	6,607891
Miscellaneo	14,78731	0,008505059	5,987378
< 4 mm	5,855017	0,051883296	5,987378

In tutti i casi analizzati, fatta eccezione per la frazione 4-10 mm, il valore di significatività ottenuto appare superiore a 0.05 confermando quindi l'ipotesi nulla  $H_0$ , il che rende possibile affermare che quanto detto in merito alla frazione tessile pesante è valido allo stesso modo per quasi tutti i restanti campioni presi in analisi. Per quanto riguarda il miscellaneo il valore di F risulta invece superiore al corrispettivo F critico, il che comporta un valore di significatività inferiore allo 0.05 e di conseguenza l'ipotesi nulla viene confutata: la varianza tra i gruppi è infatti significativamente più grande di quella tra i singoli elementi di uno stesso gruppo, segno che statisticamente i due gruppi non appartengono ad una stessa popolazione.

Al fine di ottenere un'analisi più completa ANOVA è stata nuovamente eseguita facendo variare il livello di significatività prima all'1% e poi al 10%. Essendo il p-value indipendente dal livello di significatività il valore ottenuto per le sei classi sarà sempre lo stesso ottenuto dall'analisi condotta al 5%, per cui è sufficiente confrontarlo con il nuovo limite di accettabilità.

Restringendo il valore di significatività  $\alpha$  all'1% i risultati restano pressoché invariati in quanto tutti i p-value continuano ad essere maggiori anche di 0.01 ad eccezione come nel caso precedente del miscellaneo, il cui valore si ritrova di poco al di sotto del limite oltre cui è possibile accettare l'ipotesi nulla.

Una lieve differenza si ha invece aumentando il valore di  $\alpha$  fino al 10%: in queste condizioni infatti, oltre al miscelaneo che con un p-value di 0.008 si ritrova ben al di sotto di 0.1, anche l'analisi della varianza sulla classe  $< 4$  mm si risolve con la non accettabilità dell'ipotesi nulla in quanto con un valore di significatività appena superiore allo 0.05 questa frazione rappresenta già un caso limite quando il livello è fissato al 5%.

In conclusione è possibile riassumere i risultati affermando che le differenze tra le quantità di ceneri prodotte alle due temperature per le frazioni tessile pesante, tessile leggero, plastica e gommapiuma risulta minima e trascurabile essendo queste molto simili nei due casi; per la frazione più fine le differenze sono un po' meno marcate ma non a livello tale da rifiutare l'ipotesi del test a meno di un errore massimo consentito del 5%; il materiale miscelaneo è invece quello che statisticamente presenta le maggiori differenze tra i dati raccolti nel caso della combustione a 600°C e a 950°C dal momento che l'ipotesi nulla non viene accettata nemmeno abbassando all'1% il livello di significatività dell'analisi della varianza.

### **5.3.4 MINERALIZZAZIONE DEI CAMPIONI DI CENERE**

Una volta terminata la fase di combustione del materiale alle due temperature e ottenuti tutti i quantitativi di cenere necessari si è passati ad eseguire la mineralizzazione dei campioni, utilizzando le ceneri ricavate dal fluff di aprile 2017 fatto bruciare a 950°C.

In ambito chimico la mineralizzazione si riferisce ad un particolare processo tramite cui si distrugge la parte organica di una matrice complessa come frazioni di rifiuti o di terreno, per poi determinare la concentrazione di specie metalliche presenti al loro interno che invece passano in soluzione. Generalmente questo processo viene eseguito mediante l'utilizzo di agenti chimici come acido nitrico, acido fluoridrico, acido cloridrico o acido solforico, che impiegati da soli o miscelati tra di loro in diverse composizioni e accompagnati dall'immissione di energia sotto forma di microonde o di calore che ne aumentano pressione e temperatura sono in grado di mineralizzare il campione preso in analisi. Ciò che si ottiene al termine del processo è in genere un liquido incolore, con al limite una presenza di fondo bianco dovuto alla presenza di silicati eventualmente rimasti intatti [43].

Le ceneri oggetto di analisi sono state inizialmente comminuite finemente per renderle quanto più possibile omogenee.

Di ciascun campione ne è stata prelevata una quantità pari a circa 150 mg, collocata all'interno di un vessel di materiale inerte e resistente agli acidi (cilindretti bianchi in Figura 22) a contatto con 3 ml di acido cloridrico HCl 37% e 1 ml di acido nitrico HNO<sub>3</sub> 65% in modo da far avvenire la digestione totale del campione. La digestione dei campioni può avvenire in modalità più o meno drastiche in funzione delle condizioni sperimentali e delle proprietà specifiche del metallo, per cui generalmente si consiglia di utilizzare il metodo meno forte che garantisca un recupero completo e compatibile a seconda degli elementi in esame: l'acido nitrico è quello più adatto per il trattamento della maggior parte dei metalli essendo il nitrato una matrice efficace per le successive analisi. Talvolta, come eseguito in questo studio, per garantire una completa digestione è prevista l'aggiunta di altre soluzioni acide che rafforzino il processo: per campioni facilmente ossidabili il solo acido nitrico è solitamente sufficiente ma per migliorare l'ossidazione della sostanza organica l'aggiunta

di acido solforico o cloridrico alla soluzione rappresenta una valida alternativa; in altri casi, come per la mineralizzazione di minerali o di materiale organico refrattario, è necessario impiegare miscele di acido fluoridrico e acido perclorico, quest'ultimo però caratterizzato dal rischio di potenziali esplosioni.

Riempito con il campione di cenere e la miscela dei due acidi il vessel è stato chiuso e protetto da un apposito mantello, inserito all'interno del microonde e sottoposto all'irradiazione.

È mostrato in Figura 23 il mantello che contiene i vessels opportunamente richiusi, prima di essere inseriti nel microonde modello *Milestone mls 1200 mega* anch'esso illustrato in figura.



Figura 22. Vessels utilizzati per la mineralizzazione



Figura 23. Vessels inseriti all'interno del microonde



Il microonde è stato impostato con il seguente programma:

- 2 minuti – 250 W
- 2 minuti – 0 W
- 6 minuti – 250 W
- 5 minuti – 400 W
- 5 minuti – 650 W
- 5 minuti - ventilazione

Una volta terminato il ciclo il sistema vessel + mantello è stato lasciato raffreddare per riportarlo a temperatura ambiente, dopodiché il contenitore è stato aperto e tutto il contenuto è stato diluito aggiungendo acqua demineralizzata al composto per portarlo ad un volume totale di 100 ml. Al fine di rimuovere i residui solidi che causano torbidità la miscela è stata fatta filtrare su un filtro Whatman Grade 542, avente un grado di ritenzione pari a 2.7  $\mu\text{m}$ , un'efficienza del 98% e caratterizzato da un'elevata rigidità e flusso lento: la filtrazione è stata eseguita per gravità versando il contenuto del vessel diluito all'interno degli imbuti sospesi e rivestiti dalle cartine filtranti, visibili in Figura 22, e per quanto riguarda le tempistiche la durata di questo procedimento di filtrazione è risultata piuttosto elevata.

Lasciata concludere anche la fase di filtrazione i campioni digeriti sono stati infine analizzati per determinare il contenuto dei diversi metalli presenti. Per ogni classe di materiale sono state eseguite due ripetizioni in modo da avere una serie di dati aggiuntiva che aumenti la precisione e l'affidabilità dei risultati. Questa analisi è stata eseguita mediante spettroscopia di emissione al plasma, una tecnica utilizzata per determinare la composizione elementare qualitativa e quantitativa di campioni generalmente allo stato liquido, la quale converte in un segnale elettrico la radiazione emessa da atomi e ioni che vengono previamente eccitati: per il presente studio è stato utilizzato un ICP-OES Perkin Elmer Optima 2000 dv, mostrato in Figura 24.



Figura 24. ICP-OES Perkin Elmer Optima 2000 dv

Le concentrazioni ottenute dai 12 campioni analizzati nello spettrometro espresse in  $\mu\text{g/l}$  sono riportate in Appendice e riguardano i seguenti metalli: Cadmio, Crono, Rame, Piombo, Ferro, Manganese, Zinco, Nichel, Bario, Cobalto, Sodio, Potassio e Magnesio.

L'elemento presente in maggiore quantità è indubbiamente il ferro, in quanto si tratta del metallo più abbondante presente nei veicoli avviati a demolizione. Le concentrazioni di rame sono piuttosto elevate nei digeriti derivati dalle ceneri di tessile pesante e dalle frazioni più fini, mentre zinco e soprattutto magnesio sono gli altri due metalli che appaiono in maggiori quantità nei vari campioni.

Per riferire queste concentrazioni ottenute ai rispettivi campioni di cenere e poterli esprimere come tenore di metallo per unità di massa è stato sufficiente ricavare l'effettivo ammontare di metallo in  $\mu\text{g}$  moltiplicando la concentrazione per il volume totale del digerito (0.1 L), dopodiché dividendolo per la corrispettiva massa di ceneri è stato possibile ricavare i tenori metallici di ciascuna tipologia di cenere. Disponendo di due campioni per ognuna delle classi merceologiche è stata eseguita una media tra i risultati di ciascun calcolo effettuato.

In Tabella 18 sono riportate le medie dei tenori di ciascun metallo per i rispettivi campioni espressi in  $\text{mg/kg}$  di cenere.

Tabella 18 – Tenore di metallo per kg di cenere

	<b>u.m.</b>	<b>Gommapiuma</b>	<b>Tess. Legg.</b>	<b>Tess. Pes.</b>	<b>Plastica</b>	<b>Miscellaneo</b>	<b>&lt; 4 mm</b>
<b>Cd</b>	mg/kg	9,39	4,90	6,18	2,19	1,58	10,05
<b>Cr</b>	mg/kg	1122	558	501	424	365	924
<b>Cu</b>	mg/kg	7021	70155	9864	1520	35252	15943
<b>Pb</b>	mg/kg	188	383	2706	77	110	193
<b>Fe</b>	mg/kg	102002	88774	108116	11432	31083	147788
<b>Mn</b>	mg/kg	982	896	1027	111	808	1094
<b>Zn</b>	mg/kg	15247	15471	25468	3351	15571	20129
<b>Ni</b>	mg/kg	1903	1319	592	77	269	614
<b>Ba</b>	mg/kg	5777	13260	5759	941	4005	6771
<b>Co</b>	mg/kg	87,6	53,9	82,6	45,7	34,3	52,2
<b>Na</b>	mg/kg	7238	8705	7208	3574	2954	9651
<b>K</b>	mg/kg	4943	4609	4263	4182	2887	3784
<b>Mg</b>	mg/kg	14480	12617	14460	66003	28751	12271

Anche osservando questa tabella emerge come la frazione più fine < 4 mm sia quella nella quale convergono la maggior parte delle specie metalliche riscontrabili nelle ceneri derivate dalla combustione di fluff leggero, seguita a sua volta dal tessile leggero nel quale probabilmente le piccole componenti di metallo rimangono intrappolate tra i filamenti di materiali tessili dove persistono anche a seguito della combustione. I metalli presenti invece in quantità minori sono cadmio, nichel e manganese.

Attraverso questi ultimi dati ed essendo a conoscenza della composizione merceologica del campione di fluff analizzato (Figura 13) e del quantitativo di ceneri che viene generato dalla combustione a  $950^{\circ}\text{C}$  di ciascuna classe di materiale è possibile ricostruire il tenore di metallo di un

ipotetico campione di ceneri generato dalla combustione di fluff leggero costituito da un insieme di tutte le diverse frazioni che lo compongono.

Per tale calcolo è stato considerato uno scenario nel quale tutto il metallo presente viene recuperato, ragion per cui la classe merceologica “metallo” non è stata considerata ed è stata equamente ripartita tra le altre sei frazioni analizzate.

Note quindi la composizione e la quantità di cenere generata da ciascuna frazione è possibile ricavare la massa di cenere effettiva che rimane a seguito della combustione di una quantità prestabilita di ASR (es. 100 gr) e dalla caratterizzazione dei metalli di ogni tipologia di ceneri, attraverso una media pesata, è quindi possibile ricostruire la caratterizzazione del campione di ceneri risultante: l’apporto della frazione fine infatti, rappresentante il 20% del campione e consumandosi al 50% circa, inciderà di più sul tenore metallico rispetto alla gommapiuma presente per l’8% e che si consuma per il 90%.

In Tabella 19 è riportato il calcolo della quantità di ceneri ricavate dalla combustione di 100g di fluff leggero, mentre in Tabella 20 è mostrata la caratterizzazione della cenere, con il tenore di metalli espresso sia in mg/kg sia come percentuale in massa. L’istogramma in Figura 25 mette invece in risalto le differenze tra i quantitativi dei singoli metalli in un campione di car fluff.

Tabella 19 – Massa di ceneri generate dalla combustione di 100g di ASR

	<b>Composizione</b>	<b>% ceneri generate</b>	<b>Ceneri generate da 100 g fluff legg. (g)</b>
<b>Gommapiuma</b>	9,61%	9,22%	0,8853
<b>Plastica</b>	16,29%	9,93%	1,6174
<b>Tessile leggero</b>	12,87%	25,47%	3,2767
<b>Tessile pesante</b>	27,88%	21,46%	5,9824
<b>&lt; 4 mm</b>	21,30%	57,34%	12,2106
<b>Miscellaneo</b>	7,90%	25,19%	1,9890
		<b>TOT</b>	<b>25,9615</b>

Tabella 20 – Tenore di metallo in un campione di fluff – Aprile 2017 – 950°C

<b>Metallo</b>	<b>mg/kg cenere</b>	<b>% massa</b>
<b>Cd</b>	7,34	0,001%
<b>Cr</b>	713	0,07%
<b>Cu</b>	21661	2,17%
<b>Pb</b>	782	0,08%
<b>Fe</b>	112200	11,22%
<b>Mn</b>	967	0,10%
<b>Zn</b>	19210	1,92%
<b>Ni</b>	682	0,07%
<b>Ba</b>	6747	0,67%
<b>Co</b>	58,9	0,006%
<b>Na</b>	7995	0,80%
<b>K</b>	3994	0,40%
<b>Mg</b>	17505	1,75%

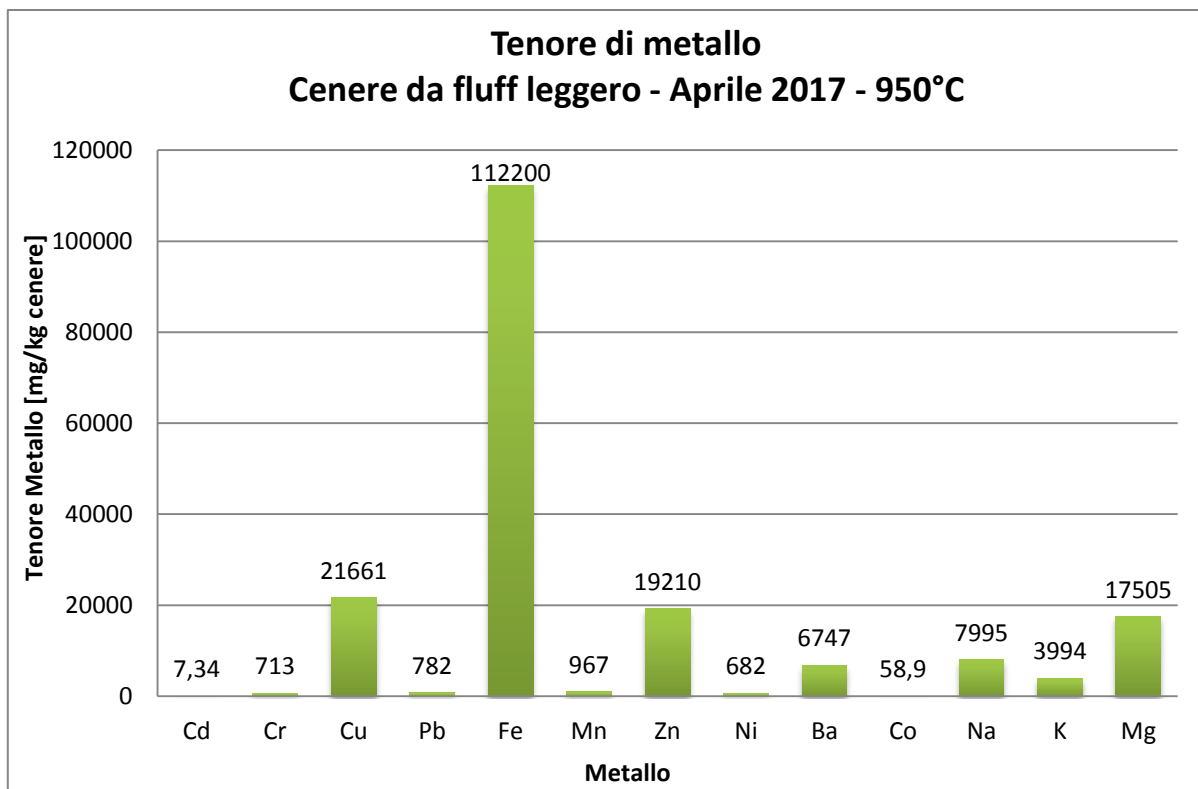


Figura 25. Quantità di metallo per kg di cenere derivante dalla combustione di fluff leggero

## 5.4 CONFRONTO CON DATI DA LETTERATURA

### 5.4.1 CENERI DA COMBUSTIONE DI CAR FLUFF

I risultati ottenuti dall'analisi effettuata sulle ceneri dei campioni di fluff possono essere messi a confronto con i valori riportati da altri studi presenti in letteratura condotti sul medesimo argomento, in modo da evidenziare analogie e differenze anche in relazione alla tipologia e alla qualità del rifiuto preso in analisi.

Nella seguente Tabella 21 sono riportati i valori delle concentrazioni di metallo ottenuti a seguito dell'analisi condotta confrontati con analoghi dati prelevati invece da alcune pubblicazioni presenti in letteratura, ottenuti a seguito di studi su campioni di cenere derivate dalla combustione dei residui di frantumazione.

Tabella 21 – Confronto tra tenori di metallo (mg/kg) con dati da letteratura

Metallo	Studio fluff aprile 2017	Studio Corea 2007 (34)		Studio Giappone 2015 (39)		Studio Italia 2015 (35)	Studio Italia 2017 (pirolisi) (31)	
		Ceneri di fondo (media)	Ceneri leggere (media)	Ceneri di fondo	Ceneri leggere (media)		Fluff A (grossolano)	Fluff B (fine)
<b>Cd</b>	7,34	< 1	77,00	15,00	21,00	-	7,00	3,00
<b>Cr</b>	713	12	7	409	499	-	715	1396
<b>Cu</b>	21661	30500	3067	18625	7839	94400	106861	94854
<b>Pb</b>	782	570	8767	44	66	2600	2534	2825
<b>Fe</b>	112200	-	-	7736	16340	77600	99535	72855
<b>Mn</b>	967	-	-	938	400	-	2453	769
<b>Zn</b>	19210	-	-	37413	13029	16300	17770	18098
<b>Ni</b>	682	-	-	522	174	-	680	996
<b>Ba</b>	6747	-	-	-	-	20200	8952	15530
<b>Co</b>	58,9	-	-	92,0	34,3	-	44,3	39,2
<b>Na</b>	7995	-	-	-	-	-	-	-
<b>K</b>	3994	-	-	-	-	3000	-	-
<b>Mg</b>	17505	-	-	-	-	26000	13131	14673

- Ad esempio è possibile effettuare un confronto con lo studio (34) condotto in Corea per quanto riguarda i metalli cadmio, cromo, piombo e rame. In tale studio le ceneri sono state prelevate da un impianto di combustione di fluff e sono state classificate in funzione della loro tipologia, a seconda di dove fossero state prelevate all'interno dell'impianto.

Per quanto riguarda le ceneri di fondo e quelle prelevate in corrispondenza del ciclone i valori di cadmio, piombo e rame sono circa equivalenti mentre il tenore di cromo appare notevolmente inferiore (12 mg/kg contro i 713 mg/kg ricavati in laboratorio); le ceneri più fini prelevate verso valle dell'impianto vedono invece aumentare notevolmente i valori di cadmio e piombo che vaporizzano parzialmente ad alte temperature, mentre il tenore di rame diminuisce di un ordine di grandezza per le ceneri diverse da quelle pesanti.

- Un secondo confronto può essere effettuato con le ceneri analizzate nel corso di uno studio condotto in Giappone nel 2015 (39), in cui le ceneri da ASR sono state prelevate da un apposito impianto di trattamento termico e anch'esse classificate in funzione della loro tipologia. Anche in questo caso ferro, rame e zinco sono i metalli presenti in maggiore abbondanza in particolare nelle ceneri di fondo, in cui si accumulano in quanto presenti nei piccoli cavi elettrici che contribuiscono alla composizione del fluff leggero. Nelle ceneri di fondo è presente anche un notevole contenuto di manganese, nichel, cromo e cobalto, le cui concentrazioni sono tutte dello stesso ordine di grandezza di quelle ricavate dai campioni di fluff di aprile, eccezion fatta per il ferro che risulta piuttosto inferiore in tutte e 4 le tipologie di ceneri rispetto ai 112200 mg/kg ottenuti dalla precedente analisi. Le ceneri più fini vedono ancora una volta diminuire il contenuto di rame, il quale tende a permanere maggiormente nelle ceneri pesanti, come avviene anche per nichel e manganese, diversamente dal ferro il quale invece presenta qui un tenore maggiore..
- Un paragone più significativo può essere invece effettuato con la caratterizzazione delle ceneri svolta all'interno dello studio italiano (35) trattato nel paragrafo 3.2, in cui la combustione dei campioni di fluff è stata eseguita non direttamente in impianto come nei casi precedenti ma anche qui utilizzando un forno a muffola da laboratorio alla temperatura di 600°C. Ancora una volta il ferro è presente in quantità percentuali inferiori rispetto ai valori in Tabella 20 mentre in questo caso il tenore di rame è più di quattro volte maggiore di quello delle ceneri analizzate. Seppur a basse concentrazioni l'apporto del piombo supera di tre volte quello riscontrato nel fluff di aprile così come anche il bario, mentre il tenore dei restanti metalli non citati è pressoché lo stesso nei due casi.
- Tramite le ultime due colonne della Tabella 21, ricavate dallo studio (31) è possibile confrontare i risultati tra il tenore di metalli nelle ceneri derivate dalla combustione del residuo di frantumazione e quelle generate a seguito di un processo di pirolisi a 650°C sulla medesima tipologia di rifiuto, eseguito su due distinte frazioni di fluff caratterizzate da differente pezzatura, ottenute dopo una setacciatura a 30 mm. Come si può notare per la maggior parte dei casi il quantitativo dei metalli nelle ceneri risultanti dalla pirolisi non si discosta in maniera significativa dai valori ottenuti dalla combustione. Nonostante come ormai noto i metalli tendano a concentrarsi maggiormente nella frazione più fine, nelle ceneri ottenute dalla pirolisi questo non avviene per tutte le specie metalliche e in diversi casi la frazione più grossolana presenta tenori maggiori seppur con variazioni minime. Confrontando i valori con quelli riportati nella seconda colonna emerge innanzitutto una notevole differenza per quanto riguarda il tenore di rame, il quale nel residuo solido della pirolisi è presente con valori di oltre 100 grammi per chilogrammo di materiale; il ferro in questo caso si assesta all'incirca agli stessi valori delle ceneri da combustione, mentre il contenuto di piombo risulta fino a quattro volte superiore.

Ad ogni modo è necessario tenere conto che tutte le differenze tra il contenuto di metalli ricavato dai vari campioni studiati e ciascuno dei casi osservati in letteratura, oltre che delle modalità di trattamento, combustione e analisi sono frutto della fortissima eterogeneità che caratterizza questo particolare rifiuto e che rende i confronti tra i diversi casi di limitata rilevanza. La composizione del

residuo di frantumazione infatti, come già più volte riportato, può variare in maniera notevole tra un impianto di demolizione e un altro, tra una tipologia di veicolo e un altro e anche all'interno dei campioni stessi, poiché la quantità di materiali e di elementi differenti che lo compongono lo rendono un rifiuto altamente variegato da cui è impossibile ricavare una caratterizzazione che abbia valore universale. Tuttavia la possibilità di fornire una composizione media o quantomeno indicativa in grado di dare un'idea a livello quantitativo sulla caratterizzazione delle specie metalliche che appartengono al residuo di combustione di un rifiuto come il fluff risulta fondamentale per riuscire a comprendere e valutare le successive operazioni che possono essere eseguite, al fine di una corretta gestione di tale rifiuto e una valorizzazione che sia possibilmente sostenibile per l'ambiente.

#### **5.4.2 CENERI DA COMBUSTIONE DI RSU**

Un termine di paragone significativo con il quale è possibile confrontare i risultati della caratterizzazione delle ceneri del fluff sono le ceneri generate dalla combustione di rifiuti solidi urbani, per i quali gli impianti di incenerimento sono largamente sviluppati in tutto il mondo così come anche in Italia, sebbene qui rappresentino ancora una modalità di smaltimento minoritaria. Considerando infatti i problemi che concernono lo smaltimento in discarica come il continuo aumento dei costi, la carenza di spazio utile allo scopo e i grandi quantitativi di residui di frantumazione prodotti, la possibilità di incenerire il residuo di frantumazione appare come una valida soluzione alternativa visto soprattutto l'elevato potere calorifico che lo contraddistingue, seppur con una certa cautela tenendo presente che determinate sostanze come cloruri e, per l'appunto, metalli pesanti, possono inficiare la qualità del processo e risultare potenzialmente dannose.

- In Tabella 22 viene riportato il tenore dei vari metalli individuati a seguito dell'analisi su ceneri di RSU in uno studio condotto in Austria nel 2019 (40), in cui è stata determinata la composizione chimica e la lisciviazione delle ceneri di fondo per valutarne le possibilità di riutilizzo. I campioni sono stati prelevati da tre diversi impianti di incenerimento e sono stati inizialmente suddivisi in otto frazioni granulometriche per studiare i singoli contributi sulla composizione totale, dopodiché è stato ricavato il tenore di metalli complessivo che caratterizza le ceneri dei tre impianti utilizzando lo stesso metodo della media pesata proposto per ricavare i valori in Tabella 20. Suddividendo i campioni di ceneri su tre impianti vengono in questo modo forniti tre differenti termini di paragone con cui confrontare i valori, permettendo così di effettuare un confronto più ampio tenendo conto delle differenze di composizione che possono contraddistinguere i diversi casi.

Tabella 22 – Tenore metalli da ceneri generate da RSU (mg/kg) (40)

Metallo	Studio fluff aprile 2017	Metalli ceneri da RSU		
		Impianto 1	Impianto 2	Impianto 3
<b>Cd</b>	7,34	4,6	8,7	27
<b>Cr</b>	713	1310	1700	1680
<b>Cu</b>	21661	12000	8860	8000
<b>Pb</b>	782	1100	770	720
<b>Fe</b>	112200	104000	124000	130700
<b>Mn</b>	967	750	1260	2800
<b>Zn</b>	19210	5600	4620	7000
<b>Ni</b>	682	709	680	530
<b>Ba</b>	6747	840	1450	1100
<b>Co</b>	58,9	12,4	26,1	55
<b>Na</b>	7995	26600	27600	44000
<b>K</b>	3994	7800	9200	9240
<b>Mg</b>	17505	3000	2900	3100

Tra i tre impianti è possibile affermare che il contenuto di piombo è sensibilmente maggiore nel primo rispetto agli altri due, per via della diversa tipologia di rifiuti che lo alimentavano come rifiuti stradali, rifiuti agricoli e rottami di vecchi bidoni della spazzatura. Cadmio e cobalto sono presenti in quantità superiori nel terzo inceneritore mentre il tenore degli altri metalli è all'incirca dello stesso ordine nei tre impianti.

Più interessante appare invece il confronto con i residui di combustione del fluff. Sebbene in letteratura venga spesso sottolineato come il tenore di metalli del fluff sia notevolmente superiore a quello riscontrato negli inceneritori di rifiuti solidi urbani, da queste due tabelle si osserva che per qualcuna delle specie metalliche il quantitativo per chilogrammo di cenere è maggiore rispetto al caso dell'ASR: i quantitativi di cromo, sodio e potassio si presentano infatti dalle 2 alle 4 volte maggiori che nel residuo di demolizione, metalli la cui presenza tra le componenti delle automobili evidentemente scarseggia. Osservando il tenore di ferro si nota come sia dello stesso ordine in tutti i casi, addirittura superiore al contenuto nelle ceneri del fluff per gli impianti austriaci 2 e 3 mentre metalli come rame e zinco, largamente utilizzati nella produzione di autoveicoli, abbondano in maggiore quantità nel rifiuto da questi provenienti.

- Un secondo studio realizzato in Danimarca nel 2009 (41) inerente alla combustione di rifiuti solidi urbani si è occupato invece di valutare come la presenza di determinati elementi vari all'interno dell'impianto a seconda del materiale inserito come input per il processo di incenerimento, modificando le diverse frazioni all'ingresso di un inceneritore a scala reale; gli elementi analizzati nello specifico sono stati Pb, Zn, Cl, S, Na e K. Il carico di base all'ingresso con cui funziona regolarmente il termovalorizzatore è composto da un 80% di RSU e il restante 20% da piccoli rifiuti combustibili, dopodiché per valutare gli effetti derivati dalla variazione di composizione in ingresso sono state aggiunte una per volta frazioni di rifiuti speciali in concentrazioni dal 0.5% al 14% in peso, quindi sono stati condotti diversi test. Dalle analisi condotte sulla composizione in ingresso emerge che con l'immissione di un 14% di residui di frantumazione di autoveicoli al carico di base si ha principalmente un incremento del



tenore di piombo e soprattutto di zinco, i quali vedono aumentare le proprie concentrazioni rispettivamente da 571 a 950 mg/kg nel caso del piombo e da 1613 a 5574 mg/kg per lo zinco; le percentuali in peso degli altri quattro elementi osservati restano approssimativamente le stesse, in linea con i valori medi riscontrati in letteratura. Di conseguenza anche all'interno delle ceneri le concentrazioni di questi metalli subisce un incremento, in particolar modo per quanto riguarda lo Zn che vede la concentrazione relativa nelle ceneri volatili a valori di 2.5 dopo aver inserito in alimentazioni rifiuti da demolizione di autoveicoli.

Tabella 23 – Concentrazione di alcuni elementi nei diversi rifiuti in ingresso (41)

waste fraction/(added amount, wt %)	base-load waste (100%) ± 2 STDEV <sup>a</sup>	salt (0.5%)	shoes (1.6%)	shredder waste (14.2%)	batteries (0.5%)	CCA imp. Wood (11.1%)	PVC (5.5%)
Pb (mg/kg db)	571 ± 396	475	488	<b>950</b>	830	<b>1672</b>	719
Zn (mg/kg db)	1613 ± 898	2058	1692	<b>5574</b>	1787	2127	1659
S (wt % db)	0.347 ± 0.152	0.393	0.480	0.379	<b>0.529</b>	<b>0.875</b>	0.442
Cl (wt % db)	1.44 ± 0.13	<b>2.25</b>	2.08	1.49	1.55	1.54	<b>3.03</b>
K (wt % db)	0.430 ± 0.128	0.427	0.392	0.396	0.490	0.526	0.364
Na (wt % db)	1.11 ± 0.33	1.34	1.15	1.12	1.18	1.27	0.988

## 5.5 TERMOVALORIZZATORE DI TORINO: ASR COME ALIMENTAZIONE ALTERNATIVA

A partire dai dati noti riguardo le caratteristiche e le modalità di funzionamento con il quale lavora l'impianto di termovalorizzazione del Gerbido, di proprietà del gruppo IREN, attivo dal 2014 e in grado di trattare ogni anno circa 500.000 tonnellate di rifiuti solidi urbani, viene qui di seguito studiato un ipotetico caso in cui parte dell'alimentazione dell'inceneritore venga sostituita con una determinata quantità di fluff, dal momento che il trattamento termico risulta una delle principali tecniche di valorizzazione che si possono attuare su questo rifiuto per via dell'elevato potere calorifico di cui dispone.

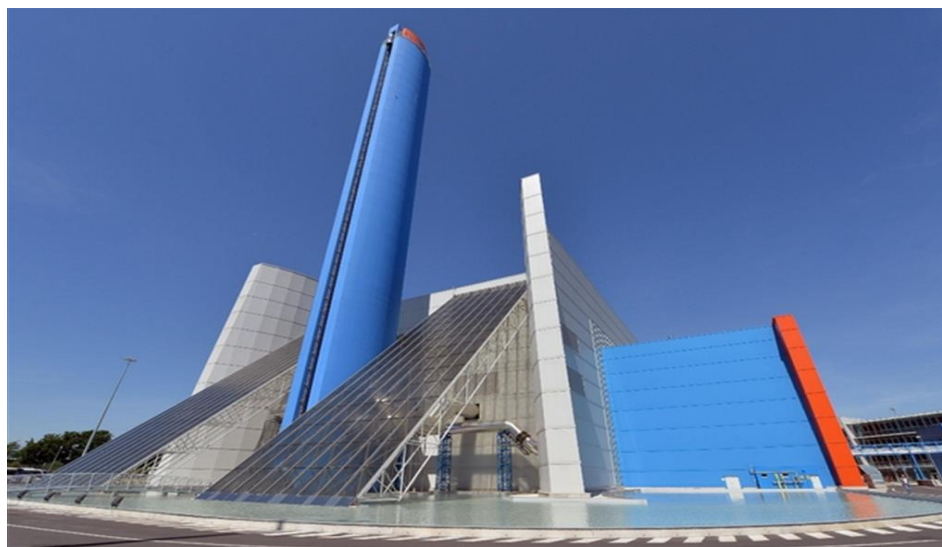


Figura 26. Termovalorizzatore di Torino

I rifiuti che vengono quotidianamente trattati in questo impianto sono rifiuti solidi urbani (RSU) residuali dalla raccolta differenziata provenienti dalla Città Metropolitana di Torino e da comuni limitrofi, suddivisi in una frazione di rifiuti domestici e in una di rifiuti speciali assimilabili agli urbani (RSA) provenienti da attività industriali e commerciali ma di simili caratteristiche. Nella seguente Tabella 24 sono mostrati i principali parametri di progetto del termovalorizzatore:

Tabella 24 – Parametri caratteristici dell’impianto del Gerbido

<b>Potenzialità Autorizzata (RSU + RSA)</b>	421.000 t/y
<b>PCI di progetto</b>	11 MJ/kg
<b>Campo di variazione del PCI</b>	6-16 MJ/kg
<b>Disponibilità</b>	7.800 h/y
<b>Carico termico nominale</b>	206 MW
<b>Rendimento elettrico lordo</b>	30%
<b>Rendimento elettrico netto</b>	19%
<b>Potere elettrico</b>	62 Mwe
<b>Carburante convenzionalmente risparmiato</b>	32.300 TOW
<b>Ceneri pesanti</b>	23% del RSU in ingresso
<b>Ceneri volatili</b>	2% del RSU in ingresso

L’impianto è caratterizzato da una potenzialità autorizzata di 421.000 tonnellate all’anno di rifiuto ma a seguito del D.Lgs. 133/2014 e quindi fin dall’anno della sua messa in funzione, come avvenuto per tutti gli impianti di recupero energetico, è stato autorizzato a lavorare alla massima potenzialità, la quale dipende tendenzialmente dalle caratteristiche della griglia mobile presente nella camera di combustione. Il campo di variazione del potere calorifico inferiore che caratterizza i rifiuti ammessi in alimentazione spazia tra i 6000 e il 16000 kJ/kg, per cui vien da sé che, nel rispetto di questo range, rifiuti caratterizzati da un PCI elevato potranno essere immessi nella camera di combustione in quantità inferiori rispetto ad altri che invece rilasciano minori quantità di calore e che quindi possono essere trattati in quantità superiori.

In Tabella 25 è possibile osservare numericamente come la potenzialità dell’impianto in termini di rifiuti trattabili vari in funzione del potere calorifico dello stesso:

Tabella 25 – Variazioni potenzialità impianto

<b>PCI (kJ/kg)</b>	<b>Quantità rifiuti (ton/y)</b>
11.000	580.000
11.500	560.000
12.000	530.000
12.500	510.000
13.000	490.000

Nell’ipotesi dunque di dover variare la composizione in ingresso aggiungendo una certa quantità di car fluff all’alimentazione sarà opportuno tenere presente che l’ammontare complessivo di rifiuti in questione non dovrà essere caratterizzato da un PCI superiore al valore massimo consentito dai dati di progetto, ossia i 16 MJ/kg che rappresentano il limite superiore del campo di variazione.

Il potere calorifico del rifiuto comunemente incenerito all’interno dell’impianto è di solito compreso nell’intervallo tra gli 8,5 e i 9 MJ/kg, mentre quello del car fluff leggero di aprile 2017

precedentemente analizzato si aggira intorno ai 24 MJ/kg. Dal momento che il range di funzionamento dell'impianto è compreso tra 6-16 MJ/kg, per rispettare la capacità termica della griglia si è ipotizzato di voler operare con un PCI del valore intermedio di 11 MJ/kg a seguito dell'aggiunta di fluff, di cui è quindi opportuno calcolarne la quantità necessaria per raggiungere tale obiettivo. Assumendo quindi la portata di RSU in ingresso pari a quella attualmente in vigore nell'impianto di circa 450.000 tonnellate/anno, aventi un PCI massimo di 9 MJ/kg, attraverso una media pesata è possibile ricavare il quantitativo di fluff ammissibile:

$$\frac{\left(450.000 \frac{t}{y} \cdot 9 \frac{MJ}{kg} + x \cdot 24 \frac{MJ}{kg}\right)}{(450.000 + x) \frac{t}{y}} = 11 \frac{MJ}{kg} \rightarrow x \cong 70.000 \frac{t}{y}$$

Per una quantità totale di rifiuto in ingresso dato dalla doppia alimentazione RSU + fluff pari a  $450.000 + 70.000 = \mathbf{520.000}$  tonnellate annue, inferiore al limite consentito di 580.000 t/y come riportato in Tabella 24 e quindi effettivamente praticabile.

È necessario però specificare che tale quantità di fluff leggero viene presa in considerazione solo a livello teorico in quanto il potere calorifico e il tenore di metallo nelle ceneri si riferiscono ad un residuo di frantumazione prelevato presso il CRS di Settimo Torinese nell'aprile del 2017, impianto nel quale oltretutto la quantità annua di fluff leggero prodotta è decisamente inferiore a quella qui assunta, all'incirca dell'ordine della metà.

Sono quindi riportati i valori relativi alle emissioni solide prodotte nei due casi di alimentazione da soli RSU e dall'alimentazione doppia RSU + fluff, al fine di valutare le differenze effettive in termini di quantità e di concentrazione dei metalli pesanti più critici nelle ceneri.

La composizione merceologica media del rifiuto solido urbano con cui viene alimentato l'impianto è riportata in Tabella 26, da cui si osserva come carta e plastica siano le frazioni più presenti nonché quelle dotate di maggior PCI:

Tabella 26 – Composizione media dell'alimentazione del termovalorizzatore

<b>Alimentazione RSU</b>	
<b>Materiale</b>	<b>% in peso</b>
Carta	32%
Cartone	9%
Tessili	7%
Legno	1%
Materiale plastico	25%
Vetro e inerti	13%
Metalli	4%
Organico	2%
Sottovaglio	7%

mentre la composizione del fluff preso in considerazione per il caso è quella del fluff di aprile 2017 riportata in Figura 13.

Dalla Tabella 24 risulta che l'ammontare di ceneri pesanti prodotte a seguito della combustione del RSU è di circa il 23% del peso del rifiuto iniziale, mentre per quanto riguarda l'ASR dalla Tabella 19 emerge che all'incirca il 26% del peso complessivo viene convertito in residuo solido al termine del processo. La differenza di ceneri prodotte nei due casi risulta quindi:

Tabella 27 – Quantità di ceneri prodotte all'anno

	<b>Alimentazione RSU (450.000 t/y)</b>	<b>Alimentazione RSU + fluff leggero (520.000 t/y)</b>
<b>Ceneri di fondo (t/y)</b>	103500	121700

A cui dovrebbe essere sommata la produzione di ceneri leggere da RSU che ammonta indicativamente al 2% della massa complessiva in ingresso; tuttavia, venendo trattate a prescindere come rifiuti pericolosi per via della loro composizione, queste non rappresentano un effettivo problema quanto potrebbero esserlo le ceneri pesanti nel caso la concentrazione di metalli in esse risultasse eccessivamente elevata a seguito dell'aggiunta del residuo di frantumazione.

Come si può osservare in Tabella 28, in cui è confrontato il tenore di alcuni elementi pericolosi tra le ceneri di RSU e le ceneri del fluff, vi sono alcuni metalli la cui concentrazione risulta differente nei due casi, maggiore nel primo per alcuni elementi e minore per altri. I dati relativi alle concentrazioni nelle ceneri di fondo derivate dai rifiuti urbani derivano da un rapporto di prova fornito direttamente da TRM (gruppo IREN).

Tabella 28 – Concentrazione di elementi critici nelle ceneri di fondo

<b>Parametro</b>	<b>Concentrazioni medie RSU (mg/kg)</b>	<b>Concentrazione fluff (mg/kg)</b>
<b>As</b>	40	-
<b>Cd</b>	20	7,34
<b>Cr totale</b>	150	713
<b>Cr (VI)</b>	1,5	-
<b>Cu</b>	1000	21661
<b>Hg</b>	10	-
<b>Mn</b>	-	967
<b>Ni</b>	70	682
<b>Pb</b>	400	782
<b>Sb</b>	50	-
<b>Se</b>	10	-
<b>V</b>	50	-
<b>Zn</b>	1200	19210
<b>Ba</b>	-	6747
<b>PCDD/PCDF (ngTE/kg)</b>	1	-
<b>IPA</b>	0,2	-
<b>PCB</b>	2	-

Dal momento che la presenza di questi elementi può limitare lo smaltimento in discarica o il recupero secondario delle scorie in quanto può rendere necessario ricorrere a sistemi di trattamento ulteriori di rimozione o stabilizzazione, è stata calcolata la composizione media delle ceneri derivate dalla doppia alimentazione per quegli elementi i cui valori di concentrazione sono disponibili in entrambi i casi, al fine di valutare le effettive differenze dovute all'inserimento della percentuale di car fluff:

Tabella 29 – Composizione delle ceneri della doppia alimentazione per i metalli critici

<b>Parametro</b>	<b>Concentrazione media (mg/kg)</b>
<b>Cd</b>	18,11
<b>Cr</b>	234
<b>Cu</b>	4090
<b>Ni</b>	162
<b>Pb</b>	457
<b>Zn</b>	3893

I risultati riportati in Tabella 29 dimostrano come le concentrazioni di quasi tutti i metalli analizzati ad eccezione del cadmio subiscano un incremento quando alla linea di alimentazione viene inserito del fluff leggero in aggiunta al RSU. In particolare rame e zinco subiscono un notevole aumento ed essendo tra i metalli più facilmente riutilizzabili da inserire in commercio risulterebbe opportuno praticare dei trattamenti volti al loro recupero mediante lavaggio con soluzioni acide o altre tecniche di estrazione note; per altri metalli invece anche un lieve aumento del loro tenore nelle ceneri potrebbe comprometterne il regolare smaltimento per via dei rischi di inquinamento che comportano, motivo per cui la rimozione o la stabilizzazione delle ceneri in questi casi rappresenta di nuovo la soluzione più adeguata.

## 5.6 VALORIZZAZIONE DELLE CENERI

Come già accennato al Capitolo 2.4 relativo alla valorizzazione termica del residuo di frantumazione, le ceneri che vengono prodotte a seguito di questi processi non devono obbligatoriamente terminare il loro ciclo di vita venendo conferite in discarica ma spesso presentano determinate caratteristiche che le possono rendere una valida materia prima secondaria da impiegare per utilizzi successivi.

Il fattore più importante da tenere in considerazione quando si intende utilizzare le ceneri per adempiere a determinati scopi è accertarsi che le concentrazioni di particolari sostanze non superino i limiti prefissati per garantire il rispetto delle qualità del prodotto finale e per far sì che le proprietà potenzialmente inquinanti di questi elementi non vadano a compromettere la salvaguardia dell'ambiente presso cui il residuo di combustione viene adoperato.

Anche nel caso in cui la destinazione finale prescelta per questo rifiuto fosse la discarica bisogna preventivamente accertarsi che le sue proprietà siano adeguate per far sì che venga collocato all'interno di una discarica per rifiuti non pericolosi, limitando di fatto i costi di smaltimento e rendendo più facile l'iter che ne deriva.

Le ceneri derivate dalla combustione del fluff ad esempio possono essere reimpiegate come materia prima secondaria nel settore delle costruzioni, utilizzandole come aggregati per la produzione di calcestruzzo, essendo caratterizzate da grani di dimensioni piuttosto varie e da proprietà meccaniche favorevoli allo scopo. Un fattore importante relativo a questa possibilità di utilizzo è il tenore di metalli quali ferro e alluminio che possono causare rigonfiamenti o espansioni in caso di fenomeni di ossidazione, compromettendo in questo modo la resistenza del calcestruzzo e aumentandone il rischio di rottura: è dunque opportuno in queste situazioni rimuovere efficacemente le tracce in eccesso di questi metalli, con sistemi di rimozione meccanica o con pretrattamenti.

Per far sì che il contenuto di metalli nelle ceneri sia appropriato al fine di garantire il successivo reimpiego di questo rifiuto, nella maggior parte dei casi si esegue la combustione soltanto di una piccola percentuale di fluff rispetto al totale del rifiuto alimentato nell'inceneritore, cosicché la frazione prevalente in ingresso sia costituito da rifiuti solidi urbani che nella norma prevedono contenuti di sostanze pericolose di minore entità: i residui di combustione in questo modo saranno caratterizzati a loro volta da concentrazioni inferiori di metalli pesanti e altri elementi che in maggiore presenza ne renderebbero il riutilizzo impraticabile. Per giunta un minor quantitativo di fluff in ingresso rappresenta anche una minor fonte di cloro nel corso della combustione, elemento che in questi processi può risultare estremamente dannoso in quanto in presenza di idrogeno può generare HCl, un acido in grado di danneggiare le componenti dell'impianto mediante fenomeni di corrosione e incrostazioni, e favorire inoltre la formazione di inquinanti organici persistenti come diossine e furani. Oltretutto il sodio, reagendo con il cloro essendo ad esso affine, collabora alla formazione di sostanze nelle ceneri di fondo in grado di adsorbire metalli pesanti e aumentandone così il tenore al loro interno.

Un'altra soluzione per diminuire il quantitativo metallico all'interno delle ceneri è quello di rimuovere le frazioni più fini dal fluff prima di eseguirne la combustione, poiché come già osservato sono proprio queste le frazioni in cui si concentra la maggior parte delle specie metalliche e di materiali inerti, che le rendono oltretutto le classi che rilasciano la quantità di cenere più ingente.

In alternativa per la rimozione dei metalli presenti in maggiore quantità quali Fe, Cu, Zn, Pb, Ni è possibile ricorrere ad appositi sistemi di recupero secondario, agendo direttamente sul rifiuto prima ancora che questo venga incenerito e garantendo così la qualità del residuo finale a discapito del costo di trattamento.

Le possibilità di riutilizzo diminuiscono invece per quanto riguarda le ceneri volatili leggere, che vengono recuperate più a valle negli impianti rispetto alla camera di combustione dove si accumulano le ceneri pesanti più grossolane: i residui più fini infatti non trovano grandi possibilità di essere valorizzate e vengono tendenzialmente smaltite in discarica. Anche in questo caso però, per evitare che una volta depositate possano generare un percolato ricco in concentrazione di metalli pesanti, le ceneri devono essere trattate per far sì che vengano stabilizzate, attraverso trattamenti di solidificazione, stabilizzazione chimica, separazione meccanica o vetrificazione.

In letteratura è infine possibile trovare documentazioni in merito a numerose tecniche per l'estrazione di metalli dai residui di combustione, dalle più comuni come l'estrazione attraverso soluzioni acide (es. acido citrico o acido solforico) a tecniche di stabilizzazione come la macinazione ad umido delle ceneri fino a tecniche sperimentali di vario genere tramite cui è possibile, seppur con efficienze e costi diversi, rimuovere buona parte del contenuto metallico e tentare così di ottenere il miglior recupero possibile da questo particolare rifiuto.

## 6. CONCLUSIONI

Il residuo di frantumazione, o car fluff, si presenta come un rifiuto dalla composizione fortemente eterogenea e variabile, la cui corretta gestione rappresenta un problema non indifferente in diversi paesi in tutto il mondo. Per quanto riguarda l'Europa, la direttiva attualmente in vigore riguardo lo smaltimento dei veicoli a fine vita prevede che almeno l'85% del rifiuto venga avviato a riciclo o riutilizzo diretto mentre almeno un ulteriore 10% del rifiuto, che porta il totale al 95%, venga sfruttato per ricavarne un recupero energetico. Per tentare di facilitare le operazioni di riciclo dei veicoli a fine vita le case automobilistiche, prime responsabili della gestione degli stessi, sono portate a cercare costantemente nuove soluzioni di recupero e ancor di più a progettare veicoli le cui componenti siano quanto più povere possibili di elementi pericolosi e risultino facilmente removibili in fase di smontaggio per facilitarne il riutilizzo; contemporaneamente diverse ditte e impianti di demolizione in tutto il mondo hanno sviluppato e sperimentato particolari tecniche per tentare di suddividere questo rifiuto in componenti quanto più possibile omogenee in modo da allontanare gli elementi potenzialmente inquinanti e favorire il recupero e l'immissione sul mercato delle materie prime secondarie in questo modo ricavate.

Molteplici decreti e direttive sono state emanate a partire dai primi anni 2000 per cercare di limitare il problema della gestione del fluff, assegnando le responsabilità ai diversi organi di competenza e tentando di trovare un reimpiego effettivamente utile e quanto più possibile sicuro per sfruttare il residuo di frantumazione, il quale oltre ad essere caratterizzato da una composizione molto varia contiene tracce di diversi elementi potenzialmente pericolosi che ne limitano l'utilizzo in molti ambiti.

Nonostante questo in Italia come anche in altri paesi nel mondo non si è ancora riusciti a centrare il target di recupero imposto dall'Unione Europea per il 2015, principalmente a causa degli scarsi impegni rivolti verso il trattamento termico del car fluff. Il trattamento termico infatti comporta notevoli vantaggi e se praticato in modo corretto e con le giuste precauzioni potrebbe rappresentare una delle più valide tecniche per ridurre il quantitativo di fluff che ad oggi viene per la maggior parte conferito direttamente in discarica.

Come dimostrato nel presente lavoro la combustione del fluff ed in particolare della sua frazione leggera, oltre a produrre energia termica utilizzabile, è in grado di ridurre fortemente il volume e la massa del rifiuto di percentuali rispettivamente fino al 20 e al 50%, il che renderebbe notevolmente inferiore la quantità di rifiuto da trattare in seguito.

A seguito della Circolare Ministeriale del 29 marzo 2018 è stato confermato ad esempio come il fluff leggero sia idoneo all'utilizzo come CSS (combustibile solido secondario), in particolar modo nei cementifici, settore nel quale a livello europeo in media circa il 40% del combustibile tradizionale viene sostituito da fonti alternative. Il fluff infatti, ad eccezione delle frazioni più fini che sono tendenzialmente più ricche di sostanze pericolose come cloro e metalli pesanti, si presta molto bene a questo scopo essendo dotato di considerevoli valori di potere calorifico ed essendo in grado di sostituire buona parte del carbone attualmente impiegato nell'industria, responsabile della maggior parte delle emissioni nocive.

È stato anche dimostrato come sia possibile effettuare la combustione di alcune frazioni di fluff all'interno di termovalorizzatori tradizionali come quello di Torino, seppur con un lieve aumento



delle concentrazioni di metalli in particolar modo rame e zinco, presenti in quantità elevate nelle componenti delle automobili. Inserendo infatti nel sistema di alimentazione una percentuale di ASR miscelato con i rifiuti solidi urbani che vengono normalmente trattati si è in grado di incrementare il potere calorifico del rifiuto e ricavare maggiori quantità di energia a discapito di un incremento delle concentrazioni di metalli pesanti nelle scorie solide prodotte che in alcuni casi risulta necessario (o conveniente) rimuovere.

Dallo studio condotto in laboratorio è possibile inoltre constatare che il fluff, anche se incenerito da solo, può garantire risultati positivi: questo processo infatti, oltre a ridurre volume e massa del rifiuto agevolando il successivo smaltimento in discarica, permette di concentrare maggiormente all'interno delle ceneri le frazioni di metallo che durante la combustione permangono allo stato solido, dalle quali possono poi venire estratti tramite apposite tecniche di rimozione. Praticare questi trattamenti di recupero direttamente sulle ceneri aventi tenori elevati di metalli pesanti concentrati risulta infatti molto più efficace piuttosto che effettuare operazioni di differenziazione delle frazioni su un miscuglio eterogeneo di fluff, nel quale le tracce di elementi metallici sono distribuite in maniera disordinata e spesso intrappolate nei filamenti tessili che ne impediscono l'estrazione anche con sistemi di separazione magnetica ed elettrostatica.

Il problema principale di questo tipo di trattamenti è il quantitativo di cloro presente nel fluff, dovuto per gran parte alle componenti plastiche in PVC che costituiscono parte del rifiuto. All'interno della camera di combustione infatti la reazione tra cloro e idrogeno può causare la formazione di acido cloridrico in grado di danneggiare gli impianti attraverso fenomeni di corrosione, oppure la sua presenza può contribuire alla formazione di diossine, furani e PCB, composti chimici particolarmente persistenti e tossici per l'uomo e per l'ambiente.

Per arginare il problema risulta quindi opportuno rimuovere per quanto possibile le tracce di cloro dal rifiuto, eliminando preventivamente i residui di PVC o allontanando dal rifiuto la parte più fine < 4 mm nella quale si concentrano la maggior parte delle sostanze pericolose, oltre ad essere la frazione caratterizzata dal minor PCI.

Una volta trattate ed estratti i metalli dalle ceneri residue della combustione, previa stabilizzazione, queste possono essere ancora riutilizzate nel campo dell'edilizia, come aggregato per la produzione di calcestruzzo oppure come materiale riempitivo per la realizzazione di fondi stradali. Nel caso la qualità del materiale non risultasse invece idonea l'unica operazione possibile risulta lo smaltimento in discarica.

## Appendice

Tabella 30 – potere calorifico inferiore delle diverse classi di materiale (10)

<b>Materiale</b>	<b>PCI 2007 (kJ/kg)</b>
Carta	17064
Gomma	31391
Gommapiuma	32855
Legno	14917
Metallo	0
Miscellaneo (4-10 mm)	21051
Plastica	36967
Tessile leggero	26951
Tessile pesante	30905
Vetro	0
< 4 mm	9918
<b>Fluff Inalterato</b>	<b>24088</b>

Tabella 31 – Risultati combustione fluff aprile 2017 – 950°C

<b>Tessile Pesante - Aprile 2017 - 950°C</b>						
<b>Tara (g)</b>	<b>Peso Lordo Pre-Combustione (g)</b>	<b>Peso Lordo Post-Combustione (g)</b>	<b>Massa Campione Pre-Combustione (g)</b>	<b>Peso Ceneri (g)</b>	<b>Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)</b>	<b>% Ceneri</b>
28,08333	29,18457	28,29605	1,10124	0,21272	0,19316	19,32%
28,66353	29,76090	28,85205	1,09737	0,18852	0,17179	17,18%
44,87641	46,25677	45,24327	1,38036	0,36686	0,26577	26,58%
<b>TOTALE</b>	<b>101,62327</b>	<b>105,20224</b>	<b>3,57897</b>	<b>0,76810</b>	<b>0,21461</b>	<b>21,46%</b>

<b>Tessile Leggero - Aprile 2017 - 950°C</b>						
<b>Tara (g)</b>	<b>Peso Lordo Pre-Combustione (g)</b>	<b>Peso Lordo Post-Combustione (g)</b>	<b>Massa Campione Pre-Combustione (g)</b>	<b>Peso Ceneri (g)</b>	<b>Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)</b>	<b>% Ceneri</b>
28,37704	29,77042	28,75168	1,39338	0,37464	0,26887	26,89%
28,67021	30,05129	29,03573	1,38108	0,36552	0,26466	26,47%
28,09257	29,6398	28,50344	1,54723	0,41087	0,26555	26,56%
40,76825	42,3274	41,11507	1,55915	0,34682	0,22244	22,24%
<b>TOTALE</b>	<b>125,90807</b>	<b>131,78891</b>	<b>5,88084</b>	<b>1,49785</b>	<b>0,25470</b>	<b>25,47%</b>

<i>Plastica - Aprile 2017 - 950°C</i>						
Tara (g)	Peso Lordo Pre-Combustione (g)	Peso Lordo Post-Combustione (g)	Massa Campione Pre-Combustione (g)	Peso Ceneri (g)	Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)	% Ceneri
41,79488	45,5279	42,14967	3,73302	0,35479	0,09504	9,50%
44,89879	48,64669	45,27414	3,7479	0,37535	0,10015	10,01%
40,79708	44,68342	41,18322	3,88634	0,38614	0,09936	9,94%
58,39359	61,4177	58,70668	3,02411	0,31309	0,10353	10,35%
<b>TOTALE</b>	<b>185,88434</b>	<b>200,27571</b>	<b>187,31371</b>	<b>1,42937</b>	<b>0,09932</b>	<b>9,93%</b>

<i>Gommapiuma - Aprile 2017 - 950°C</i>						
Tara (g)	Peso Lordo Pre-Combustione (g)	Peso Lordo Post-Combustione (g)	Massa Campione Pre-Combustione (g)	Peso Ceneri (g)	Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)	% Ceneri
28,66746	29,6674	28,79864	0,99994	0,13118	0,13119	13,12%
28,37598	29,37743	28,44377	1,00145	0,06779	0,06769	6,77%
40,76501	41,77819	40,85775	1,01318	0,09274	0,09153	9,15%
28,08896	29,05727	28,16436	0,96831	0,0754	0,07787	7,79%
<b>TOTALE</b>	<b>125,89741</b>	<b>129,88029</b>	<b>3,98288</b>	<b>0,36711</b>	<b>0,09217</b>	<b>9,22%</b>

<i>Miscelaneo 4-10 mm - Aprile 2017 - 950°C</i>						
Tara (g)	Peso Lordo Pre-Combustione (g)	Peso Lordo Post-Combustione (g)	Massa Campione Pre-Combustione (g)	Peso Ceneri (g)	Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)	% Ceneri
44,88533	46,99603	45,43278	2,1107	0,54745	0,25937	25,94%
40,78651	43,17308	41,40599	2,38657	0,61948	0,25957	25,96%
41,77764	44,27068	42,37938	2,49304	0,60174	0,24137	24,14%
58,38191	60,544	58,91902	2,16209	0,53711	0,24842	24,84%
<b>TOTALE</b>	<b>185,83139</b>	<b>194,98379</b>	<b>9,15240</b>	<b>2,30578</b>	<b>0,25193</b>	<b>25,19%</b>

<i>&lt; 4 mm - Aprile 2017 - 950°C</i>						
Tara (g)	Peso Lordo Pre-Combustione (g)	Peso Lordo Post-Combustione (g)	Massa Campione Pre-Combustione (g)	Peso Ceneri (g)	Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)	% Ceneri
58,34349	61,4325	60,2351	3,08901	1,89161	0,61237	61,24%
28,36603	31,44269	30,16171	3,07666	1,79568	0,58365	58,36%
40,77	44,0704	42,74257	3,3004	1,97257	0,59768	59,77%
40,74637	43,7769	42,25209	3,03053	1,50572	0,49685	49,69%
<b>TOTALE</b>	<b>168,22589</b>	<b>180,72249</b>	<b>12,49660</b>	<b>7,16558</b>	<b>0,57340</b>	<b>57,34%</b>

Tabelle 32 – Risultati combustione fluff aprile 2017 – 600°C

<i>Tessile Pesante - Aprile 2017 - 600°C</i>						
Tara (g)	Peso Lordo Pre-Combustione (g)	Peso Lordo Post-Combustione (g)	Massa Campione Pre-Combustione (g)	Peso Ceneri (g)	Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)	% Ceneri
40,74701	41,77515	40,92266	1,02814	0,17565	0,17084	17,08%
28,36736	29,35475	28,5259	0,98739	0,15854	0,16056	16,06%
44,87682	45,97747	45,13572	1,10065	0,2589	0,23522	23,52%
40,77507	41,78618	40,98978	1,01111	0,21471	0,21235	21,24%
28,08342	29,09598	28,2763	1,01256	0,19288	0,19049	19,05%
58,34273	59,6905	58,56744	1,34777	0,22471	0,16673	16,67%
28,66462	29,69826	28,87012	1,03364	0,2055	0,19881	19,88%
<b>TOTALE</b>	<b>269,85703</b>	<b>277,37829</b>	<b>7,52126</b>	<b>1,43089</b>	<b>0,19025</b>	<b>19,02%</b>

<i>Tessile Leggero - Aprile 2017 - 600°C</i>						
Tara (g)	Peso Lordo Pre-Combustione (g)	Peso Lordo Post-Combustione (g)	Massa Campione Pre-Combustione (g)	Peso Ceneri (g)	Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)	% Ceneri
40,79815	42,7195	41,26052	1,92135	0,46237	0,24065	24,06%
28,38423	30,19001	28,81552	1,80578	0,43129	0,23884	23,88%
58,3973	60,7127	58,96161	2,3154	0,56431	0,24372	24,37%
<b>TOTALE</b>	<b>127,57968</b>	<b>133,62221</b>	<b>6,04253</b>	<b>1,45797</b>	<b>0,24128</b>	<b>24,13%</b>

<i>Plastica - Aprile 2017 - 600°C</i>						
Tara (g)	Peso Lordo Pre-Combustione (g)	Peso Lordo Post-Combustione (g)	Massa Campione Pre-Combustione (g)	Peso Ceneri (g)	Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)	% Ceneri
28,67873	32,0024	29,01612	3,32367	0,33739	0,10151	10,15%
25,44227	28,64283	25,76902	3,20056	0,32675	0,10209	10,21%
28,1004	31,51704	28,45465	3,41664	0,35425	0,10368	10,37%
<b>TOTALE</b>	<b>82,22140</b>	<b>92,16227</b>	<b>9,94087</b>	<b>1,01839</b>	<b>0,10244</b>	<b>10,24%</b>

<i>Gommapiuma - Aprile 2017 - 600°C</i>						
Tara (g)	Peso Lordo Pre-Combustione (g)	Peso Lordo Post-Combustione (g)	Massa Campione Pre-Combustione (g)	Peso Ceneri (g)	Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)	% Ceneri
44,8983	45,81722	44,99841	0,91892	0,10011	0,10894	10,89%
41,79665	42,73198	41,86761	0,93533	0,07096	0,07587	7,59%
40,77628	41,7075	40,91601	0,93122	0,13973	0,15005	15,01%
<b>TOTALE</b>	<b>127,47123</b>	<b>130,25670</b>	<b>2,78547</b>	<b>0,31080</b>	<b>0,11158</b>	<b>11,16%</b>

<b>Miscelaneo - Aprile 2017 - 600°C</b>						
<b>Tara (g)</b>	<b>Peso Lordo Pre-Combustione (g)</b>	<b>Peso Lordo Post-Combustione (g)</b>	<b>Massa Campione Pre-Combustione (g)</b>	<b>Peso Ceneri (g)</b>	<b>Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)</b>	<b>% Ceneri</b>
44,89676	47,36157	45,5804	2,46481	0,68364	0,27736	27,74%
25,43982	27,34162	25,97552	1,9018	0,5357	0,28168	28,17%
28,09991	30,33374	28,81859	2,23383	0,71868	0,32173	32,17%
28,67664	31,02764	29,41654	2,351	0,7399	0,31472	31,47%
<b>TOTALE</b>	<b>127,11313</b>	<b>136,06457</b>	<b>8,95144</b>	<b>2,67792</b>	<b>0,29916</b>	<b>29,92%</b>

<b>&lt; 4 mm - Aprile 2017 - 600°C</b>						
<b>Tara (g)</b>	<b>Peso Lordo Pre-Combustione (g)</b>	<b>Peso Lordo Post-Combustione (g)</b>	<b>Massa Campione Pre-Combustione (g)</b>	<b>Peso Ceneri (g)</b>	<b>Ceneri/ Massa Iniziale (g/g)</b>	<b>% Ceneri</b>
40,79779	44,92236	43,57758	4,12457	2,77979	0,67396	67,40%
41,79518	46,52732	45,12572	4,73214	3,33054	0,70381	70,38%
28,38381	32,87182	31,19543	4,48801	2,81162	0,62647	62,65%
58,39678	63,9273	61,7776	5,53052	3,38082	0,61130	61,13%
<b>TOTALE</b>	<b>169,37356</b>	<b>188,24880</b>	<b>181,67633</b>	<b>12,30277</b>	<b>0,65179</b>	<b>65,18%</b>

Tabella 33 – Concentrazione di metalli nei campioni di cenere

<b>Massa Cenere (g)</b>	<b>Campione</b>	<b>Gommapiuma</b>		<b>Tess. Leggero</b>		<b>Tess. Pesante</b>		<b>Plastica</b>		<b>Miscelaneo</b>		<b>&lt; 4 mm</b>	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
		0,10181	0,1007	0,14292	0,16176	0,13986	0,14122	0,15055	0,1545	0,1522	0,15818	0,15726	0,1588
<b>Cd</b>	µg/l	9,53	9,49	6,65	8,32	8,75	8,62	2,33	4,39	1,02	3,94	15,01	16,75
<b>Cr</b>	µg/l	1101	1171	783,1	917,6	674,5	734,4	648,1	645,3	571,6	561,2	1445	1477
<b>Cu</b>	µg/l	6458	7755	99461	114395	13577	14150	2306	2330	55205	54141	25487	24898
<b>Pb</b>	µg/l	188,9	191,8	521,0	649,5	3632	3975	122,7	110,5	172,4	170,2	283,6	327,6
<b>Fe</b>	µg/l	108466	98178	124786	145966	149911	153994	17727	17131	49004	47397	235837	231228
<b>Mn</b>	µg/l	993,1	995,9	1247	1487	1419	1467	170,1	167,9	1202	1307	1726	1732
<b>Zn</b>	µg/l	14408	16462	21556	25654	34175	37425	5150	5067	24519	23774	31825	31792
<b>Ni</b>	µg/l	1875	1979	1620	2434	805,6	857,7	119,2	115,1	423,1	411,7	961,7	979,6
<b>Ba</b>	µg/l	5564	6134	18645	21795	7731	8459	1436	1432	7243	5141	10949	10447
<b>Co</b>	µg/l	90,58	86,95	77,87	86,13	112,9	119,4	60,15	79,57	51,48	54,91	82,54	82,57
<b>Na</b>	µg/l	7225	7432	11894	14700	9663	10602	5498	5400	4594	4569	14297	16215
<b>K</b>	µg/l	5258	4757	6281	7802	5772	6212	6484	6268	4552	4401	5714	6249
<b>Mg</b>	µg/l	14239	15082	17519	20990	19533	21117	100119	101197	44836	44352	19452	19331

## Bibliografia

1. Unione Nazionale Rappresentanti Veicoli Esteri. [Online] 2019. <<http://www.unrae.it/dati-statistici/circolante>>.
2. ACI - Automobile Club d'Italia. [Online] <<http://www.opv.aci.it/WEBDMCircolante/>>.
3. End-of-life vehicles - reuse, recycling and recovery, totals. *Eurostat*. [Online] <[https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env\\_waselvt&lang=en](https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_waselvt&lang=en)>.
4. Decreto Legislativo 24 giugno 2003, n. 209. [Online] <<https://www.camera.it/parlam/leggi/deleghe/03209dl.htm>>.
5. Rapporto Rifiuti Speciali. *ISPRA*. [Online] 2019. <[http://www.isprambiente.gov.it/files2019/pubblicazioni/rapporti/RapportoRifiutiSpecialiEd.2019n.311\\_DatiDiSintesi\\_Rev24Settembre2019.pdf](http://www.isprambiente.gov.it/files2019/pubblicazioni/rapporti/RapportoRifiutiSpecialiEd.2019n.311_DatiDiSintesi_Rev24Settembre2019.pdf)>.
6. *Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation*. **I. Vermeulen, J. Van Caneghem, C. Block, J. Baeyens, C. Vandecasteele**. Vol. *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 8–27.
7. *GEO Screen Technology*. [Online] <<https://geo-screentech.com/vagliatura/vagli-flip-flow/car-fluff-pesante/>>.
8. *Automotive shredder residue (ASR) management: An overview*. **R. Cossu, T. Lai**. Vol. *Waste Management* 45 (2015) 143–151.
9. *Challenges around automotive shredder residue production and disposal*. **Ala Khodier, Karl Williams, Neil Dallison**. Vol. *Waste Management* 73 (2018) 566–573.
10. *Automobile Shredder Residues in Italy: Characterization and valorization opportunities*. **S. Fiore, B. Ruffino, M.C. Zanetti**. Vol. *Waste Management* 32 (2012) 1548–1559.
11. *3R Corporation*. [Online] 2014. <[https://www.3-r.co.jp/contents/en/en\\_recycle.html](https://www.3-r.co.jp/contents/en/en_recycle.html)>.
12. *Towards a circular economy for end-of-life vehicles: A comparative study UK – Japan*. **Mélanie Despeisse, Yusuke Kishita, Masaru Nakano, Michael Barwood**. Vol. *Procedia CIRP* 29 (2015) 668–673.
13. *Development and assessment of strategies to ensure economic sustainability of the U.S. automotive recovery infrastructure*. **Vishesh Kumar, John W. Sutherland**. Vol. *Resources, Conservation and Recycling* 53 (2009) 470–477.
14. *ARA - Automotive Recyclers Association*. [Online] <<https://www.a-r-a.org/>>.
15. *elvs*. [Online] <<http://elvsolutions.org/>>.
16. Direttiva 2000/53/CE. *Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare*. [Online] <[https://www.minambiente.it/sites/default/files/direttiva\\_2000\\_53\\_CE.pdf](https://www.minambiente.it/sites/default/files/direttiva_2000_53_CE.pdf)>.
17. *Accordo di programma quadro per la gestione dei veicoli fuori uso*. *Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare*. [Online] 2008.

<[https://www.minambiente.it/sites/default/files/archivio/normativa/pfu\\_accordo\\_programma\\_veicoli\\_fuori\\_uso.pdf](https://www.minambiente.it/sites/default/files/archivio/normativa/pfu_accordo_programma_veicoli_fuori_uso.pdf)>.

18. *UNI - Ente Italiano di Normazione*. [Online] 2015.

<[http://www.uni.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=3821&Itemid=2523](http://www.uni.com/index.php?option=com_content&view=article&id=3821&Itemid=2523)>.

19. NORMA UNI-EN 15359. *Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare*. [Online]

<<https://www.minambiente.it/pagina/la-normativa-tecnica>>.

20. DECRETO 14 febbraio 2013, n. 22 . *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*. [Online]

<<https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/2013/03/14/13G00061/sg>>.

21. Combustibile Solido Secondario. *Wikipedia*. [Online]

<[https://it.wikipedia.org/wiki/Combustibile\\_solido\\_secondario](https://it.wikipedia.org/wiki/Combustibile_solido_secondario)>.

22. Rapporto di Sostenibilità AITEC 2018. *AITEC - Associazione Italiana Tecnica Economica del Cemento*.

[Online] <<https://www.aitecweb.com/Sostenibilit%C3%A0/Sostenibilit%C3%A0-del-processo-e-del-prodotto>>.

23. Circolare Ministeriale del 29 marzo 2018. *Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare*. [Online]

<[https://www.minambiente.it/sites/default/files/archivio/allegati/rifiuti/circolare\\_css\\_ds\\_car\\_fluff.pdf](https://www.minambiente.it/sites/default/files/archivio/allegati/rifiuti/circolare_css_ds_car_fluff.pdf)>.

24. DIRETTIVA 2008/98/CE. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea*. [Online] <[https://eur-](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=IT)

[lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=IT](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=IT)>.

25. *TuttoAmbiente*. [Online] <<https://www.tuttoambiente.it/commenti-premium/cos-e-end-of-waste/>>.

26. **Argonne National Laboratory - Energy Systems Division**. *End-of-Life Vehicle Recycling: State of the Art of Resource Recovery from Shredder Residue*. 2010.

27. **Cheminfo Services Inc**. *Background Study on the Content of Shredder Residue*. 2014.

28. *Galloo*. [Online] <<http://www.galloo.com/node/26?language=en>>.

29. Polyfloat. *Sicon*. [Online] <<https://sicontechnology.com/en/polyfloat/>>.

30. Pirolisi. *Wikipedia*. [Online] <<https://it.wikipedia.org/wiki/Pirolisi>>.

31. *Pyrolysis of automotive shredder residue in a bench scale rotary kiln*. **Notarnicola, Cornacchia, De Gisi, Di Canio, Freda, Garzone, Martino, Valerio, Villone**. Vol. Waste Management 65 (2017) 92–103.

32. *Italian experience on automotive shredder residue: characterization and management*. **Cossu, Fiore, Lai, Mancini, Ruffino, Viotti, Zanetti**. 2012.

33. Elenco CER. *Ecochim*. [Online] <[http://www.ecochim.it/elenco\\_CER.html](http://www.ecochim.it/elenco_CER.html)>.

34. *Characteristics and heavy metal leaching of ash generated from incineration of automobile shredder residue*. **Lee, Hwa Young**. Vol. Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 570–575.

35. *Extraction of metals from automotive shredder residue: Preliminary results of different leaching systems.* **Francesco Ferella, Ida De Michelis, Agostino Scocchera, Mario Pelino, Francesco Vegliò.** Vol. Chinese Journal of Chemical Engineering 23 (2015) 417–424.
36. *On the ASR and ASR thermal residues characterization of full scale treatment plant.* **G. Mancini, P. Viotti, A. Luciano, D. Fino.** Vol. Waste Management 34 (2014) 448–457.
37. *Pollutant formation in the pyrolysis and combustion of Automotive Shredder Residue.* **Lorena Rey, Juan A. Conesa, Ignacio Aracil, Maria A. Garrido, Nuria Ortuño.** Vol. Waste Management 56 (2016) 376–383.
38. *Analisi della varianza a un fattore: ANOVA.* *Lorenzo Govoni.* [Online]  
<<https://lorenzogovoni.com/anova-excel/>>.
39. *Evaluation of heavy metals in hazardous automobile shredder residue thermal residue and immobilization with novel nano-size calcium dispersed reagent.* **Chi-Hyeon Lee, Nguyen Thi Thanh Truc, Byeong-Kyu Leea, Yoshiharu Mitoma, Srinivasa Reddy Mallampati.** 2015, Vol. Journal of Hazardous Materials 296 (2015) 239–247.
40. *Chemical composition and leachability of differently sized material fractions of municipal solid waste incineration bottom ash.* **Florian Huber, Dominik Blasenbauer, Philipp Aschenbrenner, Johann Fellner.** Vol. Waste Management 95 (2019) 593–603.
41. *A Full-scale Study on the Partitioning of Trace Elements in Municipal Solid Waste Incinerations - Effects of Firing Different Waste Types.* **Anne J. Pedersen, Flemming J. Frandsen, Christian Riber, Thomas Astrup, Søren N. Thomsen, Kasper Lundtorp, Leif F. Mortensen.** Vol. Energy & Fuels 2009, 23, 3475–3489.