

# POLITECNICO DI TORINO

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

**Tesi di Laurea Magistrale**

## **Caratterizzazione e analisi delle possibilità di destinazione finale del car fluff**



**Relatori:**

Mariachiara Zanetti

Barbara Ruffino

Deborah Panepinto

**Candidato:**

Eleonora Cerva

Marzo 2018



# INDICE

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. I VEICOLI A FINE VITA .....                                                     | 1  |
| 1.1 DESCRIZIONE DEL CAR FLUFF .....                                                | 1  |
| 1.2 ANALISI DELLA NORMATIVA MONDIALE IN MATERIA DI ELVs.....                       | 5  |
| 1.3 TRATTAMENTI PER INCENTIVARE IL RIUSO, IL RECUPERO E IL RICICLO DEL FLUFF ..... | 7  |
| 1.3.1 RECUPERO DEI METALLI .....                                                   | 8  |
| 1.3.2 RECUPERO DELLA PLASTICA .....                                                | 15 |
| 1.3.3 RECUPERO ENERGETICO .....                                                    | 26 |
| 1.3.4 TRATTAMENTI TERMOCHIMICI .....                                               | 32 |
| 1.3.5 VALORIZZAZIONE DELLA FRAZIONE FINE .....                                     | 32 |
| 1.3.6 SMALTIMENTO IN DISCARICA .....                                               | 33 |
| 2 LA COLLABORAZIONE TRA POLITECNICO DI TORINO E FCA PER IL FLUFF.....              | 35 |
| 2.1 IL PROGETTO DEL 2017 .....                                                     | 35 |
| 2.2 IL PROGETTO DEL 2007-2010 .....                                                | 35 |
| 2.3 L'IMPIANTO CRS .....                                                           | 39 |
| 3 ANALISI IN LABORATORIO .....                                                     | 43 |
| 3.1 ANALISI MERCEOLOGICA.....                                                      | 43 |
| 3.2 ANALISI DENSIMETRICA .....                                                     | 47 |
| 3.3 ANALISI DELLE TIPOLOGIE DI POLIMERI .....                                      | 49 |
| 3.4 DETERMINAZIONE DEL CLORO E DELLO ZOLFO CONTENUTI NEI CAMPIONI DI FLUFF .....   | 56 |
| 3.4.1 DETERMINAZIONE DEL CLORO .....                                               | 60 |
| 3.4.2 DETERMINAZIONE DELLO ZOLFO .....                                             | 62 |
| 4 SOLUZIONI PER IL RICICLO E IL RECUPERO ENERGETICO PROPOSTE.....                  | 64 |
| 4.1 SOLUZIONI PER IL RICICLO.....                                                  | 64 |
| 4.1.1 FORMATURA DI PROVINI DA SOTTOPORRE A PROVE DI TRAZIONE .....                 | 64 |
| 4.1.2 PROVE DI TRAZIONE .....                                                      | 68 |
| 4.2 RECUPERO ENERGETICO .....                                                      | 71 |
| 4.2.1 IL TERMOVALORIZZATORE DI TORINO .....                                        | 71 |
| 4.2.2 FUNZIONAMENTO DELL'IMPIANTO DI TERMOVALORIZZAZIONE .....                     | 73 |
| 4.2.3 VALUTAZIONE DELLE EMISSIONI IN USCITA DALL'INCENERITORE.....                 | 80 |
| CONCLUSIONI.....                                                                   | 89 |
| RINGRAZIAMENTI.....                                                                | 91 |
| BIBLIOGRAFIA.....                                                                  | 92 |
| APPENDICE .....                                                                    | 96 |

## 1. I VEICOLI A FINE VITA

Gli autoveicoli al giorno d'oggi hanno una vita utile compresa tra i 10 e 12 anni, i veicoli fuori uso anche detti ELVs (end-of life vehicles) costituiscono un rifiuto ai sensi dell'articolo 1 della direttiva 75/442/CEE, in cui si definisce rifiuto qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l'obbligo di disfarsi secondo le disposizioni nazionali vigenti [1].

Nel 2010 si sono registrati nel mondo circa 40 Mt di ELVs di cui circa 8 Mt in Europa, 12 Mt negli Stati Uniti, 3 Mt in Giappone, 6,8 Mt in Corea e 3,5 Mt in Cina [2]. Questi rifiuti hanno il seguente destino: reimpiego o riuso, che consiste nell'usare i componenti provenienti dai veicoli per lo stesso scopo per cui sono stati concepiti; riciclaggio, che consiste nel ritrattare, in un processo di produzione, dei materiali di rifiuto per la loro funzione originaria o per altri fini, escludendo il recupero energetico; recupero energetico, che consiste nell'incenerimento diretto del rifiuto, da solo o insieme a altre tipologie di rifiuti, con recupero di calore; recupero, che consiste in tutte le operazioni applicabili, previste dall'allegato II parte B, della direttiva 75/442/CEE, come l'utilizzazione come combustibile, il recupero dei metalli, di oli o di altre sostanze inorganiche e infine lo smaltimento, che consiste nei processi previsti dall'allegato II parte A della direttiva 75/442/CEE, come il deposito in discarica o il trattamento biologico [3].

Da un'indagine, condotta dall'Eurostat, emerge che in Italia, nel 2014, 853.854 veicoli sono stati avviati al fine vita (ELV, End of Life Vehicles), per un totale di 953.690 t. Il tasso di recupero-riuso è dell'85% e quello di riciclo-riuso è circa dell'83%. Per quanto riguarda l'Unione Europea, nello stesso anno, i veicoli avviati al fine vita sono stati 6.150.000, quindi di 6.353.866 t, con un tasso di riciclo riuso e recupero del 90%. In Europa nel 2014 più della metà degli ELVs prodotti (67%) è di responsabilità di 5 paesi: Inghilterra (16%), Francia (17%), Italia (15%), Spagna (12%) e Germania (8%). È però in questi 5 paesi che si gestisce il recupero del 62% degli ELVs (il 18% nel Regno Unito, il 17% in Francia, il 14% in Italia il 9% in Spagna e il 9% in Germania). I principali riciclatori sono il Regno Unito che ricicla il 18% dei quantitativi riciclati in Europa, la Francia con il 17% e l'Italia con il 14%. Per quanto riguarda il reimpiego, i tassi maggiori sono raggiunti da Spagna con il 22%, Francia 19% e Italia 12% [4, 5].

### 1.1 DESCRIZIONE DEL CAR FLUFF

La gestione di un veicolo a fine vita spetta a impianti di trattamento autorizzati, in cui la demolizione segue, di solito, le 4 operazioni elencate qui sotto.

1. **Messa in sicurezza o bonifica del veicolo fuori uso:**  
operazione che consiste nella rimozione dei componenti pericolosi o contenenti sostanze pericolose come gli accumulatori, le soluzioni acide, gli airbag, il carburante residuo, l'olio motore e il filtro, l'olio di trasmissione, l'olio del circuito idraulico, l'antigelo, il liquido refrigerante, il liquido dei freni e i fluidi refrigeranti dei sistemi di condizionamento. L'insieme di queste componenti costituisce il 3-4% in peso di un ELV.
2. **Asportazione delle componenti riciclabili e riutilizzabili:**  
operazione che consiste nella rimozione delle parti che possono essere riutilizzate come pezzi di ricambio o riciclate come ad esempio gli pneumatici, i cristalli, i grandi componenti in plastica (paraurti, cruscotto, serbatoi), i catalizzatori e elementi in rame, alluminio e magnesio. L'insieme di queste parti, nei paesi europei, costituisce circa il 8-10%, mentre in altri come la Corea arriva fino al 35% [6].
3. **Frantumazione:**  
operazione, di solito eseguita da un frantumatore a martelli che consiste nel ridurre il veicolo, sottoposto alle operazioni di messa in sicurezza e di rimozione delle componenti riciclabili e

riutilizzabili, in parti più piccole. Il prodotto uscente di questa fase subisce in seguito alcuni trattamenti definiti di post frantumazione, che permettono di separare i residui di metallo riciclabili dalle parti non metalliche destinate al recupero, anche energetico, o allo smaltimento.

4. Recupero delle componenti metalliche:  
operazione che consiste nelle fasi di separazione magnetica ed elettrostatica. Questi trattamenti hanno lo scopo di selezionare i metalli ferrosi e non ferrosi, che sono i materiali più facilmente recuperabili e riciclabili. Si può recuperare fino al 60-65% delle leghe ferrose e un 5% di altri metalli [7, 9].

Alla fine di questi procedimenti il tasso di recupero-riciclo è di circa il 75-80% in peso dell'ELV. Il restante 20-25% costituisce un rifiuto speciale definito ASR (Automotive Shredder Residue) o car fluff, che può essere definito come pericoloso o non pericoloso, sulla base del test di cessione EN12457/2 [7, 9].

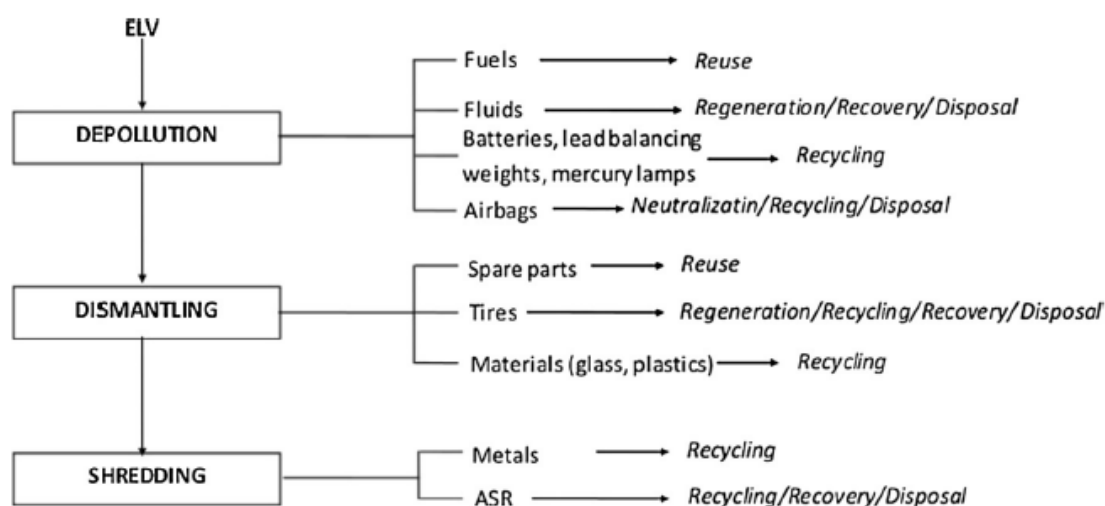


Figura 1: Schema, che mostra le operazioni di demolizione, tratto da [8].

Il car fluff è composto dagli elementi riportati in Tabella 1 [7].

Tabella 1: Composizione dell'ASR, tratta da [7].

| Materiale                               | % in peso di ASR<br>(Mancini et al 2010) | % in peso di ASR<br>(Ruffino et al 2014) |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| PUF                                     | 0,28                                     | 3,5                                      |
| Tessili (leggeri e pesanti)             | 17                                       | 15,6                                     |
| Gomma                                   | 15,9                                     | 6,6                                      |
| Plastica                                | 33,37                                    | 45,5                                     |
| Fili di cablaggio e materiale elettrico | 3,5                                      |                                          |
| Metalli ferrosi                         | 2,9                                      | 6,9                                      |
| Metalli non ferrosi                     | 1,4                                      |                                          |
| Vetro                                   | 0,09                                     |                                          |
| Legno, carta                            | 2,07                                     | 0,4                                      |
| Cartone                                 | 0,4                                      | 0,4                                      |
| Altro                                   |                                          | 18                                       |

Le percentuali presenti in Tabella 1 sono state determinate su campioni di ASR proveniente da impianti di frantumazione italiani. L'articolo da cui sono stati tratti tali valori fa una ulteriore distinzione tra la plastica leggera e quella pesante. Dai dati della Tabella 1, si nota come il car fluff sia un materiale estremamente eterogeneo. Si può inoltre osservare che circa il 70% dell'ASR è costituito da materiali ad alto potere calorifico inferiore (compreso tra 15.000 kJ/kg e 30.000kJ/kg) come plastica, gomma, tessuti, carta, legno e materiale da imbottiture, mentre il restante 30% è costituito da materiali non combustibili [8]. Gli elementi che compongono l'ASR sono per lo più quelli sopra elencati, ma le loro percentuali possono variare in base all'anno di costruzione, all'azienda produttrice, al tipo di motore, ai trattamenti di pre-frantumazione eseguiti e all'eventuale frantumazione insieme agli elettrodomestici [7].

Il fluff viene suddiviso nelle due categorie seguenti:

- Fluff leggero (LF), che costituisce dal 75 al 90% in peso dell'ASR (10-24% in peso di un ELV), è formato dalla frazione di materiale raccolta da un aspiratore durante il trattamento di frantumazione. Questa categoria è formata per lo più da materiali leggeri come plastica, gomma, tessuti e schiume.
- Fluff pesante (HF), che costituisce dal 10 al 25% in peso dell'ASR (2-8% in peso di un ELV), è quella frazione che rimane dopo la separazione dei metalli. Questa categoria contiene anche materiali più pesanti come i metalli, il vetro, e anche la frazione di suolo e sabbia presente (0-0.25% in peso di un ELV) [7, 8].

*Tabella 2: Composizione del LF e del HF, tratta da [6].*

| <b>Materiale</b>    | <b>Composizione fluff leggero (% in peso nell'ASR)</b> | <b>Composizione fluff pesante (% in peso nell'ASR)</b> |
|---------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>Metalli</b>      | 1–1,7                                                  | 0,2–1,4                                                |
| <b>Cavi</b>         | 2,9–3                                                  | 7,0–12,7                                               |
| <b>Gomma</b>        | 3,8–4                                                  | 14,1–17,3                                              |
| <b>Tessili</b>      | 37,5–39,6                                              | 7,7–1,6                                                |
| <b>PUR schiuma</b>  | 6,6–20,6                                               | 0,9–2,8                                                |
| <b>Plastica</b>     | 16,1–24,1                                              | 23,8–30,9                                              |
| <b>Legno</b>        | 0,03–0,4                                               | 0,06–0,7                                               |
| <b>Carta</b>        | 0,8–1,0                                                | 1–2,5                                                  |
| <b>Suolo/sabbia</b> | 6,4–21,6                                               | 7,6–12,3                                               |
| <b>Vetro</b>        | 0–0,10                                                 | 8,3–11,0                                               |
| <b>Altro</b>        | 2,7–6,2                                                | 4,6–14,0                                               |

In base alla dimensione si distinguono queste due frazioni:

- La frazione fine ( $d < 20$  mm), che rappresenta circa il 35% del totale del campione, è composta principalmente da plastica, metalli, pezzi di vetro e da materiale finissimo ( $d < 4$  mm), prodotto durante la frantumazione. Questa frazione, rispetto a quella grossolana, produce una quantità maggiore di polveri (determinata come residuo di incenerimento a  $575^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$  riportato in percentuale sul materiale iniziale, secondo la procedura UNI 9903-9:2004) [10] e ha un PCI

inferiore, perciò non è destinabile a recupero energetico. La pezzatura fine non permette di separare i materiali che compongono questa frazione in classi, il che rende questa porzione di fluff quella più difficilmente riciclabile. L'aliquota più importante di questa frazione si ritrova nel fluff leggero, talvolta fino al 70% del LF può essere composto da materiali fini [6], è quindi opportuno lo studio di tecniche alternative di recupero.

- La frazione grossolana ( $d > 20$  mm) è composta principalmente da polimeri, da tessuti, da gomme e da gommapiuma. È la frazione che produce una quantità di ceneri inferiori ed è quella in cui si accumulano i materiali a più alto PCI come gomma, tessuti e gommapiuma, caratteristiche che la rendono idonea alla combustione. Si è, ad esempio, riscontrato che l'85% in peso della frazione con  $d > 70$  mm è composto da materiali ad alto PCI. Da alcuni test è emerso, inoltre, che la plastica si accumula nella classe con dimensione inferiore ai 50 mm, mentre i tessuti in quella maggiore di 50 mm [6, 11].

Si riportano, in Tabella 3, i metalli presenti nell'ASR proveniente da un impianto di frantumazione italiano, situato nell'area di Torino, e le relative concentrazioni [9].

*Tabella 3: Metalli presenti nell'ASR, tratta da [9].*

|                   |      |
|-------------------|------|
| <b>Fe (wt%)</b>   | 3,26 |
| <b>Al (wt%)</b>   | 0,76 |
| <b>As (mg/kg)</b> | 3,44 |
| <b>Cd (mg/kg)</b> | 15,2 |
| <b>Cr (mg/kg)</b> | 226  |
| <b>Cu (mg/kg)</b> | 33,5 |
| <b>Hg (mg/kg)</b> | 0,5  |
| <b>Ni (mg/kg)</b> | 111  |
| <b>Pb (mg/kg)</b> | 410  |
| <b>Zn (mg/kg)</b> | 3140 |

*Tabella 4: Ulteriori sostanze presenti nell'ASR, tratta da [7].*

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| <b>C (wt % of dry substance)</b>  | 46       |
| <b>H (wt % of dry substance)</b>  | 5,89     |
| <b>N (wt % of dry substance)</b>  | 1,68     |
| <b>S (wt % of dry substance)</b>  | 0,4      |
| <b>Cl (wt % of dry substance)</b> | 0,94     |
| <b>F (wt % of dry substance)</b>  | 0,017    |
| <b>IPA (mg/kg s.s.)</b>           | 5,6±1,6  |
| <b>PCB (mg/kg s.s.)</b>           | 7,9±1,7  |
| <b>PCDD/PCDF (ng TE/kg s.s.)</b>  | 3,02±0,5 |
| <b>Mineral oils (mg/kg)</b>       | 22,3±3,5 |

In Tabella 4 sono elencate ulteriori sostanze presenti nello stesso campione di car fluff. Il carbonio che si ritrova nell'ASR è legato alla presenza di sostanze polimeriche. Lo zolfo e gli alogeni sono imputabili ad un'operazione di bonifica poco spinta, che può anche essere considerata la responsabile della presenza di olio, carburanti e contaminanti nell'ASR.

## 1.2 ANALISI DELLA NORMATIVA MONDIALE IN MATERIA DI ELVs

Negli ultimi 15 anni sono stati emanati, in diversi paesi, direttive e regolamenti che impongono degli obblighi di trattamento, di riciclo e di recupero degli ELV, con il duplice scopo di ridurre la quantità e la pericolosità del rifiuto, che deve essere smaltito in discarica, in modo da diminuirne l'impatto ambientale.

### IN ITALIA

Nel 2000 è stata emanata dal Parlamento Europeo la Direttiva 2000/53/CE, recepita in Italia dal D.Lgs. 209/2003 che impone alcune limitazioni in materia di ELVs, per i veicoli appartenenti alle categorie M1 e N1, rispettivamente veicoli non commerciali con numero di posti a sedere inferiori a 8, e veicoli commerciali con peso non superiore a 3,5 t, secondo la definizione della Direttiva 70/156/CE. La norma stabilisce che entro il 2006 la quantità di ASR da smaltire in discarica deve essere inferiore al 15% del peso della vettura e che entro il 2015 questo target deve scendere al 5%, con una quota trattata tramite incenerimento non superiore al 10% del peso dell'ELV. Secondo la Direttiva Europea 1999/31/CE, recepita in Italia dal D.Lgs. 36/2003, i rifiuti con potere calorifico inferiore (PCI) superiore a 13.000 kJ/kg non sono ammissibili in discarica. La frazione che si può smaltire in discarica, quindi, è quella con PCI inferiore o quella che ha subito trattamenti di riduzione del PCI. Il rifiuto è smaltito in una discarica per rifiuti pericolosi o non pericolosi a seconda dei risultati del test di cessione EN12457/2 (in Italia norma UNI 10802), con i seguenti CER 191003\* (fluff – frazione leggera e polveri, contenenti sostanze pericolose) e 191004 (fluff – frazione leggera e polveri, diversi da quelli di cui alla voce 191003\*) e 191204 (plastica e gomma prodotti dal trattamento meccanico dei rifiuti). I parametri che potrebbero essere critici per questa classificazione sono il contenuto di metalli pesanti e il DOC. Oggi è quindi richiesto all'interno dell'Unione Europea un tasso di recupero e riciclo del 95%. La norma, oltre a imporre questi target, ha anche lo scopo di armonizzare i provvedimenti nazionali, le procedure di raccolta, di trattamento e di recupero degli ELVs; di far adottare ai produttori misure di prevenzione che prevedano la riduzione e il controllo delle sostanze pericolose, presenti nei veicoli, per cercare di evitarne il rilascio e per facilitare il riciclaggio, impedendo lo smaltimento di rifiuti pericolosi; di incrementare la progettazione di parti facilmente rimovibili durante la demolizione per incentivarne il recupero; di migliorare il riciclaggio delle materie plastiche derivante da ELVs; di incoraggiare lo sviluppo del mercato dei materiali riciclati e di stimolare l'utilizzo di materiali riciclati per la produzione di autoveicoli [3, 7, 11].

### IN GIAPPONE

In Giappone la gestione degli ELVs è regolata dalla Legge per il Riciclaggio dei Veicoli a Fine Vita, emanata nel 2002 ed entrata in vigore nel 2005. La norma ha l'obiettivo di promuovere il riciclaggio e il recupero degli ELVs per ridurre la quantità di rifiuti da smaltire in discarica, vista la carenza di siti di smaltimento, in modo da prevenire le discariche abusive ed incentivare il trattamento degli ELVs. I tassi di riciclo, a differenza della normativa europea, non riguardano l'intero ELV, ma sono determinati separatamente per gli airbags (85% entro il 2005), per i gas refrigeranti (fluorocarburi) e per la quota di ASR da recuperare-riciclare (30% in peso entro il 2005, 50% entro il 2010 e 70% entro il 2015). Il trattamento termico dell'ASR non ha limiti quantitativi. I responsabili delle attività di riciclaggio sono i produttori di veicoli e sempre loro sono i responsabili del raggiungimento dei target imposti dalla normativa, mentre in Europa questo è compito dei governi degli stati membri. Un'altra diversità riguarda la responsabilità dei proprietari delle automobili, in Giappone, al momento dell'acquisto, sono obbligati a pagare delle tasse di riciclaggio, imposte dalla casa automobilistica o dall'importatore, che dipendono dalla quantità di prodotto finissimo generato durante la frantumazione, dal contenuto di CFCs, dal numero e dalla semplicità di rimozione degli airbags. Al fine di garantire una corretta



implementazione delle tasse depositate, esiste un sistema elettronico per consentire il controllo del progresso effettivo di riciclaggio in ogni fase del processo [2, 11, 13, 14].

### **IN COREA**

In Corea, la Legge per il Riciclaggio delle Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche e dei Veicoli compare nel 2008. Questo atto ha rinforzato la precedente politica di gestione dei rifiuti, basata sui principi di responsabilità estesa del produttore (EPR, Extended Producer Responsibility), che attribuisce le responsabilità (anche finanziarie) di gestione della fase post-consumo del ciclo di vita di un bene al suo fabbricante. Questo tipo di politica ambientale si è evoluta nella politica integrata di prodotto, che attraverso considerazioni sul ciclo di vita, collaborazioni con il mercato per indirizzarlo verso soluzioni più sostenibili, coinvolgimento delle parti interessate, promozione della loro cooperazione e miglioramento continuo, ha l'obiettivo di far sì che il miglioramento ambientale vada di pari passo con il miglioramento delle prestazioni dei prodotti. Questa legge, che attribuisce la responsabilità del riciclaggio degli ELVs a tutti gli stakeholder coinvolti, compresi fabbricanti, importatori, demolitori, trituratori, riciclatori di ASR e processori di gas refrigerante, ha il fine di garantire una progettazione e una produzione ecocompatibili e una gestione ecologica dei rifiuti prodotti. I target imposti sono i seguenti: entro il 2014 la normativa richiede di raggiungere l'85% di riciclo e recupero con recupero energetico inferiore al 5% ed entro il 2015 il 95% di cui al massimo 10% di recupero energetico [2].

### **IN CINA**

In Cina, nel 2001, è stato emanato un Regolamento di Riciclaggio del Veicolo a Fine Vita con lo scopo principale di istituire un sistema di raccolta per gli ELVs, in modo da prevenire gli incidenti causati da veicoli ricondizionati. Per raggiungere l'obiettivo sono state emanate delle regole per riorganizzare i processi dei demolitori e migliorarne le capacità. È stato proibito il riutilizzo dei cinque grandi gruppi (motore, sterzo, trasmissioni degli assi e telai), per cercare di evitare eventuali incidenti stradali. Nel 2006, è stata emanata la Automotive Products Recycling Technology Policy, che chiarisce le responsabilità in materia di ELVs, promuove il riciclaggio e gli obiettivi da raggiungere. In particolare è richiesto entro il 2010 di riciclare circa l'85% (almeno l'80%), entro il 2012 il 90% (almeno l'80%), entro il 2017 circa il 95% (almeno l'85%). Nel 2008 con il seguente atto, Regulations of Remanufacturing Pilot of Automotive Parts, è stato possibile realizzare un programma di produzione di prodotti secondari da componenti usati, inclusi quelli dei cinque grandi gruppi. Questo programma ha il merito di aver contribuito al miglioramento del tasso di riciclaggio [2].

### **NEGLI STATI UNITI D'AMERICA**

Negli Stati Uniti non vi è una normativa a livello federale per la gestione degli ELV. Il riciclaggio degli ELV è promosso dall'Automotive Recyclers Association (ARA), un'associazione che si occupa della rimozione di parti automobilistiche, del loro riutilizzo e dello smaltimento sicuro di autoveicoli non più utilizzabili. Gli elementi su cui viene posta una maggiore attenzione sono: diossine, furani, IPA, gas a effetto serra, cromo esavalente, ritardanti di fiamma e mercurio. Come detto sopra, a livello federale non esiste una norma in materia di ELV, ma dal momento che questi vengono considerati rifiuti solidi, spesso non pericolosi, il loro trattamento deve rispettare i limiti e le regolazioni stabilite all'interno dei seguenti atti: the Resource Conservation and Recovery Act (RCRA), the Clean Air Act (CAA), and the Clean Water Act (CWA). A differenza dei paesi di cui si è parlato sin ora, non è stabilito un obiettivo obbligatorio di riciclo, ma di solito si cerca di mantenersi intorno all'80% in peso. Molti impianti di riciclaggio di ELVs negli USA appartengono all'industria automobilistica, quindi sono i principali produttori di automobili che si occupano dell'elaborazione di programmi per studiare sia il miglioramento della riciclabilità dei veicoli che la riduzione dell'ASR [2, 6].

### 1.3 TRATTAMENTI PER INCENTIVARE IL RIUSO, IL RECUPERO E IL RICICLO DEL FLUFF

Dall'analisi della normativa europea e di quella di altri paesi al di fuori dell'UE, emerge la necessità di trattamenti di post-frantumazione per ridurre il quantitativo di ASR da smaltire in discarica. I metalli ferrosi e non ferrosi costituiscono i componenti più facili da recuperare sia dal punto di vista tecnologico che da quello economico, vista l'esistenza di un mercato abbastanza sviluppato per questo tipo di materia prima secondaria. Tuttavia, la sola separazione delle componenti in metallo e il loro riciclo non permette di raggiungere i target richiesti dalla normativa. Dunque, per raggiungere gli obiettivi, è necessario prevedere ulteriori trattamenti, oltre a un recupero spinto dei metalli, come il riciclo o il recupero di altri materiali, ad esempio i polimeri, la riqualificazione dell'ASR come combustibile, la combustione per la produzione di energia, il trattamento termo chimico o la valorizzazione della frazione fine. La Tabella 5, tratta da [6] fornisce alcuni esempi di riciclaggio di componenti provenienti da ELVs.

*Tabella 5: Possibili soluzioni di riuso e riciclo di alcuni materiali provenienti dagli autoveicoli.*

| Parte dell'autoveicolo     | Materiale                  | Recupero/Riciclo                                                  |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Finestrini                 | Vetro                      | Piastrelle                                                        |
| Sedili                     | Schiuma e fibre            | Materiali per l'isolamento acustico                               |
| Carrozzeria, porte, cofano | Leghe metalliche (acciaio) | Materia prima secondaria nella produzione di acciaio              |
| Cablaggio                  | Rame                       | Recupero di rame                                                  |
| Paraurti                   | Polimeri                   | Recupero dei paraurti o riciclati negli interni degli autoveicoli |
| Radiatori                  | Metalli (Cu e Al)          | Recupero dei metalli per prodotti in Al                           |
| Convertitore catalitico    | Metalli preziosi           | Conversione catalitica o riciclaggio dei metalli                  |
| Pneumatici                 | Gomma                      | Recupero energetico                                               |

Negli impianti di trattamento si svolgono principalmente operazioni di separazione granulometrica, magnetica, elettrostatica e densimetrica, sulle frazioni di fluff leggero e pesante, per riuscire ad isolare frazioni di materiali differenti da destinare a recupero e/o riciclo.

Le operazioni di vagliatura permettono di allontanare la frazione finissima di materiale ( $d < 4$  mm), che è quella che presenta un maggior contenuto di contaminanti, come metalli pesanti, e un minor potere calorifico inferiore (6.800 kJ/kg), per via del ridotto contenuto di carbonio [9]. Quindi questa porzione di ASR è smaltita, di solito, in discarica se l'eluato del test di cessione rispetta i limiti normativi.

Le operazioni di separazione magnetica ed elettrostatica permettono di isolare i metalli ferrosi e non ferrosi ancora presenti nel rifiuto per destinarli al recupero come materie prime secondarie.

A questo punto, i materiali principali ritrovabili sono i polimeri, i tessuti, la carta e il legno. Lo scopo della separazione densimetrica è di allontanare frazioni di diversi polimeri, da destinare poi al riciclaggio, ma anche individuare le componenti ad alto PCI da inviare al recupero energetico.

Gli impianti, che si occupano dell'intero trattamento dell'ASR, prevedono linee di trattamento contenenti questi 4 processi, intervallati a seconda dei casi da operazioni di frantumazione, di vagliatura o di classificazione ad aria. Le differenze più grandi, riscontrabili tra impianti diversi, si ritrovano nelle operazioni di separazione densimetrica per l'individuazione e la concentrazione delle frazioni polimeriche riciclabili [30].

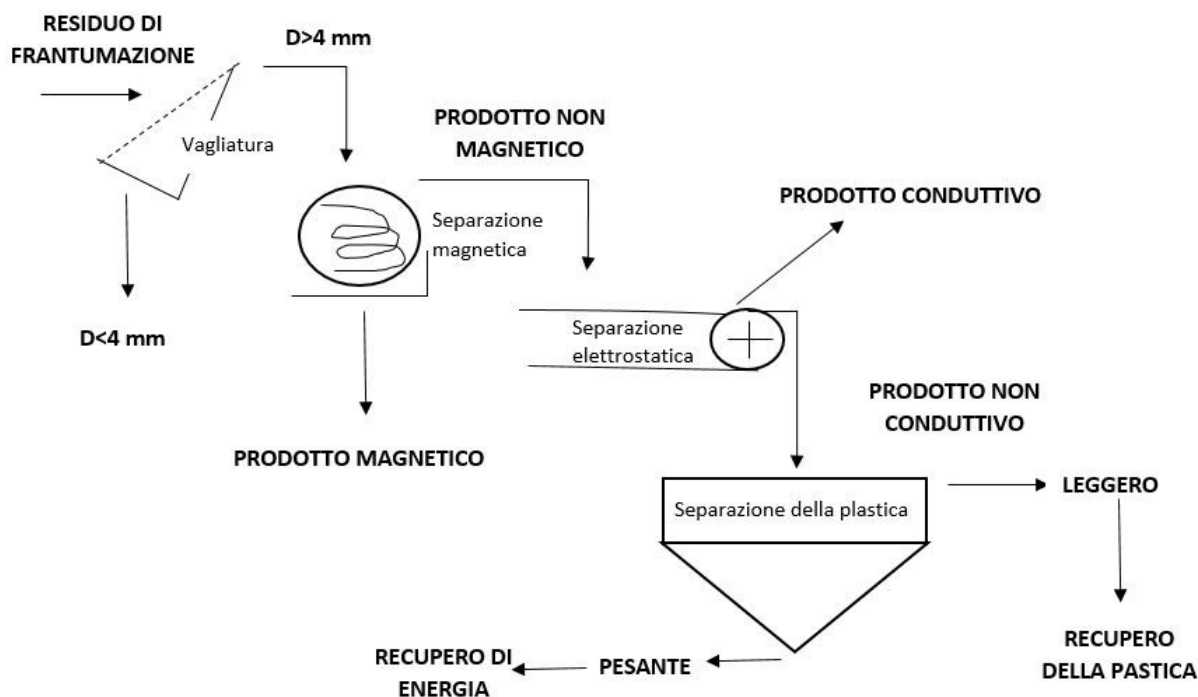


Figura 2: Schema che riporta le 4 operazioni principali di separazione.

Sono riportati di seguito alcuni studi eseguiti a piccola scala e alcune soluzioni adottate in piena scala per aumentare i tassi di recupero e riciclo dell'ASR.

### 1.3.1 RECUPERO DEI METALLI

#### RECUPERO IN ALTO FORNO

Presso il Bureau des Recherches Géologiques et Minières di Orléans, è stata valutata la possibilità di incrementare il tasso di riciclo degli ELV del 4%, andando ad estrarre l'ossido di ferro presente nell'ASR per utilizzarlo come materia prima in ingresso negli altiforni. Il processo migliore, tra quelli studiati, ha portato a un recupero di ferro ossidato del 78,5%, corrispondente ad un contenuto di ferro elementare del 51%, vicino al grado contenuto nel minerale richiesto in un altoforno. Sono stati messi a confronto tre processi di separazione semplici e a basso costo, per estrarre dal fluff la frazione ricca di ferro e allontanarla dagli altri materiali, in modo da usarla come materia prima secondaria in ingresso insieme al minerale di ferro.

I due campioni di fluff (F1 e F2), su cui sono stati eseguiti questi processi, provengono da un impianto di triturazione e in particolare corrispondono al materiale in uscita da due pulegge magnetiche simili tra loro. I processi descritti di seguito potrebbero, quindi, eventualmente, applicarsi al prodotto magnetico derivante da trattamenti di separazione magnetica. Innanzitutto, i campioni vengono essiccati, in modo da ridurre la massa, e separati in frazioni da 1 kg ciascuna. Successivamente, queste porzioni, che sono composte da particelle di dimensione eterogenea subiscono una separazione granulometrica in modo da allontanare la frazione sopra i 4 mm e isolare quella più fine, cioè quella con un contenuto di metalli maggiore (solo il terzo processo lavora anche con particelle di dimensione maggiore). La preparazione dei campioni da sottoporre ai processi termina con una fase di attrizione a secco, che rimuove le fibre, le schiume e le polveri.

## PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

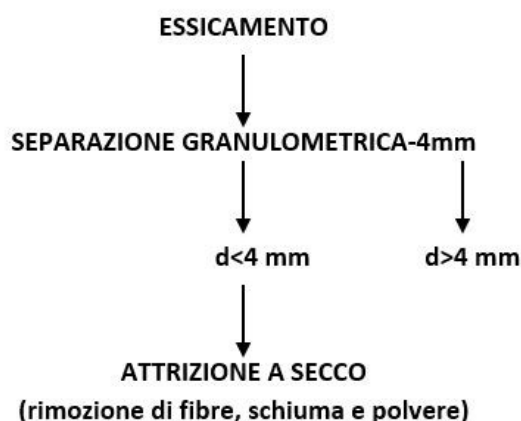


Figura 3: Schema del processo di preparazione del campione.

Durante i primi due processi si esegue una separazione granulometrica in due fasi (2 mm - 100  $\mu$ m), mentre durante il terzo si opera in quattro fasi (8 mm - 2 mm - 400  $\mu$ m - 100  $\mu$ m). La separazione a 100  $\mu$ m è condotta in un mezzo umido, a differenza delle altre, ed è compiuta per rendere accessibile la frazione di ossido ferrico presente nella più piccola classe granulometrica del campione. Da ognuno dei processi si producono tre porzioni di materiale: una di materiale concentrato, l'altra di materiale sterile, che è costituita dalla frazione non magnetica, e la terza di materiale con dimensione inferiore ai 100  $\mu$ m. Lo scopo di ogni processo è recuperare l'ossido ferrico  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ma insieme si possono recuperare degli elementi che costituiscono delle impurità per l'immissione in altoforno come MgO, CaO Cu, Zn, Pb. La presenza di queste impurezze, nella materia prima in ingresso all'altoforno, può provocare criticità nella produzione della ghisa e dell'acciaio poiché ne deteriora le qualità fisiche [16].

## PRIMO PROCESSO

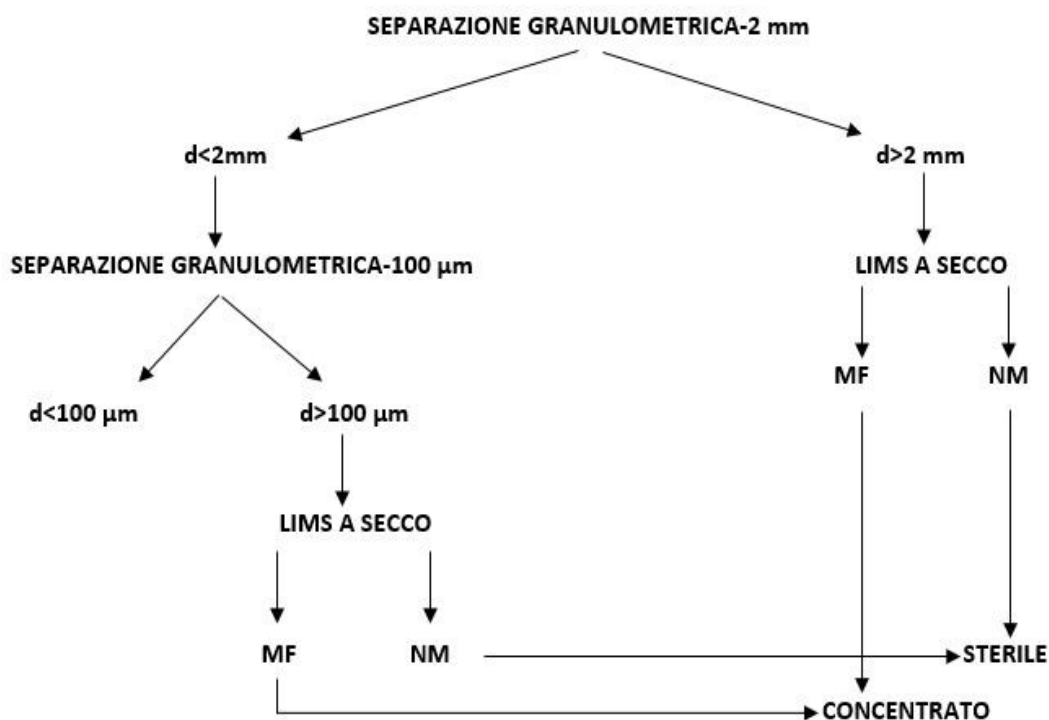


Figura 4: Schema del primo processo.

Il primo processo prevede due stadi di separazione granulometrica. Il primo taglio è a 2 mm ed utile per purificare i campioni dal Cu, che si trova per lo più nella frazione maggiore di 2 mm. Il secondo è a 100  $\mu\text{m}$ . Queste due fasi sono seguite da una separazione magnetica a secco a bassa intensità (LIMS) che permette di individuare la frazione ferromagnetica. Nello schema che descrive il processo, riportato in Figura 4 è indicata con MF la frazione magnetica e con NM la frazione non magnetica. Nella frazione sterile si recuperano principalmente piombo e rame, nel concentrato zinco e ossido ferrico (fino al 92.7%). Il MgO e il CaO si ripartiscono ugualmente in entrambe le porzioni, perciò nonostante il recupero di ferro sia elevato non è possibile immetterlo nell'altoforno, per via delle impurità contenute.

Il secondo inizia con un processo di attrito a umido, che serve per facilitare la liberazione dei metalli, incorporati all'interno di materiali compositi. Si procede con un'essiccazione in forno a 105°C per 24 h e infine si eseguono le operazioni previste dal primo procedimento.

### SECONDO PROCESSO

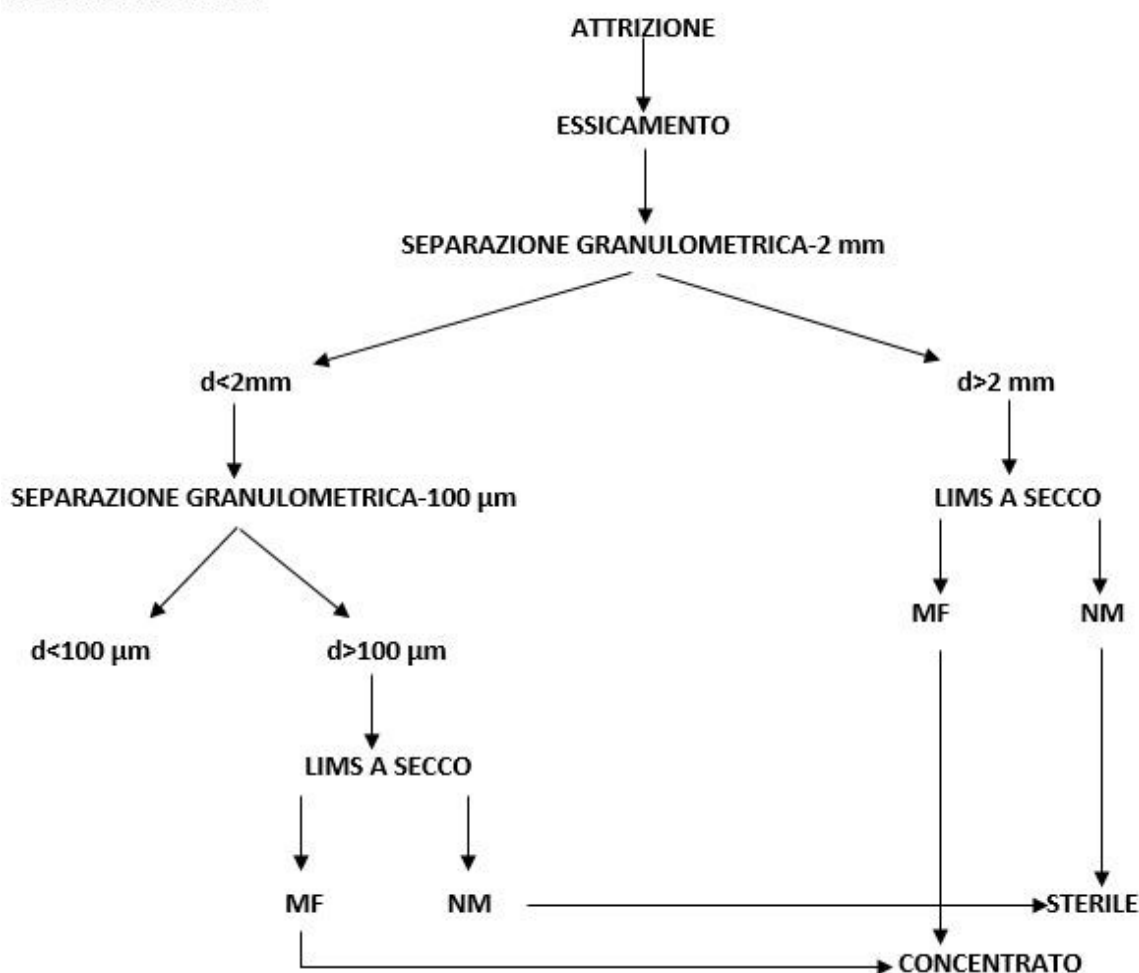


Figura 5: Schema del secondo processo.

Alla fine di questa procedura si nota che nessuno degli elementi di interesse è ritrovato in via preferenziale nella frazione concentrata, infatti sono presenti in piccole quantità anche in quella sterile e in quella minore di 100  $\mu\text{m}$ . La caratteristica che emerge da questo processo è proprio l'aumento del tasso di recupero dei metalli nella classe granulometrica di dimensioni minori, risultato ottenuto grazie processi di attrito a umido. Il recupero di ferro nella frazione concentrata è inferiore a quello che si ottiene con il primo processo.

Infine, il terzo procedimento prevede una separazione granulometrica a umido, che porta all'isolamento di 5 classi granulometriche, una LIMS a umido sulle frazioni 2 mm - 400  $\mu\text{m}$  e 400  $\mu\text{m}$  - 100  $\mu\text{m}$ , una separazione gravimetrica sulla frazione 2 mm - 8 mm e una separazione magnetica sulla frazione maggiore di 8 mm. Si esegue una separazione magnetica a bassa intensità a umido per poter recuperare l'ossido di ferro, che può essere perso durante le operazioni precedenti di separazione granulometrica delle frazioni più fini, che sono condotte a umido. A differenza del procedimento a secco, in questo caso la ruota magnetica è immersa per metà in acqua. Nella fase di separazione gravimetrica si utilizza una procedura definita di jigging, che prevede che le particelle, introdotte in un apposito strumento, vengano inizialmente spinte verso l'alto, da una colonna d'acqua, e portate in sospensione, poi, quando l'impulso si dissipa, quelle con densità maggiore si depositano più velocemente verso il fondo e possono essere separate da quelle più leggere che rimangono nella parte superiore. Questa operazione rende possibile un recupero minimo di ferro nella frazione 2-8 mm.

### TERZO PROCESSO

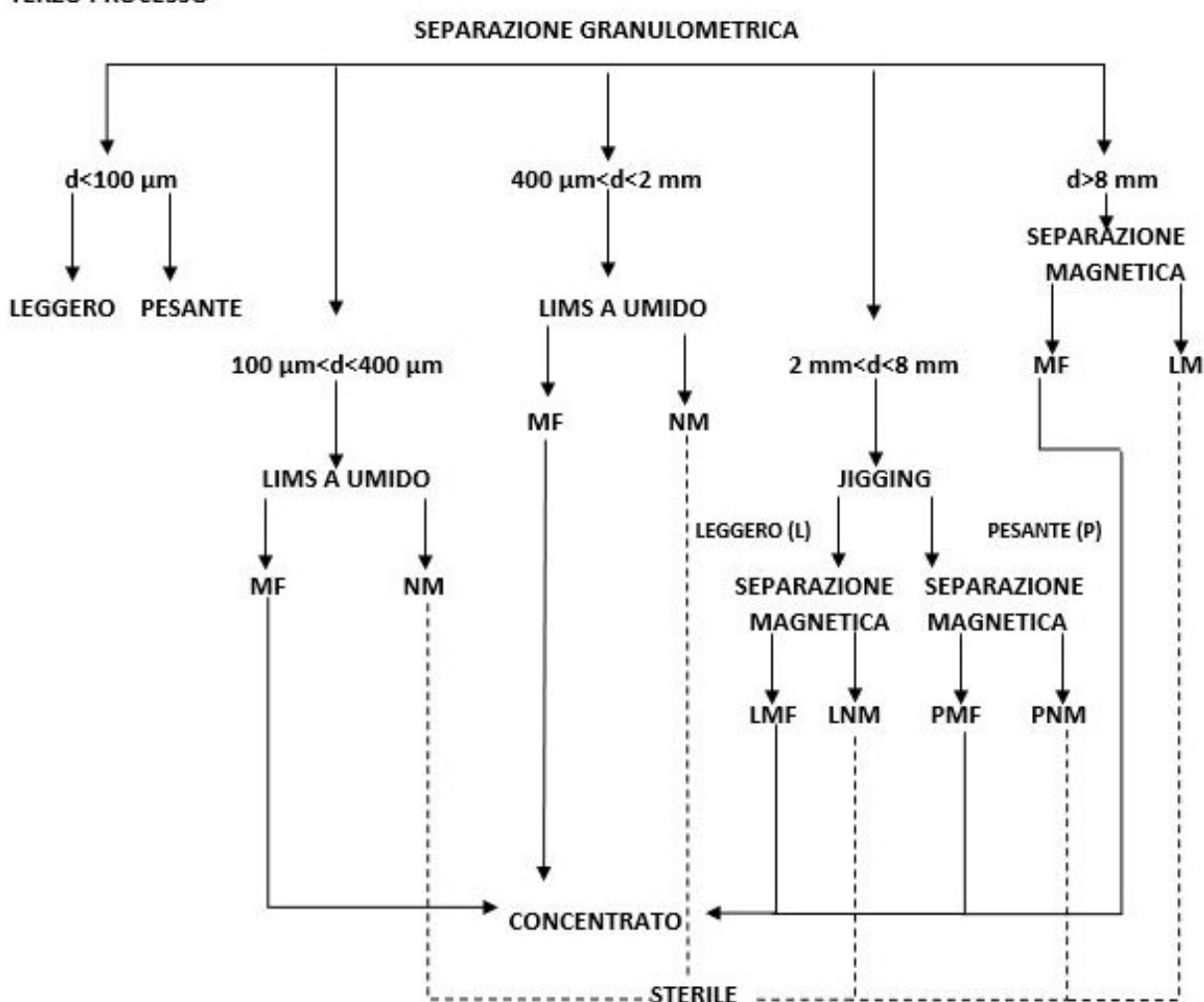


Figura 6: Schema del terzo processo.

Con il terzo procedimento si recupera, nella frazione sterile, la più parte degli elementi che costituiscono impurità (ad esempio Cu e CaO). Nella frazione concentrata, la concentrazione di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è molto elevata e permette di raggiungere un tasso di recupero di ferro elementare del 50%. L'ossido ferrico ricavato con questo procedimento è di alta qualità, vicino a quella mineraria richiesta in un altoforno e quindi utilizzabile nel processo [15].

### *RIUTILIZZO NEI PROCESSI PIROMETALLURGICI*

Il contenuto di metalli nell'ASR, insieme all'alto valore di PCI, può essere sfruttato durante i processi pirometallurgici, per la produzione di metalli non ferrosi. La produzione di rame è un trattamento pirometallurgico, che si articola nelle fasi di fusione, di conversione e di raffinazione termica e che richiede l'uso di una grande quantità di energia. A causa del continuo aumento del prezzo del rame e dei combustibili fossili, le fonderie, che lavorano con i metalli estratti dai rifiuti elettronici, hanno interesse in alcune frazioni dell'ASR. Utilizzare nei processi di produzione del rame, l'ASR o le sue ceneri, derivanti da precedenti processi di recupero energetico, può rappresentare una soluzione di recupero a basso costo, perché il processo non richiede pretrattamenti dell'ASR, in quanto il contenuto di metalli, in questo caso, rappresenta un vantaggio e la presenza di elementi come Zn, Pb, Sb, considerati impurità nel processo in altoforno descritto sopra, non altera il prodotto finale. Operazioni di separazione e di concentrazione dei metalli permetterebbero di ottenere una materia prima secondaria di valore più alto, a scapito, però, del prezzo dell'intero processo. L'unico trattamento che va sempre eseguito è la rimozione dell'alluminio, nel caso sia presente, perché per via della sua reattività, potrebbe dare problemi al processo, in particolare durante la fase di conversione si potrebbero generare getti violenti di scorie. La condizione affinché il prodotto della fusione raggiunga un determinato valore economico è il contenuto di rame: il rifiuto dovrebbe contenere almeno il 5% in peso di rame. Né nell'ASR né nelle sue ceneri si ritrovano questi valori, perciò per ottenere un materiale di qualità bisognerebbe fondere questi rifiuti con frazioni concentrate di metalli non ferrosi estratte dai RAEE. Scegliendo un processo di co-fusione di questo tipo, l'apporto di rame è assicurato dai RAEE e in piccola parte dall'ASR, che garantisce però un buon poter calorifico [6, 15].

### *RECUPERO DI ALLUMINIO DA PARTE DELLA NISSAN*

La Nissan, lavorando con i demolitori sparsi in tutto il Giappone, ricicla l'alluminio contenuto nei cerchioni. I demolitori raccolgono e separano i cerchioni dai veicoli commerciali leggeri e li conferiscono agli stabilimenti Nissan. L'alluminio dopo essere stato raccolto, separato e riciclato può essere riutilizzato per la realizzazione di alcune parti, come le sospensioni [18].

### *RECUPERO DEI METALLI DA PARTE DELLA TOYOTA*

Presso il centro di ricerca dell'azienda Toyota si fanno approfondimenti sui veicoli più facili da riciclare, sulle tecnologie di riciclaggio e di demolizione più efficienti. In particolare, si eseguono ricerche sull'estrazione e il riutilizzo di metalli nobili e delle terre rare. A partire dal 2010 in collaborazione con altre compagnie ha studiato un sistema per estrarre il nickel o il litio usate e riutilizzarlo come materia prima. Sono anche state sviluppate delle tecnologie per recuperare dalle batterie al litio metalli rari, ferrosi e non ferrosi, come rame e alluminio [19].

In Europa una delle collaboratrici è la Umicore, una compagnia belga che si occupa principalmente di riciclare componenti tecnologiche allo scopo di ricavare metalli preziosi dalla loro lavorazione. Combinando un esclusivo trattamento pirometallurgico e un processo idro-metallurgico all'avanguardia, Umicore è in grado di riciclare le batterie agli ioni di litio (Li-ion) e quelle nichel-idruro di metallo (NiMH).

La fase piro-metallurgica Umicore converte le batterie in 3 frazioni:

- Una lega contenente metalli preziosi (cobalto, nichel, rame e Fe), destinata al processo idro-metallurgico.
- Una frazione di scorie, che può essere utilizzata nel settore delle costruzioni o ulteriormente trattata per cercare di recuperare i metalli. Le scorie delle batterie agli ioni di litio possono essere integrate nei processi di recupero del Li, tramite collaborazioni con partner esterni. Le

scorie provenienti dalle batterie NiMH, invece, possono essere trasformate in un concentrato di elementi di terre rare, che viene ulteriormente raffinato da partner esterni.

- Una frazione gassosa, trattata in un apposito processo.

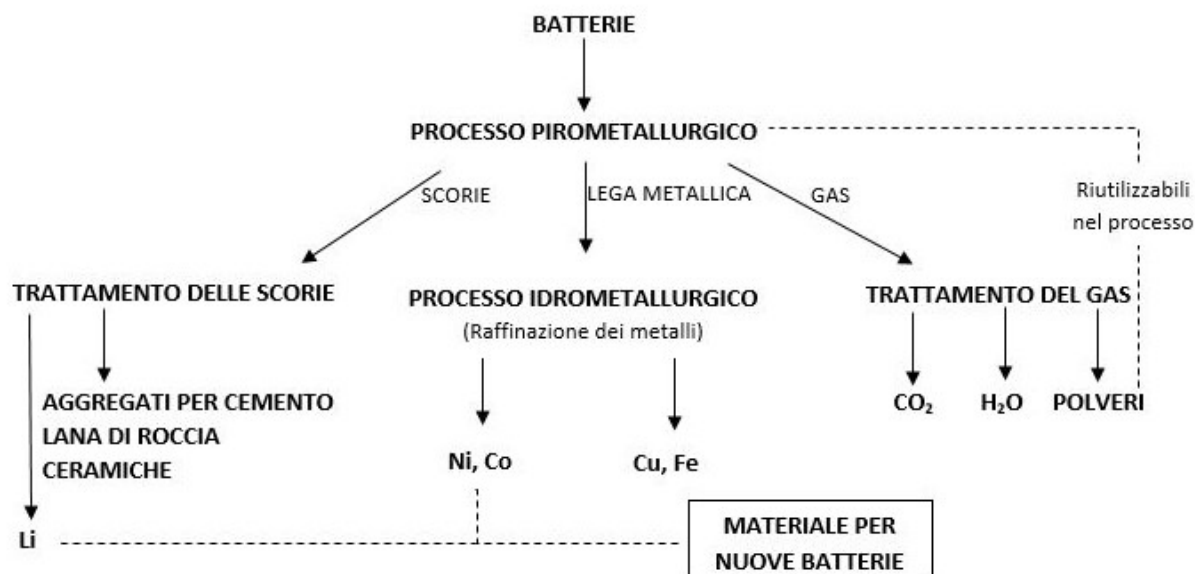


Figura 7: Schema del trattamento svolto presso la Umicore, per il riciclaggio delle batterie.

Il trattamento pirometallurgico si serve della tecnologia UHT, (tecnologia a temperatura ultra alta), progettata dalla stessa Umicore. Si tratta di una tecnologia innovativa di fusione, valida nei processi di riciclaggio metallurgici, che è stata progettata per trattare in sicurezza grandi volumi di diversi flussi di rifiuti metallici complessi. Si differenzia da altre tecnologie di riciclaggio per:

- il recupero di metalli più elevato rispetto ai processi esistenti;
- la produzione di prodotti direttamente commerciabili;
- l'ingresso diretto delle batterie nel processo, evitando così la necessità di qualsiasi pre-trattamento;
- il sistema di pulizia del gas, che garantisce, che tutti i composti organici siano completamente decomposti, che non vengano generate diossine o composti organici volatili (VOC), e che il fluoro venga catturato in modo sicuro nella polvere dei fumi;
- la riduzione al minimo del consumo di energia e delle emissioni di CO<sub>2</sub> utilizzando l'energia presente all'interno dei componenti della batteria (elettrolita, plastica e metalli);
- la generazione di rifiuti prossimi allo zero.

Durante il processo idro-metallurgico, che si basa sull'estrazione dei metalli grazie all'uso di determinate soluzioni, la lega viene ulteriormente raffinata in modo che i metalli possano essere convertiti in materiali catodici attivi per la produzione di nuove batterie ricaricabili.

Riutilizzando per costruire nuove batterie, elementi come il nickel, il cobalto o il litio, recuperati da quelle a fine vita, Umicore ha aperto la strada verso un'economia circolare. Con una capacità installata di 7.000 tonnellate all'anno, il forno UHT di Hoboken è uno dei più grandi impianti di riciclaggio dedicati per batterie al litio e NiMH al mondo [20, 21].

La Toyota, in collaborazione, in collaborazione con la Sumitomo Electric Industries Ltd., situata in Giappone, ha approfondito lo studio di tecnologie per il recupero di tungsteno a partire da rifiuti di realizzando, a partire dagli scarti, una polvere di tungsteno che può poi essere riutilizzata per produrre nuovi utensili di carburo.



In passato, l'A.L.M.T. Corp., una collaboratrice della Sumitomo Electric Industries Ltd., importava il triossido di tungsteno ( $WO_3$ ) dalla Cina e da altri paesi, per produrre polvere di carburo di tungsteno (WC) come materia prima per la produzione di utensili, molto resistenti, in carburo di tungsteno. Con l'inizio delle operazioni della Niagara Refining LLC (NIRE), una compagnia che la Sumitomo Electric Industries Ltd. ha aperto in collaborazione con la New York Tungsten L.L.C, la Sumitomo è diventata in grado di produrre triossido di tungsteno ( $WO_3$ ) all'interno del Gruppo utilizzando come fonte non solo il minerale proveniente da miniere, ma anche rottami riciclati provenienti acquistati sul mercato nazionale, invece di acquistarlo da altri paesi. Il processo utilizzato dal gruppo è illustrato nello schema di flusso riportato di seguito.



Figura 8: Schema del processo di riciclaggio del tungsteno.

Il processo non si svolge in unico stabilimento, ma sia la NIRE che l'A.L.M.T. che la Sumitomo partecipano al processo.

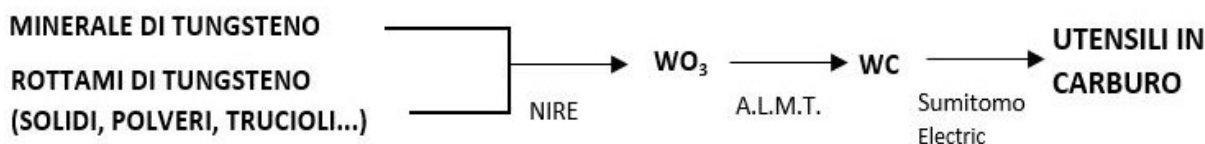


Figura 9: Schema che mostra le competenze delle tre compagnie all'interno del processo.

La Toyota rifornisce la sua collaboratrice di rottami e di trucioli contenenti tungsteno, provenienti dalla frantumazione degli autoveicoli e la Sumitomo da questi produce una polvere di tungsteno, che successivamente riusa per la produzione di nuovi utensili in carburo, impiegati nuovamente dalla Toyota nella produzione dei veicoli [19, 22].



Figura 10: Schema che illustra la chiusura del ciclo del riciclaggio dei rottami in tungsteno.

### **RECUPERO DEI METALLI DA PARTE DI ITALFERRO-ECOFER**

In Italia, un ruolo importante nella gestione dell'ASR e nel recupero dei metalli è affidato alle società Italferro e Ecofer. Queste due lavorano come un unico sistema per raccogliere, riciclare e smaltire i rottami metallici e veicoli a fine vita. I fornitori del rottame sono le aziende di autodemolizione, la maggior parte delle quali risiede nel Lazio. Il prodotto finale della filiera (proler e metalli non ferrosi, che dopo interventi in impianti dedicati sono avviati a riciclo), non rimane nella stessa regione, ma viene inviato per lo più in Lombardia, nelle Marche e infine in Emilia Romagna.

I rottami che entrano nell'impianto sono:

- Carrozzerie di veicoli derivanti da processi di autodemolizione;
- Materiale proveniente da trattamenti di elettrodomestici post-consumo;
- Rottami di ferro derivanti dalla demolizione industriale di macchinari obsoleti e dalla raccolta differenziata di ferro misto;
- Materiale misto gomma proveniente dal mulino di frantumazione da Italmetalli s.r.l.

Le fasi che costituiscono il processo sono:

- 1- stoccaggio e trattamento del rifiuto in ingresso,
- 2- stoccaggio, trattamento, selezione e cernita dei materiali non ferrosi,
- 3- smaltimento degli scarti di lavorazione.

Il materiale che raggiunge l'impianto subisce prima della frantumazione una pre-macinazione, in modo tale che il materiale in ingresso al mulino sia separato da eventuali sostanze pericolose ancora presenti, abbia pezzatura omogenea e eviti di danneggiare le componenti del frantumatore.

Dopo questo pre-trattamento segue la prima fase, costituita dai processi di triturazione e di separazione magnetica (tamburo magnetico), da cui si ottiene:

- Proler: principale prodotto in uscita del sistema Italferro-Ecofer, che può essere usato direttamente in acciaierie;
- Fluff leggero, che passa direttamente alla terza fase;
- Misto gomma (plastiche pesanti e metalli non ferrosi) da cui si ricavano metalli non ferrosi dopo i trattamenti previsti dalla fase 2.

La seconda fase prevede processi di separazione e recupero: vagliatura meccanica, correnti indotte, induzione magnetica e flottazione, attraverso quest'ultima è possibile recuperare alluminio end of waste. Dal processo si recupera:

- 45% di alluminio e metalli misti,
- 55 % di fluff pesante.

La terza fase si svolge nella discarica Ecofer a pochi km dall'impianto dove si smaltiscono i rifiuti provenienti dal trattamento di rottami ferrosi [23].

### **1.3.2 RECUPERO DELLA PLASTICA**

Un materiale più complicato da recuperare, rispetto ai metalli, è senza dubbio la plastica che costituisce fino al 45% del car fluff. Negli ultimi anni l'uso di componenti in plastica è aumentato del 50%. La percentuale in peso media di plastica, in un autoveicolo, era di circa il 6% in peso nel 1970, il 16% in peso nel 2010 e si prevede di raggiungere il 18% in peso nel 2020. Questo aumento è dovuto al

fatto che si tratta di un materiale leggero, durevole, modellabile che permette di ridurre di circa il 10 % il peso complessivo dell'autoveicolo e di aumentare dal 3% al 7% l'efficienza dei carburanti. La sostituzione delle componenti più pesanti con quelle in plastica permette di soddisfare i requisiti sulle emissioni di CO<sub>2</sub>. Il riciclaggio delle componenti in plastica potrebbe essere la chiave per soddisfare le richieste dell'attuale normativa, ma può essere limitato da limiti tecnologici ed economici, come dalla mancanza di conoscenze, di infrastrutture e di un mercato dei prodotti riciclati [6, 7].

Negli autoveicoli si possono ritrovare anche fino a 27 tipi di polimeri [7], tra quelli termoplastici e termoindurenti.

Alla categoria dei termoplastici appartengono quelli che per riscaldamento rammolliscono, fino a diventare fluidi viscosi e a cui è possibile impartire una forma. Un manufatto in materiale termoplastico può essere riciclato, per riscaldamento, fino allo stato liquido viscoso, rimodellato in una qualsiasi forma e consolidato per raffreddamento. Un materiale termoplastico dovrebbe mantenere le sue caratteristiche per un numero illimitato di cicli riscaldamento-raffreddamento, ma in realtà, ogni volta che questo materiale è sottoposto ad un ciclo di riscaldamento-modellazione e di forma-raffreddamento, avvengono fenomeni degradativi che determinano una progressiva variazione della struttura molecolare (spesso del peso molecolare), che ne modificano proprietà.

Un materiale termoindurente viene formato durante il processo detto di polimerizzazione e se, dopo formatura, lo si sottopone ad un riscaldamento progressivo, non raggiunge mai la condizione di fluido viscoso rimodellabile, ma, a temperature molto elevate, inizia a carbonizzare. Questi componenti sono riciclabili solamente attraverso processi specifici e quindi spesso sono polverizzati e usati come materiali di riempimento. Il poliuretano, che è tra i polimeri termoindurenti più utilizzati negli autoveicoli spesso è frantumato e riusato come tappezzeria o può essere riconvertito solo nel monomero iniziale.

Di seguito sono elencati i principali polimeri usati nella produzione di autoveicoli.

- Poliuretano (PUR=poliuretano reticolato o PUF=schiuma di poliuretano): questo polimero termoindurente viene usato nell'industria automobilistica per via delle caratteristiche di leggerezza, durabilità e modularità. Può essere impiegato come isolante sonoro, come sottofondo di tappeti, come imbottiture per i sedili e all'interno del cofano. Il PUR rigido è usato per realizzare i paraurti ed è possibile riconvertirlo al monomero d'origine, quindi può essere in qualche modo riciclato.
- Polipropilene (PP): questo polimero termoplastico è usato per la realizzazione dei porta bevande, per eseguire la finitura dei braccioli, le guarnizioni interne oppure anche per produrre il cruscotto.
- Polietilentereftalato (PET): questo polimero termoplastico è usato per fabbricare le cinture di sicurezza.
- Polietilene (PE): questo polimero termoplastico è usato per realizzare i serbatoi, la tappezzeria o parti del cruscotto.
- Cloruro di polivinile (PVC), questo polimero termoplastico è usato per realizzare tubi, anche flessibili o per il rivestimento di cavi oppure per realizzare parti di sedili e la tappezzeria.
- Acrilonitrile butadiene stirene (ABS), questo polimero termoplastico è usato per eseguire le guarnizioni interne ed esterne.
- Poliammide (PA), questo polimero termoplastico è usato nelle componenti elettriche, per la realizzazione dei sedili o nei serbatoi.

- Plastica rinforzata con fibra di carbonio è un materiale composito che è teoricamente riciclabile, anche se si tratta di un'operazione difficile vista la sua natura eterogenea e reticolata.

Le soluzioni di recupero per le componenti in plastica sono principalmente il riuso e il riciclo.

#### *RIUSO DIRETTO DEI COMPONENTI IN PLASTICA*

Il riuso può essere una valida soluzione per ridurre l'ASR da smaltire in discarica. Infatti, durante la fase di demolizione, si rimuovono delle componenti che possono essere riutilizzate direttamente su altri veicoli ancora in uso o da rigenerare, queste parti costituiscono circa il 6% di un ELV.

La composizione dei materiali riutilizzabili può essere di due tipi principalmente:

- parti composte per lo più da metalli,
- parti con un significativo contenuto di non metalli.

La seconda tipologia di materiali, tra cui è compresa la plastica, può essere venduta per essere riutilizzata su altri veicoli. Ad esempio, il paraurti è recuperato dai demolitori e venduto per un riuso diretto o per la rigenerazione. Si tratta di uno dei pochi componenti recuperati direttamente, poiché è facilmente identificabile, isolabile e rimovibile. La LKQ Corporation/Keystone Automotive, il principale distributore di attrezzature e accessori automobilistici rigenerati del Nord America, possiede ben 37 stabilimenti tra Canada, U.S. e Messico che si occupano proprio del recupero e della riparazione di paraurti. Per incrementare il riuso diretto delle componenti è richiesta, ai demolitori, una fase di smontaggio più accurata e precisa e di conseguenza anche più costosa, ecco perché si tendono a recuperare solo alcune parti della vettura [24]. La Toyota ha deciso di facilitare il compito dei demolitori apponendo un simbolo su una determinata componente che indica che questa è semplice da smontare. La stessa azienda ha studiato dei sistemi innovativi di cablaggio in modo tale che durante lo smantellamento i fili non interferiscano con altre parti e anche un sistema di rimozione del cruscotto facilitato. Sempre l'azienda Toyota ha cercato di incrementare il riuso anche di altri componenti rimovibili durante la demolizione che sono lo sterzo, la trasmissione automatica e il convertitore di coppia [19].

La Nissan, in Giappone, collabora con i demolitori per recuperare parti riutilizzabili sotto il nome di Nissan Green Parts. Le Nissan Green Parts sono disponibili come parti riutilizzabili, cioè quelle che sono riutilizzabili dopo il lavaggio e l'esecuzione di un controllo di qualità, oppure come parti ricostruite, cioè quelle che vengono smantellate, lavate, ispezionate e adattate a pezzi di ricambio. Sono state individuate 31 diverse parti riutilizzabili, inclusi i fari, le luci combinate e altre componenti del veicolo, anteriori e posteriori, che sono soggette a danni durante gli incidenti e le collisioni, mentre sono 11 gli articoli sono disponibili come parti ricostruite, inclusi i motori e le trasmissioni automatiche. Questa collaborazione è vantaggiosa per gli smantellatori, che vedono ridotti i costi di lavorazione, per la stessa Nissan, che può aumentare la soddisfazione dei clienti offrendo la possibilità di scegliere tra componenti nuove o usate, quindi meno costose e di conseguenza per i clienti che, scegliendo quest'ultime, possono vedere ridotto il prezzo da un terzo a un quinto [18].

#### *RICICLAGGIO DEI COMPONENTI IN PLASTICA*

Un'altra alternativa per ridurre le percentuali di rifiuto da smaltire è il riciclaggio delle componenti in plastica degli ELVs. Questa soluzione è vantaggiosa nel caso si ottengano prodotti riciclati con caratteristiche simili ai manufatti vergini e quindi hanno un buon valore sul mercato.

## RICICLAGGIO DEI MATERIALI TERMOPLASTICI

Una delle difficoltà del riciclaggio dei materiali termoplastici è dovuta alla presenza di numerosi tipi di polimeri, perciò è necessario, innanzitutto, riuscire a separarli in modo efficace. Sono riportate di seguito le tecnologie di separazione proposte da alcune compagnie.

### LA TECNOLOGIA DI SEPARAZIONE DI SICON

Un sistema di separazione che permette di ottenere delle frazioni purissime di polimeri è il Polyfloat®, sviluppato dalla SiCon, un'impresa, con sedi negli Stati Uniti e in Germania, che si occupa del recupero e del riciclaggio di rifiuti industriali e post consumo. Con questa tecnologia è possibile ottenere un valore di purezza anche del 99,4%, percentuale che permette di ottenere un prodotto di ottima qualità e con molte opportunità sul mercato. Questa tecnica prevede una separazione per densità, ad alta precisione, del residuo di frantumazione. Il processo si basa su un sistema di separazione facilmente applicabile alle tipologie di plastiche usate nell'industria automobilistica, infatti è adatto per il riciclaggio di PE / PP, ABS / PS derivanti da varie fonti, tra cui ASR e rifiuti elettronici [25].

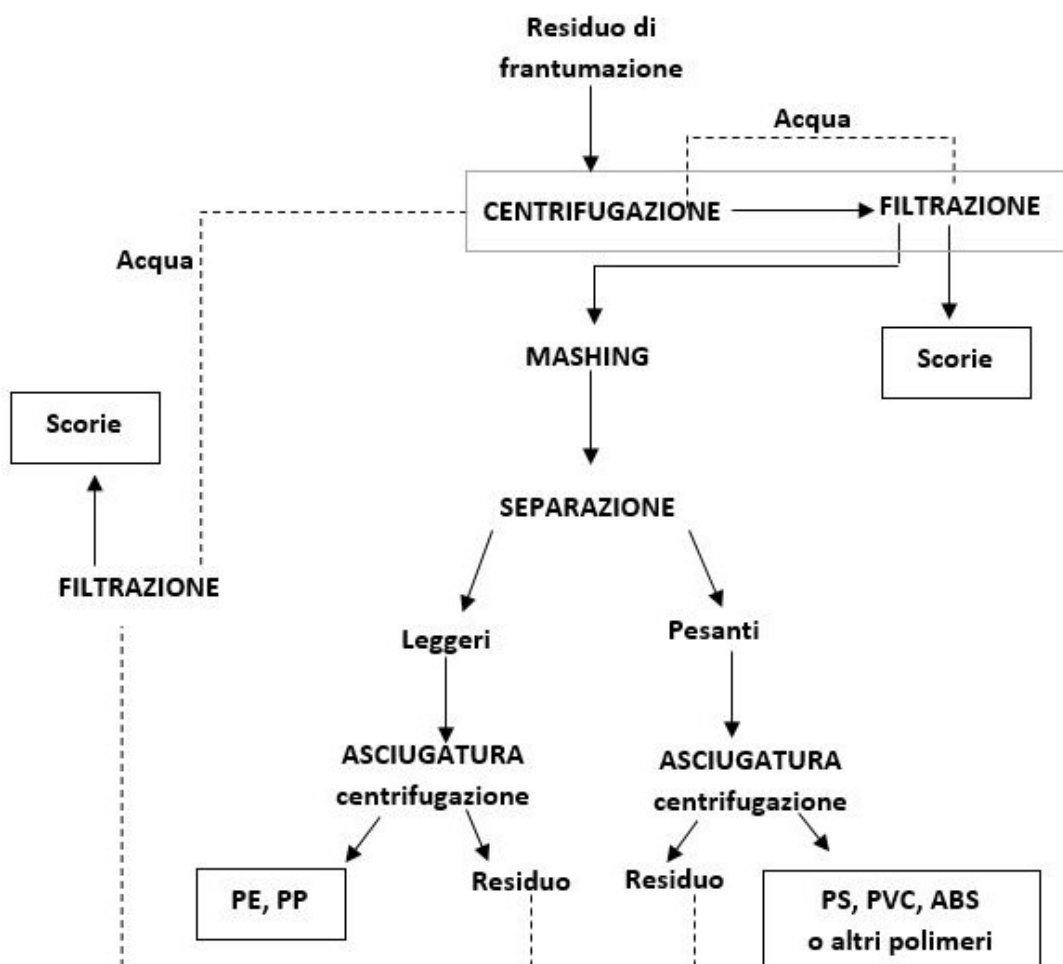


Figura 11: Schema del processo Polyfloat®.

Lo schema in Figura 11 illustra le fasi del trattamento. Il materiale in ingresso all'impianto è composto dall'ASR, che ha subito in precedenza trattamenti di pre-frantumazione, di frantumazione e di recupero dei metalli. La prima operazione prevede una pulizia superficiale, il materiale inserito in un serbatoio con acqua viene centrifugato e successivamente è filtrato. La seconda fase prevede una stazione di mashing, il materiale viene miscelato insieme a un fluido per ottenere un composto semiliquido.

Lo step successivo è dato dalla separazione per densità che rappresenta il cuore del sistema. La separazione avviene in un decantatore a piastre inclinate ("lamellar separator"), che permettono di offrire un'ampia area di sedimentazione in un ingombro ridotto. Le particelle più pesanti si depositano sulle piastre e si accumulano sul fondo, mentre i polimeri più leggeri si dirigono verso l'alto. A seconda dei tipi di polimeri che si vuole separare, della forma e della dimensione delle particelle, è possibile utilizzare, durante questa fase, componenti aggiuntivi come rastrelli, in superficie, o raschiatori, sul fondo, in modo da riuscire ad allontanare anche film e scaglie di materiale polimerico, di varie grandezze [26].

Dopo che sono state separate le frazioni leggere e pesanti, una linea di asciugatura meccanica completa il sistema Polyfloat®. Il residuo in uscita dall'asciugatura viene filtrato e l'acqua viene ricircolata. Tutti i componenti sono ottimizzati l'uno con l'altro per mezzo di un sistema di controllo del processo facile da usare [26, 27]. Il sistema Polyfloat® presenta, inoltre, il vantaggio di non produrre reflui liquidi, è facilmente integrabile all'interno di impianti già esistenti e permette di separare le plastiche, con densità compresa tra 0,9 e 1,4 g/cm<sup>3</sup>, indipendentemente dal loro colore, a differenza di quello che accade con la separazione nel vicino infrarosso, che separa solo parti colorate [23].

#### LA TECNOLOGIA DI SEPARAZIONE DI GALLOO PLASTICS

Galloo Plastics, l'unità di riciclaggio del Gruppo Galloo di Halluin, in Francia, ha avuto molto successo nella fornitura di componenti in PP nero ai mercati automobilistici. Il Gruppo Galloo si occupa dell'intero trattamento del car fluff, dall'ASR grezzo ai componenti plastici finiti. Affinché il riciclaggio della plastica sia economico, il rifiuto deve avere un contenuto di polimeri almeno pari al 10%, criterio che è ampiamente rispettato per questo materiale.

Galloo produce principalmente composti in PP, più alcuni in PS e in ABS. Il processo è anche in grado di estrarre PE, può separare PP addizionato di talco e PS (Polistirene) addizionato di ritardanti di fiamma da altri materiali in PP e PS. Galloo, inoltre si occupa anche della separazione di nylon e PVC.

Galloo Plastics fornisce composti in PP per autoveicoli, come parafranghi, custodie per batterie e per la Peugeot crea dei telai per i finestrini usando del PP arricchito di talco, che è in grado di migliorare le proprietà meccaniche del PP. I rifiuti di PS neri, provenienti da apparecchiature elettroniche ed elettrodomestici dismessi (che sono riciclati insieme all'ASR), vengono usati per costruire custodie per CD, attaccapanni e elementi di fissaggio per i mobili per ufficio.

Il processo sfruttato è costituito da una serie di tecnologie già esistenti, ma modificate per il trattamento dell'ASR, per cui Galloo detiene alcuni brevetti. Ad esempio, la sua tecnologia di separazione per densità in mezzo fluido proviene da una società di ingegneria degli Stati Uniti con un ufficio in Belgio, chiamata Engineering Separation and Recycling (ESR), che costruisce apparecchiature per la separazione di vari tipi di materiali. Galloo Plastics ha utilizzato un'apparecchiatura, inizialmente sviluppata dall'ESR per la separazione di ortaggi, adattandola alla selezione dei polimeri [28].

La separazione inizia con l'operazione di frantumazione dei veicoli che sono stati bonificati e disassemblati fino a ridurre il rifiuto parti di dimensione di circa 25 mm. Dopo la riduzione di dimensione segue un processo di separazione magnetica in modo da isolare la frazione contenente i metalli, che sarà trattata in un'altra linea dal gruppo Galloo Metal. Durante la fase di frantumazione i materiali più flessibili, come le schiume polimeriche, non vengono ridotti di dimensioni come accade per quelli rigidi, ma subiscono una compressione e, una volta abbandonato questo processo, riprendono la loro forma.

La frazione in uscita dal frantumatore subisce un processo di separazione meccanica costituito da una vagliatura e da una classificazione ad aria. La fase di vagliatura avviene per mezzo di vagli cilindrici

rotanti leggermente inclinati. Il vaglio permette di ritenere i materiali, come il legno o la gomma, che hanno una dimensione superiore della luce, o i materiali che hanno un fattore di forma diverso dalle frazioni polimeriche che si vogliono isolare, come le schiume di poliuretano e alcuni film polimerici. La classificazione ad aria permette ancora la rimozione dei tessuti, delle schiume di poliuretano e dei materiali finissimi. Il materiale in uscita da questo stadio passa attraverso dei separatori a correnti parassite per la rimozione dei metalli non ferrosi, come il rame.

La frazione isolata subisce una separazione densimetrica dinamica. Questa stazione è composta da una serie di quattro tamburi contenenti ciascuno liquidi di diversa densità (1,6, 1,25, 2,2 e 3,2 g/cm<sup>3</sup>). Questo tipo di separazione usa due flussi controcorrente, uno contenente il materiale da separare e l'altro contenente il mezzo idraulico. All'interno del tamburo il fluido di separazione è messo in rotazione. Quindi, quando il materiale entra nel sistema non subisce solo l'effetto della forza gravità, ma anche quello della forza centrifuga che spinge le particelle più pesanti verso le pareti. Il materiale più leggero segue il flusso del fluido, ed esce dal separatore, mentre quello più pesante è scaricato dalla parte opposta. In particolare, dal secondo separatore (1,25 g/cm<sup>3</sup>) si ricavano del PVC (destinato alla discarica) e una frazione di polimeri più leggeri, definita pre-concentrato. Il terzo e il quarto (2,2 g/cm<sup>3</sup> e 3,2 g/cm<sup>3</sup>) sono utilizzati per recuperare i metalli ancora presenti e isolare una frazione di tecnopolimeri. Questo processo concentra circa il 90% dei materiali termoplastici in una frazione che costituisce il 10% della massa originale.

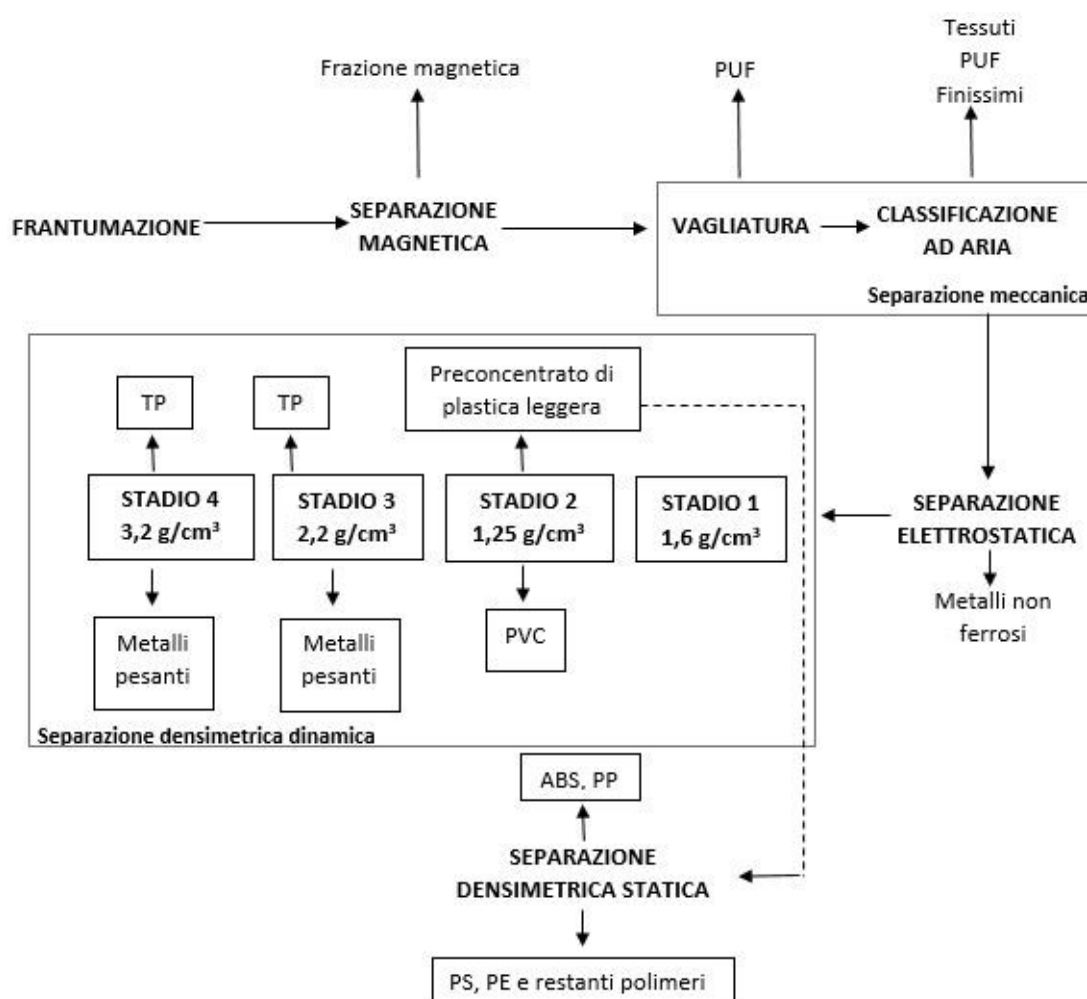


Figura 12: Schema del processo di separazione della Galloo Plastics.

Il pre-concentrato, affronta infine una separazione per densità statica. A differenza della separazione dinamica, quella statica utilizza vasche di grandi dimensioni (da 5 a 20 m<sup>3</sup>) in cui materiali di diverse densità galleggiano o si depositano. Con questo processo si separano le frazioni con densità tra 0,9 e 1,5 g/cm<sup>3</sup>. I materiali pesanti vengono rimossi con delle coclee dal basso, quelli leggeri vengono sfiorate dalla superficie. È possibile separare il PP dal PE e dal PS, e l'ABS e il PP addizionato di talco dalle restanti materie plastiche di densità 1,0 a 1,1 g/cm<sup>3</sup>, che vengono inviate in discarica [29, 30, 31, 32].

Il processo termina con un'operazione finale di estrusione e pellettizzazione. Ciò che si ottiene da questo processo è del materiale granulato che poi è venduto ai produttori di componenti in plastica.

#### LA TECNOLOGIA DI SEPARAZIONE DI ARGONNE NATIONAL LABORATORY

Le seguenti compagnie: Argonne National Laboratory (ANL), the Vehicle Recycling Partnership of USCAR (una collaboratrice della DaimlerChrysler Corp., Ford Motor Co. and General Motors Corp.) e the American Chemistry Council Plastics Division hanno creato la CRADA (Cooperative Research and Development Agreement) per progettare alcune soluzioni per il riciclaggio degli ELV, per conseguire risultati vantaggiosi e per ridurre i costi di trattamento [33]. Grazie a questa collaborazione è stato possibile realizzare un impianto a scala industriale, in grado di trattare 20 ton/h di ASR, a partire da un impianto pilota della capacità di 2 ton/h, costruito negli stabilimenti della ANL. La separazione è realizzata nei seguenti impianti:

- impianto di separazione meccanica a secco,
- impianto di separazione per densità in mezzo fluido e di flottazione coadiuvata da schiume.

Innanzitutto, il trattamento prevede di rimuovere le componenti più ingombranti come gli oggetti metallici di grandi dimensioni o i grossi frammenti PUF. Nell'impianto pilota la rimozione è manuale mentre in quello a grande scala si utilizzano dei vagli rotanti e poi dalla frazione trattenuta si separano i metalli, il polimero ed eventuali altri elementi. Nel primo impianto, il rifiuto subisce una frantumazione che lo riduce a una dimensione di circa 2,5 cm. Successivamente vi è una separazione granulometrica in due stadi attraverso un trommel. La prima fase permette di eliminare i materiali più fini ( $d < 65$  mm). La seconda fase, grazie all'installazione di fessure regolabili, rilascia i pezzi più sottili e semi planari. La frazione passante è costituita per lo più da plastica, gomma, qualche metallo e fibre di tessuto. Il materiale trattenuto sul vaglio è principalmente PUF, che nel tritratore viene solo compresso e, quando ne esce, presenta dimensioni maggiori rispetto alle altre parti. Terminata questa separazione granulometrica si ottengono tre frazioni:

- una frazione di materiale fine,
- una frazione di PUF,
- una frazione in cui sono concentrati altri polimeri.

La frazione fine non subisce ulteriori trattamenti, ma è destinata allo smaltimento in discarica o al recupero come aggregato. La frazione di PUF viene sottoposta a una separazione magnetica, da cui si ottiene una porzione di metalli ferrosi e una porzione di PUF, che viene raccolto su una tramoggia e trasportato in un altro impianto per il recupero. La terza frazione affronta ancora una separazione magnetica, in due stadi, e una elettrostatica. Dopo di che il materiale viene ulteriormente frantumato per ottenere un materiale con granulometria compresa tra 65 mm e 1 mm. L'ultima operazione prevede l'uso di un ciclone che separa le componenti più leggere (frammenti di PUF rimasti o particelle finissime) da quelle più pesanti. Quest'ultime, una volta raccolte sono inviate all'impianto di separazione della plastica [30, 34].



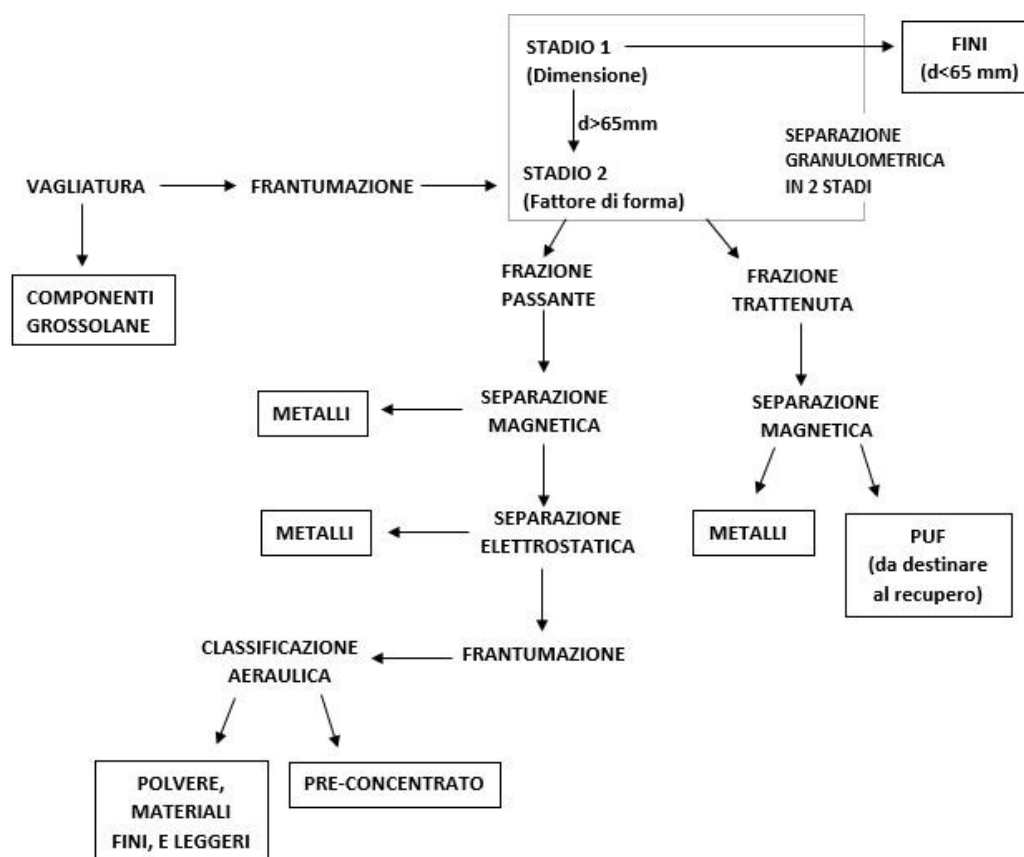


Figura 13: Schema dell'impianto di separazione meccanica.

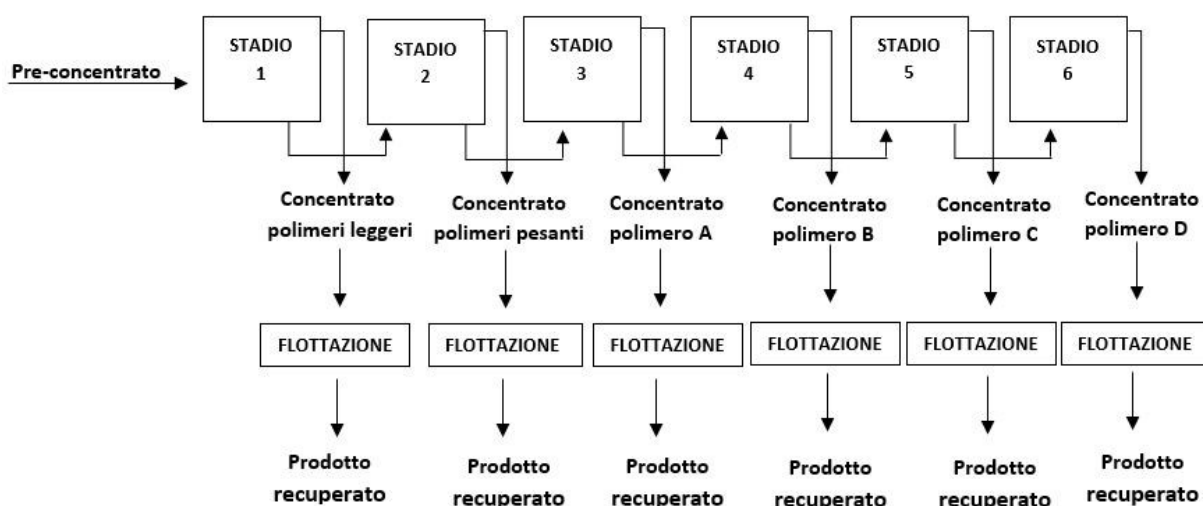


Figura 14: Impianto di separazione densimetrica e di flottazione.

Nel secondo impianto avviene innanzitutto la separazione per densità in mezzo fluido. L'impianto pilota originale conteneva 6 stadi, ma il numero di stadi può cambiare in funzione della composizione del materiale da isolare. Da ogni stadio si separano una porzione più pesante, che passa al serbatoio successivo e una più leggera in cui si accumulano i polimeri di interesse. La flottazione coadiuvata da schiume viene effettuata sul materiale leggero, dopo la separazione per densità in modo che frazioni di polimeri siano più concentrate. Questa tecnica di separazione prevede di aggiungere, alla sospensione di materiale concentrato e acqua, dei tensioattivi. Nella cella di flottazione le bolle d'aria,

salendo verso l'alto, permettono alla schiuma di attaccarsi alle particelle polimeriche e raggiungere la superficie, da cui possono essere rimosse. Alla fine del processo si possono isolare le seguenti frazioni PE, PP, ABS, poliolefine, PVC e gomma.

Le frazioni ottenute, alla fine del processo, non sono purissime, in quanto vi è sempre una minima contaminazione di altre specie. Questo fatto si verifica perché, nonostante diversi tipi di polimeri abbiano valori di densità differenti, l'aggiunta di coloranti o additivi può modificare i pesi specifici dei materiali. È possibile aumentare il grado di purezza agendo con ulteriori trattamenti di raffinazione [34].

Il PP e PE ottenuti sono miscelati ai rispettivi polimeri vergini, successivamente estrusi e pellettizzati e riutilizzati dalla MGW Enterprise nella produzione di vassoi porta batterie, di coperture del piantone dello sterzo e di quelle zone dove poggiano le ginocchia.

Il riciclaggio dei materiali termoplastici può essere ulteriormente migliorato andando a individuare le applicazioni che rendono possibile sfruttare le proprietà di queste sostanze, in modo da creare un mercato di prodotti derivanti da questa materia prima. I materiali plastici riciclati che si ottengono alla fine dei trattamenti di separazione, possono essere sfruttati per gli stessi scopi per cui sono stati creati, come per la realizzazione di serbatoi, paraurti, parti di cinture, vassoi per batterie, rivestimenti di interni oppure possono essere utilizzati per scopi differenti come per realizzare le parti in plastica di apparecchi elettronici, per realizzare custodie per CD, contenitori di rifiuti in plastica, parti di mobili per esterni, pannelli in plastica, per realizzare layer impermeabili oppure per l'isolamento acustico [24].

#### RICICLAGGIO DEI MATERIALI TERMOIDURENTI

##### LA TECNOLOGIA DI SEPARAZIONE DI ARGONNE NATIONAL LABORATORY

Per quanto riguarda i polimeri termoindurenti come il poliuretano il processo di riciclaggio è più complesso rispetto a quello dei termoplastici. Una possibilità di trattamento è presentata sempre dalla ANL. Il PUF che è stato allontanato durante la fase di separazione è sottoposto a un trattamento per essere riutilizzato come imbottitura, per realizzare tappetini, per i rivestimenti interni, o per isolare acustico, il mercato del PUF riciclato è molto sviluppato in America del nord. L'impianto pilota di Argonne prevede dopo la selezione dalla schiuma, dal resto del rifiuto, che avviene nell'impianto di separazione meccanica, un trattamento di lavaggio che possa allontanare i fluidi come gli oli, gli ossidi di metalli presenti, la sabbia ed altri contaminanti. È stato progettato e testato un processo di lavaggio, risciacquo e asciugatura che consiste in 7 operazioni base:

1. separazione meccanica del PUF,
2. riduzione delle dimensioni dei frammenti di PUF,
3. lavaggio,
4. risciacquo,
5. essiccazione,
6. decantazione e disoleazione,
7. imballaggio.

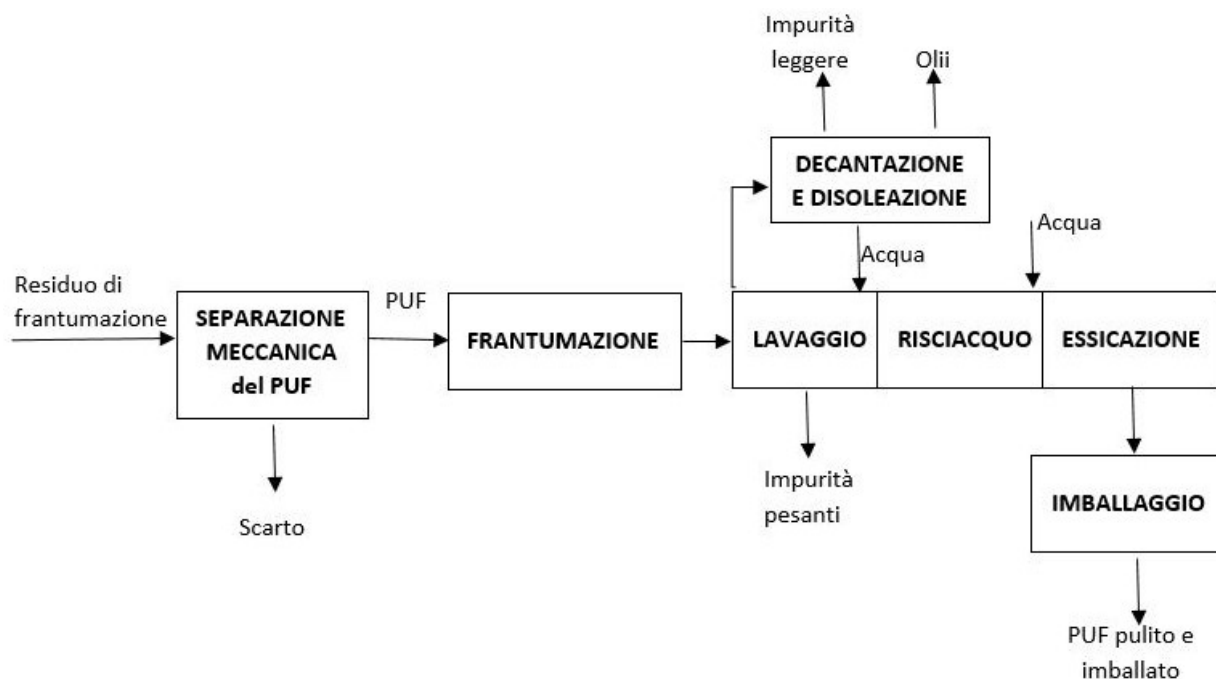


Figura 15: Schema della linea di trattamento del PUF ideata dalla ANL

La separazione meccanica del PUF avviene in seguito ai processi di vagliatura, in cui si sfrutta la differenza del fattore di forma di questo materiale rispetto agli altri e di separazione magnetica, presenti nell'impianto di separazione meccanica. Quello che nello schema è indicato come scarto, è il materiale che è sottoposto ai successivi trattamenti previsti dalla linea meccanica. La riduzione delle dimensioni si effettua per mezzo di un frantumatore specifico per le schiume di poliuretano, che a differenza di un qualsiasi frantumatore, non permette la compattazione di questo materiale, ma ne riduce la pezzatura. Il cuore del sistema è costituito dalle fasi 3, 4 e 5, che sono state progettate linearmente. L'equipaggiamento consiste di tre trasportatori lineari, sui quali il PUF viene compresso e rilasciato, in modo che il lavaggio, il risciacquo e l'essiccazione siano assistiti anche meccanicamente. Prima di entrare nella fase di lavaggio, il materiale subisce una prima compressione per rilasciare gli oli assorbiti. La stazione di lavaggio si articola in due sezioni: dalla prima, è possibile allontanare gli elementi più pesanti, come i metalli che si accumulano sul fondo, dalla seconda, in cui si utilizza una soluzione contenente un tensioattivo si possono allontanare gli oli e la sporcizia. La scelta del tensioattivo può cambiare a seconda della composizione del residuo in ingresso e quindi a seconda dei contaminanti che si vogliono eliminare. In base al tensioattivo scelto si usa una temperatura compresa tra 54°C e 82°C. L'acqua di lavaggio sporca viene poi sottoposta a decantazione e disoleazione per essere riciclata nel processo. Il risciacquo è eseguito con acqua a 82°C in una vasca simile a quella di lavaggio. Prima del risciacquo una compressione permette di eliminare eventuali contaminanti ancora presenti. Prima di essere imballato, il PUF viene compresso, per allontanare una buona quota di acqua ed essiccato per circa 15 minuti.

L'impianto in grande scala progettato dall'Argonne è stato installato in Belgio presso gli stabilimenti della compagnia Salyp.

#### LA TECNOLOGIA DI SEPARAZIONE DI GETZNER WERKSTOFFE

Una soluzione per riciclare il PUF può essere quella di servirsi di una miscela glicole dietilenico (95% in peso), sorbitolo (3,5% in peso) e acqua (1,5% in peso) in combinazione con un agente catalitico, per degradare il polimero e riutilizzarlo come materia prima. Lo scopo dello studio condotto presso la Imam Khomeini International University (Qazvin, Iran), è quello di utilizzare questa miscela ecologica,

come solvente, per valutare l'efficienza di estrazione di polioli. Grazie a questo trattamento è poi possibile ottenere una materia prima secondaria da utilizzare nella produzione del poliuretano rigido o del poliuretano semirigido ad alta densità.

Il trattamento prevede che i frammenti di schiume a pelle integrale di poliuretano (provenienti dagli interni delle automobili) siano ridotti di dimensione e versati all'interno di una bottiglia con tre colli, dotata di un agitatore e di un condensatore. Il materiale è riscaldato in un bagno d'olio a una temperatura di  $195 \pm 5^\circ\text{C}$ . La reazione che si verifica, detta di transesterificazione, è condotta a pressione atmosferica e procede fino alla completa dissoluzione della schiuma. Segue il raffreddamento, dopo il quale si separano due fasi: una inferiore marrone scuro e una superficiale marrone chiaro, costituita da polioli riciclati. Inizialmente la reazione era stata condotta senza catalizzatore, ma poiché risultava incompleta anche per tempi lunghi di reazione il ruolo del catalizzatore è essenziale.

Nello studio riportato nell'articolo [38], è stato dimostrato che esiste un legame tra il tempo di reazione e il contenuto di sorbitolo, usando diversi catalizzatori. La temperatura che permette di rendere la reazione più efficace, usando come catalizzatore l' $\text{NaOH}$ , è compresa tra  $200\text{-}205^\circ\text{C}$ . Il risultato di questo processo è la rottura dei legami e la liberazione di polioli, come materiale pregiato, in combinazione con altri composti chimici, come solventi non reagiti o diammine aromatiche, che si generano durante la reazione.

Un processo simile a quello appena descritto viene sfruttato dalla compagnia Getzner Werkstoffe situata in Austria, che si occupa di produrre materiali in poliuretano, che siano in grado di ridurre il rumore e l'effetto delle vibrazioni, per applicazioni nel settore ferroviario, delle costruzioni e industriale. Il processo è utilizzato per ricavare, a partire da rifiuti di schiume di poliuretano, polioli che possano essere utilizzati nella fabbricazione di nuovi prodotti.

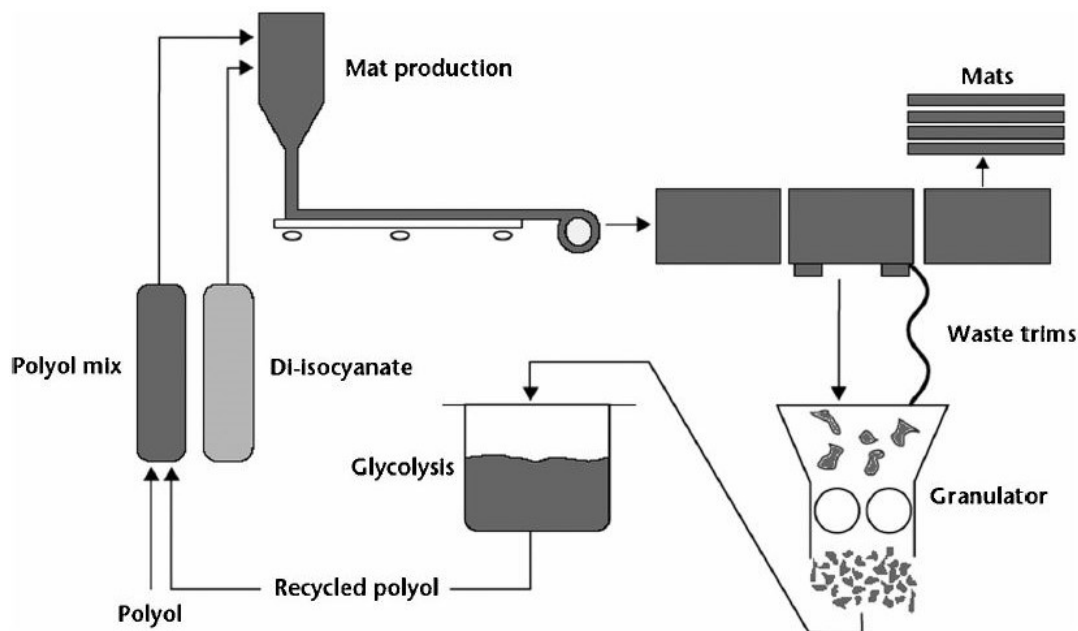


Figura 16: Schema del processo di glicolisi a singola fase della Getzner Werkstoffe tratta da [36].

La compagnia sfrutta un processo di glicolisi a singola fase brevettato dalla Bayer AG, dal quale si ottiene una sola fase contenente polioli, a differenza del processo a due fasi, dal quale si estraggono, una frazione più leggera contenente polioli flessibili e una più pesante contenente dei componenti

derivanti dal MDI (difenilmetano diisocianato) che possono essere convertiti in polioli rigidi. Questa seconda tecnologia non è ancora applicata a scala industriale.

La prima operazione prevede una frantumazione dei rifiuti di poliuretano per ridurre la loro dimensione, facilitando così le operazioni successive. La glicolisi viene condotta utilizzando sempre la miscela ternaria di glicole dietilenico sorbitolo e acqua insieme ad un catalizzatore, come la dietanolamina (DEA). All'interno del reattore il materiale viene agitato e riscaldato fino a una temperatura compresa nell'intervallo tra 180°C e 260°C, una temperatura più bassa inibirebbe l'azione del catalizzatore e una temperatura più alta potrebbe causare reazioni indesiderate delle ammine. Dopo che la reazione chimica è completata il materiale ricavato viene raffreddato, filtrato e addizionato con polioli vergini e del diisocianato, per la produzione nuovi prodotti in PUF [36, 37].

Per trovare nuove soluzioni effettivamente realizzabili occorre collaborazione tra i produttori di rifiuti e i riciclatori, in modo che i primi si concentrino sulla selezione dei materiali e sulla riduzione della contaminazione. Ne è un esempio quella che si è stabilita tra Boeing's 787 Dreamliner e la BMW. Questa cooperazione ha, per il momento, l'obiettivo di riciclare la fibra di carbonio usata negli aerei per costruire la cella passeggeri di autoveicoli o per impiegarla nella realizzazione della carrozzeria [24].

Un altro esempio è la collaborazione tra Renault e Nissan, nata per lo sviluppo congiunto di un sistema di simulazione di riciclaggio chiamato OPERA, lanciato nel 2003. Il sistema permette, inserendo dati come i materiali componenti e il tempo di smantellamento di simulare il recupero, il tasso di recupero, di costo e di riciclaggio degli ELVs già durante la fase iniziale della progettazione del veicolo. Questo permette di progettare veicoli che possono essere riciclati efficientemente. La Nissan inoltre per incoraggiare gli sforzi all'interno dell'industria dell'automobile, ha stretto un'alleanza con altre 10 compagnie automobilistiche formando l'Automobile Shredder Residue Recycling Promotion Team [18].

Si potrebbe pensare eventualmente di sostituire i materiali polimerici con materiali più semplici da riciclare, ad esempio tornando ad aumentare le componenti in metallo. Le parti in metallo sono più facilmente rimovibili (uso di clip e viti in metallo al posto di usare colle per fissare le materie plastiche) e dall'ASR è più facile separare le parti metalliche (separazione magnetica e elettrostatica) che quelle plastiche. Questa soluzione, quindi, permetterebbe di riciclare più facilmente l'ELV, ma non è molto valida perché al contempo porta all'aumento del peso dell'autoveicolo, il che significa ritornare ad un incremento dei quantitativi di carburante e delle emissioni [19, 22].

### 1.3.3 RECUPERO ENERGETICO

#### *RECUPERO COME COMBUSTIBILE*

L'ASR è un materiale caratterizzato da un PCI molto alto (14-30 MJ/kg) caratteristica che lo rende idoneo a un recupero energetico come combustibile. Tuttavia, la presenza di inquinanti come i metalli pesanti, che possono accumularsi nelle ceneri contaminandole e la presenza di cloro, che durante la combustione può reagire con altre sostanze rilasciando, nelle emissioni gassose, HCL, PCB e PCDD/Fs, rappresenta un limite di questo impiego. Prima di usare l'ASR come combustibile è quindi necessario individuare la frazione di materiale più idonea dal punto di vista energetico e ambientale. Nello studio approfondito nell'articolo [39] sono analizzate 4 classi dimensionali di car fluff: minore di 20 mm, 20 mm - 50 mm, 50 mm -100 mm e una classe definita Raw Material, RM, che contiene tutte le classi granulometriche (di cui il 44.7% è composto da fini).

Durante la prova, sono stati valutati due aspetti: il potere calorifico del materiale, caratteristica che lo rende idoneo alla valorizzazione termica, da un punto di vista energetico, e la produzione di contaminanti. La combustione è avvenuta ad una temperatura di 850°C e con una concentrazione di

ossigeno sub stechiometrico in modo da simulare le condizioni peggiori all'interno del forno. Dai risultati emerge che la frazione fine è quella peggiore sia da un punto di vista ambientale che da quello energetico, infatti è la più ricca in metalli e presenta un basso PCI (15.000 kJ/kg). Le classi che presentano valori di PCI più elevati (intorno ai 26.000 kJ/kg), quindi quelle più idonee per un recupero energetico di questo tipo, sono quella con granulometria compresa tra 50 mm-100 mm insieme alla frazione 20 mm-50 mm per via del fatto che le sostanze ad alto PCI, come polimeri, gomme e tessuti si accumulano nelle frazioni grossolane. Tuttavia, la classe 50 mm-100 mm produce un quantitativo minore di sostanze tossiche. In questa frazione vi è il valore minore di concentrazione di Cl, inferiore all'1%, che quindi comporta una generazione inferiore di contaminanti nell'effluente gassoso. Il contenuto più ridotto di metalli pesanti, rispetto a quello delle altre classi granulometriche, garantisce una riduzione della contaminazione delle ceneri, del rilascio di metalli facilmente volatili come cadmio, piombo e arsenico e, nel caso sia anche minore la concentrazione di  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , che possono agire da catalizzatori (sotto forma di  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nella formazione di PCCD/Fs, può essere svantaggiata anche la generazione di questi inquinanti. Il mercurio, invece, presenta una concentrazione simile in tutte le classi granulometriche. Le frazioni 50-100 mm e la classe RM presentano un comportamento analogo dal punto di vista dei contaminanti. Infine, si potrebbe ottenere anche un buon combustibile, rimuovendo dalla frazione RM la frazione fine perché aumenterebbe il LHV e si ridurrebbe la produzione di sostanze tossiche [39].

Allo studio dell'ASR come combustibile è molto interessata Taiwan, questo utilizzo permetterebbe all'isola di trovare un mezzo produzione di energia alternativo, riducendo allo stesso tempo lo stress ambientale dovuto a discariche e inceneritori. L'ASR, a seconda dell'impianto in cui viene processato, è costituito dal 68,97% al 90,04% da materiali combustibili, (come polimeri 39,10-64,30%, schiume 26,01-8,40%, tessuti 9,64-16,04%, legno 1,56-4,29% e carta 1,30-2,55%) e dal 9,6% al 31,03% da incombustibili come (metalli 0,41-2,99%, cavi ricoperti 0,92-1,32%, sabbia 5,01-28,36%, altro 0,57-4,08%). Dalle percentuali riportate si può notare che rispetto all'ASR prodotto in altri paesi, ad esempio in Europa (vedi Tab.1), vi è un contenuto inferiore di metalli e di incombustibili, caratteristica che lo rende idoneo alla combustione. Questa differenza è dovuta composizione dei veicoli trattati negli impianti Taiwan. Ciò che si cerca di valorizzare del materiale in uscita dai cinque impianti non è solo la frazione combustibile, ma anche quella contenente il vetro, perciò oltre al recupero energetico dei materiali polimerici, si cerca anche di sviluppare il riciclaggio del vetro. Per quanto riguarda questa materia prima secondaria, il parametro più importante dal punto di vista economico è l'assenza di impurità come metalli ferrosi e non ferrosi, legno e ceramica. Solo due dei cinque impianti permettono di ottenere un vetro riciclabile, con una purezza superiore al 60%. Il vetro che si seleziona dall'ASR viene conferito a impianti specializzati che, dopo aver eseguito alcuni pretrattamenti per cercare di allontanare le impurità, lo rifondono per utilizzarlo nella produzione di pavimentazioni per esterni o piastrelle molto resistenti [19]. Per quanto riguarda il contenuto di cloro, in tre impianti la concentrazione nell'ASR ha valori simili a quelli dei paesi prima citati (sotto l'1-2%), mentre negli altri due si ricade in un intervallo compreso tra l'1% e il 3%. Considerando queste caratteristiche e il valore di potere calorifico l'ASR, in uscita dagli impianti di frantumazione di Taiwan, sarebbe idoneo ad essere sfruttato come combustibile, ma la produzione di ASRDF (automotive shredder residue-derived fuel) da ASR è ancora confinata a test in laboratorio e la gestione delle sostanze che possono prodursi in seguito alla combustione di questo rifiuto è ancora oggetto di studio per questo paese [40].

## RECUPERO IN ALTOFORNO

L'ASR può essere utilizzato come combustibile negli altiforni. L'altoforno è un reattore complesso a causa dei numerosi input, che includono sostanze in fase liquida gassosa, materiale granulare e polveri. Il ferro minerale è inserito dall'alto mentre l'aria calda e i combustibili ausiliari sono inseriti per mezzo

di lance nella parte inferiore del reattore. Alcuni incentivi economici hanno incoraggiato l'uso di rifiuti al posto dei combustibili usuali come gasolio, gas naturale, carbone polverizzato. Si tratta di una buona possibilità di reimpiego in quanto il processo nell'altoforno è molto stabile: assicura la distruzione dei POPs, e permette la dissoluzione di elementi indesiderati, come i metalli pesanti, nel metallo caldo o nelle scorie. Il punto sta nell'usare il rifiuto come combustibile assicurando efficienza produttiva e qualità di prodotto. L'iniezione di plastiche con un alto potere calorifico come combustibile si sfrutta dagli anni '90. L'uso dell'ASR come combustibile ausiliario e agente riducente è stato studiato in vari test di laboratorio e industriali, da cui è emerso che usare una piccola quantità di ASR (fino al 3%) porta un vantaggio economico. L'uso di quantità maggiori non è consigliabile, a eccezione che non siano effettuati dei pretrattamenti per ridurre il contenuto degli elementi indesiderati, come il cloro, lo zinco, il rame e il piombo, che costituiscono dei fattori limitanti per il processo. Il cloro, ad esempio, può legarsi all'idrogeno presente formando HCl, che comporta la riduzione della vita utile degli impianti. Il rame rende l'acciaio fragile, quindi la sua concentrazione deve essere mantenuta sotto ad un certo limite. Infine, la presenza di Zn e Pb richiede una quantità maggiore di minerale di ferro per via della formazione di scorie nell'altoforno. Da un punto di vista economico, l'impiego di quantità elevate di ASR come combustibile in altoforno non è molto vantaggioso perché, prima di inserirlo, sarebbe necessario eseguire operazioni di recupero secondario, che aumenterebbero il costo dell'intero processo, come trattamenti di separazione magnetica ed elettrostatica, per allontanare i metalli, e trattamenti di separazione delle plastiche, per individuare ed eliminare quelle clorurate. Da un punto di vista metallurgico sarebbe meglio utilizzare il gas o l'olio prodotto durante la gassificazione o la pirolisi dell'ASR. Il car fluff potrebbe essere adoperato in altoforno non solo come combustibile, ma anche come materia prima secondaria. Attraverso un pretrattamento termico detto Thermobath, che permette di separare il rifiuto in una parte galleggiante (plastica) e in una parte che sedimenta (metalli, vetro e sabbia), è possibile usare solo la frazione contenente plastica come combustibile ausiliario e agente riducente, e i metalli restanti possono essere utilizzati nel processo di produzione dell'acciaio [6].

#### RECUPERO NEI FORNI DI CEMENTO

Un altro processo industriale in cui l'ASR può essere usato come combustibile è quello di fabbricazione di cemento. Produrre questo materiale ha un costo energetico elevato, circa il 50% del costo di produzione. Dunque l'uso di rifiuti come combustibili alternativi ha un grande vantaggio. I forni per cemento sono forni rotatori lunghi circa 200 m. Tale estensione assicura un tempo di residenza delle materie prime utilizzate nella produzione del cemento e, di conseguenza, del rifiuto di almeno 8 secondi, a una temperatura di 1200°C. Siccome il 50% del materiale che compone l'ASR è combustibile questo rifiuto è idoneo ad essere utilizzato come combustibile all'interno di questo processo. Inoltre, essendo il car fluff composto, talvolta anche fino al 40% in peso da silicati, da calcio, da alluminio e da ferro, sembra adatto ad essere impiegato come materia prima minerale [6]. L'uso dell'ASR come materia prima o come combustibile comporta però alcune problematiche. Se si utilizza una grande quantità di ASR come fonte di energia, circa il 50%, si rischia che la concentrazione di metalli pesanti nel clinker sia elevata e quindi non si ottiene un buon prodotto. Per usare l'ASR come combustibile, in grande quantità, sarebbe necessario eseguire dei pretrattamenti per ridurre queste sostanze, anche se questa azione porta a un incremento dei costi. Altri problemi riguardano la concentrazione di sostanze pericolose nelle polveri, l'aumento di ceneri e la volatilizzazione del mercurio. Gli aspetti positivi di questo trattamento riguardano la riduzione degli impatti ambientali derivanti dall'attività estrattiva, dal trasporto e dalla preparazione del carbone [7].

## CO-INCENERIMENTO

Un'altra soluzione di recupero energetico consiste nel co-incenerimento del car fluff con altre tipologie di rifiuti, visti i suoi valori di PCI che spaziano in un ampio intervallo che dipende dal contenuto di sostanza organica. Il trattamento termico deve essere considerato un completamento delle operazioni di pre e post frantumazione, dal momento che la direttiva europea 2000/53/CE specifica che non più del 10% in peso di un ELV può essere recuperato in questo modo.

Non si può considerare un trattamento di mono incenerimento per via dei problemi legati agli incombusti che si possono generare e per le caratteristiche di fusione del car fluff. Miscelando l'ASR con rifiuti con un potere calorifico inferiore si potrebbe aumentare l'efficienza degli impianti, riducendo la massa e il volume del rifiuto da smaltire, il tutto, recuperando energia. Il co-incenerimento dell'ASR può essere condotto in diverse tipologie di forni.

### 1. Inceneritore a griglia

Il co-incenerimento con i rifiuti solidi urbani ha il vantaggio che questa tecnica è ben conosciuta e che utilizza le migliori tecniche disponibili sia per il recupero energetico che il trattamento dei fumi, inoltre è operativa in molti stati europei, ma anche esteri. Il primo paese nel mondo a eseguire un trattamento termico sull'ASR è stata la Svizzera. In seguito, la Germania, la Spagna e la Svezia hanno sperimentato questa procedura di recupero dell'ASR. In particolare in Svezia è stato dimostrato che i fumi che provengono dalla co-combustione di una miscela, costituita da RSU e dal 20% ASR, non cambiano significativamente da quelli che si ottengono dalla sola combustione degli RSU. Per quanto riguarda i contaminanti organici, l'attenzione va posta sui PCB, mentre per quelli inorganici sui metalli pesanti, in particolare Zn e Pb. In molti paesi le ceneri pesanti sono recuperate e usate come materie prime secondarie nel settore delle costruzioni, quindi è molto importante controllare il rilascio di sostanze tossiche.

### 2. Inceneritori a letto fluido

In questo caso è buona pratica che il co-incenerimento dell'ASR avvenga con rifiuti che hanno un basso potere calorifico, come i fanghi, provenienti dal trattamento delle acque reflue, rifiuti industriali non riciclabili, come quelli tessili, in modo tale da mantenere una temperatura di 650°C nel letto di sabbia e di 900°C negli altri punti. L'azienda Nissan è stata la prima produttrice di auto a utilizzare un trattamento termico di questo tipo per il trattamento dell'ASR. In particolare, il vapore prodotto durante l'incenerimento viene riutilizzato come fonte di energia nel processo industriale. Per permettere che il co-incenerimento sia ottimale, in un inceneritore di questa tipologia, è essenziale un accurato controllo della temperatura, la composizione del gas in uscita dipende da questo parametro oltre che dal materiale in ingresso e dal tenore di ossigeno. Per quanto riguarda le sostanze prodotte nei flussi in uscita dalla combustione di una miscela di ASR, fango da WWT e CDR, si nota che la produzione di NO<sub>x</sub>, di SO<sub>2</sub> e di POPs non cambia in modo significativo. Mentre l'aumento di Cu e di Fe, che si verifica nelle ceneri volanti, può facilitare la de-novo sintesi di diossine e furani. Inoltre, si registra un aumento dei metalli pesanti sia nei fumi che nelle ceneri, ma il limite di legge è sempre rispettato, eccetto che per il Cu nelle ceneri pesanti.

### 3. Forni rotanti

Questa tipologia di forni è utilizzata per il trattamento di rifiuti contenenti POPs, rifiuti medici, chimici o per i fanghi. Nella camera di post combustione si raggiunge una



temperatura compresa tra i 900°C e i 1200°C, i rifiuti qui permangono per un tempo di almeno 2 s, il che assicura una completa combustione del rifiuto. Con questo trattamento la massa e il volume di ASR si riducono del 55% e dell'80% rispettivamente. Un forno rotatorio è molto adatto alla combustione di rifiuti pericolosi, ma il recupero termico è più costoso che in un forno a griglia, in quanto il recupero di energia è in generale minore e in più richiede trattamenti più intensivi dei fumi e trattamenti aggiuntivi sulle ceneri [66].

Il controllo delle condizioni di processo in combinazione con un adeguato trattamento dei fumi permette di limitare l'emissione di sostanze pericolose durante i trattamenti termici dell'ASR. Le sostanze che possono dare problemi ambientali sono le seguenti:

- Cl

Alte concentrazioni di Cl portano alla produzione di HCl che può danneggiare le componenti degli inceneritori causando corrosione e fouling. Dai gas, questo acido può essere rimosso usando degli scrubber. Tra i più efficaci ci sono quelli a umido, il cui svantaggio è la produzione di acqua reflua. Esiste una direttiva europea (2000/76/EC) che specifica le condizioni operative di temperatura da mantenere durante la combustione, a seconda del tenore di Cl:

- meno dell'1% = 850°C, 2 s;
- meno del 2% = 1100°C, 2 s.

L'ASR contiene spesso più del 4 % di Cl, quindi sono richiesti dei pretrattamenti per ridurre la concentrazione di Cl. Per ridurre il contenuto di cloro nell'ASR è già sufficiente riuscire a rimuovere il PVC, dal momento che contiene circa il 50% in Cl. Eseguendo una separazione densimetrica in un bagno di densità 1,1-1,2 g/cm<sup>3</sup> è possibile di rimuovere il 68% della plastica clorurata. Se, dopo la separazione densimetrica, si sottopone il campione a un trattamento termico (riscaldamento a 300°C), seguito da un lavaggio del char, si raggiunge anche una rimozione pari all'81%.

Un'altra tecnica usata prevede una combustione in due stadi. Il primo stadio contempla una combustione in letto fluido a 200-400°C, per convertire il Cl presente nel PVC in HCl e in idrocarburi residui, in assenza di ossigeno, per prevenire la formazione di diossine e furani. La miscela di sabbia e idrocarburi è inserita poi in un secondo forno a letto fluido, dove la reazione avviene a 700-900°C. La sabbia è poi recuperata nel primo inceneritore. I vantaggi sono il recupero di HCl dal primo forno e la riduzione di quei residui assorbenti in grado di intrappolare HCl, diossine e furani.

- POPs

Il co-incenerimento può condurre alla formazione di contaminanti organici persistenti, POPs, come PCDD/Fs, PCBs e PAH. Questi inquinanti sono dovuti alla combustione che avviene in presenza di Cl, di precursori dei POPs e di POPs già contenuti nell'ASR. Molti studi hanno riguardato questo argomento ed è emerso che si può generalmente assumere che la quantità in ingresso di POPs sia distrutta durante la reazione di combustione, ma, durante il raffreddamento, sono prodotti nuovi POPs attraverso percorsi eterogenei.

- Metalli pesanti

L'incenerimento dell'ASR può portare all'incremento della concentrazione di metalli pesanti sia nei fumi che nel residuo solido. L'ASR contiene metalli come zinco, nickel, piombo, rame e ferro, le cui concentrazioni possono essere ridotte, prima dell'incenerimento da trattamenti spinti di recupero secondario. Molti studi hanno dimostrato che la presenza di cloro facilita la volatilizzazione di Cu, Zn, Pb, ma che la presenza di idrogeno può limitare questo effetto perché in questo modo è favorita la formazione di HCl. Il ferro (Fe<sup>3+</sup>) e il rame (Cu<sup>2+</sup>), sotto forma di

$\text{CuCl}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , possono agire come catalizzatori nella reazione di formazione delle diossine e dei furani. Il contenuto di sodio nel rifiuto a causa dell'affinità con il cloro, permette la formazione di sostanze, che si accumulano nelle ceneri pesanti, in grado di adsorbire alcuni metalli pesanti. Quindi il sodio rappresenta un elemento critico, perché alcuni metalli pesanti, come detto sopra, possono legarsi con altre sostanze e agire da catalizzatori nella produzione di inquinanti, e, in generale, rendono le ceneri più difficilmente recuperabili. Ad esempio, se nelle ceneri pesanti, che si possono recuperare come materia prima secondaria nel settore delle costruzioni, sono presenti Fe e Al, bisogna rimuoverli meccanicamente, poiché possono causare rigonfiamenti o espansioni [6]. Il co-incenerimento dell'ASR in piccole quantità non causa grandi differenze nella concentrazione dei metalli. Se le quantità sono alte il contenuto di metalli nelle ceneri pesanti aumenta notevolmente e i limiti non sono rispettati, cosa che limita il recupero secondario delle ceneri. Le ceneri leggere e le scorie vengono, invece, spesso poste in discarica, è quindi richiesta un trattamento per evitare la lisciviazione dei metalli (solidificazione, stabilizzazione chimica, separazione, vetrificazione). L'aspetto economico derivante dal trattamento e dalla gestione delle ceneri, determina la quantità di ASR effettivamente co-incenerito.

La concentrazione di metalli pesanti invece può essere ridotta rimuovendo la frazione fine, che è quella che ne contiene la quantità maggiore, oppure attraverso il lavaggio con agenti di estrazione.

Per studiare un modo per incrementare l'estrazione dei metalli alcuni campioni di ASR sono stati sottoposti a prove di lisciviazione in alcune soluzioni. Con questo trattamento è possibile far passare i metalli in soluzione in modo da ridurre la pericolosità del rifiuto o per poterlo utilizzare in altre applicazioni, ad esempio come aggregato. Il trattamento, inoltre, permette di recuperare anche dei metalli con un buon valore di mercato, come lo Zn, da poter usare come materia prima secondaria. Le soluzioni usate nello studio riportato in [41] sono a base di acido solforico (0,1 mol/l), acido citrico (0,1 mol/l), acqua ossigenata. Le prove prevedono che il materiale sia inizialmente essiccato a  $105^\circ\text{C}$  e subisca una calcinazione a  $600^\circ\text{C}$ , questo perché una gran parte dei metalli si concentra nelle ceneri dopo i trattamenti termici o chimici. Successivamente, il campione è diluito in rapporto 1:10 con l'acido nitrico, per evitare la precipitazione dei metalli, è inserito all'interno di bottiglie da 200 ml chiuse e sommerse in un bagno di acqua controllato dal punto di vista termostatico ed equipaggiato con un agitatore, insieme a 100 ml di una delle soluzioni.

Dai risultati delle prove emerge che l'acido solforico è il mezzo di lisciviazione più efficace (95% Zn, 5,8% Fe, 5,3% Cu e 7% Pb dopo 10 h), ma con il Pb ha un effetto minore vista la tendenza a formare  $\text{PbSO}_4$  e a precipitare. L'acqua distillata anche se lasciata agire per un tempo maggiore è la soluzione con i tassi di estrazione minori. La soluzione di acido citrico è molto promettente perché permette di ottenere dei buoni risultati per Zn e Pb e degli effetti meno significativi su Cu e Fe, riducendo l'impatto ambientale.

Se si utilizza una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  si verifica che l'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , che ha buone capacità di ossidazione, permette, insieme all'effetto dell'acido, di incrementare la dissoluzione di alcuni metalli contenuti nel ASR. L'estrazione di Fe e Zn è direttamente proporzionale alla concentrazione della soluzione, ma la loro dissoluzione è influenzata negativamente dal  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Mentre il Cu, in funzione della presenza di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aumenta il suo tasso di dissoluzione fino al 50%.

Usando una soluzione contenente non solo acido solforico, ma anche perossido di idrogeno e ioni  $\text{Fe}^{3+}$ , è possibile massimizzare l'estrazione di Zn e Cu, a seconda delle concentrazioni e del tempo di reazione. Per il Cu si raggiunge il massimo dopo 30 minuti e per lo Zn dopo 1.5 h. Per

il Pb si nota un comportamento diverso rispetto agli altri metalli, infatti inizia a precipitare dopo circa 1 ora per la presenza di ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  [41].

### 1.3.4 TRATTAMENTI TERMOCHIMICI

È stato dimostrato in alcuni studi che i liquidi e gas ottenuti da trattamenti termochimici dell'ASR sono più facilmente utilizzabili come carburanti, rispetto all'ASR. Si tratta di processi tecnologici avanzati, che permettono la conversione delle componenti, presenti nell'ASR e soggette a decomposizione, in gas e/o liquidi, in seguito all'applicazione di calore. L'utilizzo di tali prodotti come materia prima nei processi di produzione di prodotti petrolchimici è meno evidente, vista la complessa composizione dell'ASR. Le tecnologie più emergenti in questo contesto sono la pirolisi e la gassificazione, nonostante vi sia ancora una mancanza di procedure per la gestione del prodotto finale, il char. Sovente il residuo solido prodotto è di difficile riciclo, per la presenza dei metalli pesanti contenuti all'interno dell'ASR e deve essere smaltito in discarica.

#### *PIROLISI*

La pirolisi opera normalmente a temperatura moderate (400-600°C) e in assenza o in debole presenza di ossigeno. La scarsa o nulla quantità di questo elemento porta una riduzione delle emissioni di  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ , rispetto a quelle che si ottengono con un trattamento di incenerimento. I prodotti sono un residuo solido, un vapore, che può essere condensato, e un gas. La percentuale di produzione dei prodotti cambia in funzione della composizione della materia prima. Il rifiuto solido, char, che si produce dalla pirolisi dell'ASR è circa il 33-68% in peso, valore che supera la comune produzione che si ottiene da plastica o biomassa. Da alcuni test pilota è emerso che alla temperatura di 680°C si ottiene una conversione totale del materiale, la produzione di syngas è favorita rispetto a quella di olio e inoltre il processo permette il recupero di materiale, in particolare metalli, dal residuo solido. Se il char non è riciclato allora è smaltito in discarica, la conoscenza del contenuto di metalli è essenziale per poterlo smaltire. Nonostante alcuni test di cessione abbiano rivelato che nel char ci sia un contenuto di ceneri e metalli pesanti doppio rispetto a quello contenuto nel materiale di partenza, il char non si dimostra più pericoloso che l'ASR se posto in discarica. Si tratta di un trattamento che è ancora in fase di studio, ma ciò che è emerso è che la pirolisi è efficiente nella riduzione delle ceneri volanti e nel recupero di sostanze tossiche, il problema di questo trattamento sta nella competitività ambientale, legislativa e commerciale [6, 7].

#### *GASSIFICAZIONE*

La gassificazione è stata studiata a lungo soprattutto per biomassa, carbone e rifiuti plastici solidi. Questo trattamento prevede l'uso di temperature più elevate (>700-800°C) e l'aria è usata come agente gassificante (30-40% dell'aria usata nella stessa reazione di combustione). I prodotti sono costituiti da una fase gassosa (syngas) e una solida (char e polveri). L'uso di aria provoca l'introduzione di  $\text{N}_2$  nel sistema che riduce il potere calorifico del syngas a causa della diluizione [6, 7].

### 1.3.5 VALORIZZAZIONE DELLA FRAZIONE FINE

La frazione fine (<20 mm) è quella che mostra il minor PCI, dunque si esclude il recupero energetico ed è quella in cui tendono ad accumularsi contaminanti, come i metalli pesanti, ma anche inerti come vetro e sabbia. Se i fluidi, come gli oli, non sono stati del tutto rimossi nella fase di bonifica, possono ritrovarsi anche in questa frazione, perché nonostante si accumulino principalmente nei tessuti e nella gommapiuma tendono a impregnare un po' tutto il rifiuto. Inoltre, è quella per cui è più complesso riuscire a eseguire dei trattamenti di separazione meccanica dei metalli ferrosi e non ferrosi e della plastica. L'unica soluzione può apparire lo smaltimento in discarica, in seguito a inertizzazione, ma in questo modo non si riuscirebbero a raggiungere i target della normativa europea. Come alternativa

allo smaltimento si può considerare l'incorporazione di questa frazione di materiale all'interno di prodotti, come asfalto, cemento o materiali compositi. Questo tipo di trattamento permetterebbe di chiudere il cerchio del riciclo, se materiale composito fosse riusato per costruire componenti di autoveicoli, come coperture o rivestimenti. Questa frazione di ASR contiene un 30% di sostanza organica, ma anche inerti e composti inorganici, come calcite, quarzo, magnetite, ematite e anidrite. Per via della presenza di questa materia inorganica e degli inerti, questa porzione di ASR è idonea ad essere utilizzata come aggregato nel cemento. Se si produce cemento in calcio solfoalluminato è possibile utilizzare direttamente l'ASR, perché i metalli come Zn e Pb sono immobilizzati con successo all'interno della struttura. La miscela cementizia contenente ASR ha delle ottime caratteristiche meccaniche e può essere usata in svariate applicazioni [6, 7].

In uno studio eseguito in Italia (università Federico II di Napoli e università Sapienza di Roma), sono state valutate quali siano caratteristiche meccaniche del cemento contenete come aggregato la frazione finissima del car fluff. L'analisi prende in considerazione quattro miscele cementizie. Tre miscele contengono come aggregato materiale proveniente dalla frazione finissima ( $d < 4\text{mm}$ ) di car fluff e ceneri volanti di carbone, un altro sottoprodotto industriale. La frazione di fluff utilizzata proviene dalla fase di vagliatura prevista dai trattamenti di post-frantumazione e, prima di essere utilizzata nel composto, è sottoposta a un processo di digestione e ad analisi chimiche, per la determinazione del contenuto di metalli pesanti. La quarta miscela contiene, invece, un aggregato commerciale, leggero e sinterizzato. Utilizzando questi aggregati in totale o parziale sostituzione di quelli naturali, si potrebbe migliorare la reologia e ridurre l'impiego di miscele chimiche, inducendo così un calo dei costi unitari del calcestruzzo. La performance meccanica degli aggregati sembra molto promettente, infatti la resistenza a compressione dei tre campioni realizzati con il car fluff ( $4,3 \div 5,2\text{ MPa}$ ) è molto vicina a quella della quarta miscela ( $4,5\text{ MPa}$ ), caratteristica che li rende competitivi con quelli disponibili sul mercato. Le miscele di calcestruzzo presentano buone proprietà elastiche e bassa permeabilità all'acqua, confermando che il recupero di car fluff nel processo di produzione dei materiali da costruzione è sostenibile. Considerando la natura eterogenea del car fluff bisogna porre attenzione agli aspetti ambientali, in particolare al rilascio di metalli pesanti. Sono stati dunque eseguiti dei test di lisciviazione secondo la procedura UNI EN 10802 per valutare la capacità delle miscele di immobilizzare i contaminanti. Dal risultato dei test emerge si può ottenere un grado di immobilizzazione dei metalli pesanti più alto del 90% [42].

Un'ulteriore applicazione è usare l'ASR come legante o aggregato nell'asfalto. La presenza di questo materiale può ridurre l'ossidazione e aumentare la memoria elastica andando a prevenire l'usura. Per ottenere un buon aggregato, per le miscele di asfalto, è possibile utilizzare la frazione fine di ASR insieme a ceneri volanti, a un agente densificante e a un legante, come calce o cemento [6].

### 1.3.6 SMALTIMENTO IN DISCARICA

Se dopo aver valutato e applicato i trattamenti sopra descritti, rimane ancora dell'ASR, allora questo deve essere smaltito in una discarica per rifiuti pericolosi o non pericolosi. È possibile che risulti un rifiuto pericoloso perché la frazione fine, che è quella che tende ad essere smaltita in discarica, è anche quella più ricca di contaminanti [8]. In particolare, nei paesi dell'Unione Europea, i rifiuti pericolosi provenienti dagli ELVs costituiscono il 10% dei rifiuti pericolosi prodotti ogni anno nella comunità. L'ASR può essere posto in discarica se rispetta i limiti imposti dalle normative territoriali. In Italia, si può smaltire questo rifiuto in discarica se, come già affermato in precedenza, il PCI non supera i  $13000\text{ kJ/kg}$ , (DLgs 36/2003) e a seconda delle caratteristiche dell'eluato del test di cessione, eseguito seguendo la procedura EN 12457/2 (in Italia norma UNI 10802). Si tratta di un test di eluizione, che avviene in reattore chiuso e agitato, nel quale la fase liquida è filtrata ed analizzata, dopo un contatto di 24 ore con il materiale in esame. La procedura prevede un rapporto solido-liquido pari a 1:10,

dimensioni del campione inferiori a 4 mm e velocità di agitazione pari a 10 rpm. Nell'eluato si analizzano il contenuto di metalli pesanti, di cloruri, di solfati, di nitrati, di fluoruri e di DOC [7, 9]. Dopo aver valutato i risultati del test, confrontandoli con i valori riportati sulla normativa di riferimento vengono apposti i seguenti codici CER al rifiuto: per il fluff leggero, si utilizzano il codice 191003\* (fluff – frazione leggera e polveri, contenenti sostanze pericolose) e il codice 191004 (fluff – frazione leggera e polveri, diversi da quelli di cui alla voce 191003\*), mentre per il fluff pesante si può utilizzare il codice 191204 che indica la plastica e la gomma prodotti dal trattamento meccanico dei rifiuti. Invece, i rifiuti che sono prodotti dalla messa in sicurezza dei veicoli hanno codici CER 1601XX (sottoclasse: veicoli fuori uso appartenenti a diversi modi di trasporto e rifiuti prodotti dallo smantellamento di veicoli fuori uso e dalla manutenzione di veicoli) e possono essere sia non pericolosi che pericolosi. Alcuni esempi sono: imbottiture sedili in poliuretano espanso (CER: 160119), parti di autoveicoli risultanti da operazioni di messa in sicurezza (CER: 160106, 160116, 160117, 160118, 160122) oppure pneumatici non ricostruibili, camere d'aria non riparabili ed altri scarti di gomma (CER: 160103).

Per evitare il rilascio delle sostanze pericolose, contenute nell'ASR, nel terreno, è quindi essenziale che la discarica sia costruita con i giusti accorgimenti e rispettando i criteri imposti nella normativa. Inoltre si può prevenire la liberazione di contaminanti se il rifiuto prima di essere smaltito subisce dei trattamenti, come procedure di stabilizzazione, immobilizzazione o lavaggio, in questo modo si evita di far arricchire il percolato di contaminanti organici e/o metalli pesanti e il biogas di IPA e/o VOC

Il lavaggio è molto efficace e la sua efficienza può essere testata da prove di lisciviazione condotte in reattori batch. Alla fine di queste prove si osserva che il DOC può essere ridotto del 50% e i metalli come rame e zinco anche del 90%. Però è poi ovviamente richiesto il trattamento dell'effluente, che contiene cloruri, solfati, metalli pesanti e composti organici [7].

## 2 LA COLLABORAZIONE TRA POLITECNICO DI TORINO E FCA PER IL FLUFF

### 2.1 IL PROGETTO DEL 2017

All'inizio del 2017 l'FCA-CRF (il Centro Ricerche Fiat della Fiat Chrysler Automobiles) ha intrapreso un progetto, in collaborazione con il Politecnico di Torino, con l'obiettivo di studiare i processi di recupero dei materiali compositi provenienti da parti in plastica estratte da ELV e dalle frazioni utili di ASR, e di implementare alcune delle tecnologie valutate. Le attività, che sono state gestite dai dipartimenti DIATI e DISAT, sono iniziate a gennaio del 2017 e si sono concluse a dicembre dello stesso anno.

Il progetto si è articolato in tre fasi. Durante il primo periodo, tra gennaio e febbraio, è stato esaminato lo stato dell'arte, per comprendere quali trattamenti e tecnologie fossero i più efficaci e i più impiegati, a livello globale, per la valorizzazione del car fluff. Nel corso della seconda fase, tra marzo e agosto, sono stati raccolti i campioni di materiale, sono state valutate le tecnologie applicabili, su tale materiale, e sono stati eseguiti alcuni test preliminari di riutilizzo e di recupero. Nell'ultimo periodo, tra agosto e dicembre, sono state messe a punto le soluzioni esaminate nella precedente fase.

A marzo è stato eseguito un sopralluogo dell'impianto di frantumazione CRS, Centro Recupero e Servizi di Settimo Torinese (TO), per comprendere quale fosse la configurazione dell'impianto. A seguito di questa operazione è stato elaborato lo schema riportato in Figura 20. I campioni analizzati sono stati prelevati dal personale dell'impianto nel mese di aprile e di luglio. Durante ogni prelievo sono stati raccolti due campioni, uno di fluff leggero, indicato in Figura 20 all'interno di un riquadro arancione come light fluff e uno di fluff pesante indicato in Figura 20 all'interno di un riquadro arancione come fluff 191204, contenente prevalentemente gomma e plastica, perciò di grande interesse per la ricerca il cui obiettivo era quello di eseguire alcuni approfondimenti sulla plastica contenuta nel fluff.

Il dipartimento DIATI si è occupato di eseguire l'analisi merceologica dei campioni, per comprendere da quali materiali fosse composto il rifiuto, la valutazione indiretta del potere calorifico, la separazione dei polimeri termoplastici e termoindurenti presenti, da destinare al riciclo e al recupero, e l'analisi del contenuto di cloro e zolfo, per capire se il rifiuto possa essere valorizzato da un punto di vista energetico. Il dipartimento DISAT si è invece occupato di realizzare, con i termoplastici provenienti dall'ASR, dei provini da sottoporre ad alcune prove di laboratorio per studiare una possibile soluzione di reimpiego.

### 2.2 IL PROGETTO DEL 2007-2010

Il Politecnico di Torino si era già occupato in passato di studiare il car fluff e di ideare alcune soluzioni per il miglioramento della linea di post frantumazione. Nel periodo compreso tra il 2007 e il 2010 era stato stabilito un contratto di ricerca tra il dipartimento DIATI e CRS-Derichbourg. La Derichbourg Environment si occupa di riciclaggio a livello internazionale (25 filiali nel mondo). Il Gruppo, che è attivo in 4 rami di attività: raccolta, trasporto, selezione e valorizzazione di varie tipologie di rifiuto, propone alle industrie e alle pubbliche amministrazioni prestazioni che comprendono la raccolta dei rifiuti, i servizi di nettezza urbana, la gestione e la valorizzazione degli apparecchi e dei prodotti a fine del ciclo di vita, dei materiali riciclabili e dei rifiuti industriali e domestici. Questa azienda si occupava e si occupa ancora tuttora della gestione dell'impianto CRS, il cui frantoio è situato a Settimo Torinese. La CRS s.r.l. si dedica all'attività di recupero di rifiuti pericolosi e non pericolosi, in particolare di quelli derivanti dal comparto dell'autodemolizione. Nell'impianto sono trattati ELVs, rifiuti metallici, RAEE, rifiuti metallici grossolani, metalli con parti leggere e altre tipologie di rifiuti selezionati, con lo scopo di ricavare metalli ferrosi e non ferrosi da destinare alla vendita. Durante il progetto, il Politecnico ha studiato campioni di fluff di origine diverse, provenienti da due impianti di frantumazione situati nell'area di Torino: l'impianto CFF Recycling di Leini (TO), sempre sotto la gestione della Derichbourg Environment e

l'impianto CRS di Settimo Torinese (TO). Nell'articolo [11] sono riportati alcuni dei risultati della ricerca. Nell'articolo sono descritti i test industriali svolti per comprendere quali fasi del trattamento degli ELVs (considerando pre e post frantumazione) sono le più efficaci per raggiungere i target di recupero e riciclo, come cambia la qualità dell'ASR a seconda delle operazioni di pre-frantumazione e quali soluzioni di recupero sono possibili, sulla base dei risultati del test di cessione. Nell'articolo sono poi ancora illustrate le linee di trattamento dei due impianti, i cui schemi sono riportati di seguito.

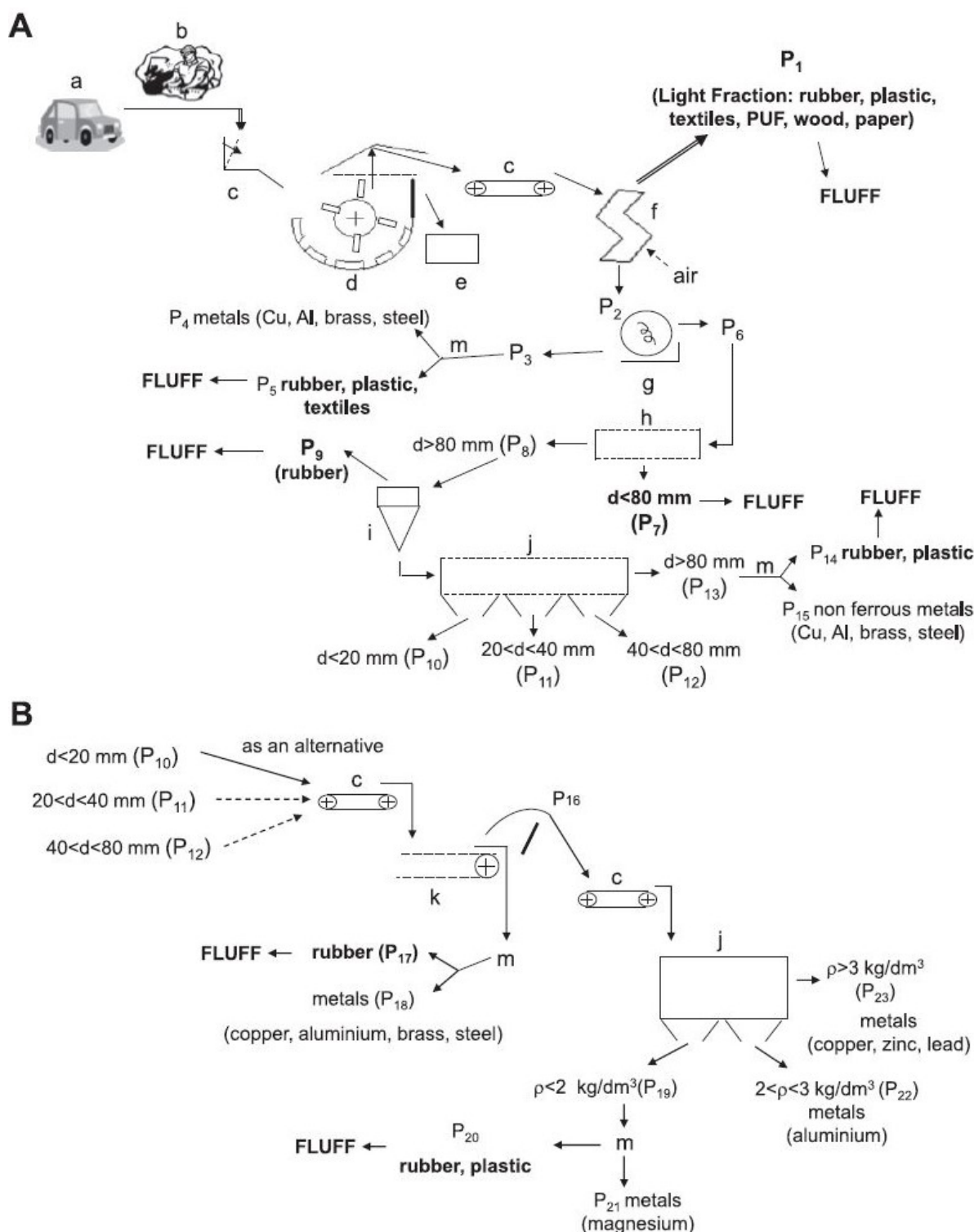


Figura 17: Schema dell'impianto CFF Recycling: (A) frantumazione, separazione magnetica e granulometrica, (B) separazione magnetica, densimetrica ed elettrostatica.

**Legenda Figura 17:** a. alimentazione; b. cabina di controllo; c. tramoggia; d. frantoio a martelli; e. stoccaggio pezzi non frantumabili; f. classificatore pneumatico; g. separatore magnetico a tamburo; m. selezione manuale; h. vaglio a tamburo, i. ciclone; j. impianto di separazione densimetrica; k. classificatore elettrostatico. P<sub>1</sub>, fluff leggero (fluff); P<sub>2</sub>, frazione pesante; P<sub>3</sub>, frazione magnetica; P<sub>4</sub>, proler; P<sub>5</sub>, gomma, plastica, tessuti (fluff); P<sub>6</sub>, metalli non ferrosi; P<sub>7</sub>, frazione d<80 mm (fluff); P<sub>8</sub>, frazione d>80 mm; P<sub>9</sub>, gomma (fluff); P<sub>10</sub>, frazione d<20mm; P<sub>11</sub>, frazione 20<d<40mm; P<sub>12</sub>, frazione 40<d<80 mm; P<sub>13</sub>, frazione d>80 mm; P<sub>14</sub>, P<sub>20</sub>, plastica, gomma (fluff); P<sub>15</sub>, metalli non ferrosi; P<sub>16</sub>, frazione non magnetica; P<sub>17</sub>, gomma (fluff); P<sub>18</sub>, metalli; P<sub>19</sub> frazione  $\rho < 2 \text{ kg/dm}^3$ ; P<sub>21</sub>, metalli (magnesio); P<sub>22</sub>, frazione  $2 < \rho < 3 \text{ kg/dm}^3$  (metalli: alluminio); P<sub>23</sub>  $\rho > 3 \text{ kg/dm}^3$  (metalli: rame, zinco, piombo).

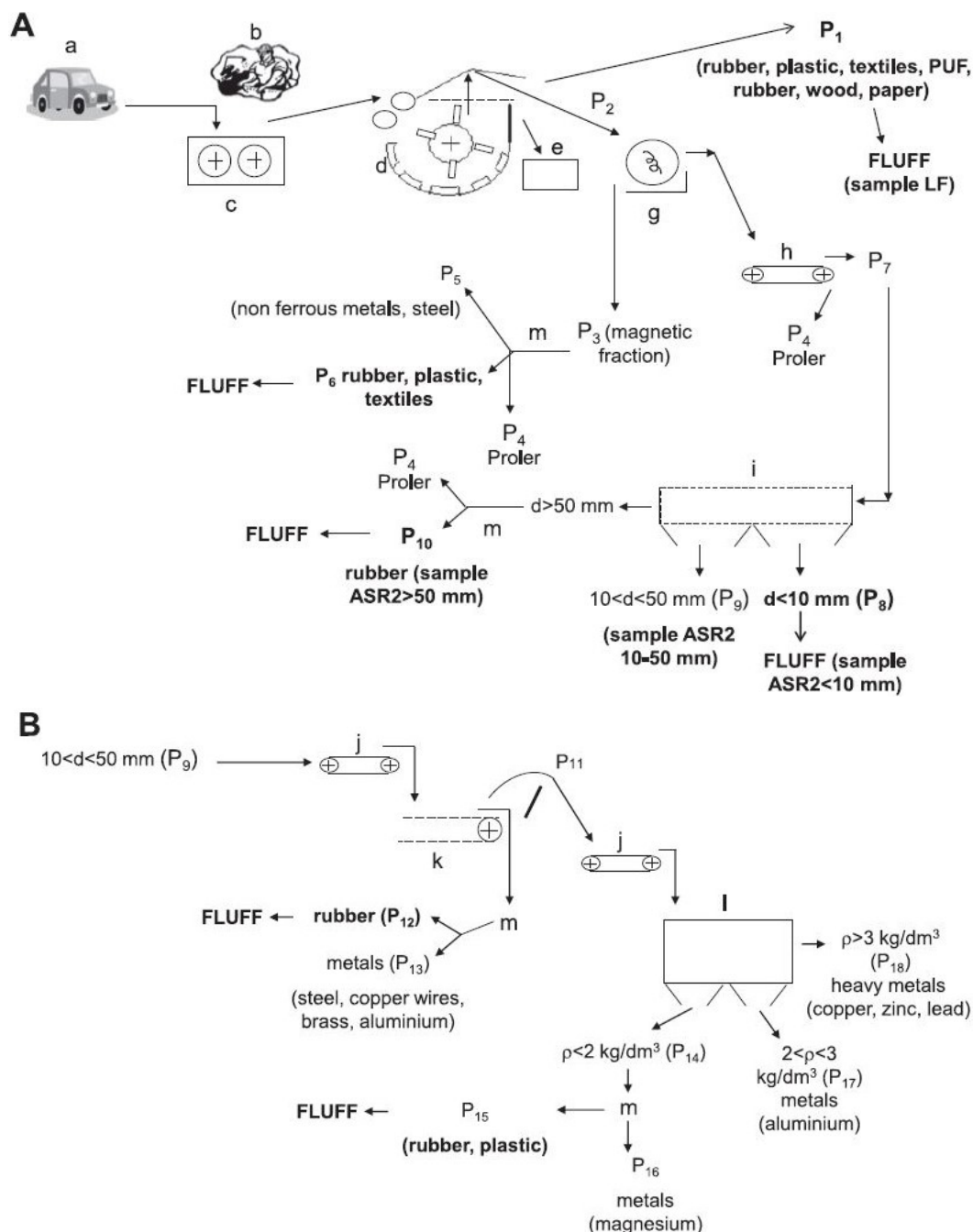


Figura 18: Schema dell'impianto CRS, Centro Recupero e Servizi: (A) frantumazione, separazione magnetica e granulometrica, (B) separazione magnetica, densimetrica ed elettrostatica



**Legenda Figura 18:** a. alimentazione; b. cabina di controllo; c. pre-frantumazione; d. frantoio a martelli; e. stoccaggio pezzi non frantumabili; f. classificatore pneumatico; g. separatore magnetico a tamburo; m. selezione manuale; h. separatore magnetico a nastro; i. vaglio a tamburo, j. tramoggia; k. separatore elettrostatico a correnti indotte; l. impianto di separazione densimetrica. P<sub>1</sub>, fluff leggero (fluff); P<sub>2</sub>, frazione pesante; P<sub>3</sub>, frazione magnetica; P<sub>4</sub>, proler; P<sub>5</sub>, metalli non ferrosi (rame, alluminio, ottone) e acciaio; P<sub>6</sub>, gomma, plastica, tessili (fluff); P<sub>7</sub>, frazione non magnetica; P<sub>8</sub>, frazione d<10 mm (fluff); P<sub>9</sub>, frazione 10<d<50mm; P<sub>10</sub>, frazione d>50 mm (gomma, fluff); P<sub>11</sub>, frazione non magnetizzata; P<sub>12</sub>, gomma (fluff); P<sub>13</sub>, frazione magnetizzata (acciaio, rame, cavi, alluminio, ottone); P<sub>14</sub>, frazione  $\rho < 2 \text{ kg/dm}^3$ ; P<sub>15</sub>, plastica, gomma (fluff); P<sub>16</sub>, metalli non ferrosi (magnesio); P<sub>17</sub> frazione  $2 < \rho < 3 \text{ kg/dm}^3$  (metalli: alluminio); P<sub>18</sub>  $\rho > 3 \text{ kg/dm}^3$  (metalli: rame, zinco, piombo).

Il dipartimento DIATI, che si era occupato di gestire il progetto, ha analizzato i rifiuti provenienti da entrambi gli stabilimenti e ha valutato le linee di trattamento. La ricerca si è conclusa con l'elaborazione di un ipotetico impianto di post frantumazione, per il fluff leggero, per rendere più efficace la separazione dei materiali, in modo da ottenere quantità maggiori di frazioni recuperabili. Il trattamento di post frantumazione ideato prevedeva quattro fasi essenziali, riportate di seguito.

- Separazione granulometrica;
- Separazione magnetica;
- Separazione elettrostatica;
- Separazione densimetrica.

In Figura 19 si riporta lo schema dell'impianto ideato per il trattamento del fluff leggero.

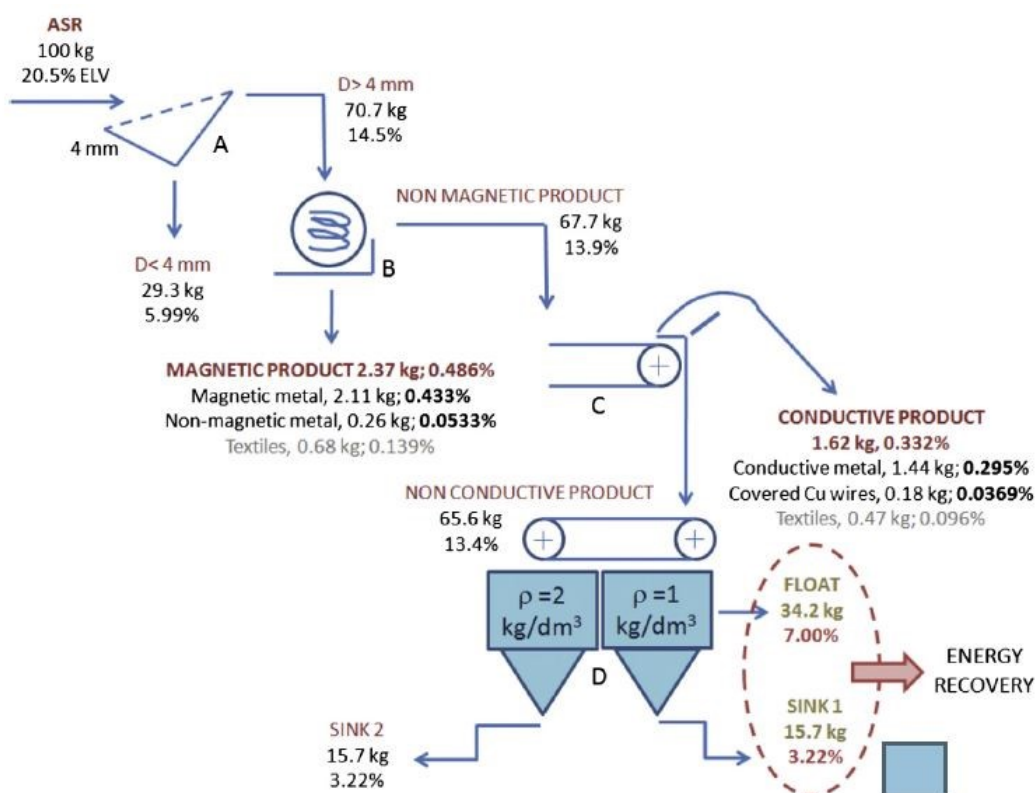


Figura 19: Ipotesi di trattamento post frantumazione tratta da [7]

La prima fase di separazione granulometrica, era prevista per allontanare i materiali con dimensione inferiori ai 4 mm da quelli di dimensioni maggiori, in quanto la frazione con granulometria più fine avrebbe ridotto l'efficacia dei trattamenti successivi. Dai test effettuati, si era valutato che circa il 29% in peso del fluff leggero (solo la frazione da aspirazione) era costituito da materiale con dimensioni minori di 4 mm. La porzione passante il setaccio aveva un contenuto di metalli maggiore rispetto fluff prima della separazione granulometrica, poiché i metalli hanno la tendenza ad accumularsi nella frazione fine. Questa quota di ASR era più idonea allo smaltimento in discarica, per via del basso LHV (6800 kJ/kg), imputabile al ridotto contenuto di carbonio.

La frazione di dimensione superiore a 4 mm subiva, successivamente, un processo di separazione magnetica. Il materiale rimanente da questa fase era il prodotto magnetico, formato da circa il 69,2% in peso da metalli ferromagnetici, l'8,52% in peso da metalli non ferromagnetici mentre il restante 22,3% in peso era costituito dai tessili che rimanevano sugli scarti metallici. Il materiale ferromagnetico recuperato costituiva il 2,11% del fluff leggero e lo 0,433% dell'ELV.

Il materiale rimasto affrontava poi una fase di separazione elettrostatica, durante la quale si poteva recuperare l'1,62% di metalli, che forma il prodotto conduttivo. I prodotti che si separano in questa operazione sono metalli non magnetici o fili di rame scoperti.

Infine, una doppia separazione densimetrica, prevedeva di isolare, prima, i materiali con densità inferiore a 1 g/cm<sup>3</sup>. I materiali più leggeri dell'acqua sono principalmente i tessili leggeri e pesanti, le schiume, le gomme, il legno e la carta. Poi vengono separati i materiali con densità inferiore a 2 g/cm<sup>3</sup>, da quelli a densità superiore. La plastica era ritrovata in rapporto circa 1:1 nelle frazioni 1-2 g/cm<sup>3</sup> e maggiore di 2 g/cm<sup>3</sup>. I metalli e le gomme rinforzate in acciaio erano presenti, invece, nella frazione maggiore di 2 g/cm<sup>3</sup>. Lo scopo di questa operazione era quello di individuare i materiali con più alto PCI, in modo da destinarli al recupero energetico. La frazione con alti valori di PCI era quella con densità inferiore a 2 g/cm<sup>3</sup> e granulometria maggiore di 4 mm, mentre quella con densità maggiore di 2 g/cm<sup>3</sup> e granulometria maggiore di 4 mm era destinata allo smaltimento in discarica [7, 9, 11]. L'evoluzione dell'impianto ha poi seguito una strada diversa.

### 2.3 L'IMPIANTO CRS

Dal 2007, cioè da quando sono stati prelevati i campioni che sono stati l'oggetto dello studio pubblicato in [7] e in [11], ad oggi, l'impianto CRS si è evoluto, per permettere di separare in modo più efficiente le frazioni merceologiche recuperabili. Nella linea di trattamento sono sempre previste le 4 fasi essenziali di separazione, ma la configurazione è diversa. I processi attualmente presenti nell'impianto si articolano come riportato in Figura 20.

L'operazione iniziale consiste in una pre-frantumazione. Il pre-frantumatore serve per aprire i pacchi di auto compattate e per ridurre le dimensioni del materiale in ingresso, in modo da facilitare la successiva fase di frantumazione. Il frantoio a martelli ha il compito di ridurre la pezzatura del materiale in ingresso. Si tratta di un macchinario costituito da una bocca, contenente un rullo rotante nei due sensi, che regola l'ingresso e l'uscita del materiale nella camera di frantumazione, e di un rotore sul quale sono fissati i martelli. Al di sopra del frantoio è presente un circuito di aspirazione che allontana la frazione più leggera di materiale: il light fluff. Il frantumato in uscita, tramite un nastro trasportatore, alimenta un separatore magnetico a tamburo.

Il separatore magnetico a tamburo costituisce la prima fase della separazione magnetica. Questa apparecchiatura è costituita da un'elettrocalamita rotante che permette di allontanare il materiale magnetico da quello amagnetico. Questo secondo prodotto è trattato in un separatore magnetico a nastro. Il prodotto magnetico, ricavato in seguito alla seconda separazione, viene riunito a quello

ottenuto dallo stadio precedente, mentre quello amagnetico procede con i trattamenti seguenti. Il materiale magnetico ricavato, detto proler, è sottoposto a cernita manuale per eliminare alcune frazioni come i fili di rame, gli indotti, le parti di gomme, la plastica e materiali tessili avvolti su metalli ferrosi. Tutte le componenti separate manualmente dal materiale magnetico alimentano il cumulo del fluff. Il proler, privato delle impurità sopra elencate, è destinato alla vendita per il recupero in acciaieria.

La frazione amagnetica continua il processo di trattamento e attraversa un vaglio rotante a tamburo che attraverso tre tagli granulometrici, permette di isolare alcune classi di materiale:

- Classe con pezzatura maggiore di 80 mm, composta da gomma, plastica, tessili e da una minore frazione di metalli;
- Classe con pezzatura compresa tra 20 e 80 mm, composta da materiali polimerici e da metalli;
- Classe con pezzatura compresa tra 0 e 20 mm, composta essenzialmente da vetro, inerti, frammenti di metalli non ferrosi e polimeri.

La prima frazione, quella con granulometria maggiore di 80 mm, deve attraversare un separatore elettrostatico Steinert. Si tratta di separatore a correnti indotte di Foucault dotato di sponda mobile, la cui posizione è regolata in base alla frazione in uscita dal trommel, lavorata al momento. Sulla sponda collidono i metalli in base al grado di magnetizzazione, mentre la gomma rimane sul nastro e cade per inerzia su un tappeto di uscita, dove un operatore separa le frazioni metalliche, destinate alla vendita (filo di rame, piccoli pezzi di acciaio e ferro), dalla gomma.

Anche la frazione 0-20 mm viene sottoposta alla medesima separazione elettrostatica, in base al grado di magnetizzazione. Le frazioni ricavate da questa classe sono:

- “Polverino”, una frazione a granulometria fine,
- Plastiche,
- Zorba, un rottame metallico non ferroso.

La zorba derivante da questo processo deve affrontare una separazione densimetrica che avviene tramite flottazione. Nel separatore a mezzo denso, i materiali con densità inferiore rispetto al liquido in circolazione vengono flottati (gomma e plastiche), mentre la parte più pesante dell'alimentazione (metalli) affonda. La densità di separazione nel tamburo si ottiene con una sospensione di polvere di Ferrosilicio in acqua ed è regolabile permettendo così l'ottimizzazione della separazione desiderata in funzione della tipologia dei materiali in ingresso. Tale densità viene continuamente misurata e controllata da un sistema automatico. Da questa fase di flottazione si separano plastica, alluminio e metalli pesanti.

La frazione con granulometria compresa tra 20-80 mm è quella che subisce più trattamenti. Inizialmente, passando su una tavola vibrante il materiale viene sparso sul nastro trasportatore. Creando un unico strato, si evitano le sovrapposizioni di materiali che renderebbero più complesse le operazioni successive. Il materiale, dalla tavola vibrante, passa in un separatore ad induzione che permette di allontanare i materiali non magnetici e di ottenere due frazioni una di zorba e una di materiale sterile, contenente gomma, plastica e vetro. Il materiale sterile affronta una separazione ad aria che permette di individuare frazioni di materiali diversi in base al peso. Da questa fase si ottiene un prodotto amagnetico, più pesante, che viene sottoposto a un processo di raffinazione, tramite cernita manuale, per cercare di individuare metalli eventualmente ancora presenti, e una frazione più leggera costituente il fluff 191204, che come è stato detto in precedenza è formata principalmente da gomma e plastica. La frazione di zorba subisce la stessa separazione densimetrica a cui è sottoposta anche la zorba derivante dalla separazione elettrostatica della classe 0-20 mm.

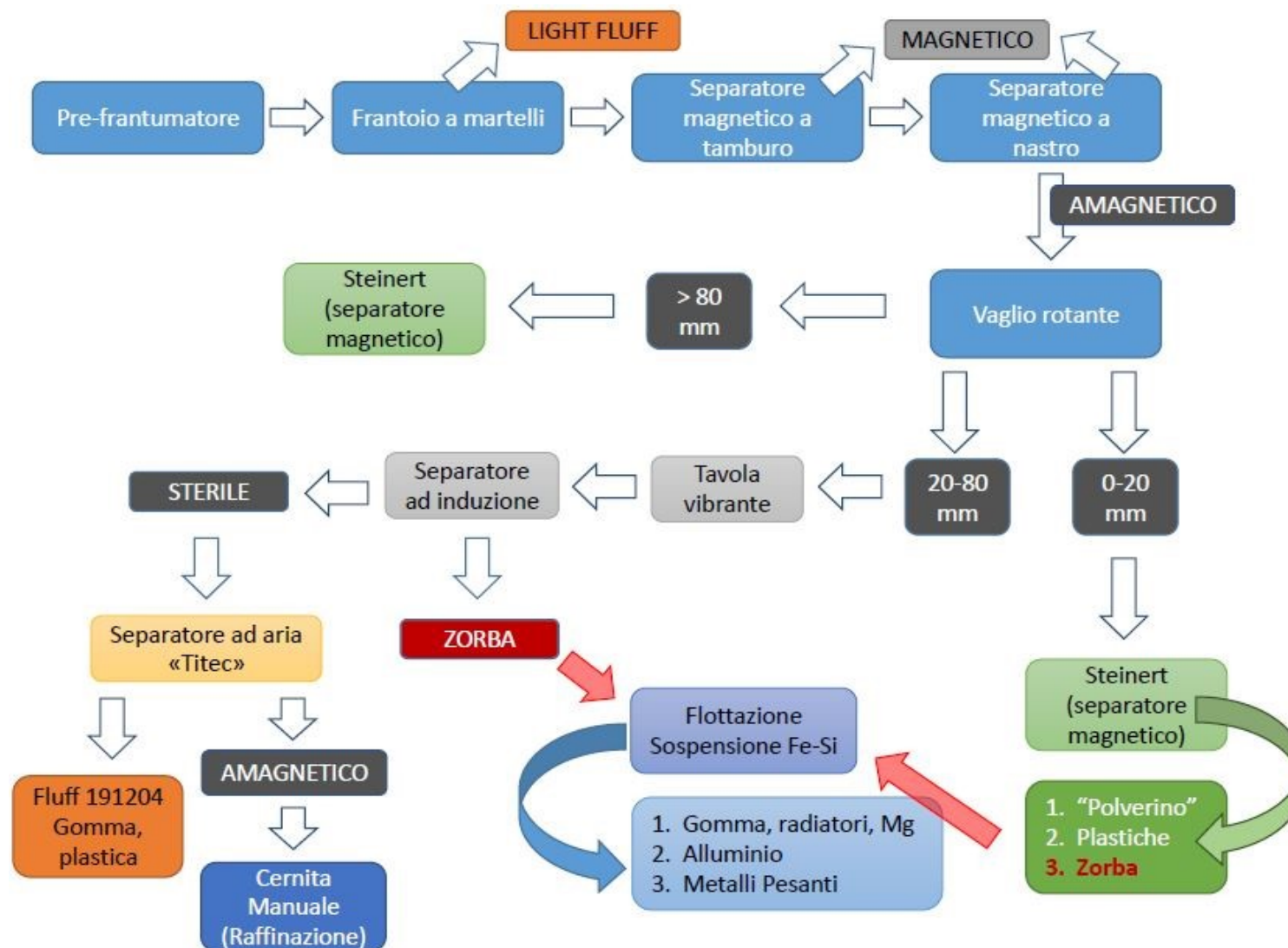


Figura 20: Schema di funzionamento dell'impianto di frantumazione CSR al giorno d'oggi.

Rispetto all'impianto del 2007, riportato in Figura 18, le principali differenze stanno nel fatto che:

- Nell'impianto attuale, dalla separazione granulometrica, si ottengono 3 frazioni ( $0 < d < 20$  mm,  $20 < d < 80$  mm e  $d > 80$  mm), mentre in quello precedente solo due ( $d < 10$  mm,  $50 < d < 100$  mm);
- Tutte e tre le frazioni granulometriche, in uscita dal vaglio rotante dell'impianto attuale, sono sottoposte ad almeno un trattamento di separazione elettrostatica, mentre in quello precedente solo la frazione  $10 < d < 50$  mm subiva questo trattamento;
- Nell'impianto attuale, i processi seguiti dalle frazioni  $d > 80$  mm e  $0 < d < 20$  mm sono più simili a quelli cui era sottoposta, nell'impianto precedente, la porzione  $10 < d < 50$  mm, dopo la fase di vagliatura: separazione elettrostatica per entrambe e separazione densimetrica solo per la seconda. Invece, la linea di trattamento della frazione  $80 < d < 200$  mm oltre alla separazione elettrostatica e densimetrica prevede anche una classificazione ad aria e un processo di raffinazione tramite cernita manuale.

## 3 ANALISI IN LABORATORIO

### 3.1 ANALISI MERCEOLOGICA

La prima operazione eseguita sui campioni di car fluff è un'analisi merceologica in modo da riuscire a scomporre il rifiuto in più frazioni, per individuare quali tipologie di materiali lo compongono. L'operazione è eseguita sui 4 campioni disponibili:

- Fluff leggero aprile '17 (LF A17)
- Fluff leggero luglio '17 (LF L17)
- Fluff pesante aprile '17 (HF A17)
- Fluff pesante luglio '17 (HF L17)

L'analisi è stata eseguita selezionando manualmente le componenti del campione appartenenti a una determinata classe di materiali. Successivamente ogni frazione individuata è stata pesata. I risultati dell'analisi sono riportati nei seguenti grafici.

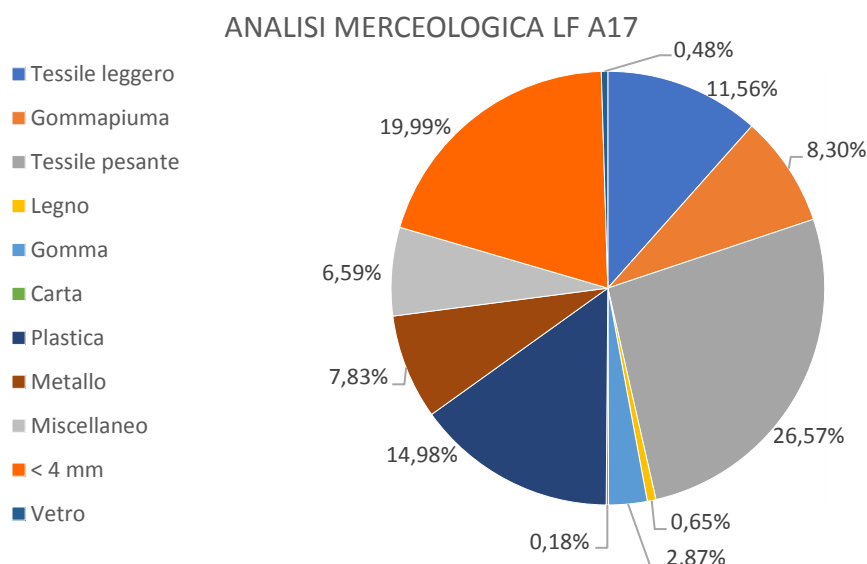


Figura 21: Grafico raffigurante i risultati dell'analisi merceologica sul campione LF A17

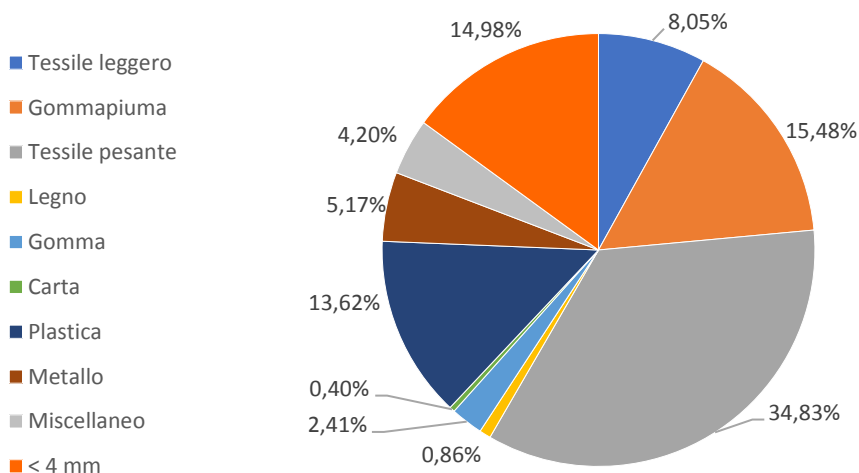


Figura 22: Grafico raffigurante i risultati dell'analisi merceologica sul campione LF L17.

Osservando i risultati riportati in Figura 21 e in Figura 22, si nota che il fluff leggero è composto per lo più da tessuti, da materiale fine, con granulometria minore di 4 mm, e da plastica.

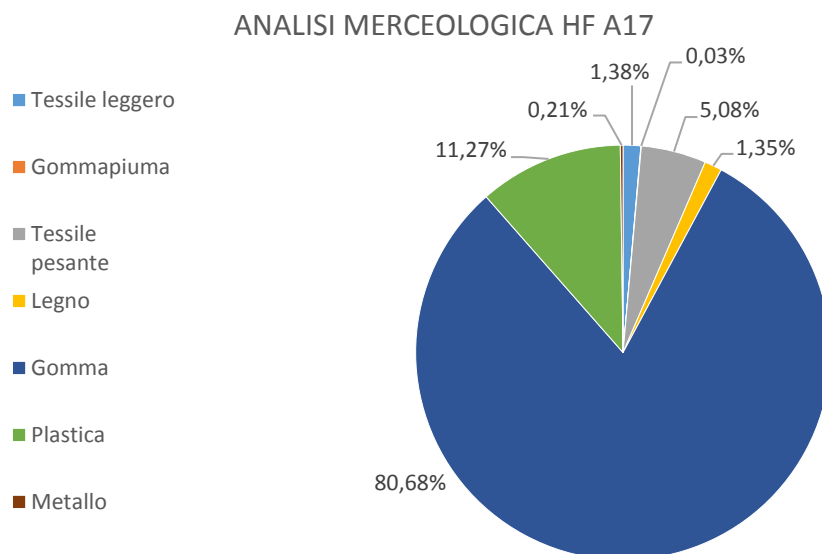


Figura 23: Grafico raffigurante i risultati dell'analisi merceologica sul campione HF A17.

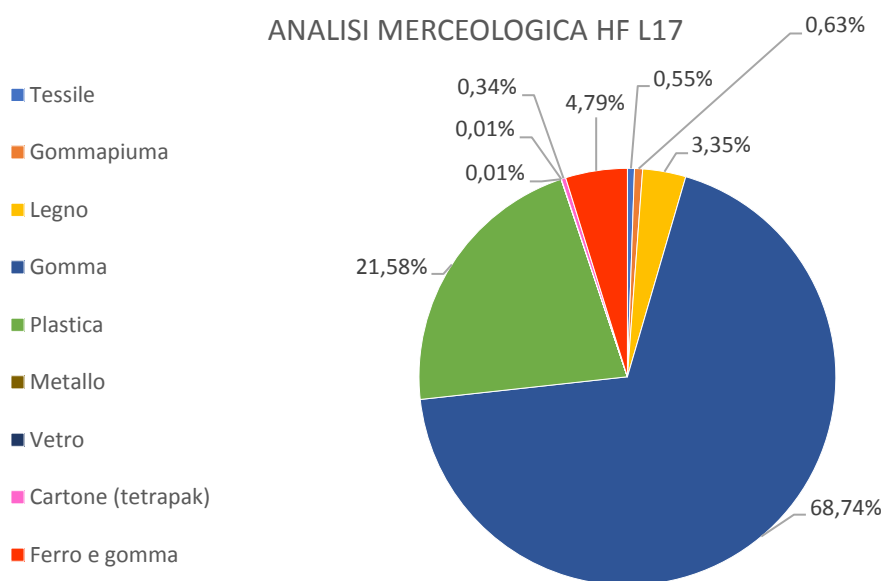


Figura 24: Grafico raffigurante i risultati dell'analisi merceologica sul campione HF L17.

Nel campione di fluff pesante la classe predominante è quella della gomma, seguita da quella della plastica. Inoltre, confrontando le percentuali in peso riportate nella Tabella 2, che si riferiscono a campioni di fluff leggero e pesante, provenienti da alcuni impianti di frantumazione europei, con quelle ottenute da questa analisi merceologica, si nota che le quantità dei materiali che compongono l'ASR, proveniente dall'impianto CSR, sono simili a quelle dell'ASR di origine europea. In particolare, si può osservare che per quanto riguarda il fluff leggero, i campioni italiani mostrano valori più alti per il vetro e i metalli. Se si considera il fluff pesante si può rilevare che nei campioni italiani non sono presenti carta e vetro, se non eventualmente in ridotte quantità nella classe chiamata miscelaneo.

Si riportano di seguito alcuni istogrammi che mostrano il potere calorifico delle frazioni merceologiche contenute nei campioni di light fluff e di heavy fluff. Gli istogrammi sono stati ricavati dalla media pesata dei valori di PCI di ogni frazione sulla massa dei campioni. Tali valori di PCI erano stati determinati durante le analisi condotte nel periodo tra il 2007 e il 2010 sull'ASR proveniente dagli impianti CSR e CFF. Innanzitutto erano stati ricavati i PCS attraverso una combustione all'interno di una bomba di Mahler e poi conoscendo i tenori di idrogeno era stato possibile riportare i PCS ai PCI.

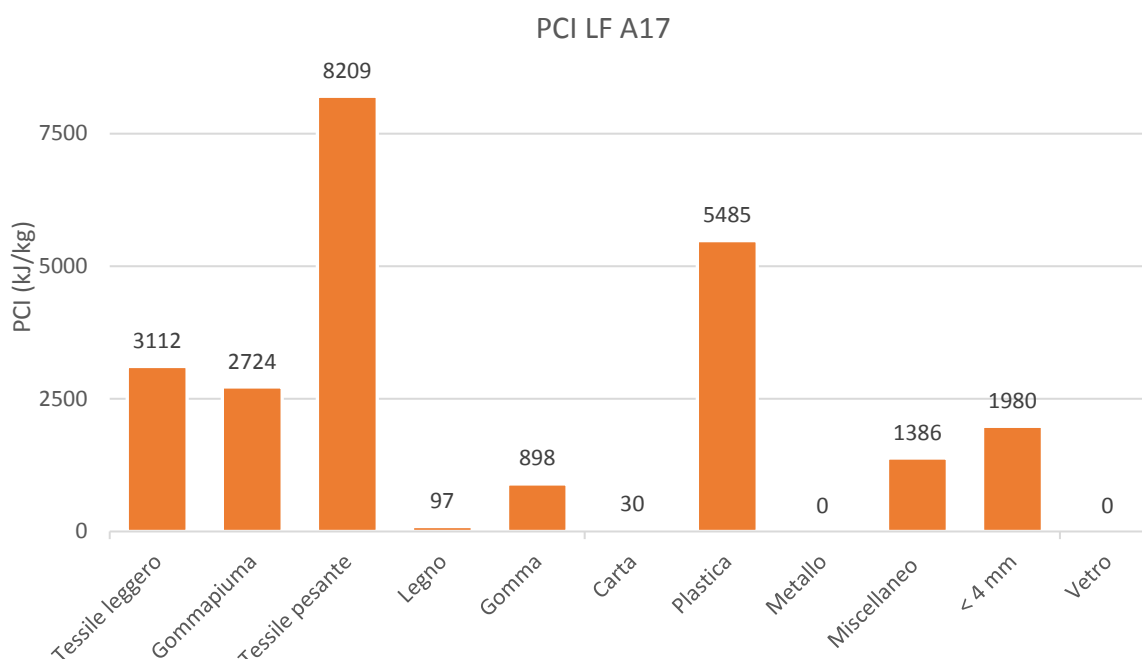


Figura 25: Istogramma che presenta i PCI delle frazioni merceologiche.

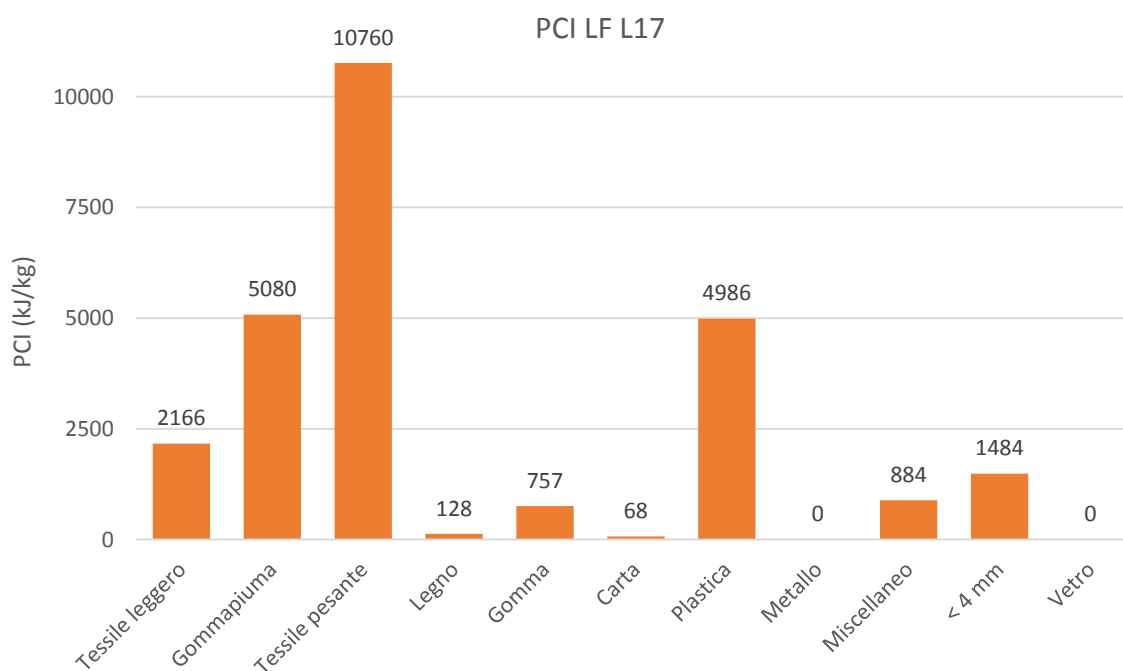


Figura 26: Istogramma che presenta i PCI delle frazioni merceologiche.



Il potere calorifico totale del LF A17 è di 23.920 kJ/kg, mentre quello del LF L17 è di 26.310 kJ/kg.

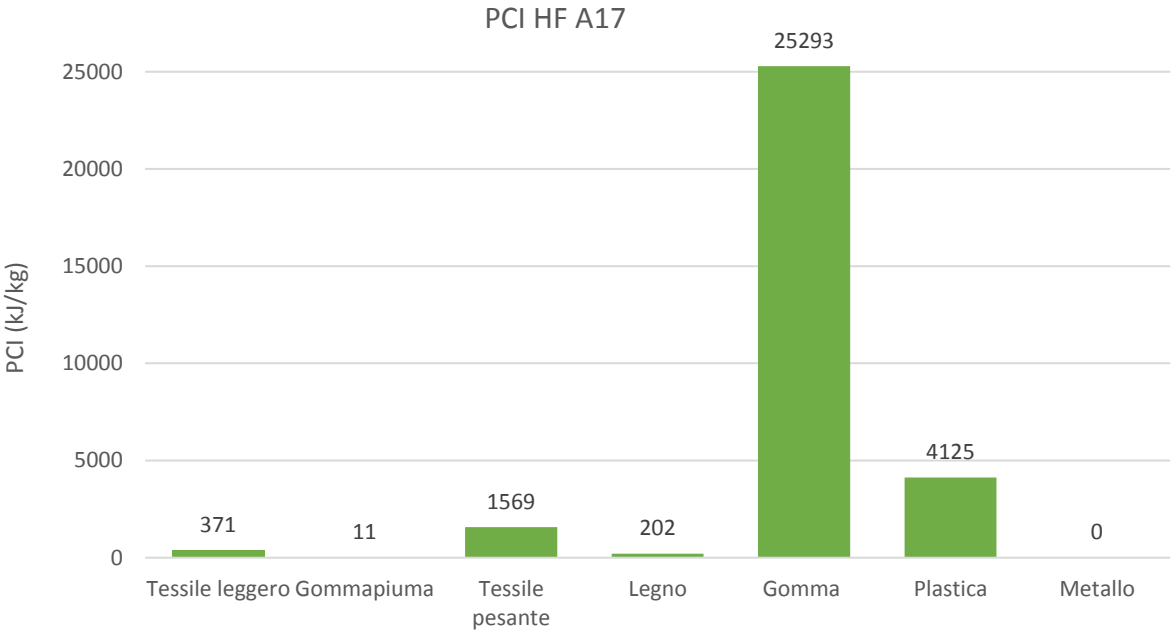


Figura 27: Istogramma che presenta i PCI delle frazioni merceologiche.

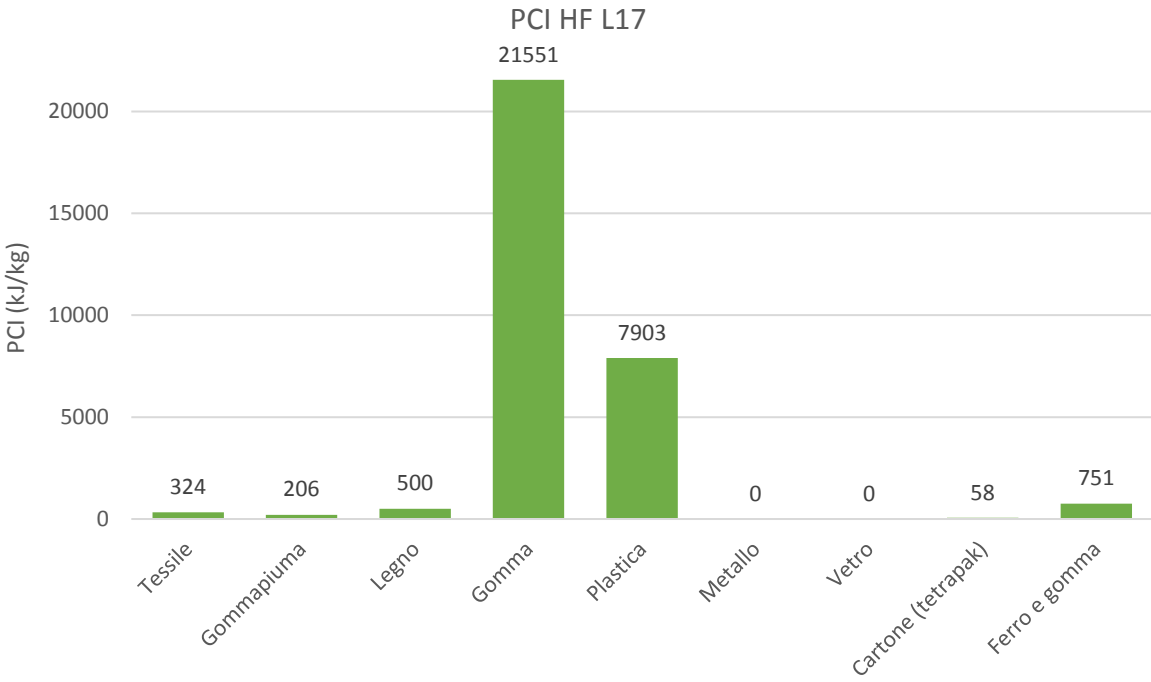


Figura 28: Istogramma che presenta i PCI delle frazioni merceologiche.

Il potere calorifico totale del campione HF A17 è 31.570 kJ/kg, quello del campione HF L17 è 31.290 kJ/kg. Ovviamente come ci si aspettava il PCI del fluff pesante è maggiore rispetto a quello del fluff leggero.

Da ogni campione è stata poi allontanata la classe plastica. Le operazioni che seguono l'analisi merceologica sono eseguite solo su questa frazione perché è di questa che si vuole incrementare il recupero e/o il riciclo.

### 3.2 ANALISI DENSIMETRICA

La fase successiva ha previsto un'analisi densimetrica, utilizzando come liquido di separazione l'acqua (densità = 1 g/cm<sup>3</sup>). È stato deciso di utilizzare come fluido l'acqua per riuscire ad isolare, per ogni campione, almeno una frazione contenente solo polimeri termoplastici. Infatti, osservando le densità riportate in Tabella 6, si può notare che, mentre alcuni polimeri termoplastici presentano densità minori di 1 g/cm<sup>3</sup>, nessun polimero termoindurente presenta valori inferiori ad 1 g/cm<sup>3</sup>. I campioni di plastica sono stati posti in un recipiente, precedentemente riempito d'acqua, e spinti verso il basso. Dopo aver aspettato un certo intervallo di tempo, in modo che le componenti più leggere del campione tornassero in superficie e quelle più pesanti affondassero, è stato possibile separare la frazione galleggiante da quella accumulatasi sul fondo. Perciò alla fine, per ognuno dei quattro campioni, si sono ottenute due frazioni, una di densità maggiore di 1 g/cm<sup>3</sup> e una di densità inferiore. Gli otto campioni ottenuti sono stati quindi pesati.



*Figura 29: Parti provenienti dalla frazione di plastica proveniente di fluff leggero di aprile '17*



Figura 30: Parti provenienti dalla frazione di plastica proveniente di fluff leggero di luglio '17

Gli istogrammi, riportati in Figura 31 e in Figura 32, mostrano le percentuali delle frazioni di plastica, di ogni campione di fluff, che hanno una densità maggiore dell'acqua e quelle che hanno una densità minore.

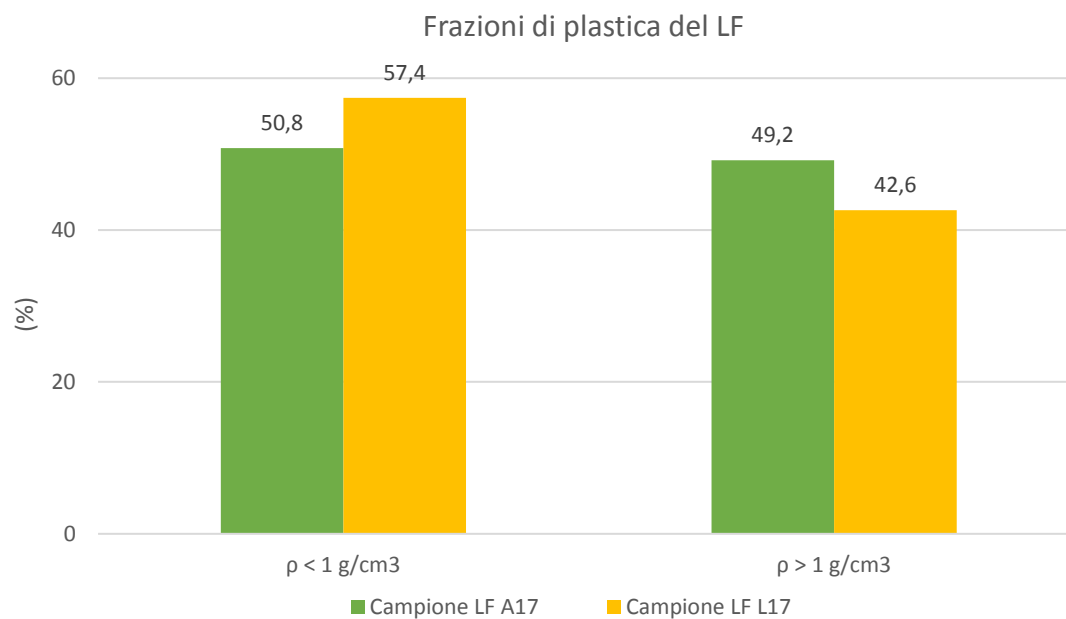


Figura 31: Istogramma che riporta le frazioni di plastica, del LF, di densità  $>1 \text{ g/cm}^3$  e con densità  $<1 \text{ g/cm}^3$ .

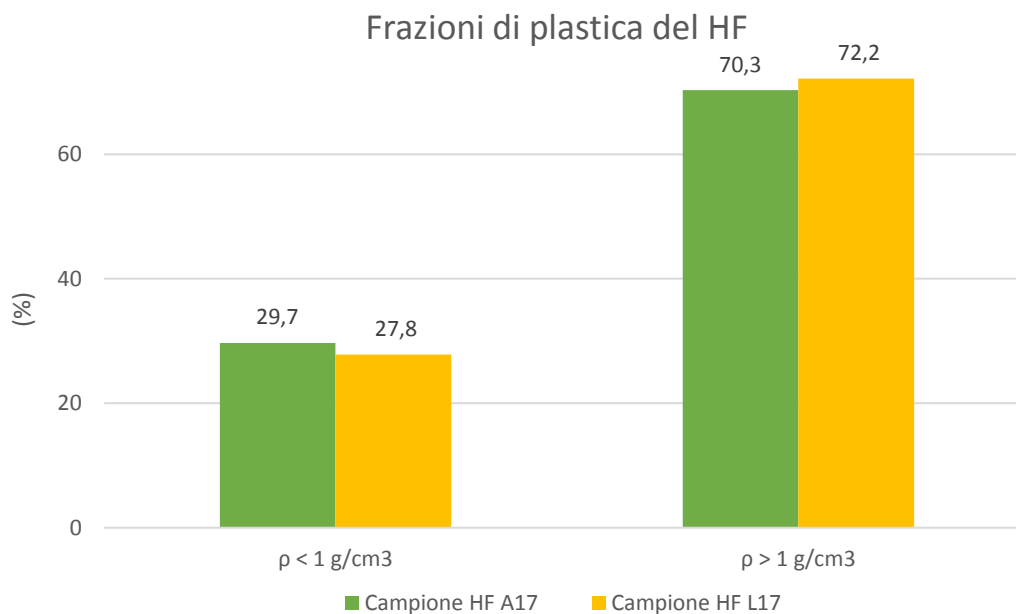


Figura 32: Istogramma che riporta le frazioni di plastica, del HF, di densità  $>1 \text{ g/cm}^3$  e con densità  $<1 \text{ g/cm}^3$ .

Dai risultati riportati in Figura 31 e in Figura 32 si osserva che, per i campioni di fluff leggero, le frazioni con densità maggiore e minore  $1 \text{ g/cm}^3$  sono equamente distribuite, circa il 50%, mentre per il fluff pesante la componente di plastica con densità maggiore di  $1 \text{ g/cm}^3$  è nettamente più presente, circa 70%.

### 3.3 ANALISI DELLE TIPOLOGIE DI POLIMERI

Una volta individuati questi 8 campioni, si è cercato di capire da quali polimeri fosse costituito ciascuno di essi. Sulla base dei punti di rammollimento dei polimeri, riportati nella Tabella 6, è stata eseguita un'analisi speditiva per individuare a quale tipologia di polimero potessero appartenere i vari pezzi di plastica componenti i campioni.

Tabella 6: Proprietà densità e rammollimento.

| Polimero                         | Abbreviazione | Densità [ $\text{g/cm}^3$ ] | Temperatura di rammollimento Vicat [ $^{\circ}\text{C}$ ] |
|----------------------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>TERMOPLASTICI</b>             |               |                             |                                                           |
| Polietilentereftalato            | PET           | 1,37                        | 79                                                        |
| Polivinilcloruro                 | PVC           | 1,38-1,55                   | 63-82                                                     |
| Etilinevinilacetato              | EVA           | 0,92-0,95                   | 36-82                                                     |
| Politetrafluoroetilene           | PTFE          | 2,15-2,20                   | 121                                                       |
| Polietilene ad alta densità      | HDPE          | 0,94-0,96                   | 120-130                                                   |
| Polietilene a bassa densità      | LDPE          | 0,91-0,92                   | 92                                                        |
| Polipropilene                    | PP            | 0,9                         | 154                                                       |
| Copolimero stirene acrilonitrile | SAN           | 1,08                        | 111                                                       |
| Acrilonitrile butadiene stirene  | ABS           | 1,04-1,06                   | 111                                                       |

|                            |       |           |        |
|----------------------------|-------|-----------|--------|
| Policarbonato              | PC    | 1,2       | 158    |
| Poliammide 6               | PA-6  | 1,13      | 160    |
| Poliammide 66              | PA-66 | 1,14      | 235    |
| Polimetilmetacrilato       | PMMA  | 1,17-1,20 | 95-110 |
| <b>TERMOINDURENTI</b>      |       |           |        |
| Resina epossidica          | EP    | 1,9       |        |
| Resina poliuretana         | PU    | 1,05      |        |
| Resine poliestere insature | UP    | 2         |        |
| Resine fenoliche           | PF    | 1,4       |        |
| Resine ammidiche           | MF    | 1,5       |        |
| Resine siliconiche         | SI    | 1,8-1,9   |        |
| Polimmidi                  | PI    | 1,43      |        |

I pezzi di plastica che costituiscono i campioni sono stati inseriti all'interno di una stufa e sottoposti a un riscaldamento progressivo secondo le scale di temperatura riportate in Figura 34.



Figura 33: Disposizione della frazione plastica proveniente dal fluff leggero di aprile '17 in stufa.

Le scale di temperatura utilizzate sono le seguenti:

- Fluff pesante e fluff leggero con  $\rho < 1 \text{ g/cm}^3$ :  $80^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C} \rightarrow 135^\circ\text{C} \rightarrow 160^\circ\text{C}$
- Fluff pesante e leggero con  $\rho > 1 \text{ g/cm}^3$ :  $80^\circ\text{C} \rightarrow 105^\circ\text{C} \rightarrow 115^\circ\text{C} \rightarrow 125^\circ\text{C} \rightarrow 165^\circ\text{C}$

Sono state utilizzate queste temperature perché come mostra l'immagine seguente ad ogni temperatura corrisponde il punto di fusione di un differente polimero.

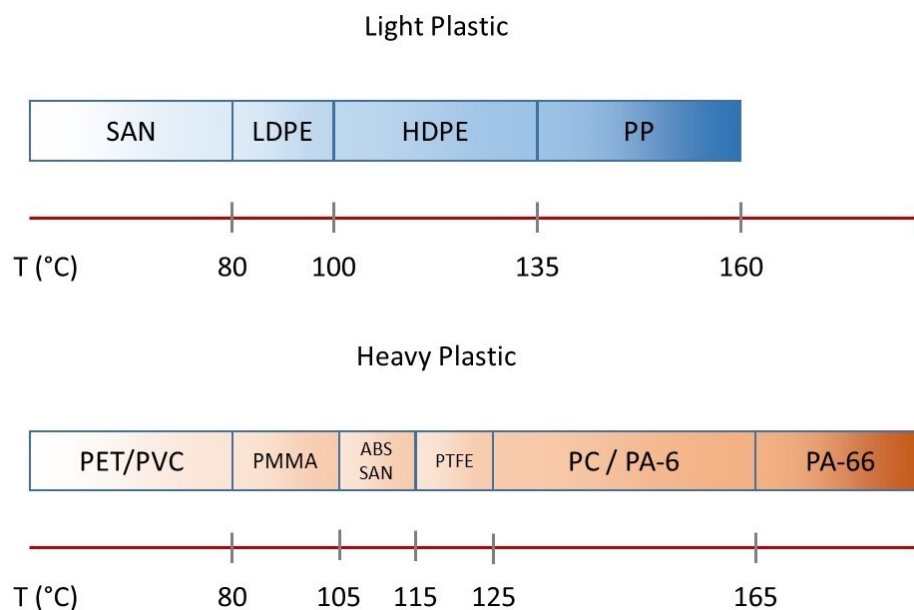


Figura 34: Scale di temperatura utilizzate per trovare i punti di rammollimento.

I frammenti che rammollivano ad una determinata temperatura erano estratti, pesati e attribuiti a un polimero, sulla base della temperatura raggiunta. Quelli che non rammollivano al di sopra dei 170°C sono stati raggruppati come altro (>170°C). Per evitare l'attaccamento del pezzo rammollito alla stufa i campioni sono stati appoggiati su una piastrina in ceramica, come si può osservare nelle immagini riportate.

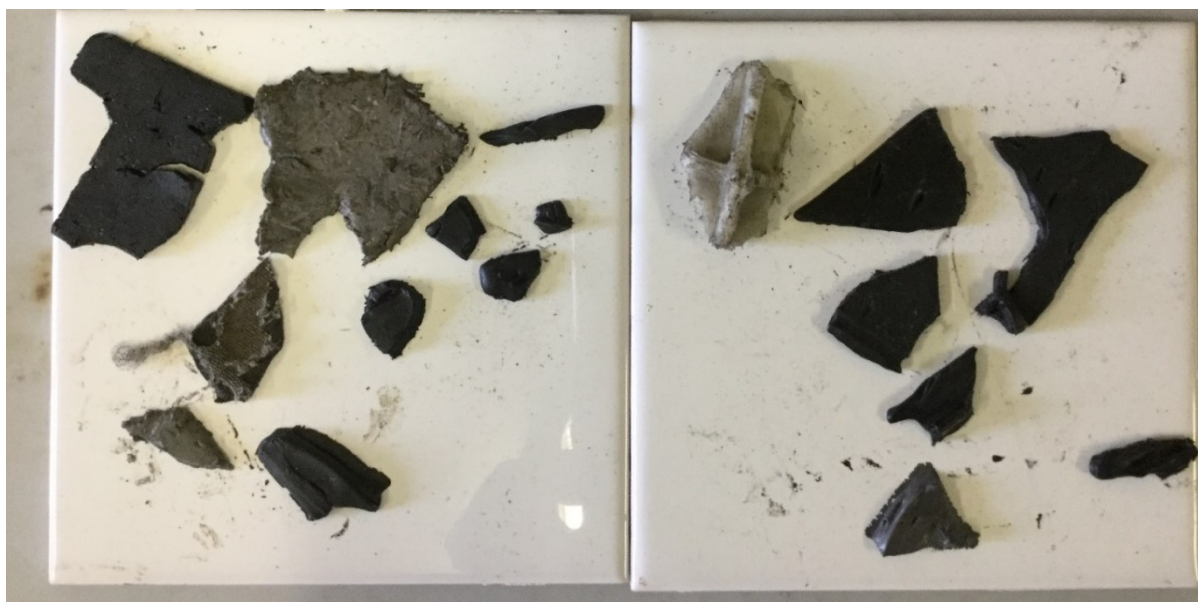


Figura 35: Parti provenienti dalla frazione di plastica del fluff leggero frazione pesante di aprile'17 rammollite a 170°C.





Figura 36: Parti provenienti dalla frazione di plastica del fluff leggero frazione pesante di aprile '17 non rammollite a 170°C

I risultati sono riportati nei grafici seguenti.

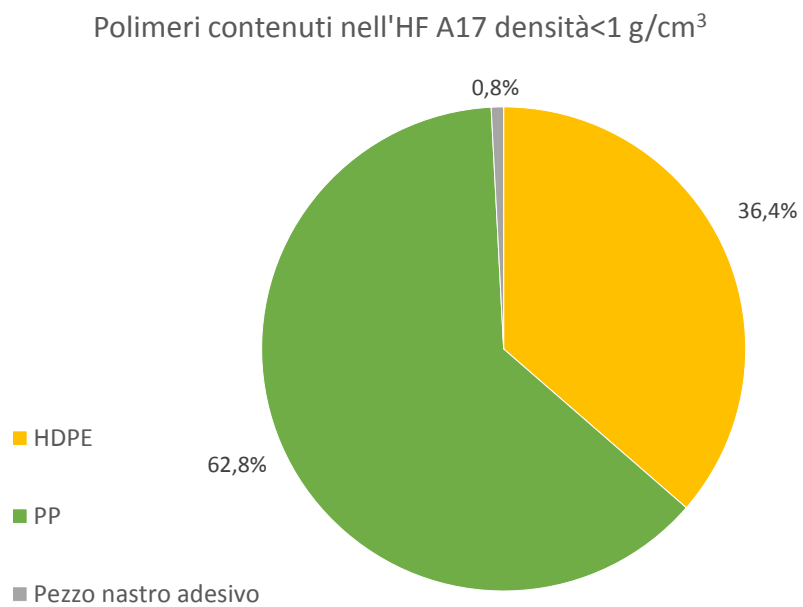


Figura 37: Grafico a torta che illustra i polimeri presenti nel campione.

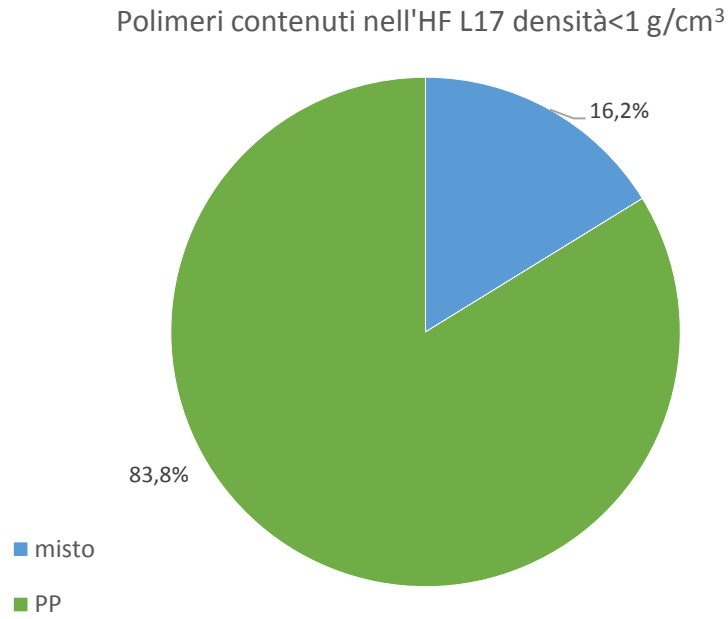


Figura 38: Grafico a torta che illustra i polimeri presenti nel campione.

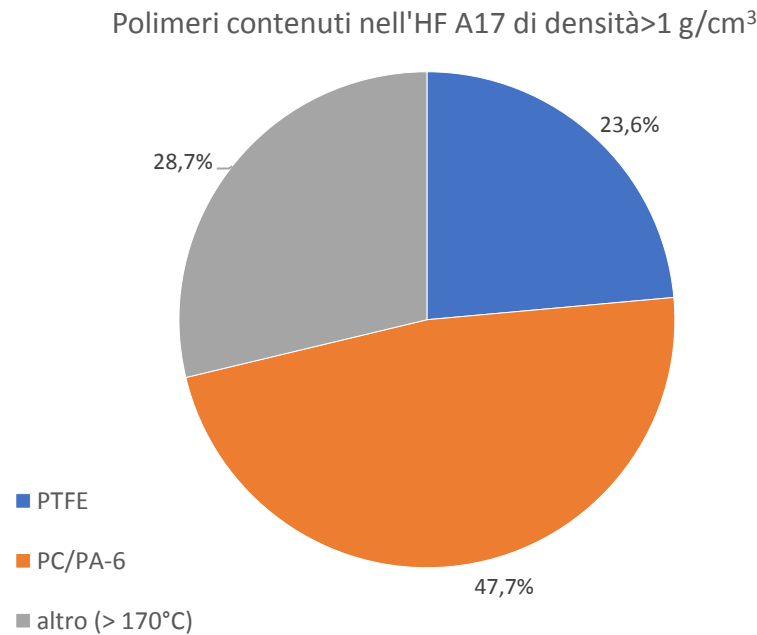


Figura 39: Grafico a torta che illustra i polimeri presenti nel campione.



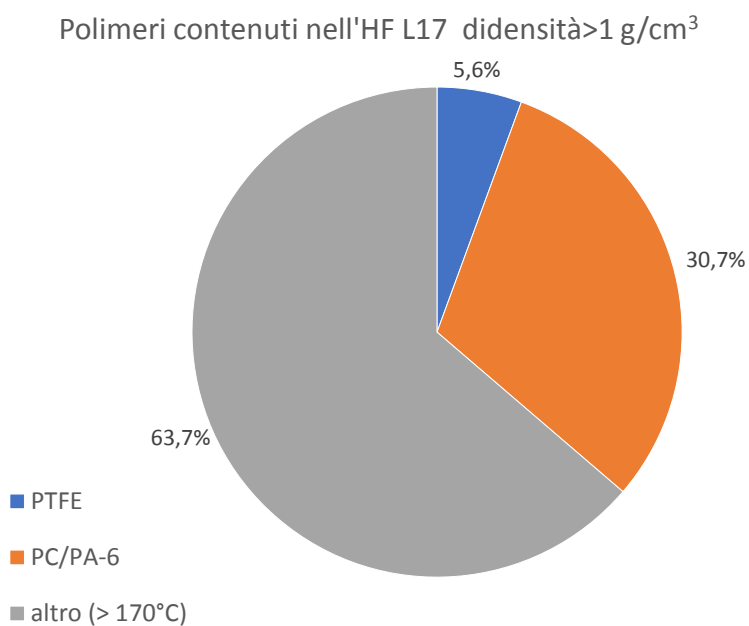


Figura 40: Grafico a torta che illustra i polimeri presenti nel campione.

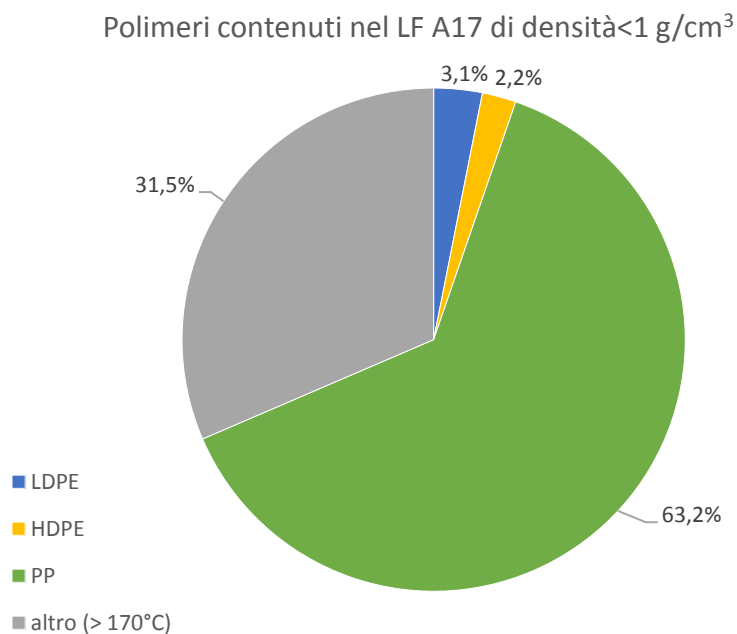


Figura 41: Grafico a torta che illustra i polimeri presenti nel campione.

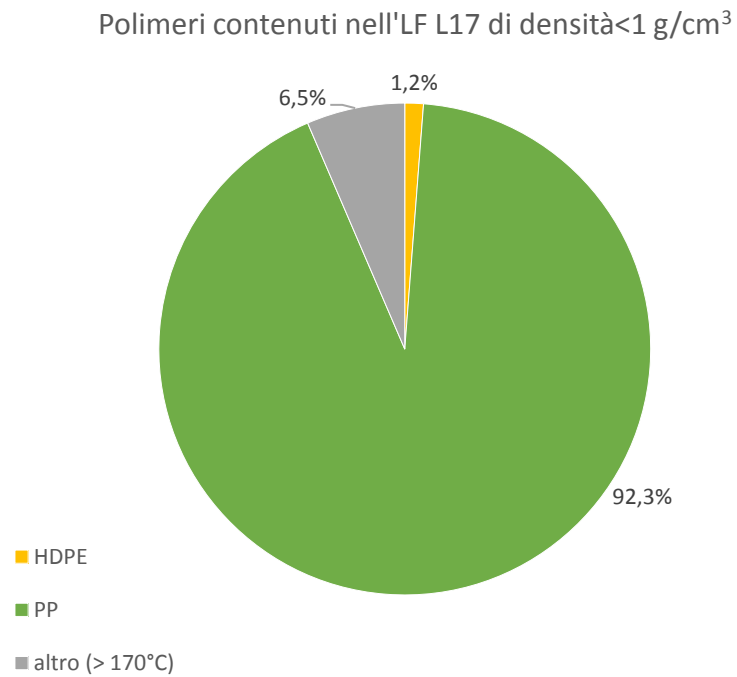


Figura 42: Grafico a torta che illustra i polimeri presenti nel campione.

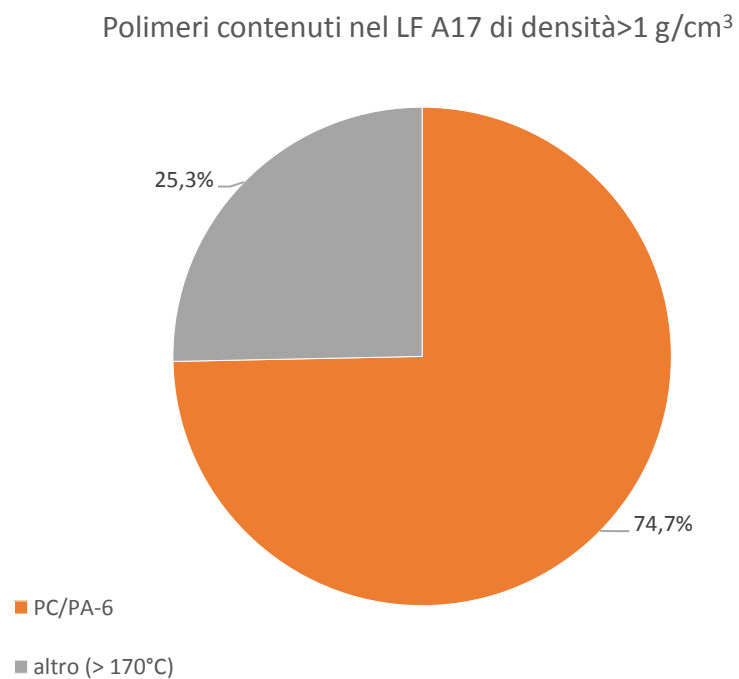


Figura 43: Grafico a torta che illustra i polimeri presenti nel campione.

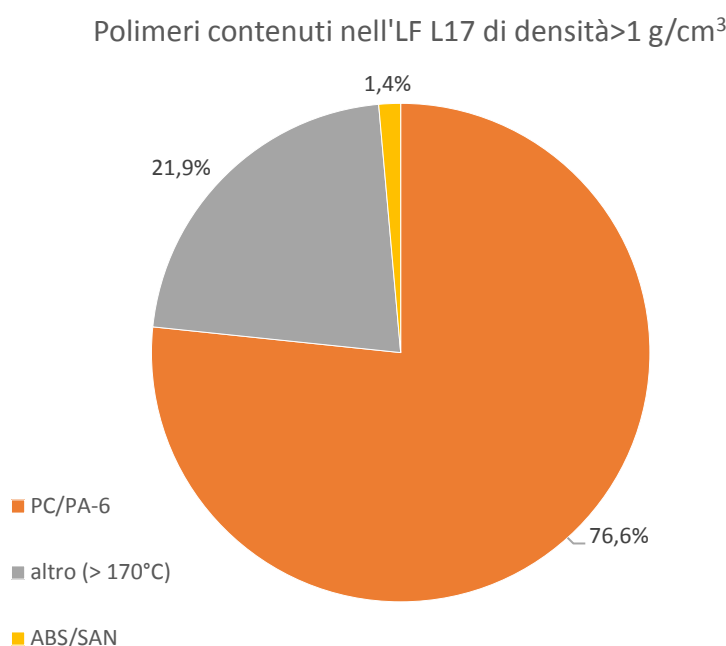


Figura 44: Grafico a torta che illustra i polimeri presenti nel campione.

### 3.4 DETERMINAZIONE DEL CLORO E DELLO ZOLFO CONTENUTI NEI CAMPIONI DI FLUFF

Dall'analisi della bibliografia emerge che una possibile soluzione di recupero per l'ASR è la valorizzazione termica. Nell'articolo 179 del D.Lgs 152/06, comma 1, sono specificati i criteri di priorità nella gestione dei rifiuti, secondo una gerarchia di migliore opzione ambientale:

- prevenzione;
- preparazione per il riutilizzo;
- riciclaggio;
- recupero di altro tipo, per esempio il recupero di energia;
- smaltimento.

Osservando questa gerarchia, l'ipotesi di recupero energetico è un trattamento da tenere in conto prima dell'operazione di smaltimento. Il fluff sarebbe idoneo all'utilizzo come combustibile solido secondario (CSS) negli impianti Waste-to-Energy (WtE), negli altiforni e nelle industrie di cemento, per via del suo potere calorifico (il PCI dei campioni di fluff analizzati è compreso tra 23-31 MJ/kg). Il decreto ministeriale 22 del 2013, all'articolo 13, specifica che è possibile utilizzare un sottolotto di CSS-Combustibile, in relazione al quale è stata emessa una dichiarazione di conformità, nei cementifici (impianti di produzione di cemento con capacità di produzione superiore a 500 ton/d di clinker) e nelle centrali termoelettriche (impianti di combustione con potenza termica oltre 50 MW). Se, da una parte, l'alto PCI del fluff lo fa risultare adatto al recupero termico, dall'altra, i contaminanti contenuti nel rifiuto (metalli pesanti) e quelli che possono generarsi durante la combustione (HCl, PCB e PCDD/Fs, ossidi di azoto e di zolfo), rappresentano una criticità. Sempre nel DM 22/13 si afferma che si può far cessare la qualifica di alcune categorie di rifiuti, classificandole come CSS. Nell'allegato 1 di tale decreto vi è una tabella che riporta i valori di PCI (parametro economico), di Cl (parametro di processo) e di Hg (parametro ambientale) che permettono al rifiuto di essere identificato come CSS. Nell'allegato si

specifica che si classifica come CSS-combustibile, il combustibile secondario con PCI e CI come definito dalle classi 1, 2, 3, mentre per l'Hg si fa riferimento solo alle classi 1 e 2.

Tabella 7: Tabella 1 tratta dall'allegato 1 del DM 22/13, che riporta la classificazione dei CSS dalla UNI EN 15359.

| Caratteristiche di classificazione |                   |                 |                          |             |             |             |             |
|------------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Caratteristica                     | Misura statistica | Unità di misura | Valori limite per classe |             |             |             |             |
|                                    |                   |                 | 1                        | 2           | 3           | 4           | 5           |
| PCI                                | media             | MJ/kg t.q.      | $\geq 25$                | $\geq 20$   | $\geq 15$   | $\geq 10$   | $\geq 3$    |
| CI                                 | media             | % s.s.          | $\leq 0,2$               | $\leq 0,6$  | $\leq 1,0$  | $\leq 1,5$  | $\leq 3$    |
| Hg                                 | mediana           | mg/MJ t.q.      | $\leq 0,02$              | $\leq 0,03$ | $\leq 0,08$ | $\leq 0,15$ | $\leq 0,50$ |
|                                    | 80° percentile    | mg/MJ t.q.      | $\leq 0,04$              | $\leq 0,06$ | $\leq 0,16$ | $\leq 0,30$ | $\leq 1,00$ |

Nella Tabella 2 dell'allegato 1, riportata in appendice (Tabella 31), sono poi fissati i limiti per i metalli (parametri chimici), mentre non vi sono dei limiti per le ceneri e l'umidità (parametri fisici). Nell'allegato 2 si specificano quali rifiuti non sono ammessi per la produzione di CSS-Combustibile. Il fluff, contrassegnato dal codice CER 191004, non è presente nell'elenco, quindi può essere sottoposto al trattamento. Invece sono elencati, quindi non utilizzabili come CSS, alcuni rifiuti derivanti dall'attività di bonifica degli ELVs come: 160106, veicoli fuori uso, non contenenti liquidi né altre componenti pericolose, 160116, serbatoi per gas liquido, 160117, metalli ferrosi e 160118, metalli non ferrosi.

In questo capitolo, si descrive la procedura utilizzata per determinare il cloro e lo zolfo presenti nei campioni di fluff, provenienti dall'impianto CSR, per comprendere se sia possibile classificare il rifiuto da cui derivano come CSS e per eseguire, in seguito, alcuni bilanci di massa atti a valutare i flussi di contaminanti che si produrrebbero durante un'eventuale combustione.

L'individuazione del contenuto di cloro e zolfo, presenti nei campioni di fluff, è fondamentale per poter comprendere le quantità di acido cloridrico e di ossidi di zolfo che si generano se si sottopone il fluff a un trattamento di recupero termico. L'acido cloridrico presente nei fumi danneggia, da un lato, le componenti dell'impianto, in quanto esercita un'azione corrosiva, dall'altro, è tossico per gli esseri umani e se inalato può provocare danni al sistema respiratorio. Gli ossidi di zolfo liberati nell'aria se inspirati sono irritanti per le vie respiratorie e possono causare asma, tracheiti, bronchiti.

Durante le misurazioni, sono state analizzate le seguenti serie di materiali:

- la serie ML1, proveniente da un "pezzo unico", caratterizzato da densità superiore ad 1 g/cm<sup>3</sup> ed estratto dal fluff pesante luglio, è costituita da tre campioni (ML1-4, ML1-5, ML1-6);
- la serie PL, proveniente da una miscela di pezzi di plastica estratti dai due campioni di fluff pesante, e caratterizzati da densità inferiore a 1 g/cm<sup>3</sup>, è costituita da 6 campioni (PL1, PL2, PL3, PL4, PL5, PL6,);
- la serie LM, proveniente da una miscela di pezzi di plastica estratti dai campioni di fluff leggero (senza differenziazione di densità, è costituita da 8 campioni (LM1, LM2, LM3, LM4, LM5, LM6, LM7, LM8). Sono state eseguite le determinazioni di cloro e zolfo su questi campioni perché se si pensasse di valorizzare termicamente la plastica è molto difficile che si faccia prima una ripartizione in pesante e leggera.
- la serie PVC, proveniente da una lastra contenente PVC, è costituita da tre campioni (PVC1, PVC2, PVC3) ed è utilizzata per capire se il procedimento di analisi potesse essere ritenuto valido;

- la serie PET è costituita da 4 campioni ed è utilizzata per capire se il procedimento di analisi potesse essere ritenuto valido (PET 1, PET 2, PET1\_1, PET1\_2);
- la serie dei bianchi caldi è costituita da 4 campioni ed è utilizzata per capire se la soluzione digerita in cui sono stati fatti sciogliere i campioni di fluff contiene Cl (BC5, BC6, BC1-5, BC1-6);
- la serie dei bianchi freddi è costituita da 4 campioni ed è utilizzata per capire se la soluzione in cui sono stati fatti sciogliere i campioni di fluff contiene Cl prima del processo di digestione (BF1, BF2, BF5, BF6).

Il contenuto di cloro è stato determinato sui campioni della serie ML1, PL, LM, PVC, PET, dei bianchi caldi e dei bianchi freddi. Il contenuto di zolfo è stato determinato solo sui campioni delle serie ML1, PL e LM.

La procedura utilizzata per la per la determinazione di cloro e zolfo in un CSS, di origine e composizione variabili, è regolata dalla norma UNI EN 15408\_2011. Il metodo prevede l'ossidazione del materiale, per mezzo di una combustione all'interno di una bomba calorimetrica (la stessa che si usa per la determinazione del valore del PCS, che poi può essere utilizzato per risalire a quello del PCI), contenente ossigeno sotto pressione, e l'assorbimento dei fumi prodotti in una soluzione assorbente (acqua distillata o soluzione di KOH 0,2 mol/L). Misurando le concentrazioni dei cloruri e dei solfati contenuti nella soluzione, si possono ricavare le quantità contenute nel CSS di partenza. Per rilevare il contenuto di cloruri e solfati all'interno dei campioni di fluff, provenienti dall'impianto CSR, non è stato utilizzato questo procedimento. Si è preferito adoperare una procedura più rapida dal punto di vista della durata dell'operazione, che ha consentito di preparare più campioni contemporaneamente. È stato scelto di utilizzare la digestione in microonde, un metodo messo a punto per sostituire la combustione e l'assorbimento dei fumi. La concentrazione di Cl e S sui campioni di fluff digeriti è stata poi valutata con uno spettrofotometro. Il metodo utilizzato per il cloro può essere schematizzato come segue.

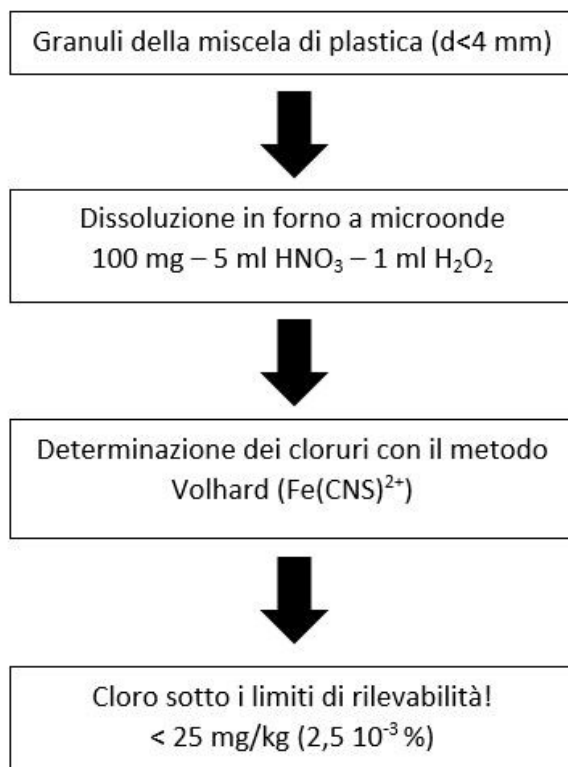


Figura 45: Schematizzazione della procedura usata per la determinazione del cloro nei campioni.

La digestione dei campioni è avvenuta, inserendo all'interno di alcuni vessel circa 100 mg di materiale, finemente suddiviso, insieme a 5 ml di una soluzione di acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 65% e 1 ml di una soluzione di perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30%. L'acido nitrico a caldo e l'acqua ossigenata sono due reagenti di solubilizzazione che esercitano anche un'azione di ossidazione. Il sistema, così formato, è stato riscaldato tramite microonde nel seguente modo:

- 5 minuti 250 W,
- 5 minuti 400 W,
- 5 minuti 650 W,
- 5 minuti 250 W,
- 5 minuti ventilazione.



*Figura 46: Campioni inseriti nel microonde per la digestione.*

Una volta terminata la digestione è stato necessario filtrare i campioni che presentavano delle torbidità perché altrimenti la lettura allo spettrofotometro sarebbe stata disturbata da interferenze. La filtrazione è stata eseguita con filtri Whatman 542, il cui grado di filtrazione è pari a  $2,7 \mu\text{m}$ . I campioni filtrati appartengono alle serie PL, LM e PET.

Lo spettrofotometro con cui è stata effettuata la misura delle concentrazioni è uno strumento, che usando una sorgente luminosa, è in grado di eseguire analisi quantitative su di un campione. Lo strumento si basa sull'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche monocromatiche da parte delle molecole chimiche in soluzione. In particolare viene sfruttata la capacità della luce di essere assorbita a diverse frequenze dalle sostanze chimiche. Lo strumento è costituito dalle seguenti componenti:

- una sorgente continua: una lampada che emette radiazione luminosa in una determinata frazione spettrale,
- un monocromatore: un prisma o un reticolo che permette di filtrare la radiazione in arrivo dalla lampada in modo da far passare una determinata lunghezza d'onda che sia caratteristica della specie chimica da rilevare,
- una cuvetta: un parallelepipedo in vetro posto all'interno dello strumento,

- un rivelatore: di solito un tubo fotomoltiplicatore che misura l'intensità della radiazione luminosa che passa attraverso il campione
- un sistema di elaborazione del segnale: un calcolatore che permette di impartire i comandi, tracciare la retta di taratura e di eseguire i calcoli statistici

Lo strumento funziona nel seguente modo. La luce generata dalla sorgente attraversa il monocromatore, il campione posto nella cuvetta e termina il suo percorso sul rivelatore. Una quota parte della radiazione, attraversando il campione, è assorbita da parte della soluzione. Lo strumento è proprio in grado di determinare questo parametro definito assorbanza.

$$A = \log(I_0/I_1) \quad (1)$$

Dove:

- $I_0$  è la radiazione incidente,
- $I_1$  è la parte di radiazione incidente, che dopo aver attraversato il campione raggiunge il rivelatore.

Dal valore di assorbanza lo strumento è in grado di fornire i valori di concentrazione di una determinata sostanza. Questo perché l'assorbanza  $A$  è definita dalla legge di Lambert e Beer come

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (2)$$

Dove

- $\varepsilon$  è il coefficiente di assorbività molare, che è specifico della sostanza chimica in esame (L/(mol cm)) e rappresenta l'Assorbanza (o Densità Ottica) di una soluzione con concentrazione 1M e a cammino ottico unitario (1cm)
- $l$  è il cammino ottico, cioè lo spessore in cm della soluzione attraversata dalla luce monocromatica
- $C$  è la concentrazione della soluzione espressa in termini di molarità (mol/L)

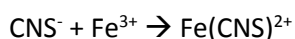
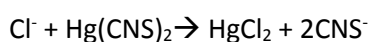
Prima di eseguire le misurazioni si è dovuto tracciare la retta di taratura concentrazione-assorbanza, perché conoscendo l'equazione della retta, è possibile ricavare il valore di concentrazione della soluzione inserita nella cuvetta, a partire dal valore di assorbanza misurato. Per costruire la retta di taratura bisogna rilevare l'assorbanza di alcuni campioni a concentrazione nota, sono stati preparati perciò 4 standard cioè 4 soluzioni con determinati valori di concentrazione.

### 3.4.1 DETERMINAZIONE DEL CLORO

Per realizzare la retta di taratura del Cl sono state utilizzate delle soluzioni da 0,1 mg Cl<sup>-</sup>/l, 0,5 mg Cl<sup>-</sup>/l, 1 mg Cl<sup>-</sup>/l, 5 mg Cl<sup>-</sup>/l. Le soluzioni sono state preparate andando a inserire in un matraccio da 100 ml rispettivamente 10 µl, 50 µl, 100 µl e 500 µl di una soluzione di Cl<sup>-</sup> di concentrazione 1000 mg/l portando a volume con acqua distillata.

Successivamente gli standard sono stati fatti reagire andando a miscelare 10 ml di ciascuno standard con i due 2 reattivi utilizzati nel metodo Volhard: 2 ml del reattivo al solfato di ferro (II) ammonio e 1 ml del reattivo al tiocianato di mercurio (Hg(CNS)<sub>2</sub>).

Dopo aver aggiunto queste due sostanze i campioni hanno cambiato colore perché gli ioni cloruro, in presenza di tiocianato di mercurio, determinano la formazione di cloruro di mercurio e la liberazione di ioni tiocianato.





Tali ioni in presenza di solfato di ferro e di ammonio ossidato reagiscono con lo ione ferro  $3+$  per dare luogo al complesso colorato  $\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}$ . La colorazione è più scura in funzione della concentrazione di cloruri. Per misurare la concentrazione di Cl è stata utilizzata una radiazione luminosa con lunghezza d'onda di 463 nm. Sono state eseguite tre sessioni di misurazione per i cloruri e ogni volta è stato quindi necessario costruire la retta di taratura. Si riportano in appendice le rette di taratura costruite.



*Figura 47: Campioni utilizzati per realizzare la retta di taratura per misurare la concentrazione di cloruri, da sinistra a destra si passa dal meno concentrato al più concentrato.*

Le misure di assorbanza dei campioni sono eseguite nello stesso modo di quelle degli standard, cioè andando a miscelare 10 ml di digerito del campione con 2 ml del reattivo al solfato di ferro (II) ammonio e 1 ml del reattivo al tiocianato di mercurio. Sulla base dell'equazione della retta di taratura lo strumento restituisce, per i campioni, i valori di concentrazione. Quando i campioni hanno delle concentrazioni maggiori di 5 mg/l, e quindi quando presentano un colore rosso molto intenso, si è in una situazione di saturazione e, poiché il massimo valore rilevato dallo strumento utilizzato è proprio di 5 mg/l, è indispensabile una diluizione. È stato necessario diluire i campioni della serie PVC. La diluizione è stata eseguita prelevando un volume di 100  $\mu\text{l}$  da ciascun campione della serie e aggiungendo 9.90 ml di acqua distillata, inserendo successivamente i due reattivi.



*Figura 48: Soluzioni realizzate a partire da un campione della serie PVC, il campione centrale è quello non diluito e quello a destra è quello diluito*



Dai valori di concentrazione è possibile ricavare la massa di cloro contenuta nella frazione solida di partenza, conoscendo la quantità di campione solido sottoposto a digestione e sapendo che il volume di ogni digerito è pari a 50 ml.

$$\% \text{ di Cl nella fase solida} = \frac{\text{Concentrazione} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \cdot \text{Volume} [\text{l}]}{\text{Massa totale} [\text{mg}]} \cdot 100 \quad (3)$$

Nel caso dei campioni diluiti è ancora necessario moltiplicare per un fattore di 100 dal momento che si inseriscono 0,1 ml di soluzione al posto che 10 ml.

Analizzando i valori che sono stati ottenuti per i bianchi si nota che quelli freddi contengono cloro al di sotto della soglia di rilevabilità, mentre quelli caldi mostrano valori abbastanza elevati (compresi tra 2,0 mg/l e 4,9 mg/l), questo è dovuto probabilmente al fatto che durante la digestione si libera del cloro presente in forma in legata. Sarebbe quindi necessario scalare i valori di concentrazione ricavati per i digeriti dei campioni, sottraendo le concentrazioni ottenute per i digeriti dei bianchi caldi. Ma, dal momento che le concentrazioni dei digeriti dei campioni, riportate in Tabella 35, in Tabella 36 e in Tabella 37, in appendice, non differiscono in modo sostanziale da quelle dei digeriti dei bianchi caldi, si può capire immediatamente che il fluff in esame non contiene un contenuto elevato di Cl.

Analizzando i valori di concentrazione ottenuti nel caso dei campioni di PET si può notare che il metodo di misurazione adottato funziona correttamente. Il contenuto di cloro nella serie PET si avvicina molto a quello presente nei bianchi caldi. Questo indica che il cloro presente nei PET è dovuto alla reazione dei reattivi durante la digestione e quindi come ci si aspettava il Cl è assente nel campione solido di PET.

Osservando le percentuali di cloro dei campioni della serie PVC, si osserva che sono inferiori a quelle che si trovano dal calcolo stechiometrico sul polimero del PVC. Questo fenomeno è con molta probabilità dovuto al fatto che la lastra di partenza da cui è stato ricavato il campione solido contiene anche altri additivi oltre al PVC puro.

Nel complesso, nei campioni di fluff sono state trovate delle concentrazioni di cloro che permetterebbero di classificare il rifiuto come CSS. Per capire se il rifiuto possa essere valorizzato termicamente bisogna ancora valutare se le concentrazioni di contaminanti nei fumi prodotti dalla combustione rispettano i limiti di legge.

### 3.4.2 DETERMINAZIONE DELLO ZOLFO

Sulle serie PL, LM e ML1 sono effettuate ulteriori misurazioni, sempre con lo spettrofotometro, per rilevare la concentrazione di zolfo nei campioni di fluff.

Sono stati preparati, innanzitutto, gli standard per realizzare la retta di taratura. I 4 standard preparati sono di concentrazione 1 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ , 5 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ , 10 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$  e 50 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$  e sono preparati andando a inserire in matracci da 50 ml rispettivamente 50  $\mu\text{l}$ , 250  $\mu\text{l}$ , 500  $\mu\text{l}$ , e 2500  $\mu\text{l}$  di una soluzione di  $\text{SO}_4^{2-}$  di concentrazione 1000 mg/l, portando poi a volume con acqua distillata. Da ogni standard è prelevata una quota di 10 ml a cui si aggiunge 500  $\mu\text{l}$  di un reattivo alla glicerina e un cucchiaino di cloruro di bario. Il campione così preparato è poi miscelato inserendo un'ancoretta e ponendo il campione su un agitatore magnetico che lo agita per un minuto. La miscelazione porta in sospensione il solfato di bario e la glicerina contenuta nel reattivo aiuta a mantenere la sospensione. Dopo 10 minuti, prima che il sale precipiti, si esegue la misura nello spettrofotometro (lunghezza d'onda 420 nm). In questo caso si realizza una misura in turbidimetria, andando a misurare la luce assorbita dal sale rimasto in sospensione. Dai dati riportati nella Tabella 39 in appendice si può concludere che gli ossidi di zolfo non rappresentano un problema, per questo tipo di rifiuto, visto che lo zolfo è presente

in quantità minime, inferiori alla soglia di rilevabilità dello strumento utilizzato (considerata pari a un decimo del valore della concentrazione dello standard più basso).

## 4 SOLUZIONI PER IL RICICLO E IL RECUPERO ENERGETICO PROPOSTE

### 4.1 SOLUZIONI PER IL RICICLO

Per capire in quale modo sia possibile riciclare il car fluff è necessario conoscere le caratteristiche meccaniche di questo materiale. Quindi dopo aver compreso quali tipologie di polimeri sono presenti nei campioni sono stati realizzati dei provini da sottoporre alle prove di trazione. I provini sono stati formati nel Laboratorio Tecnologico del DISAT, situato presso la sede di Alessandria, mentre le prove di trazione si sono svolte nel Laboratorio Prove Meccaniche del DISAT, presso la sede centrale del Politecnico di Torino. Entrambe le attività sono state condotte sotto la supervisione dell'Ingegnere Mario Pietroluongo.

#### 4.1.1 FORMATURA DI PROVINI DA SOTTOPORRE A PROVE DI TRAZIONE

Il materiale utilizzato per realizzare i provini, da sottoporre alle prove di trazione, proviene dal campione di fluff pesante di densità minore di  $1 \text{ g/cm}^3$  di luglio. Per poter ottenere questi manufatti il materiale è stato innanzitutto pellettizzato e ridotto in piccole scaglie per mezzo di una macchina detta pellettizzatrice.



*Figura 49: Campione pellettizzato.*

I provini sono stati ottenuti con la tecnica di stampaggio a compressione. Per questa operazione si utilizza una pressa, cioè una macchina discontinua caratterizzata da un telaio fisso e da una traversa mobile. A questi due elementi sono fissati gli elementi dello stampo, riscaldati sino alla temperatura di stampaggio. La cavità dello stampo viene riempita di materiale polimerico e successivamente viene chiusa. Il materiale all'interno dello stampo viene portato a una certa temperatura e compresso, in questo modo fluisce fino a riempire tutte le parti dello stampo. Una volta raggiunta la temperatura necessaria a far plasticizzare il materiale si aspetta il tempo necessario (qualche minuto) affinché i processi diffusivi, che rendono i pellets di partenza un manufatto unico, possano avvenire [45].

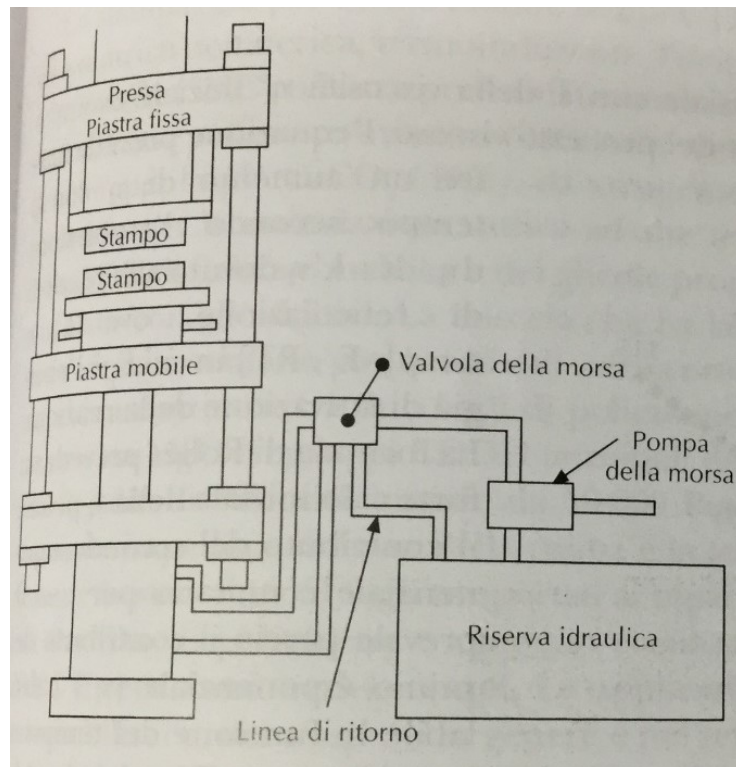


Figura 50: Rappresentazione grafica di una pressa tratta da [45].

Con il fluff sono stati realizzati dei provini ad osso di cane, in modo da poterli successivamente sottoporre a prove di trazione. Innanzitutto, lo stampo è stato riempito con circa 4 g di materiale.



Figura 51: Stampo.





*Figura 52: Materiale inserito nello stampo.*



*Figura 53: Stampo riempito con il materiale.*

Successivamente lo stampo è stato coperto da una lastra e inserito nella pressa. A questo punto si fa salire la traversa e il materiale viene compresso e riscaldato. Inizialmente, le piastre esterne sono state portate a 180°C (solo per i primi due provini), ma poiché si notava ancora troppo la forma dei grani si è poi arrivati a 190°C. Per capire da quale temperatura partire sono stati utilizzati i dati ottenuti durante l'analisi speditiva dei polimeri descritta nel capitolo precedente, ma per avere maggiori certezze i colleghi del dipartimento DISAT hanno realizzato delle prove standardizzate DSC (calorimetria differenziale a scansione), su 7 campioni di fluff pesante di densità minore di 1 g/cm<sup>3</sup> di luglio che sono stati poi pellettizzati e formati. Queste prove hanno permesso di ricavare informazioni sui punti di fusione dei materiali e quindi sulla tipologia di polimero.

Dei 7 campioni analizzati uno aveva il massimo, del picco di fusione, a 136,02°C (polietilene), mentre gli altri sei intorno ai 165°C (polipropilene). A partire da questi valori è stata decisa la temperatura di fusione iniziale.



*Figura 54: Pressa utilizzata per realizzare i provini*

Dopo aver atteso 1,40 minuti si sono ripetutamente alzate e abbassano le piastre in modo da effettuare un degasaggio. A questo punto è stata applicata una pressione di 150 bar, per circa 2 minuti, mantenendo sempre la temperatura di 180°C, per i primi due provini, e di 190° C, per gli altri otto. Infine, prima di estrarre, il pezzo, è stata necessaria un'operazione di raffreddamento con acqua di rete fino a 90°C e, prima di aprire le piastre, è stata insufflata dell'aria, per eliminare tutti i residui di acqua.



*Figura 55: Provino ottenuto dallo stampaggio*

Il provino ottenuto ha le seguenti dimensioni:

- 14,5 cm: lunghezza totale,
- 10 cm: lunghezza del tratto utile,
- 1 cm: larghezza del tratto utile,
- 2 cm: larghezza delle estremità,
- 2 mm: spessore.

### 4.1.2 PROVE DI TRAZIONE

Sui provini ad osso di cane, realizzati in precedenza con lo stampaggio a compressione è stata eseguita la prova di trazione. Si tratta di una prova che serve a caratterizzare il comportamento meccanico del materiale. Durante la prova si fa riferimento al tratto utile dei provini, di sezione costante di circa 1 cm e di lunghezza iniziale di circa 10 cm. La prova di trazione si realizza imponendo una velocità costante di traslazione della parte mobile della macchina. La misura istantanea della lunghezza del provino è eseguita mediante un estensimetro e la forza agente lungo l'asse è misurata da una cella di carico. La prova termina quando il provino si rompe. Dalla prova si ottiene una curva che lega la forza di carico  $F$  all'allungamento  $\Delta L = L - L_0$ , dove  $L$  è la lunghezza del tratto utile quando è applicata la forza  $F$ . Da questa curva forza-allungamento è possibile ricavare la curva sforzo-deformazione, da cui sono deducibili le caratteristiche meccaniche del materiale.



*Figura 56: Macchina utilizzata per la prova di trazione.*

Le caratteristiche meccaniche che si ricavano effettuando questa prova (come modulo elastico, limite di snervamento, sforzo massimo o carico di rottura e deformazione percentuale a rottura) permettono di valutare l'elasticità, la rigidità e la deformabilità del materiale.

I provini utilizzati sono costituiti da materiale molto eterogeneo e per questo motivo durante la prova si è verificato che circa la metà dei provini non si è rotta nel tratto utile ma spesso al di fuori di questa zona, all'interfaccia tra grani di materiali diversi.





*Figura 57: Provino sottoposto alla prova di trazione rotto correttamente.*



*Figura 58: Provini sottoposti alla prova, rotti al di fuori del tratto utile.*





*Figura 59: Dettaglio di un provino rotto al di fuori della zona utile.*

Dai risultati che si sono ottenuti da questa prova si può concludere che la frazione termoplastica ricavata dal fluff potrebbe essere utilizzata per applicazioni non molto prestazionali. Per capire le vere proprietà meccaniche, sarebbe necessario approfondire lo studio realizzando dei provini che non si rompano per frattura intergranulare. Questo fenomeno si è verificato perché la tecnica di stampaggio a compressione, utilizzata per la formatura dei polimeri, non ha garantito i fenomeni di diffusione di materia necessari a fare compenetrare i pellets. Se si creassero nuovi provini, sempre con questa tecnica, aumentando però i tempi di stampaggio, si rischierebbe di far degradare i polimeri, dal momento che i fenomeni di diffusione della materia allo stato solido o rammollito sono piuttosto lenti. Per ottenere provini uniformi ed omogenei, bisogna ricorrere allo stampaggio ad iniezione. Le macchine da iniezione sono costituite da due parti, una destinata all'iniezione del materiale e l'altra allo stampo. Prima della fase di iniezione, il materiale, sotto forma di pellets, è riscaldato, rammollito e mescolato continuamente nella vite, dunque ciò che si inietta è già un materiale omogeneo. Siccome non esiste più un granulo vero e proprio i provini che si producono alla fine del processo sono uniformi e non possono dare fenomeni di rottura intergranulare [45]. Non si è potuto utilizzare già questa tecnica di formatura perché la quantità di materiale a disposizione non era sufficiente, perché si conoscevano solo a livello ancora troppo indicativo i polimeri presenti e vi era il rischio della presenza di piccole parti di termoindurente che avrebbero potuto bloccare il processo di iniezione.

## 4.2 RECUPERO ENERGETICO

### 4.2.1 IL TERMOVALORIZZATORE DI TORINO

La frazione di fluff pesante contenente polimeri termoindurenti, quindi quella più difficilmente riciclabile, può essere destinata a un processo di termovalorizzazione, dal momento che si tratta di un materiale che, come già detto in precedenza, presenta delle caratteristiche di PCI che lo rendono idoneo a questo tipo di trattamento. La direttiva comunitaria 2000/53 CE permette il recupero energetico dell'ASR per un massimo del 10% in peso del veicolo.

Per il fluff pesante, proveniente dall'impianto FCA, la termovalorizzazione avverrebbe nell'impianto sito nella città metropolitana di Torino, nella zona Gerbido, gestito dalla TRM s.p.a. (società del Gruppo IREN). Nell'inceneritore sono attualmente smaltiti rifiuti solidi urbani (R.S.U.) residuali dalla raccolta differenziata, come rifiuti domestici, da strade ed aree pubbliche e da aree verdi, e rifiuti speciali assimilabili agli urbani (R.S.A.), cioè frazioni di rifiuti che provengono da lavorazioni industriali e da attività commerciali. Nell'impianto non sono trattati fanghi derivanti dal trattamento acque e rifiuti da attività sanitarie e ovviamente non sono accettati rifiuti urbani pericolosi come medicinali scaduti o pile. I rifiuti trattati provengono dalla Città di Torino ma anche da altri comuni della Città Metropolitana. Le principali caratteristiche dell'impianto sono riportati in Tabella 8.

*Tabella 8: Caratteristiche principali dell'impianto di termovalorizzazione di Torino.*

|                                                 |                         |
|-------------------------------------------------|-------------------------|
| <b>Potenzialità autorizzata (RSU e RSA)</b>     | 421.000 ton/y           |
| <b>PCI di progetto</b>                          | 11.000 kJ/kg            |
| <b>Campo di variazione del PCI</b>              | min. 6 – max. 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 TOE              |
| <b>Ceneri pesanti</b>                           | 23% del RSU in ingresso |
| <b>Ceneri volanti</b>                           | 2% del RSU in ingresso  |

L'impianto ha iniziato la sua attività commerciale verso la metà del 2014. La potenzialità autorizzata, come riportato in Tabella 8, è di 421.000 ton/y, ma nello stesso anno il Decreto Legge 133/2014 autorizza gli impianti di recupero energetico di rifiuti a lavorare alla massima potenzialità e non solo a quella autorizzata. Infatti i rifiuti trattati negli anni 2014, 2015 e 2016 sono maggiori di 421.000 t (come riportato in Tabella 9).

*Tabella 9: Quantità di rifiuti trattati.*

| Anno                          | 2014    | 2015    | 2016    |
|-------------------------------|---------|---------|---------|
| <b>Rifiuti trattati (ton)</b> | 420.500 | 472.756 | 450.000 |

La massima potenzialità dell'impianto è un valore legato alla capacità termica della griglia. In Tabella 8 è riportato il campo di variazione del PCI che va da 6 a 16 MJ/kg. Questo intervallo di valori dipende dal tipo di tecnologia utilizzata. Nell'impianto di Torino la combustione avviene in un forno a griglia mobile raffreddata ad aria con ricircolo fumi; la massima potenzialità dipenderà quindi dalle caratteristiche della griglia utilizzata. Come è mostrato dal grafico riportato in Figura 60 all'aumentare del PCI diminuisce la quantità di rifiuti trattabili, mentre al diminuire del PCI si verifica un aumento dei quantitativi di rifiuti trattabili. Le condizioni di funzionamento dell'impianto di termovalorizzazione devono ricadere all'interno dell'area colorata in grigio.

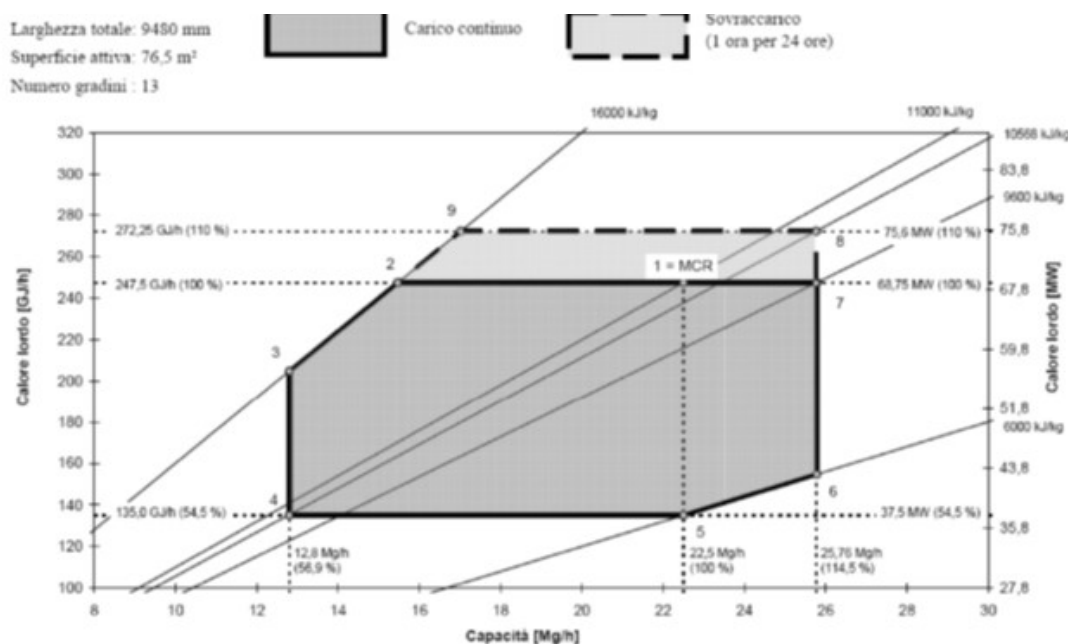


Figura 60: Campo di variazione del PCI.

Il potere calorifico medio del rifiuto alimentato all'impianto nel corso degli anni 2014 – 2016 si attesta attorno a valori dell'ordine di 8,5-9 MJ/kg. Se l'impianto oltre alla usuale alimentazione ricevesse una alimentazione di fluff pesante, il risultato sarebbe quello di aumentare il potere calorifico e l'efficienza di combustione, riducendo però la quantità di rifiuto trattabile. In Tabella 10 ne è riportata una simulazione.

Tabella 10: Potere calorifico inferiore e quantità di rifiuti trattati.

| PCI<br>(MJ/kg) | Quantità<br>(ton/y) |
|----------------|---------------------|
| 11             | 580.000             |
| 11,5           | 560.000             |
| 12             | 530.000             |
| 12,5           | 510.000             |
| 13             | 490.000             |

In Tabella 10 è mostrato come cambia la potenzialità dell'impianto, in termini di quantitativo massimo di rifiuti trattabili, in funzione del PCI. La quantità massima di fluff da introdurre dovrà perciò essere tale da non aumentare il potere calorifico degli RSU e RSA, attualmente in ingresso, al di sopra di un massimo di 16 MJ/kg.

## 4.2.2 FUNZIONAMENTO DELL'IMPIANTO DI TEROVALORIZZAZIONE

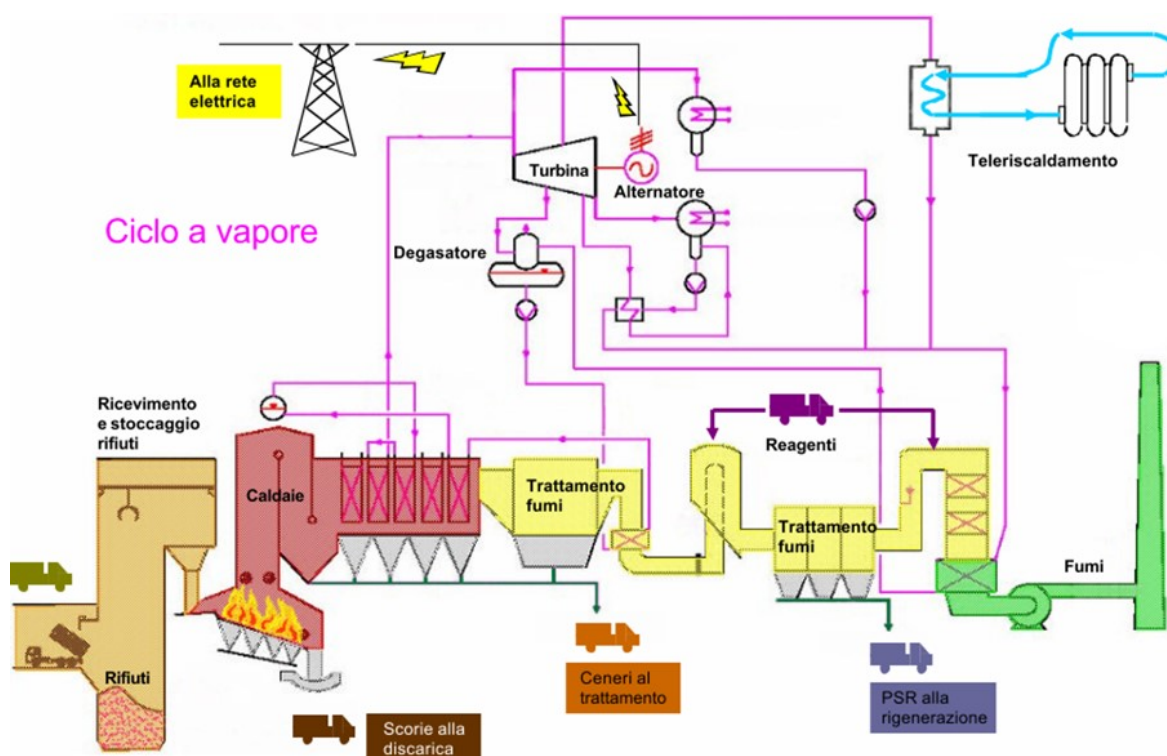


Figura 61: Schema dell'impianto di termovalorizzazione di Torino tratta da [43].

**CONFERIMENTO DEI RIFIUTI**

Il punto di partenza del processo di trattamento è il conferimento dei rifiuti. Prima di consegnare i rifiuti, tutti i mezzi di trasporto autorizzati devono passare attraverso un portale di controllo radioattività, solo successivamente giungono al locale pesa, in cui avviene la verifica dei documenti e la pesatura.

Superati i controlli, i mezzi possono entrare nell'avanfossa, dove in corrispondenza di una delle 10 bocche di lupo scaricano i rifiuti. Il bacino di raccolta ha una capacità massima di 18.000 m<sup>3</sup> e può accumulare rifiuti fino a 5 giorni ad impianto spento. Per posizionare i rifiuti sulle tramogge in ingresso alle griglie dei forni di incenerimento i gruisti utilizzano delle benne a polipo. Le tramogge di ingresso sono tre.

Nella fossa è previsto un sistema antincendio, che prevede 6 monitori (cannoni ad acqua), posti sul bordo del piano tramogge e alcuni idranti manuali. Nel caso l'incendio si verifichi all'interno delle tramogge, sono stati installati 3 monitori a comando elettrico, uno sul bordo di ogni tramoggia.

**SISTEMA GRIGLIA-CALDAIA**

La combustione dei rifiuti avviene su tre griglie mobili a spinta inversa. Le griglie sono inclinate di 26° verso il piano orizzontale, dal caricatore allo scarico scorie, e sono dotate di gradini fissi e mobili alternati. Ogni griglia, di superficie di circa 77 m<sup>2</sup>, è formata da 4 treni paralleli ed è suddivisa in 5 zone trasversali. La velocità di avanzamento si regola attraverso il movimento alternato dei barrotti, mentre l'altezza dello strato finale dei rifiuti, compresa tra 0,3 e 0,6 m, è governata da due tamburi rotanti, azionati da un cilindro idraulico, che garantiscono la totale copertura della griglia. I rifiuti distesi sulla griglia permettono di proteggere i barrotti dall'irraggiamento termico, infatti, in questo modo, la temperatura massima della griglia non supera i 300°C nonostante la combustione avvenga tra 1000 e 1200°C.

I rifiuti permangono per circa un'ora sulla griglia, dove bruciano grazie all'aria primaria, che agisce da comburente, insufflata sotto la griglia. I barrotti permettono il passaggio dell'aria primaria e la ripartizione su tutto il letto. Vengono poi insufflati aria secondaria e fumi di ricircolo per migliorare e completare il processo di combustione secondaria in caldaia.

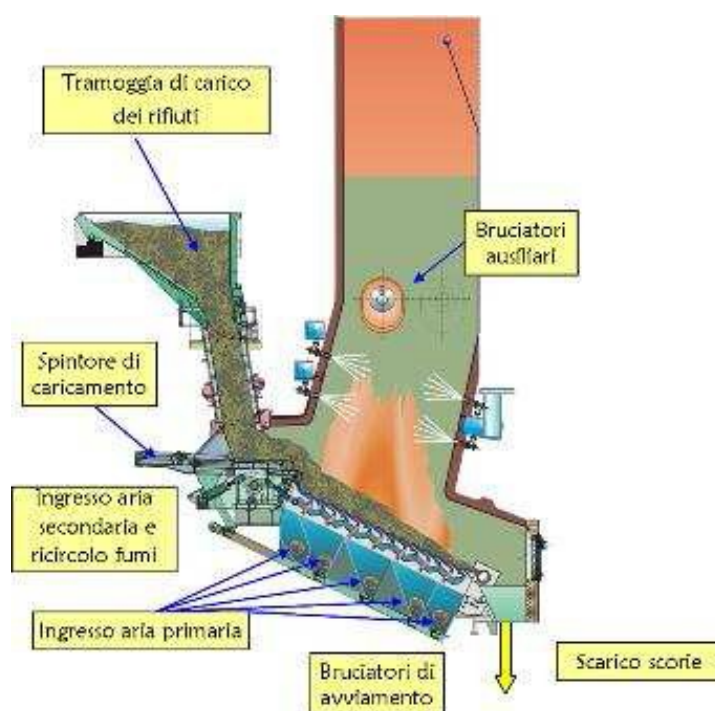


Figura 62: Sistema forno-caldaia tratta da [43].

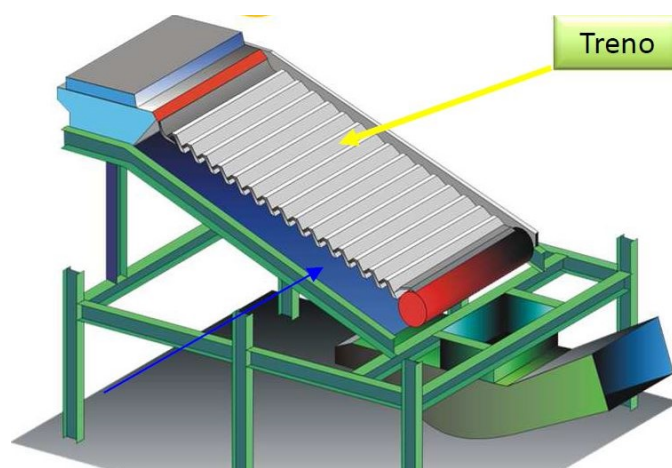


Figura 63: Rappresentazione di uno dei treni della griglia tratta da [43].

Al di sopra di ogni griglia vi è una caldaia. Ogni caldaia è formata da tre canali radianti verticali e una parte convettiva orizzontale in cui sono installati i banchi scambiatori verticali. All'interno dei banchi circola acqua in pressione. Quest'acqua, riscaldata dai fumi caldi, alimenta la turbina a vapore (sotto forma di vapore). Per proteggere le pareti della caldaia soggette ad alte temperature sono installate tavole di materiale refrattario e per proteggerle da sostanze acide e chimicamente aggressive, si utilizza una lega di Incolnel 625.



### GRUPPO TURBINA

Il vapore prodotto nelle tre caldaie è sfruttato per la produzione di energia elettrica e/o termica, che avviene nell'area di recupero energetico. L'impianto può lavorare in assetto solo elettrico, se la turbina, a cui è inviato il vapore, trasforma la sua energia termica in energia elettrica. L'impianto può altrimenti lavorare in assetto cogenerativo, se parte del vapore che si produce in caldaia viene spillato a metà della turbina e ceduto ad uno scambiatore per la produzione di acqua calda da inviare al teleriscaldamento. Attualmente l'impianto lavora in assetto solo elettrico. L'acqua utilizzata nel ciclo termico è preventivamente demineralizzata, in un apposito impianto, ed è arricchita con additivi chimici, stoccati in serbatoi dedicati. Gli additivi evitano che i gas disciolti allo stato naturale provochino corrosione e incrostazioni nella turbina, nelle tre caldaie, nelle tubazioni e nelle altre apparecchiature.

### SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO

Il vapore che ha ceduto tutta la sua energia cinetica alla turbina viene ricondensato in uno scambiatore a fascio tubiero, attraverso l'utilizzo di acqua di raffreddamento. Dopo il condensatore è presente un sistema di torri ibride "wet-dry" e "no plume" costituito da sei celle di raffreddamento che hanno la funzione di raffreddare l'acqua utilizzata per la condensazione e consentono di ridurre la formazione dell'innocuo pennacchio di vapore prodotto dai camini delle ventole.

### SISTEMA DI TRATTAMENTO FUMI

#### 1° STADIO DI DEPURAZIONE: ELETTROFILTRO

Nell'elettrofiltro avviene la depolverizzazione dei fumi. In questo stadio di trattamento le particelle di polvere trasportate dai fumi (circa il 99%), vengono sottoposte ad un campo elettrostatico. Questo campo permette di attirare le ceneri sulle piastre di metallo, dette piatti di raccolta, poste all'interno del filtro. Attraverso un sistema meccanico a percussione le ceneri che aderiscono ai piatti sono fatte cadere nelle tramogge. Le ceneri raccolte nell'elettrofiltro e quelle che provengono dalla caldaia sono stoccate in sili e inviate agli impianti che si occupano del loro trattamento e inertizzazione, per la riduzione della mobilità degli elementi tossici, attraverso incapsulamento in una matrice solida. Dopo l'elettrofiltro si misura la concentrazione residua delle polveri con un opacimetro.

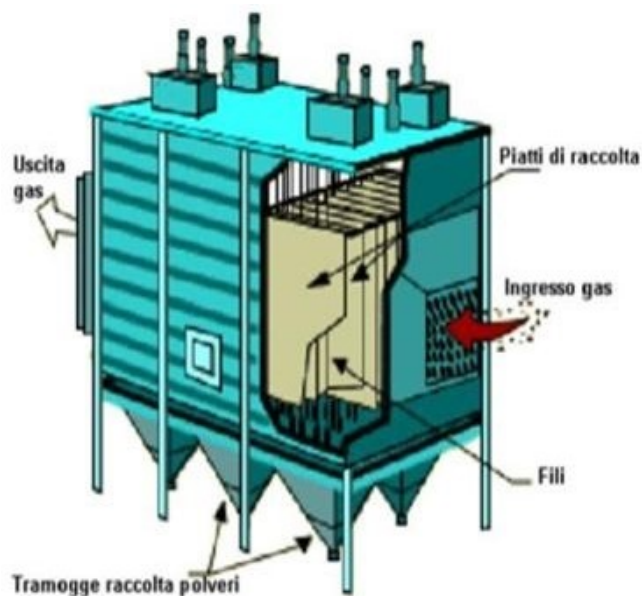


Figura 64: Rappresentazione dell'elettrofiltro tratta da [43].

### SISTEMA DI RICIRCOLO FUMI

Dopo l'elettrofiltro è installato un ventilatore di ricircolo fumi la cui funzione è quella di inviare circa il 14% della portata dei fumi in caldaia in modo da ridurre le emissioni inquinanti. In questo modo si riducono le concentrazioni in uscita dal camino e i flussi di massa degli inquinanti in atmosfera.

Successivamente è posto un economizzatore a fascio tubiero che utilizza l'acqua del ciclo termico come mezzo di raffreddamento, per regolare la temperatura dei fumi.

### 2° STADIO DI DEPURAZIONE: REATTORE A SECCO

Il reattore a secco è utilizzato per l'abbattimento dei gas acidi ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ), delle diossine (PCDD), dei furani (PCDF) e dei metalli pesanti (Hg, Pb, Zn, Cd). Per eliminare tali sostanze, è prevista l'iniezione di carbone attivo e di bicarbonato di sodio, nel reattore. Il carbone attivo permette l'adsorbimento dei microinquinanti inorganici, come i metalli pesanti, e di quelli organici, come le PCDD, i PCDF e gli IPA. Il bicarbonato di sodio invece, reagisce chimicamente con i macroinquinanti gassosi, come gli ossido di zolfo e gli acidi. Le reazioni che avvengono tra il bicarbonato e gli inquinanti fanno sì che si producano altri composti gassosi che vengono espulsi dal camino sotto forma di anidride carbonica e di vapore d'acqua.

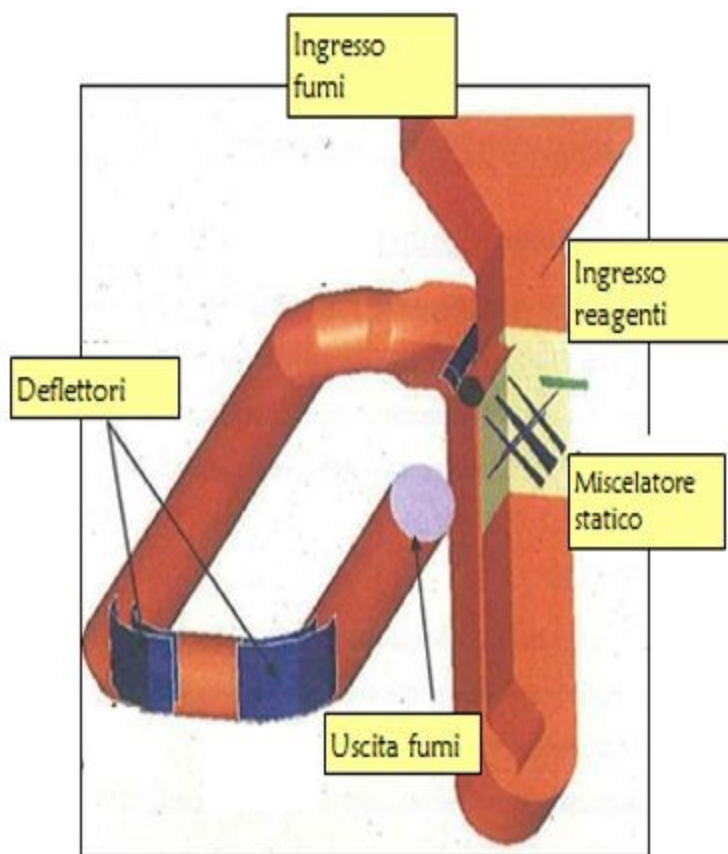


Figura 65: Rappresentazione del reattore a secco tratta da [43].

### 3° STADIO DI DEPURAZIONE: FILTRO A MANICHE

I residui solidi che si formano nello stadio precedente (e quelli residui dopo il trattamento con elettrofiltro), in particolare i sali sodici che si formano durante le reazioni di abbattimento ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sono trattenuti dal filtro a maniche. L'efficienza di rimozione delle polveri (inclusi i  $\text{PM}_{2,5}$ ) è garantita dall'ampia superficie di contatto tra i fumi e le macchine, realizzate in materiale filtrante microporoso PTFE (Gore-Tex).

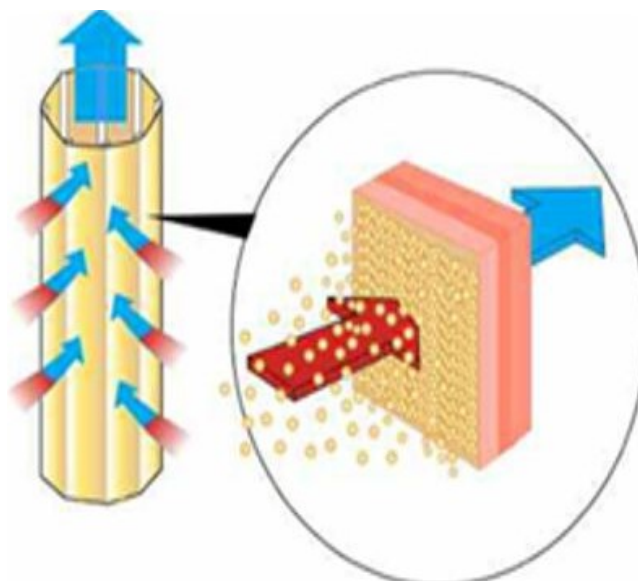


Figura 66: Rappresentazione del funzionamento del filtro a maniche tratta da [43].

Le maniche sono periodicamente pulite attraverso impulsi di aria compressa che le scuotono, in modo da far cadere, all'interno delle tramogge sottostanti, le polveri depositate sulla superficie esterna. Nelle tramogge si raccolgono i residui, anche chiamati PSR cioè prodotti sodici residui, che vengono raccolti all'interno di silos.

#### 4° STADIO DI DEPURAZIONE: REATTORE CATALITICO

Il reattore catalitico è uno dei sistemi più efficaci per ottenere bassi livelli di emissioni in atmosfera degli ossidi di azoto. Questa tecnologia permette, infatti, di rimuovere più del 95% degli NOx. Il reattore, che prevede tre colonne, si suddivide in due zone, una prima di miscelazione e una seconda di trattamento.

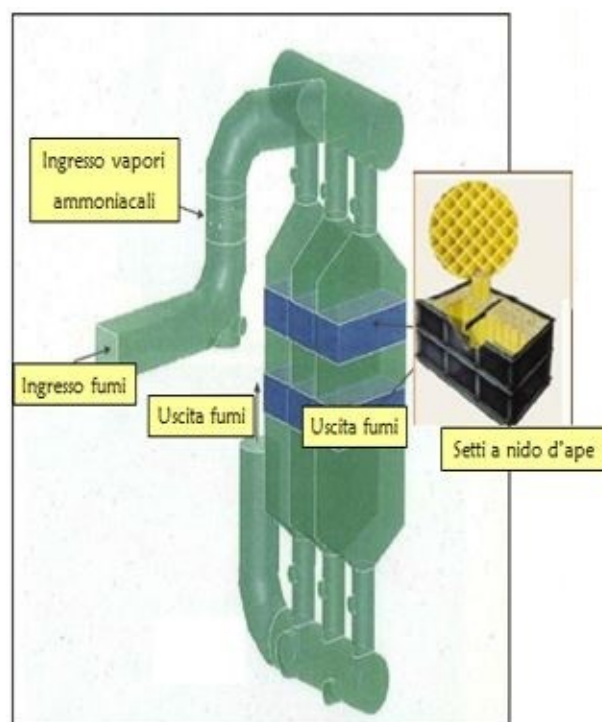


Figura 67: Rappresentazione del reattore catalitico tratta da [43].



Nella zona di miscelazione i fumi, che provengono dal filtro a maniche, sono additivati con iniezione di vapori contenenti ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ). Nella zona di trattamento l' $\text{NH}_3$ , insieme ad alcune sostanze catalizzatrici ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ), reagisce con gli  $\text{NO}_x$  e li abbatta riducendoli ad azoto molecolare. Nel tempo accade che sulla superficie dei catalizzatori si formano dei depositi di sali d'ammonio che ne diminuiscono la reattività, è pertanto necessario rigenerare periodicamente il catalizzatore. La rigenerazione è di tipo termico e avviene innalzando la temperatura dei fumi da  $180^\circ\text{C}$  a  $290^\circ\text{C}$ , per mezzo di un ventilatore e di un bruciatore. Dalla rigenerazione si ottengono dei gas di scarico che vengono inviati all'ingresso del rettore a secco per essere trattati.

#### SCAMBIATORE TEFLONATO

Per inviare al camino fumi depurati e raffreddati, dopo il reattore catalitico, si trova uno scambiatore fumi/condensato rivestito in teflon (PTFE). Questo scambiatore permette ai fumi a  $180^\circ\text{C}$  di cedere parte del loro calore ( $60^\circ\text{C}$ ) alla condensa del ciclo termico. Quindi lo scambiatore, oltre ad abbassare la temperatura dei fumi a  $120^\circ\text{C}$ , ha anche la funzione di recuperare calore.

#### VENTILATORE DI TIRAGGIO

L'ultimo apparecchio del sistema di trattamento è il ventilatore di tiraggio. Questo macchinario ha la funzione di mantenere in depressione l'intera linea in modo da non consentire fuoriuscite dei fumi dai condotti e dalle altre apparecchiature.

I fumi giungono, infine, alla rispettiva canna fumaria da cui saranno espulsi in atmosfera. Le canne sono in acciaio e sono racchiuse da una struttura in cemento armato alta 120 m che costituisce il camino.

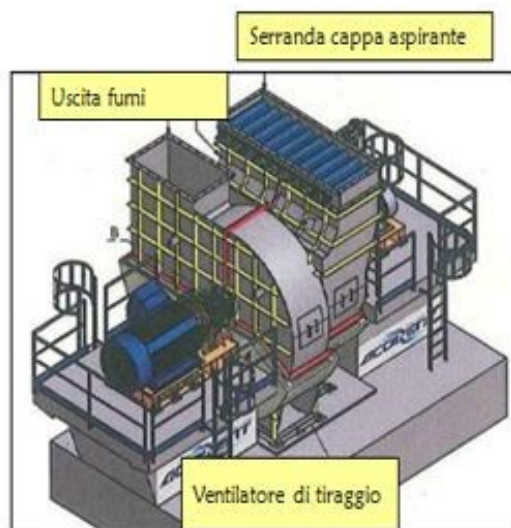


Figura 68: Rappresentazione della parte finale del sistema di trattamento fumi tratta da [43].

#### I RESIDUI DEL TERMOVALORIZZATORE

I residui solidi prodotti sono di 4 tipi:

- Scorie e ferrosi (23% in peso), da combustione sotto la griglia;
- Ceneri leggere (2% in peso), da combustione sotto caldaia ed elettrofiltro;
- Prodotti sodici residui (1,5%), da depurazione fumi sotto filtro a maniche.

Le scorie sono innanzitutto raffreddate all'interno di culle riempite d'acqua. In seguito, sono caricate su nastri trasportatori e separate, per mezzo di un'elettrocalamita, dai residui ferrosi. A questo punto sono stoccate in una fossa dedicata in attesa di essere prelevate per il trattamento.

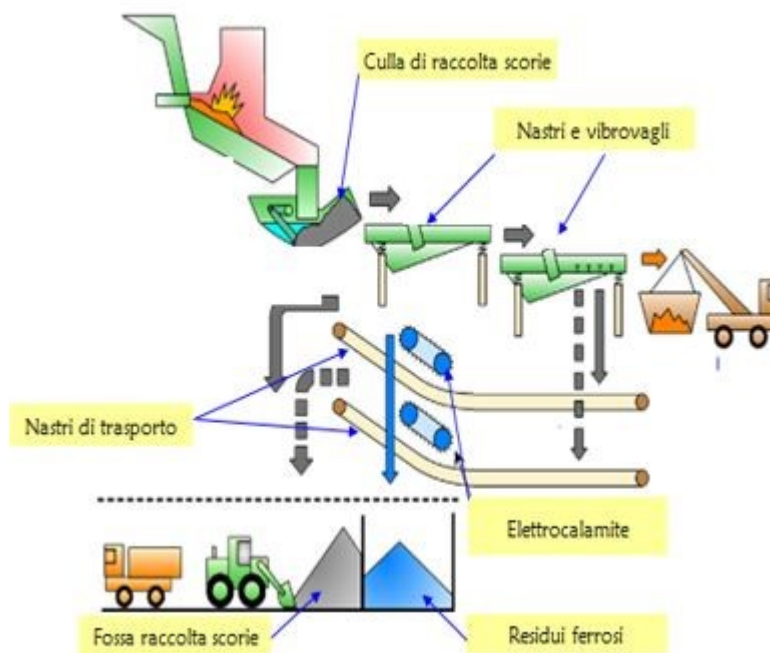


Figura 69: Rappresentazione del sistema di raccolta, separazione e stoccaggio delle scorie, tratta da [43].

Questo tipo di residuo può essere riutilizzato per la produzione di aggregati destinati ad essere utilizzati nei settori delle infrastrutture, delle costruzioni civili, della produzione di conglomerati cementizi e bituminosi.

I prodotti sodici residui dopo essere stati pesati e posti in autosili sono inviati agli impianti di trattamento. Da questo tipo di residuo è possibile produrre una salamoia che viene avviata ai cicli industriali in sodiera.

#### SISTEMA DI MONITORAGGIO

I punti di monitoraggio del flusso gassoso sono tre:

- in caldaia,
- a monte del sistema di trattamento dei fumi,
- a camino.

Il monitoraggio in caldaia e a monte del trattamento fumi permette di controllare e regolare il dosaggio dei reagenti, per ridurre le concentrazioni in uscita dall'impianto. Il monitoraggio a camino serve per la verifica del rispetto dei limiti di legge. Questa verifica è ridondata, infatti, per ogni canna di ciascuna linea, sono previste due strumentazioni identiche. Per ogni linea sono previsti:

- strumenti che misurano la temperatura, la portata e la pressione dei fumi,
- un sistema per controllo e misura di eventuale radioattività,
- due analizzatori per la misura dei parametri in continuo (SME).

La verifica dei parametri PCDD, PCDF, IPA e metalli pesanti è eseguita periodicamente su base trimestrale e si realizza inviando i prelievi raccolti a laboratori specializzati, che analizzano le concentrazioni di questi inquinanti.

Le emissioni dall'impianto sono monitorate anche dall'ARPA (nella sua funzione di ente di controllo), che è collegata al sistema di monitoraggio emissioni (SME) dell'impianto.

### 4.2.3 VALUTAZIONE DELLE EMISSIONI IN USCITA DALL'INCENERITORE

Se si ipotizza che l'impianto di termovalorizzazione di Torino riceva, oltre alla consueta alimentazione di rifiuti urbani residuali dalla raccolta differenziata, anche un'ulteriore alimentazione costituita dal fluff bisogna valutare quali sarebbero le concentrazioni dei contaminanti in camera di combustione (prima della linea di depurazione fumi) al fine di verificare le eventuali differenze rispetto alla situazione attuale e l'eventuale necessità di modifica della linea di depurazione fumi. Al fine di giungere a questo risultato è stato inizialmente analizzato l'impianto nella sua configurazione attuale, successivamente è stata considerata una alimentazione costituita da RSU residuale alla RD + RSA e fluff pesante. Si riportano in Tabella 11 seguente i parametri di dimensionamento dell'impianto.

Per la portata totale dell'alimentazione RSU residuale alla RD + RSA (Alimentazione RSU) si è considerato il valore del 2016, mentre per quella di fluff è stata scelta una quantità di ASR che permetta di rispettare la capacità termica della griglia. È stato deciso di co-incenerire 45.000 ton di fluff (Alimentazione FLUFF'), perché, in questo modo il potere calorifico complessivo, risultante dalla doppia alimentazione RSU+FLUFF', sarebbe di circa 11 MJ/kg. Confrontando questo valore con quelli riportati in Tabella 10, si nota che con questo potere calorifico sarebbe possibile inserire la quantità di rifiuti risultante dall'alimentazione doppia, pari a 495.000 ton/y. Le emissioni sono state valutate anche per una terza alimentazione. Quest'ultima deriva dal quantitativo di fluff pesante che è possibile, secondo la legge, valorizzare termicamente. Considerando un peso medio degli autoveicoli pari a 1,725 ton e considerando i limiti imposti dalla direttiva (10% in peso dell'ELV), questa alimentazione è composta da 172,5 kg.

Tabella 11: Parametri di dimensionamento.

|                              | Portata totale | Disponibilità |
|------------------------------|----------------|---------------|
| <b>Alimentazione RSU</b>     | 450.000 ton/y  | 7.800 h/y     |
| <b>Alimentazione FLUFF'</b>  | 45.000 ton/y   | 7.800 h/y     |
| <b>Alimentazione FLUFF''</b> | 172,5 kg/h     | 7.800 h/y     |

Per calcolare le emissioni generate dalla combustione è stato costruito un modello su Excel, basato su bilanci di massa e di materia all'ingresso e all'uscita della camera di combustione.

#### COMPOSIZIONE DEL RIFIUTO

Si riportano innanzitutto la composizione merceologica media del rifiuto solido urbano trattato nell'impianto TRM di Torino e la composizione merceologica ricavata per i campioni di fluff pesante proveniente dall'impianto CRS.

Tabella 12: Composizione merceologica dell'alimentazione RSU.

| <b>Alimentazione RSU</b> |          |
|--------------------------|----------|
| <b>Materiale</b>         | <b>%</b> |
| Carta                    | 32%      |
| Cartone                  | 9%       |
| Tessili                  | 7%       |
| Legno                    | 1%       |
| Plastica (mat. Plastico) | 25%      |
| Vetro e inerti           | 13%      |
| Metalli                  | 4%       |
| Organico                 | 2%       |
| Sottovaglio              | 7%       |

Tabella 13: Composizione merceologica dell'alimentazione fluff.

| Alimentazione FLUFF' e FLUFF'' |        |
|--------------------------------|--------|
| Materiale                      | %      |
| Tessile leggero                | 1,38%  |
| Gommapiuma                     | 0,03%  |
| Tessile pesante                | 5,08%  |
| Legno                          | 1,35%  |
| Gomma                          | 80,68% |
| Plastica                       | 11,27% |
| Metallo                        | 0,21%  |

### CONTENUTO DI CLORO

Il passaggio successivo prevede di calcolare i contenuti di carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto, zolfo, ceneri e cloro, presenti nel rifiuto. Per farlo si utilizzano delle tabelle tratte da letteratura che riportano le composizioni elementari delle frazioni merceologiche. Per il cloro non si è applicata questa procedura, ma per le tre alimentazioni il cloro contenuto nel rifiuto è stato ricavato considerando che la sua presenza nel rifiuto può essere dovuta principalmente al PVC nei rifiuti plastici. Da dati di letteratura si sa che il PVC contenuto nella frazione plastica è circa il 14%. Sapendo che il peso molecolare del cloro è 35,5 g/mol e quello del PVC è 62,5 g/mol, la percentuale di cloro nel PVC, è il 56,8%. Dunque la percentuale di cloro nel rifiuto si ottiene come:

$$\% Cl_{nel\ rifiuto} = \% t.q.plastica \cdot 0,14 \cdot 0,568 \quad (4)$$

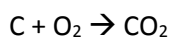
Successivamente si è pensato che sarebbe stato più verosimile utilizzare per la concentrazione di cloro nel fluff, un valore ricavato sperimentalmente. Le misure eseguite sui campioni dell'impianto CRS, durante l'attività descritta in precedenza, sono però troppo vicine al limite di rilevabilità, quindi è stato deciso di considerare uno scenario peggiore, in cui il cloro sia presente in quantità molto più elevate di quelle misurate. Per capire quale valore di cloro utilizzare, è stata eseguita una media tra alcuni valori di concentrazione di cloro espressa come % s.s. [7]. Si è ottenuto un valore di 1,31% s.s che riportato alla sostanza umida diventa 1,26% s.u., quasi il doppio di quello che si era ottenuto sempre per il fluff con il metodo precedente (0,75% s.u.). Per completezza sono state calcolate le emissioni anche per altri due scenari in cui la concentrazione di cloro in % di s.s. è stata aumentata e diminuita del 15%. I tre scenari saranno chiamati in seguito: alimentazione doppia RSU+FLUFF' con Cl, alimentazione doppia RSU+FLUFF' con Cl+15% e alimentazione doppia RSU+FLUFF' con Cl-15%.

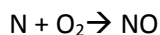
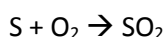
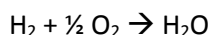
### PROCESSO DI COMBUSTIONE: ARIA PRIMARIA

Il processo di combustione è stato studiato considerando uno schema semplificato delle reazioni di ossidazione (basato su bilanci di massa) che permette di calcolare la quantità di aria in ingresso necessaria. Gli elementi soggetti a ossidazione sono:

- il carbonio
- l'idrogeno, che non si combina con il cloro,
- lo zolfo
- l'azoto

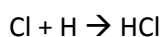
Le reazioni di ossidazione considerate sono riportate di seguito.





Per quanto riguarda l'azoto, è stata stimata, seguendo la procedura adottata in fase di progettazione dell'impianto di Torino, la produzione di NO endogeno e il quantitativo di NO<sub>x</sub> termici.

Bisogna poi considerare anche la reazione del Cl con l'H:



Il comburente, però, non viene inserito come ossigeno, ma come aria. Tenendo conto che la composizione dell'aria è circa 21% O<sub>2</sub> e 79% N<sub>2</sub>, è possibile ricavare, a partire dal valore di ossigeno stechiometrico ottenuto, l'azoto necessario. Sommando i valori è possibile ricavare la portata espressa in kg/h di aria primaria.

Tabella 14: Aria primaria necessaria alla combustione.

| Alimentazione considerata                  | Aria primaria (kg aria/h) | Aria primaria (Nm <sup>3</sup> aria/h) |
|--------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------|
| Alimentazione RSU                          | 298.901                   | 232.156                                |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF'            | 370.061                   | 287.426                                |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF' con Cl     | 370.605                   | 287.849                                |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF' con Cl+15% | 370.594                   | 287.840                                |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF' con Cl-15% | 370.617                   | 287.858                                |

#### PROCESSO DI COMBUSTIONE: ARIA SECONDARIA

L'aria secondaria è determinata in modo che sia garantita una concentrazione di O<sub>2</sub> nei fumi umidi dell'8% in volume, in base alle condizioni tecniche comunemente adottate.

Tabella 15: Aria secondaria necessaria alla combustione.

| Alimentazione considerata                  | Aria secondaria (kg aria/h) | Aria secondaria (Nm <sup>3</sup> aria /h) | EA (%) |
|--------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|--------|
| Alimentazione RSU                          | 210.877                     | 163.788                                   | 41     |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF'            | 257.898                     | 200.309                                   | 41     |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF' con Cl     | 258.277                     | 200.604                                   | 41     |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF' con Cl+15% | 258.277                     | 200.603                                   | 41     |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF' con Cl-15% | 258.278                     | 200.604                                   | 41     |

Dalla camera di combustione le portate in uscita sono date dalla somma di aria secondaria (AS) e fumi primari (FP), che sono composti dalle portate dei prodotti della combustione.

Tabella 16: Portate in uscita dalla camera di combustione.

| Alimentazione considerata                  | Portata massica<br>FP+AS<br>(kg aria/h) | Portata volumica<br>FP+AS<br>(Nm <sup>3</sup> aria/h) |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Alimentazione RSU                          | 553.552                                 | 429.943                                               |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF'            | 676.983                                 | 525.812                                               |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF' con CI     | 677.978                                 | 526.585                                               |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF' con CI+15% | 677.976                                 | 526.584                                               |
| Alimentazione DOPPIA=RSU+FLUFF' con CI-15% | 677.979                                 | 526.586                                               |

**PROCESSO DI COMBUSTIONE: CONCENTRAZIONI IN USCITA DALLA CAMERA DI COMBUSTIONE**

Successivamente è necessario calcolare le concentrazioni di inquinanti in uscita dalla camera di combustione e confrontare i valori ottenuti con i limiti di legge in modo da progettare una sezione di trattamento fumi che preveda tipologie e livelli di trattamenti adeguati.

La normativa in vigore (D. Lgs. 133/2005) pone alcune condizioni di riferimento per il calcolo delle concentrazioni degli inquinanti nei fumi emessi: il gas deve essere secco, con un tenore di ossigeno dell'11% e in condizioni normali (0°C e pressione atmosferica). È necessario dunque effettuare delle conversioni per portare le concentrazioni nelle condizioni di legge.

Bisogna calcolare innanzitutto la percentuale di umidità nei fumi. Per fare ciò occorre conoscere quale sia il contenuto di acqua liberato nella combustione e contenuto nei rifiuti, insieme a quello contenuto nell'aria primaria e secondaria. Il primo contributo è la portata di acqua calcolata per i fumi primari. Il contenuto di acqua nell'aria primaria e secondaria si ottiene invece a partire dal valore di umidità specifica a 25°C ricavato dal diagramma di Mollier, pari a 0,020 kg vapore/kg aria secca. La percentuale di umidità si determina come rapporto tra le kmol/h di acqua e le kmol/h di aria.

Poiché la normativa vigente prevede che la concentrazione degli inquinanti sia calcolata in un fumo contenente l'11% di O<sub>2</sub> nel gas secco è necessario calcolare il tenore di O<sub>2</sub> riferito ai fumi secchi in uscita al camino. Per passare dalle concentrazioni nel gas umido a quelle nel gas secco si utilizza la formula:

$$X_s (\%) = \frac{X_u (\%)}{1 - U} \quad (5)$$

Dove:

- X<sub>s</sub> = percentuale della sostanza nel gas secco
- X<sub>u</sub> = percentuale della sostanza nel gas umido
- U = umidità

Per convertire tutto all'11% di ossigeno si utilizza la seguente formula:

$$C_{11\%} \left( \frac{mg}{Nm^3} \right) = C_{O\%} \left( \frac{mg}{Nm^3} \right) \cdot \frac{(21 - 11)}{(21 - O_2)} \quad (6)$$

Dove:

- C<sub>11%</sub> è la concentrazione dell'elemento all'11% di ossigeno,
- C<sub>O%</sub> è la concentrazione dell'elemento nel gas secco, riferita alla percentuale di ossigeno realmente presente nei fumi.

Alla fine dell'intero procedimento si ottengono i seguenti risultati

Tabella 17: Concentrazioni dei contaminanti in uscita dalla camera di combustione per l'alimentazione RSU.

| Alimentazione considerata        | Concentrazione (mg/m <sup>3</sup> ) |     |      |                 |                                |                            |
|----------------------------------|-------------------------------------|-----|------|-----------------|--------------------------------|----------------------------|
|                                  | CO <sub>2</sub>                     | NO  | HCl  | SO <sub>2</sub> | NOx<br>(come NO <sub>2</sub> ) | NOendogeni<br>+ NOxtermici |
| RSU                              | 168.388                             | 265 | 1716 | 345             | 36                             | 300                        |
| DOPPIA=<br>RSU+FLUFF'            | 164.116                             | 238 | 1465 | 433             | 36                             | 274                        |
| DOPPIA=<br>RSU+FLUFF' con Cl     | 164.085                             | 238 | 1518 | 434             | 36                             | 274                        |
| DOPPIA=<br>RSU+FLUFF' con Cl+15% | 164.083                             | 238 | 1539 | 434             | 36                             | 274                        |
| DOPPIA=<br>RSU+FLUFF' con Cl-15% | 164.086                             | 238 | 1498 | 434             | 36                             | 274                        |

Osservando i risultati riportati nella precedente tabella, per quanto riguarda le concentrazioni in uscita si possono fare le seguenti conclusioni.

- Passando da un'alimentazione singola RSU ad una alimentazione doppia RSU+FLUFF' le concentrazioni in uscita dalla camera di combustione non aumentano (tranne per gli SO<sub>2</sub>), anzi diminuiscono dal momento che, aumentando le portate di ossigeno, cresce l'effetto della diluizione.
- Esaminando i tre scenari contenenti cloro, si può rilevare che l'aumento del suo contenuto da 0,75% di s.u. (per il fluff dell'alimentazione RSU+FLUFF') a 1,07% di s.u. (per il fluff dell'alimentazione doppia RSU+FLUFF' con Cl-15%), a 1,26% di s.u. (per il fluff dell'alimentazione doppia RSU+FLUFF' con Cl) a 1,45% di s.u. (per il fluff dell'alimentazione doppia RSU+FLUFF' con Cl+15%), comporta un incremento del valore delle emissioni di HCl, che però non è tale da modificare l'ordine di grandezza di quello ottenuto per l'alimentazione doppia RSU+FLUFF'.

Sarebbe ancora interessante capire qual è la concentrazione massima di cloro che potrebbe avere il rifiuto, considerando che dopo la camera di combustione il reattore a secco permette di ridurre le concentrazioni di HCl fino ai limiti di legge.

Per ridurre l'HCl che si produce in fase di combustione è possibile agire anche durante la fase di post frantumazione, inserendo, all'interno della linea, un trattamento di selezione del PVC tramite tecnologia NIR. Dal momento che, come già detto in precedenza, il PVC è composto al 56,8% di cloro, eliminare questo materiale (quando presente) potrebbe aiutare a ridurre notevolmente la concentrazione di Cl. Il NIR è un sistema spettroscopico, che funziona nel vicino infrarosso, in grado di separare meccanicamente le componenti contenenti PVC dopo un'analisi con dispositivo ottico. Il materiale passa, grazie ad un nastro trasportatore, sotto il dispositivo ottico che invia una radiazione nel vicino infrarosso al materiale che, a sua volta, riflette la luce. In base all'analisi spettrale della luce riflessa, il PVC presente viene riconosciuto ed espulso, alla fine della linea, con degli ugelli ad aria compressa. Sempre alla fine della linea, il materiale idoneo cade per gravità. Il NIR non permette di separare gruppi di materiali, non funziona neanche per i materiali neri e non è adatto a separare le componenti con dimensioni minori di 25 mm. All'interno dell'impianto CRS non è presente questa



tecnologia, ma potrebbe essere inserita nella linea di trattamento come mostrato in Figura 70. Inserire questo processo di analisi con dispositivo ottico subito dopo il separatore ad aria permetterebbe di allontanare il PVC presente nel materiale che potrebbe essere destinato al trattamento di termovalorizzazione. Prevedere questo trattamento in questa fase della linea, e non in una precedente, sarebbe più conveniente, in quanto il flusso che il NIR dovrebbe trattare sarebbe più ridotto, infatti non esaminerebbe quei materiali che non sarebbero comunque sottoposti all'incenerimento, quindi il processo sarebbe più efficiente e si potrebbe pensare ad una apparecchiatura più piccola, in modo da ridurre i costi. Utilizzare un trattamento di separazione del

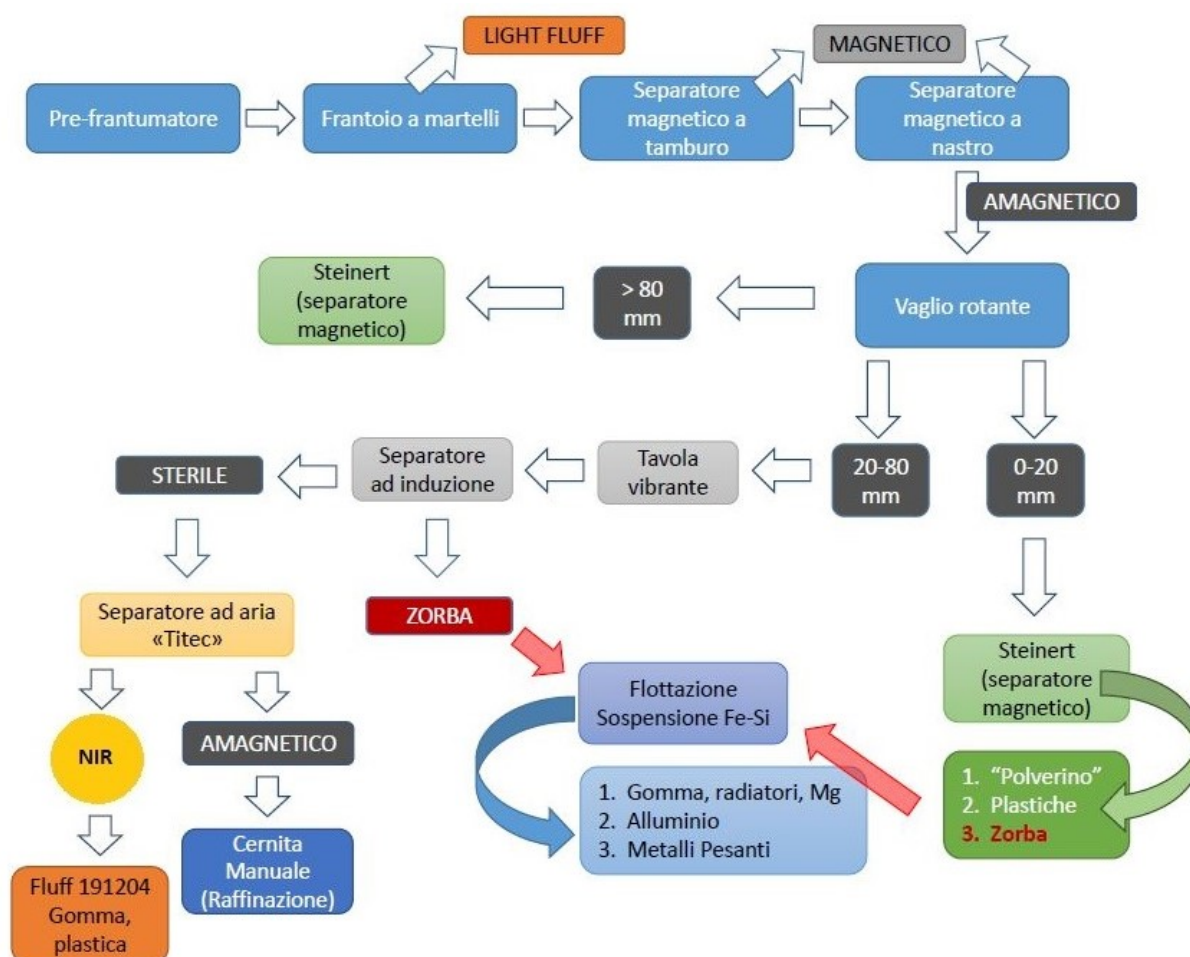


Figura 70: Schema dell'impianto CRS in cui sono indicate in giallo le possibili posizioni del NIR.

PVC tramite un sistema spettroscopico nel vicino infrarosso permetterebbe di eliminare l'80% del PVC presente.

#### PRDOZIONE DI REFLUI SOLIDI

Dal processo di termovalorizzazioni si producono le seguenti tipologie di reflui solidi:

- Scorie di fondo: 23% della portata in ingresso dei rifiuti,
- Ceneri volanti: 2% della portata in ingresso dei rifiuti.

Tabella 18: Produzione di reflui solidi per l'alimentazione RSU.

|                               | <b>Alimentazione RSU<br/>(450.000 ton/y)</b> | <b>Alimentazione<br/>DOPPIA=RSU+FLUFF'<br/>(495.000 ton/y)</b> |
|-------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <b>Reflui tot (kg/h)</b>      | 14.423                                       | 15.865                                                         |
| <b>Scorie di fondo (kg/h)</b> | 13.269                                       | 14.596                                                         |
| <b>Ceneri volanti (kg/h)</b>  | 1.154                                        | 1.269                                                          |

Dai risultati riportati in Tabella 18 si può affermare che l'alimentazione doppia RSU+FLUFF' produce una quantità di reflui solidi maggiore rispetto all'alimentazione RSU. Il problema principale non riguarda le ceneri leggere, perché quelle prodotte in entrambi gli scenari sono trattate come rifiuti pericolosi. Il problema è rappresentato dal contenuto di metalli che potrebbero essere presenti nelle ceneri pesanti dell'alimentazione doppia RSU+FLUFF'.

Dai valori riportati in Tabella 20, si nota che nelle scorie, derivanti dalla combustione del fluff, vi sono alcuni metalli in concentrazioni maggiori rispetto a quelle derivanti dalla combustione degli RSU. La presenza di questi elementi può limitare il recupero secondario delle scorie e il loro smaltimento in discarica, perché potrebbero essere necessari trattamenti preventivi di rimozione e stabilizzazione. Si riportano nelle seguenti tabelle la composizione delle ceneri pesanti dell'alimentazione RSU, ricavata da un rapporto di prova, fornita da TRM e quella che potrebbe avere l'alimentazione FLUFF', tratta da letteratura [44].

Tabella 19: Rapporto di prova fornito da TRM per la composizione delle scorie di fondo.

| <b>Parametro</b> | <b>U.M.</b> | <b>Concentrazioni medie</b> |
|------------------|-------------|-----------------------------|
| <b>As</b>        | mg/kg ss    | 40,0                        |
| <b>Cd</b>        | mg/kg ss    | 20,0                        |
| <b>Cr totale</b> | mg/kg ss    | 150,0                       |
| <b>Cr (VI)</b>   | mg/kg ss    | 1,5                         |
| <b>Cu</b>        | mg/kg ss    | 1000,0                      |
| <b>Hg</b>        | mg/kg ss    | 10,0                        |
| <b>Mn</b>        | mg/kg ss    | -                           |
| <b>Ni</b>        | mg/kg ss    | 70,0                        |
| <b>Pb</b>        | mg/kg ss    | 400,0                       |
| <b>Sb</b>        | mg/kg ss    | 50,0                        |
| <b>Se</b>        | mg/kg ss    | 10,0                        |
| <b>V</b>         | mg/kg ss    | 50,0                        |
| <b>Zn</b>        | mg/kg ss    | 1200,0                      |
| <b>Ba</b>        | mg/kg ss    | -                           |
| <b>PCDD/PCDF</b> | ngTE/kg     | 1,0                         |
| <b>IPA</b>       | mg/kg ss    | 0,2                         |
| <b>PCB</b>       | mg/kg ss    | 2,0                         |

Tabella 20: Concentrazione media dei metalli presenti nelle ceneri pesanti, tratta da [44].

| Parametro | U.M.  | Concentrazioni medie |
|-----------|-------|----------------------|
| As        | mg/kg | 11,5                 |
| Cd        | mg/kg | <1                   |
| Cr        | mg/kg | 11,8                 |
| Pb        | mg/kg | 570                  |
| Cu        | mg/kg | 30500                |

Per capire come varierebbe il contenuto dei metalli è stata calcolata la composizione media delle scorie della doppia alimentazione, per quei parametri i cui valori di concentrazione sono disponibili per entrambe le tipologie di rifiuti.

Tabella 21: Composizione media delle scorie dell'alimentazione doppia RSU+FLUFF'.

| Parametro | U.M.  | Concentrazioni medie |
|-----------|-------|----------------------|
| As        | mg/kg | 37                   |
| Cd        | mg/kg | 18                   |
| Cr        | mg/kg | 137                  |
| Pb        | mg/kg | 415                  |
| Cu        | mg/kg | 3682                 |

I valori in Tabella 21 mostrano infatti che vi è un incremento del contenuto di Cu e Pb nelle scorie derivanti dalla combustione della doppia alimentazione RSU+FLUFF', rispetto a quelle che si ottengono solo dalla combustione dell'alimentazione RSU. Sarebbe necessario, quindi, nel momento in cui si co-incenerisce il fluff, mettere a punto un trattamento di recupero dei metalli dalle ceneri pesanti, che come illustrato nel capitolo 1 potrebbe prevedere il lavaggio attraverso alcune soluzioni di estrazione.

### PRODUZIONE DI ENERGIA

Una delle finalità dei trattamenti di termovalorizzazione è la produzione di energia, finalità che diventa molto interessante al crescere del potere calorifico del rifiuto. Questo è uno dei motivi per cui sarebbe vantaggiosa la doppia alimentazione RSU-FLUFF'. La valorizzazione energetica è condizionata dal rendimento termico, quindi dal rapporto tra il calore disponibile nel rifiuto, legato al suo valore di PCI, e il calore che viene ceduto al fluido vettore, cioè al vapore, considerando che tra i due vi è una differenza dovuta alle dispersioni termiche che avvengono nel sistema e alle perdite al camino.

L'impianto di Torino funziona, per ora, in assetto solo elettrico,

. I rendimenti energetici sono i seguenti:

- $\eta_{\text{LORDO}}$ : 30%
- $\eta_{\text{NETTO}}$ : 19-20%

Tabella 22: Produzione di energia per l'alimentazione RSU.

|                         | <b>Alimentazione<br/>RSU<br/>(450.000 ton/y)</b> | <b>Alimentazione<br/>DOPPIA=RSU+FLUFF'<br/>(495.000 ton/y)</b> |
|-------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| En elettrica lorda (MW) | 49                                               | 61                                                             |
| En elettrica netta (MW) | 31                                               | 38                                                             |

Dalla Tabella 22 si nota come la presenza del fluff nell'alimentazione doppia permetta di aumentare la produzione di energia. Questo rifiuto, avendo un PCI medio di 31 MJ/kg, rende la combustione più efficiente anche se costituisce solo il 10% dell'alimentazione totale.

## CONCLUSIONI

Il car fluff è un rifiuto complesso ed eterogeneo, il cui smaltimento è regolato, in moltissimi paesi, da leggi ben specifiche, per via delle quantità prodotte e delle sostanze pericolose che possono esserne contenute. Le normative hanno imposto negli anni limiti sempre più restrittivi, che portano le case automobilistiche, da un lato, a cercare nuove soluzioni di riciclo e di recupero, dall'altro, a progettare veicoli le cui parti siano più facilmente rimovibili in fase di smontaggio, più riciclabili e producano un rifiuto in cui vi sia un contenuto inferiore di contaminanti.

Attualmente la chiave per soddisfare i target imposti dalla normativa europea può essere rappresentata dal riciclo e dal recupero delle componenti polimeriche presenti negli autoveicoli. Infatti, il riutilizzo di alcune parti del veicolo come pezzi di ricambio, in seguito ad una fase accurata di bonifica, e il recupero dei metalli contenuti nell'ASR da utilizzare come materia prima secondaria, non permettono sempre di ottenere frazioni da smaltire in discarica inferiori al 5% in peso dell'ELV.

Questo lavoro di tesi ha dimostrato che una quota dei polimeri presenti nel fluff potrebbe essere riciclata, mentre un'altra quota, inferiore al 10% in peso del veicolo, come richiesto dalla normativa europea, potrebbe essere recuperata per produrre energia.

Realizzando alcuni provini con i polimeri termoplastici contenuti nei campioni di fluff, oggetto di studio, si è compreso che sarebbe possibile riciclare questi materiali in applicazioni non molto prestazionali. Poiché i risultati delle prove di trazione svolte non hanno permesso di conoscere completamente le caratteristiche meccaniche di questa frazione, bisogna studiarla ulteriormente per capire in modo più approfondito quali usi se ne potrebbero fare. Per riuscire a ricavare informazioni più dettagliate circa le proprietà di questo materiale sarebbe necessario realizzare dei provini con la tecnica di stampaggio a iniezione e poi sottoporli nuovamente a tali prove.

Per quel che riguarda la frazione non riciclabile o riutilizzabile, quindi quella contenente polimeri termoindurenti, è stato dimostrato che sarebbe possibile valorizzarla recuperando energia attraverso un trattamento di co-incenerimento. Il co-incenerimento del fluff presenterebbe il vantaggio di ridurre la massa dell'ASR da smaltire in discarica, di ottimizzare il processo di combustione e di aumentare la produzione di energia. Per poter eseguire una valorizzazione termica di questo tipo e quindi recuperare l'ASR come combustibile solido secondario, è fondamentale comprendere se le emissioni liberate durante la co-combustione del fluff possano essere abbattute dal sistema di trattamento fumi. Di conseguenza è necessario conoscere il contenuto di alcuni elementi presenti nel fluff che si vorrebbe trattare tramite incenerimento, perché questi, partecipando ad alcune reazioni, potrebbero favorire il rilascio di alcuni contaminanti, come acido cloridrico, diossine, furani, policlorobifenili, ossidi di azoto e di zolfo, nei fumi. Dopo aver determinato il contenuto di cloro e di zolfo nei campioni di fluff, le cui concentrazioni nei digeriti dei campioni sono risultate essere inferiori alla soglia di rilevanza degli strumenti adoperati, sono stati eseguiti dei bilanci di massa e di materia all'ingresso e all'uscita della camera di combustione dell'impianto di termovalorizzazione di Torino, considerando un'alimentazione a base di RSU residuali dalla raccolta differenziata, RSA e fluff. Dai risultati, è emerso che il termovalorizzatore di Torino sarebbe in grado di trattare l'ASR, in uscita dall'impianto CSR, insieme all'alimentazione, attualmente valorizzata, aumentando l'efficienza dell'impianto e rispettando gli adempimenti normativi. È opportuno però valutare di volta in volta le concentrazioni dei contaminanti liberati nei fumi dalla combustione, perché alcune variazioni della composizione dell'ASR, come il contenuto di cloro, potrebbero modificare i risultati. È stata anche valutata la composizione media indicativa delle scorie di fondo, ottenute dal trattamento di RSU, RSA e fluff, a partire da un rapporto di prova fornito da TRM e da alcuni dati di letteratura. Come ci si aspettava, la co-combustione dell'ASR, che ha un alto contenuto di metalli, porta ad un aumento di questi elementi, in particolare di

rame e di piombo, nelle ceneri pesanti. Bisognerebbe approfondire ulteriormente la questione cercando di capire quale sia l'effettiva composizione delle scorie e quindi prevedere un trattamento per la rimozione dei metalli, per poterle poi impiegare come materia prima secondaria nel settore delle costruzioni o per poterle smaltire.

L'opzione finale per le frazioni di fluff che non sono riutilizzabili, riciclabili o recuperabili rimane lo smaltimento in discarica se sono rispettati i limiti imposti dalle norme territoriali.

## RINGRAZIAMENTI

Ringrazio la mia relatrice Mariachiara Zanetti per avermi dato la possibilità di partecipare a questo progetto di tesi. Ringrazio, inoltre, le altre relatrici Barbara Ruffino e Deborah Panepinto per l'estrema disponibilità, pazienza e precisione dimostratemi in questo periodo. Ringrazio ancora l'Ingegnere Mario Pietroluongo, per avermi permesso di seguire le attività svolte nei laboratori del DISAT e per il grande aiuto che mi ha fornito per riuscire a comprenderle appieno.

Un ringraziamento particolare alla mia famiglia, che mi ha dato la possibilità di affrontare questo percorso di studi e che mi ha sempre appoggiata nelle mie scelte e nella realizzazione dei miei progetti, e un grande grazie agli amici che mi hanno sempre sostenuta e supportata.



- 92

- [13] 3R Corporation. Japanese Automobile Recycling Law. <[http://www.3-r.co.jp/contents/en/en\\_recycle.html](http://www.3-r.co.jp/contents/en/en_recycle.html)>
- [14] 3R Policies, 2006. End-of-Life Vehicle Recycling Law. <<http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/english/law/end.html>>
- [15] Guignot, S., Gamet, M., Menad, M., 2012. Processing Automotive Shredder Fluff for a Blast Furnace Injection. *Waste Biomass Valor* (2013) 4:843–849.
- [16] Bodénan, F., Menad N., Wavrer, P., Guignot, S., Quatravaux T., Russo, P., 2013. Recycling of automotive shredder residues (ASR) in iron- and steelmaking furnaces. *Ironmaking & Steelmaking*, 39:7, 493-497.
- [17] Jalkanen H., 2006. On the direct recycling of automotive shredder residue and electronic scrap in metallurgical industry. On the direct recycling of automotive shredder residue and electronic scrap in metallurgical industry. <<http://www.censo.sk/content/clanky/200610.pdf>>
- [18] Nissan Environmental Report, 2004. Recycling End of Life Vehicles (ELV). <[http://www.nissan-global.com/EN/DOCUMENT/PDF/ENVIRONMENT/ER/2004/en\\_er2004\\_19.pdf](http://www.nissan-global.com/EN/DOCUMENT/PDF/ENVIRONMENT/ER/2004/en_er2004_19.pdf)>
- [19] Environmental Affairs Div., Toyota Motor Corporation, 2014. Vehicle Recycling. <[http://www.toyota-global.com/sustainability/report/vehicle\\_recycling/pdf/vr\\_all.pdf](http://www.toyota-global.com/sustainability/report/vehicle_recycling/pdf/vr_all.pdf)>
- [20] Tytgat, J., Li-ion and NiMH battery recycling at Umicore. <[https://www.google.it/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwj4rWppbYAhUQ4qQKHZcmBMQQFggoMAA&url=https%3A%2F%2Fwww.smart-systems-integration.org%2Fpublic%2Felectric-vehicle%2Fbattery-workshop-documents%2Fpresentations%2FJan%2520Tytgat%2520Umicore.pdf%2Fat\\_download%2Ffile&usg=AOvVaw0o90yAAR-\\_nSRNaqfNa8sh](https://www.google.it/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwj4rWppbYAhUQ4qQKHZcmBMQQFggoMAA&url=https%3A%2F%2Fwww.smart-systems-integration.org%2Fpublic%2Felectric-vehicle%2Fbattery-workshop-documents%2Fpresentations%2FJan%2520Tytgat%2520Umicore.pdf%2Fat_download%2Ffile&usg=AOvVaw0o90yAAR-_nSRNaqfNa8sh)>
- [21] Umicore Battery Recycling. Our recycling process. <<http://pmr.umicore.com/en/batteries/our-recycling-process/>>
- [22] Sumitomo Electric. Sumitomo Electric to Start Tungsten Refining and Scrap Recycling Operations in the United States from March 2014. [Newsletter "SEI NEWS" Vol.435]. <<http://global-sei.com/sn/2013/435/3a.html>>
- [23] FONDAZIONE PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE, 2015. Il recupero dei veicoli a fine vita per una green & circular economy. Il contributo del sistema Italferro-Ecofer alla transizione green in Italia.
- [24] Miller, L., Soulliere, K., Sawyer-Beaulieu, S., Tseng, S., Tam E., 2014. Challenges and Alternatives to Plastics Recycling in the Automotive Sector. *Materials* 2014, 7, 5883-5902; doi:10.3390/ma7085883.
- [25] SICON, 2017. (A)SR processing. <<http://sicontechnology.com/wp-content/uploads/sr-processing-2017-kl.pdf>>
- [26] RECYCLING PRODUCT NEWS, 2015. SICON's Polyfloat system designed as a treatment process for wet, density-based separation of plastics. <<http://www.recyclingproductnews.com/article/21924/sicons-polyfloat-system-designed-as-a-treatment-process-for-wet-density-based-separation-of-plastics>>
- [27] SICON. Polyfloat® <<http://sicontechnology.com/en/polyfloat/>>

- [28] ESR International LLC. Dense medium separation - Model Metals - Automobile and Industrial Waste – ASR. <<https://www.environmental-expert.com/products/dense-medium-separation-model-metals-automobile-and-industrial-waste-asr-405176>>
- [29] GALLOO PLASTICS. <<https://gallooplastics.eu/fr/accueil/>>
- [30] Jody, B.J., Daniels, E.J., Duranceau, C.M., Pomykala, J.A., Jr., Spangenberg J.S., Center for Transportation Research Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, 2010. End-of-Life Vehicle Recycling: State of the Art of Resource Recovery from Shredder Residue. <<http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2011/02/69114.pdf>>
- [31] Shut J. H., PT online 2004. How to turn auto shredder waste into 60 million lb of plastic pellets. <<https://www.ptonline.com/articles/how-to-turn-auto-shredder-waste-into-60-million-lb-of-plastic-pellets>>
- [32] Nayak, N., Apelian, D., 2014. Opportunities and Barriers to Resource Recovery and Recycling from Shredder Residue in the United States. JOM, Vol. 66, No. 11, 2014 DOI: 10.1007/s11837-014-0902-6, 2014 The Minerals, Metals & Materials Society.
- [33] American Chemistry Council. US Government, Industry Tackle End-of-Life Vehicle Recycling. <<https://plastics-car.com/Tomorrows-Automobiles/Current-Projects/End-of-Life-Vehicle-Recycling.html>>
- [34] Jody, B.J., Pomykala, J.A., Spangenberg J.S., Daniels, E.J., Center for Transportation Research Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, 2009. Recycling End-of-Life Vehicles of the Future <<http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2010/01/65969.pdf>>
- [35] Jody, B.J., Daniels, E.J., Center for Transportation Research Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, 1999. Recovery of Flexible Polyurethane Foam from Shredder Residue. <<https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/12052>>
- [36] ISOPA, 2001. Fact Sheet Recycling and recovering polyurethanes. <<http://www.polyurethanes.org/uploads/documents/chemolysis.pdf>>
- [37] Zia K. M., Bhatti H. N., Bhatti J.A., 2007. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. Reactive & Functional Polymers 67 (2007) 675–692.
- [38] Alavi Nikje, M.M., Tavassoli, K.M., 2012. Chemical recycling of semi-rigid polyurethane foams by using an eco-friendly and green method. Current Chemistry Letters 1 (2012) 175–180.
- [39] Edoa, M., Aracil, I., Fonta, R., Anzanob, M., Fullana, A., Collinab, E., 2013. Viability study of automobile shredder residue as fuel. Journal of Hazardous Materials 260 (2013) 819– 824.
- [40] Tai, H., He, W., An exploration of automotive shredder residue recovery as fuel in Taiwan. Journal of the Chinese Institute of Engineers, 38:5, 675-684.
- [41] Forella, F., De Michelis, I., Scocchera, A., Pelino M., Vegliò, F., 2014. Extraction of metals from automotive shredder residue: Preliminary results of different leaching systems. Chinese Journal of Chemical Engineering 23 (2015) 417–424.
- [42] Colangelo, F., Messina, F., Di Palma, L., Cioffi, R., 2017. Recycling of non-metallic automotive shredder residues and coal flyash in cold-bonded aggregates for sustainable concrete. Composites Part B 116 (2017) 46e52.
- [43] D. Panepinto, 2018. Corso di dottorato valorizzazione energetica di rifiuti e biomasse.

- [44] H. Y., Lee, 2007. Characteristics and heavy metal leaching of ash generated from incineration of automobile shredder residue. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 570–575.
- [45] S. Bruckner, G. Allegra, M. Pegoraro, F.P. La Mantia, 2007. *Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici*

## APPENDICE

Tabella 23: Analisi merceologica LF A17.

| Frazione merceologica  | Campione LF aprile 2017 |           |               |                      |                    |
|------------------------|-------------------------|-----------|---------------|----------------------|--------------------|
|                        | Massa (g)               | % in peso | LHV (kcal/kg) | LHV pesato (kcal/kg) | LHV pesato (kJ/kg) |
| Tessile leggero        | 97,55                   | 11,56     | 6440          | 744                  | 3112               |
| Gommapiuma             | 70,05                   | 8,30      | 7850          | 652                  | 2724               |
| Tessile pesante        | 224,23                  | 26,57     | 7390          | 1964                 | 8209               |
| Legno                  | 5,46                    | 0,65      | 3570          | 23                   | 97                 |
| Gomma                  | 24,18                   | 2,87      | 7500          | 215                  | 898                |
| Carta                  | 1,48                    | 0,18      | 4080          | 7                    | 30                 |
| Plastica               | 126,41                  | 14,98     | 8760          | 1312                 | 5485               |
| Metallo                | 66,11                   | 7,83      | 0             | 0                    | 0                  |
| Miscellaneo (4mm-10mm) | 55,61                   | 6,59      | 5030          | 331                  | 1386               |
| < 4 mm                 | 168,66                  | 19,99     | 2370          | 474                  | 1980               |
| Vetro                  | 4,08                    | 0,48      | 0             | 0                    | 0                  |
| TOTALE                 | 843,82                  |           |               | 5723                 | 23920              |

Tabella 24: Analisi merceologica LF L17.

| Frazione merceologica  | Campione LF luglio 2017 |           |               |                      |                    |
|------------------------|-------------------------|-----------|---------------|----------------------|--------------------|
|                        | Massa (g)               | % in peso | LHV (kcal/kg) | LHV pesato (kcal/kg) | LHV pesato (kJ/kg) |
| Tessile leggero        | 105,40                  | 8,05      | 6440          | 518                  | 2166               |
| Gommapiuma             | 202,77                  | 15,48     | 7850          | 1215                 | 5080               |
| Tessile pesante        | 456,20                  | 34,83     | 7390          | 2574                 | 10760              |
| Legno                  | 11,20                   | 0,86      | 3570          | 31                   | 128                |
| Gomma                  | 31,62                   | 2,41      | 7500          | 181                  | 757                |
| Carta                  | 5,22                    | 0,40      | 4080          | 16                   | 68                 |
| Plastica               | 178,34                  | 13,62     | 8760          | 1193                 | 4986               |
| Metallo                | 67,71                   | 5,17      | 0             | 0                    | 0                  |
| Miscellaneo (4mm-10mm) | 55,05                   | 4,20      | 5030          | 211                  | 884                |
| < 4 mm                 | 196,21                  | 14,98     | 2370          | 355                  | 1484               |
| Vetro                  | 0                       | 0         | 0             | 0                    | 0                  |
| TOTALE                 | 1309,72                 |           |               | 6295                 | 26312              |

Tabella 25: Analisi merceologica HF A17.

| Frazione merceologica | Campione HF aprile 2017 |           |               |                      |                    |
|-----------------------|-------------------------|-----------|---------------|----------------------|--------------------|
|                       | Massa (g)               | % in peso | LHV (kcal/kg) | LHV pesato (kcal/kg) | LHV pesato (kJ/kg) |
| Tessile pesante       | 56,08                   | 5,08      | 7390          | 375                  | 1569               |
| Plastica              | 124,40                  | 11,27     | 8760          | 987                  | 4125               |
| Gomma                 | 890,90                  | 80,68     | 7500          | 6051                 | 25293              |

|                 |         |      |      |      |       |
|-----------------|---------|------|------|------|-------|
| Tessile leggero | 15,20   | 1,38 | 6440 | 89   | 371   |
| Metallo         | 2,34    | 0,21 | 0    | 0    | 0     |
| Legno           | 14,95   | 1,35 | 3570 | 48   | 202   |
| Gommapiuma      | 0,38    | 0,03 | 7850 | 3    | 11    |
| TOTALE          | 1104,25 |      |      | 7553 | 31571 |

Tabella 26: Analisi merceologica HF L17.

|                       |                          | Campione HF luglio 2017 |           |               |                      |                    |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------|-----------|---------------|----------------------|--------------------|
| Frazione merceologica |                          | Massa (g)               | % in peso | LHV (kcal/kg) | LHV pesato (kcal/kg) | LHV pesato (kJ/kg) |
| Tessile               |                          | 14,83                   | 0,55      | 14200         | 77                   | 324                |
| Plastica              |                          | 586,84                  | 21,58     | 8760          | 1891                 | 7903               |
| Gomma                 |                          | 1869,15                 | 68,74     | 7500          | 5156                 | 21551              |
| Vetro                 |                          | 0,35                    | 0,01      | 0             | 0                    | 0                  |
| Metallo               |                          | 0,36                    | 0,01      | 0             | 0                    | 0                  |
| Legno                 |                          | 91,02                   | 3,35      | 3570          | 120                  | 500                |
| Gommapiuma            |                          | 17,07                   | 0,63      | 7850          | 49                   | 206                |
| Miscellaneo           | Cartone (tetrapak)       | 0,34%                   | 0,34      | 4080          | 14                   | 58                 |
|                       | Ferro rivestito di gomma | 4,79%                   | 4,79      | 3750          | 180                  | 751                |
| TOTALE                |                          | 2719,06                 |           |               | 7486                 | 31291              |

Tabella 27: Analisi densimetrica LF.

| Analisi densimetrica della fazione PLASTICA |           |                            |                 |                            |
|---------------------------------------------|-----------|----------------------------|-----------------|----------------------------|
| Campione LF A17                             |           |                            | Campione LF L17 |                            |
| Liquido: acqua                              | Massa (g) | % nel campione di plastica | Massa (g)       | % nel campione di plastica |
| $\rho < 1 \text{ g/cm}^3$                   | 65,2      | 50,8                       | 106,9           | 57,4                       |
| $\rho > 1 \text{ g/cm}^3$                   | 63,2      | 49,2                       | 79,4            | 42,6                       |
| TOTALE                                      | 128,4     |                            | 186,3           |                            |

Tabella 28: Analisi densimetrica HF.

| Analisi densimetrica della fazione PLASTICA |           |                            |                 |                            |
|---------------------------------------------|-----------|----------------------------|-----------------|----------------------------|
| Campione HF A17                             |           |                            | Campione HF L17 |                            |
| Liquido: acqua                              | Massa (g) | % nel campione di plastica | Massa (g)       | % nel campione di plastica |
| $\rho < 1 \text{ g/cm}^3$                   | 38,1      | 29,7                       | 167,5           | 27,8                       |
| $\rho > 1 \text{ g/cm}^3$                   | 90,1      | 70,3                       | 434,1           | 72,2                       |
| TOTALE                                      | 128,2     |                            | 601,5           |                            |

Tabella 29: Risultati dell'analisi speditiva di rammollimento sul LF.

| Campione LF A17                              |           |      |
|----------------------------------------------|-----------|------|
| Frazione $\rho > 1 \text{ g/cm}^3$ (pesante) |           |      |
| Classi di rammollimento                      | massa (g) | %    |
| PTFE                                         | 0         | 0    |
| PC/PA-6                                      | 44,3      | 74,7 |
| altro ( $> 170^\circ\text{C}$ )              | 15,0      | 25,3 |
| TOTALE                                       | 59,4      |      |
| Frazione $\rho < 1 \text{ g/cm}^3$ (leggero) |           |      |
| Classi di rammollimento                      | massa (g) | %    |
| LDPE                                         | 1,9       | 3,1  |
| HDPE                                         | 1,3       | 2,2  |
| PP                                           | 38,6      | 63,2 |
| altro ( $> 170^\circ\text{C}$ )              | 19,2      | 31,5 |
| TOTALE                                       | 61,0      |      |
| Campione LF L17                              |           |      |
| Frazione $\rho > 1 \text{ g/cm}^3$ (pesante) |           |      |
| Classi di rammollimento                      | massa (g) | %    |
| PTFE                                         | 0,0       | 0,0  |
| ABS/SAN                                      | 1,0       | 1,4  |
| PC/PA-6                                      | 55,4      | 76,6 |
| altro ( $> 170^\circ\text{C}$ )              | 15,9      | 21,9 |
| TOTALE                                       | 72,3      |      |
| Frazione $\rho < 1 \text{ g/cm}^3$ (leggero) |           |      |
| Classi di rammollimento                      | massa (g) | %    |
| HDPE                                         | 1,2       | 1,2  |
| PP                                           | 89,3      | 92,3 |
| altro ( $> 170^\circ\text{C}$ )              | 6,3       | 6,5  |
| TOTALE                                       | 96,7      |      |

Tabella 30: Risultati dell'analisi speditiva di rammollimento sul HF.

| Campione HF A17                              |           |      |
|----------------------------------------------|-----------|------|
| Frazione $\rho > 1 \text{ g/cm}^3$ (pesante) |           |      |
| Classi di rammollimento                      | Massa (g) | %    |
| PTFE                                         | 20,6      | 23,6 |
| PC/PA-6                                      | 41,6      | 47,7 |
| altro ( $> 170^\circ\text{C}$ )              | 25,1      | 28,7 |
| TOTALE                                       | 87,3      |      |

| Frazione $\rho < 1 \text{ g/cm}^3$ (leggero) |           |      |
|----------------------------------------------|-----------|------|
| Classi di rammollimento                      | Massa (g) | %    |
| HDPE                                         | 13,3      | 36,4 |
| PP                                           | 22,9      | 62,8 |
| pezzo nastro ad                              | 0,3       | 0,8  |
| TOTALE                                       | 36,4      |      |
| Campione HF L17                              |           |      |
| Frazione $\rho > 1 \text{ g/cm}^3$ (pesante) |           |      |
| Classi di rammollimento                      | Massa (g) | %    |
| PTFE                                         | 23,7      | 5,6  |
| PC/PA-6                                      | 129,9     | 30,7 |
| altro ( $> 170^\circ\text{C}$ )              | 269,7     | 63,7 |
| TOTALE                                       | 423,2     |      |
| Frazione $\rho < 1 \text{ g/cm}^3$ (leggero) |           |      |
| Classi di rammollimento                      | Massa (g) | %    |
| misto                                        | 27,2      | 16,2 |
| PP                                           | 140,3     | 83,8 |
| TOTALE                                       | 167,5     |      |

Tabella 31: Tabella 2 tratta dall'Allegato 1 del DM 22/13, che riporta le caratteristiche di specificazione del CSS.

| Caratteristiche di specificazione                    |                   |                 |                        |
|------------------------------------------------------|-------------------|-----------------|------------------------|
| Parametro                                            | Misura statistica | Unità di misura | Valore Limite          |
| Parametri fisici                                     |                   |                 |                        |
| Ceneri                                               | media             | % s.s.          | ---<br>(vedasi nota 1) |
| Umidità                                              | media             | % t.q.          | ---<br>(vedasi nota 1) |
| Parametri chimici                                    |                   |                 |                        |
| Antimonio (Sb)                                       | mediana           | mg/kg s.s.      | 50                     |
| Arsenico (As)                                        | mediana           | mg/kg s.s.      | 5                      |
| Cadmio (Cd)                                          | mediana           | mg/kg s.s.      | 4                      |
| Cromo (Cr)                                           | mediana           | mg/kg s.s.      | 100                    |
| Cobalto (Co)                                         | mediana           | mg/kg s.s.      | 18                     |
| Manganese (Mn)                                       | mediana           | mg/kg s.s.      | 250                    |
| Nichel (Ni)                                          | mediana           | mg/kg s.s.      | 30                     |
| Piombo (Pb)                                          | mediana           | mg/kg s.s.      | 240                    |
| Rame (Cu)                                            | mediana           | mg/kg s.s.      | 500                    |
| Tallio (Tl)                                          | mediana           | mg/kg s.s.      | 5                      |
| Vanadio (V)                                          | mediana           | mg/kg s.s.      | 10                     |
| $\Sigma$ metalli<br>[Sb,As,Cr, Cu,Co,<br>Pb,Mn,Ni,V] | mediana           | mg/kg s.s.      | --                     |



Tabella 32: Valori di assorbanza ricavati dagli standard della prima sessione di misura del cloro.

| Concentrazione<br>(mg/l) | Valori di assorbanza |                   |        |
|--------------------------|----------------------|-------------------|--------|
|                          | Prima<br>misura      | Seconda<br>misura | Media  |
| 0,1                      | 0,0526               | 0,0521            | 0,0524 |
| 0,5                      | 0,0716               | 0,0716            | 0,0716 |
| 1                        | 0,0920               | 0,0918            | 0,0919 |
| 5                        | 0,2333               | 0,2341            | 0,2337 |

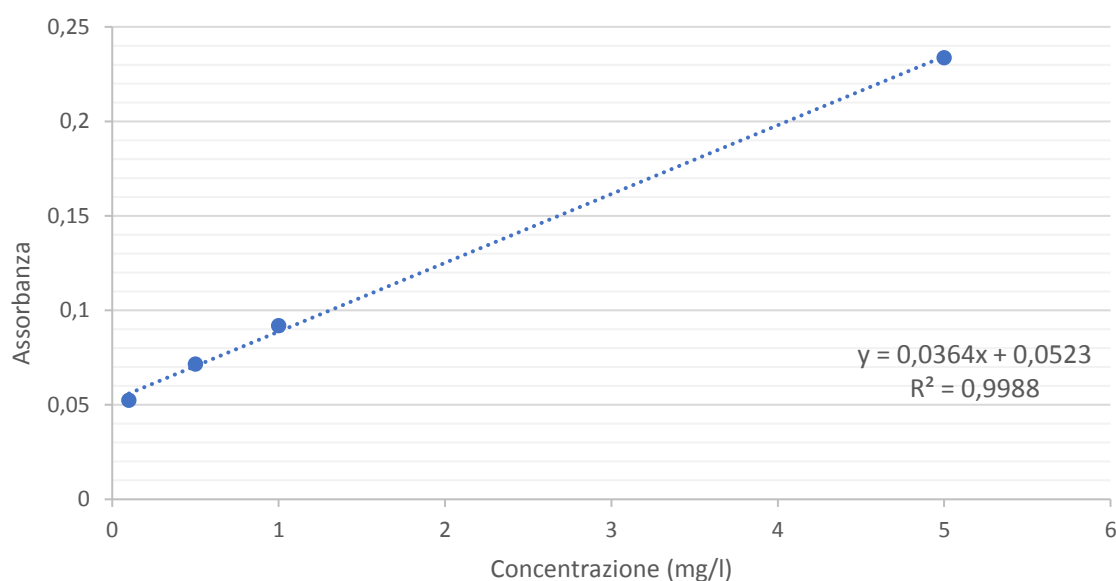


Figura 71: Retta di taratura, della prima sessione di misura del cloro, costruita con i valori medi.

Tabella 33: Valori di assorbanza ricavati dagli standard della seconda sessione di misura del cloro.

| Concentrazione<br>(mg/l) | Valori di assorbanza |                   |        |
|--------------------------|----------------------|-------------------|--------|
|                          | Prima<br>misura      | Seconda<br>misura | Media  |
| 0,1                      | 0,1046               | 0,1043            | 0,1045 |
| 0,5                      | 0,1226               | 0,1233            | 0,1230 |
| 1                        | 0,1410               | 0,1412            | 0,1411 |
| 5                        | 0,2865               | 0,2863            | 0,2864 |

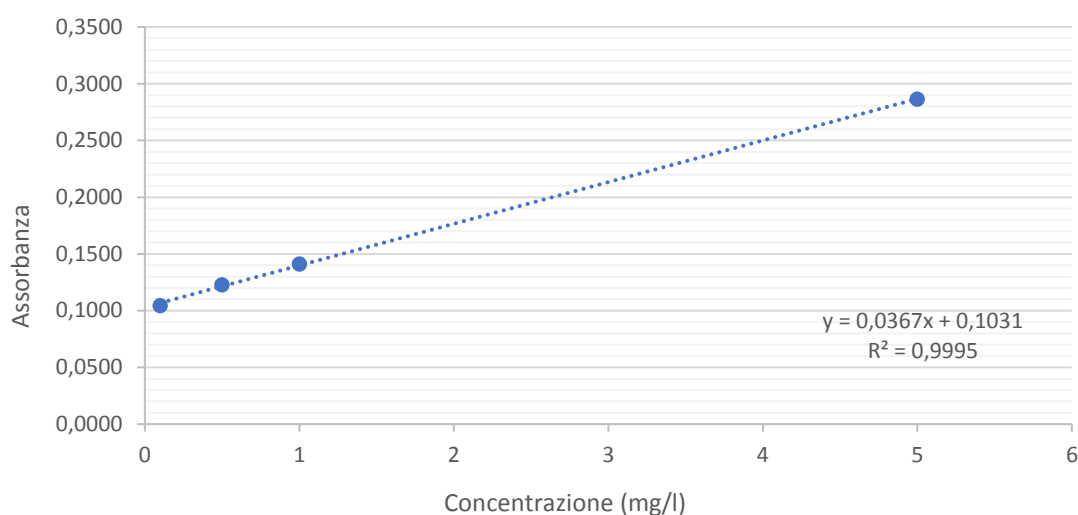


Figura 72: Retta di taratura, della seconda sessione di misura del cloro, costruita con i valori medi.

Tabella 34: Valori di assorbanza ricavati dagli standard della terza sessione di misura del cloro.

| Concentrazione<br>(mg/l) | Valori di assorbanza |                   |        |
|--------------------------|----------------------|-------------------|--------|
|                          | Prima<br>misura      | Seconda<br>misura | Media  |
| 0,1                      | 0,1325               | 0,1334            | 0,1330 |
| 0,5                      | 0,1463               | 0,1460            | 0,1462 |
| 1                        | 0,1702               | 0,1698            | 0,1700 |
| 5                        | 0,3157               | 0,3166            | 0,3162 |

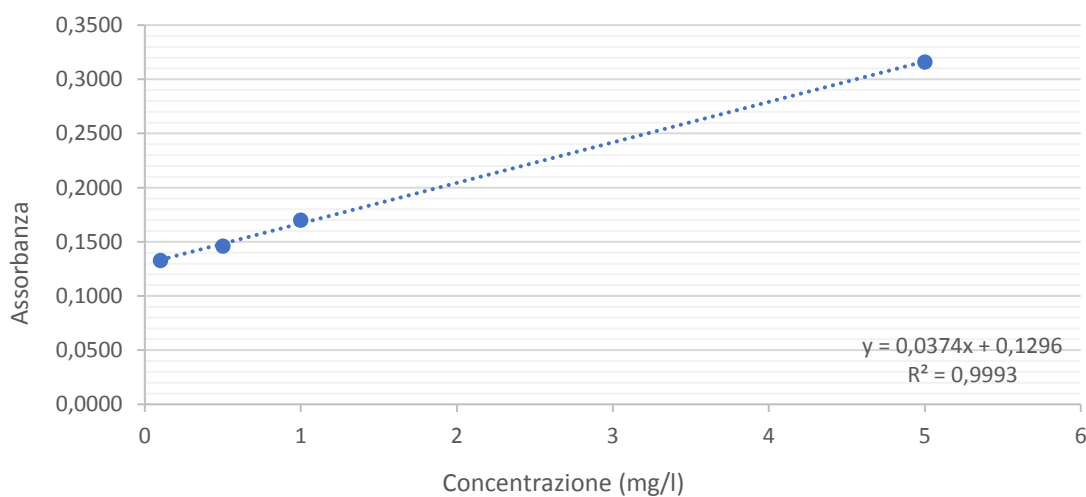


Figura 73: Retta di taratura, della terza sessione di misura del cloro, costruita con i valori medi.

Tabella 35: Valori di assorbanza e concentrazione di Cl ricavati durante la prima sessione di misura. In azzurro sono indicati i valori che sono stati calcolati con l'equazione della retta di taratura.

| Campione | Massa (g) | Repliche | Assorbanza | Concentrazione (mg/l) |                    |                      | % di Cl nella frazione solida |       |
|----------|-----------|----------|------------|-----------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------|-------|
|          |           |          |            | valore nel campione   | media delle misure | media delle repliche | valore nel campione           | media |
| PVC1     | 0,0995    | 1.a      | 0,2060     | 4,2                   | 4,2                | 4,2                  | 21,1                          | 21,1  |
|          |           | 1.b      | 0,2050     | 4,2                   |                    |                      |                               |       |
|          |           | 2.a      | 0,2060     | 4,2                   | 21,2               |                      |                               |       |
|          |           | 2.b      | 0,2060     | 4,2                   |                    |                      |                               |       |
| PVC2     | 0,0964    | 1.a      | 0,2950     | 6,7                   | 6,7                | 6,0                  | 34,7                          | 31,0  |
|          |           | 1.b      | 0,2970     | 6,7                   |                    |                      |                               |       |
|          |           | 2.a      | 0,2440     | 5,3                   | 5,3                |                      | 27,3                          |       |
|          |           | 2.b      | 0,2440     | 5,3                   |                    |                      |                               |       |
| PVC3     | 0,1000    | 1.a      | 0,2490     | 5,4                   | 5,4                | 5,5                  | 27,0                          | 27,4  |
|          |           | 1.b      | 0,2490     | 5,4                   |                    |                      |                               |       |
|          |           | 2.a      | 0,2560     | 5,6                   | 5,6                |                      | 27,9                          |       |
|          |           | 2.b      | 0,2550     | 5,6                   |                    |                      |                               |       |
|          |           |          |            |                       |                    |                      |                               |       |
| ML1-5    | 0,1021    | 1.a      | 0,1650     | 3,1                   | 3,1                | 3,0                  | 0,2                           | 0,1   |
|          |           | 1.b      | 0,1630     | 3,0                   |                    |                      |                               |       |
|          |           | 2.a      | 0,1560     | 2,8                   | 2,8                |                      | 0,1                           |       |
|          |           | 2.b      | 0,1560     | 2,9                   |                    |                      |                               |       |
| ML1-6    | 0,0972    | 1.a      | 0,1790     | 3,5                   | 3,5                | 3,4                  | 0,2                           | 0,2   |
|          |           | 1.b      | 0,1790     | 3,5                   |                    |                      |                               |       |
|          |           | 2.a      | 0,1710     | 3,3                   | 3,3                |                      | 0,2                           |       |
|          |           | 2.b      | 0,1710     | 3,3                   |                    |                      |                               |       |

|     |        |     |        |     |     |     |     |     |
|-----|--------|-----|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| PL1 | 0,1006 | 1.a | 0,1910 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 0,2 |     |
|     |        | 1.b | 0,1920 | 3,8 |     |     |     |     |
| PL2 | 0,0992 | 1.a | 0,2360 | 5,0 | 5,1 | 5,1 | 0,3 |     |
|     |        | 1.b | 0,2370 | 5,1 |     |     |     |     |
| PL3 | 0,1003 | 1.a | 0,1330 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 0,1 |     |
|     |        | 1.b | 0,1340 | 2,2 |     |     |     |     |
| PL4 | 0,1025 | 1.a | 0,1280 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 0,1 |     |
|     |        | 1.b | 0,1270 | 2,1 |     |     |     |     |
| PL5 | 0,1095 | 1.a | 0,1470 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 0,1 |     |
|     |        | 1.b | 0,1470 | 2,6 |     |     |     |     |
| PL6 | 0,1066 | 1.a | 0,1820 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 0,2 |     |
|     |        | 1.b | 0,1820 | 3,6 |     |     |     |     |
|     |        |     |        |     |     |     |     |     |
| LM1 | 0,1045 | 1.a | 0,1370 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 0,1 |     |
|     |        | 1.b | 0,1380 | 2,3 |     |     |     |     |
| LM2 | 0,1039 | 1.a | 0,1530 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 0,1 | 0,1 |
|     |        | 1.b | 0,1540 | 2,8 |     |     |     |     |
|     |        | 2.a | 0,1530 | 2,8 | 2,8 |     | 0,1 |     |
|     |        | 2.b | 0,1540 | 2,8 |     |     |     |     |
| LM4 | 0,0969 | 1.a | 0,1540 | 2,1 | 2,4 | 2,6 | 0,1 | 0,1 |
|     |        | 1.b | 0,1550 | 2,8 |     |     |     |     |
|     |        | 2.a | 0,1490 | 2,7 | 2,7 |     | 0,1 |     |
|     |        | 2.b | 0,1500 | 2,7 |     |     |     |     |
| LM5 | 0,1013 | 1.a | 0,1520 | 2,7 | 2,7 | 2,7 | 0,1 |     |

|            |        |            |        |     |     |     |     |
|------------|--------|------------|--------|-----|-----|-----|-----|
|            |        | <b>1.b</b> | 0,1530 | 2,8 |     |     |     |
| <b>LM6</b> | 0,1102 | <b>1.a</b> | 0,2280 | 4,8 | 4,8 | 4,8 | 0,2 |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,2280 | 4,8 |     |     |     |

Tabella 36: Valori di assorbanza e concentrazione di Cl ricavati durante la seconda sessione di misura. In azzurro sono indicati i valori che sono stati calcolati con l'equazione della retta di taratura.

| Campione | Massa (g) | Repliche | Assorbanza | Concentrazione (mg/l) |                    |                      | % di Cl nella frazione solido |       |
|----------|-----------|----------|------------|-----------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------|-------|
|          |           |          |            | valore nel campione   | media delle misure | media delle repliche | valore nel campione           | media |
| BC 5     |           | 1.a      | 0,2280     | 3,4                   | 3,4                | 3,5                  | -                             |       |
|          |           | 1.b      | 0,2290     | 3,4                   |                    |                      |                               |       |
|          |           | 2.a      | 0,2380     | 3,7                   | 3,7                |                      |                               |       |
|          |           | 2.b      | 0,2390     | 3,7                   |                    |                      |                               |       |
| BC 6     |           | 1.a      | 0,2930     | 5,2                   | 5,2                | 4,9                  | -                             |       |
|          |           | 1.b      | 0,2930     | 5,2                   |                    |                      |                               |       |
|          |           | 2.a      | 0,2720     | 4,6                   | 4,6                |                      |                               |       |
|          |           | 2.b      | 0,2730     | 4,6                   |                    |                      |                               |       |
|          |           |          |            |                       |                    |                      |                               |       |
| PET 1    | 0,0995    | 1.a      | 0,2010     | 2,7                   | 2,7                | 2,5                  | 0,2                           | 0,2   |
|          |           | 1.b      | 0,2020     | 2,7                   |                    |                      |                               |       |
|          |           | 2.a      | 0,1900     | 2,4                   | 2,4                |                      | 0,1                           |       |
|          |           | 2.b      | 0,1900     | 2,4                   |                    |                      |                               |       |
| PET 2    | 0,0964    | 1.a      | 0,1900     | 2,4                   | 2,4                | 2,6                  | 0,1                           | 0,2   |
|          |           | 1.b      | 0,1910     | 2,4                   |                    |                      |                               |       |
|          |           | 2.a      | 0,2080     | 2,8                   | 2,8                |                      | 0,2                           |       |
|          |           | 2.b      | 0,2060     | 2,8                   |                    |                      |                               |       |

|                                                             |        |     |        |     |     |     |      |      |  |  |
|-------------------------------------------------------------|--------|-----|--------|-----|-----|-----|------|------|--|--|
|                                                             |        |     |        |     |     |     |      |      |  |  |
| ML1-5<br>(8 ml di campione<br>+2 ml di acqua<br>distillate) | 0,1021 | 1.a | 0,1520 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 0,1  |      |  |  |
|                                                             |        | 1.b | 0,1500 | 1,3 |     |     |      |      |  |  |
| ML1-6<br>(8 ml di campione<br>+2 ml di acqua<br>distillate) | 0,0972 | 1.a | 0,1520 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 0,1  |      |  |  |
|                                                             |        | 1.b | 0,1530 | 1,3 |     |     |      |      |  |  |
|                                                             |        |     |        |     |     |     |      |      |  |  |
| PVC 2                                                       | 0,0964 | 1.a | 0,2870 | 5,0 | 5,0 | 5,8 | 26,0 | 30,1 |  |  |
|                                                             |        | 1.b | 0,2870 | 5,0 |     |     | 34,1 |      |  |  |
|                                                             |        | 2.a | 0,3440 | 6,6 | 6,6 |     |      |      |  |  |
|                                                             |        | 2.b | 0,3450 | 6,6 |     |     |      |      |  |  |
| PVC 3                                                       | 0,1000 | 1.a | 0,2950 | 5,2 | 5,2 | 5,3 | 26,1 | 26,5 |  |  |
|                                                             |        | 1.b | 0,2950 | 5,2 |     |     | 26,9 |      |  |  |
|                                                             |        | 2.a | 0,3010 | 5,4 | 5,4 |     |      |      |  |  |
|                                                             |        | 2.b | 0,3010 | 5,4 |     |     |      |      |  |  |

Tabella 37: Valori di assorbanza e concentrazione di Cl ricavati durante la terza sessione di misura.

| Campione     | Massa (g) | Repliche   | Assorbanza | Concentrazione (mg/l) |                    |                      | % di Cl nella frazione solido |       |
|--------------|-----------|------------|------------|-----------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------|-------|
|              |           |            |            | valore nel campione   | media delle misure | media delle repliche | valore nel campione           | media |
| <b>BC1-5</b> |           | <b>1.a</b> | 0,1580     | 0,7                   | 0,8                | 0,8                  | -                             |       |

|       |         |     |        |     |     |     |      |      |
|-------|---------|-----|--------|-----|-----|-----|------|------|
|       |         | 1.b | 0,1590 | 0,8 | 2,0 | 2,1 | -    |      |
|       |         | 2.a | 0,2050 | 2,0 |     |     |      |      |
|       |         | 2.b | 0,2060 | 2,1 | 2,1 |     |      |      |
|       |         | 3.a | 0,2060 | 2,1 |     |     |      |      |
|       |         | 3.b | 0,2080 | 2,1 |     |     |      |      |
|       |         | 4.a | 0,1880 | 1,6 |     |     |      |      |
| BC1-6 |         | 1.a | 0,1460 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | -    |      |
|       |         | 1.b | 0,1480 | 0,5 |     |     |      |      |
|       |         | 2.a | 0,2150 | 2,3 | 2,3 | 2,4 | -    |      |
|       |         | 2.b | 0,2160 | 2,3 |     |     |      |      |
|       |         | 3.a | 0,2140 | 2,3 | 2,3 |     |      |      |
|       |         | 3.b | 0,2160 | 2,3 |     |     |      |      |
|       |         | 4.a | 0,2260 | 2,6 | 2,6 |     |      |      |
|       |         | 4.b | 0,2270 | 2,6 |     |     |      |      |
|       |         |     |        |     |     |     |      |      |
| BF5   |         | 1.a | 0,0960 | RB  | RB  | -   |      |      |
|       |         | 1.b | 0,0960 | RB  |     |     |      |      |
|       |         | 2.a | 0,0930 | RB  |     |     |      |      |
|       |         | 2.b | 0,0930 | RB  |     |     |      |      |
| BF6   |         | 1.a | 0,1010 | RB  | RB  | -   |      |      |
|       |         | 1.b | 0,1020 | RB  |     |     |      |      |
|       |         | 2.a | 0,0900 | RB  |     |     |      |      |
|       |         | 2.b | 0,0890 | RB  |     |     |      |      |
|       |         |     |        |     |     |     |      |      |
| LM7   | 0,09960 | 1.a | 0,2170 | 2,3 | 2,3 | 2,4 | 0,01 | 0,01 |

|         |         |     |        |     |     |     |      |     |
|---------|---------|-----|--------|-----|-----|-----|------|-----|
|         |         | 1.b | 0,2160 | 2,3 | 2,4 |     | 0,01 |     |
|         |         | 2.a | 0,2180 | 2,4 |     |     |      |     |
|         |         | 2.b | 0,2180 | 2,4 |     |     |      |     |
|         |         | 3.a | 0,2200 | 2,4 | 2,4 |     | 0,01 |     |
|         |         | 3.b | 0,2190 | 2,4 |     |     |      |     |
| LM8     | 0,10170 | 1.a | 0,2220 | 2,5 | 2,5 | 2,2 | 0,1  | 0,1 |
|         |         | 1.b | 0,2210 | 2,4 |     |     |      |     |
|         |         | 2.a | 0,2180 | 2,4 | 2,3 |     | 0,1  |     |
|         |         | 2.b | 0,2170 | 2,3 |     |     |      |     |
|         |         | 3.a | 0,1940 | 1,7 | 1,8 |     | 0,1  |     |
|         |         | 3.b | 0,1970 | 1,8 |     |     |      |     |
|         |         |     |        |     |     |     |      |     |
| PET 1_2 | 0,10505 | 1.a | 0,2400 | 2,9 | 2,9 | 2,6 | 0,1  | 0,1 |
|         |         | 1.b | 0,2390 | 2,9 |     |     |      |     |
|         |         | 2.a | 0,2220 | 2,5 | 2,5 |     | 0,1  |     |
|         |         | 2.b | 0,2220 | 2,5 |     |     |      |     |
|         |         | 3.a | 0,2220 | 2,5 | 2,5 |     | 0,1  |     |
|         |         | 3.b | 0,2220 | 2,5 |     |     |      |     |



Tabella 38: Valori di assorbanza ricavati dagli standard ottenuti durante la misurazione dello zolfo

| Concentrazione<br>(mg/l) | Valori di assorbanza |                   |        |
|--------------------------|----------------------|-------------------|--------|
|                          | Prima<br>misura      | Seconda<br>misura | Media  |
| 1                        | 0,0745               | 0,0769            | 0,0757 |
| 5                        | 0,1008               | 0,1016            | 0,1012 |
| 10                       | 0,1670               | 0,1678            | 0,1674 |
| 50                       | 0,5799               | 0,5799            | 0,5799 |

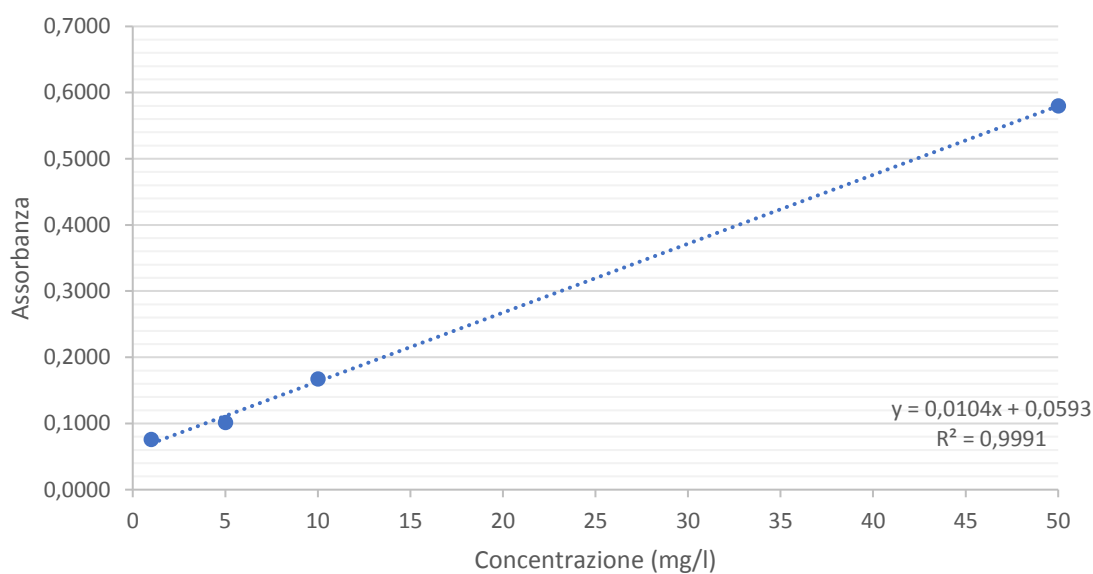


Figura 74: Retta di taratura costruita con i valori medi di assorbanza dello zolfo.

Tabella 39: Valori di assorbanza e concentrazione di S nei digeriti dei campioni.

| Campione | Massa (g) | Repliche | Assorbanza | Concentrazione nel campione<br>(mg/l) |
|----------|-----------|----------|------------|---------------------------------------|
| ML1-5    | 0,1021    | 1.a      | 0,0430     | RB                                    |
|          |           | 1.b      | 0,0430     | RB                                    |
|          |           | 2.a      | 0,0400     | RB                                    |
|          |           | 2.b      | 0,0380     | RB                                    |
| ML1-6    | 0,0972    | 1.a      | 0,0570     | RB                                    |
|          |           | 1.b      | 0,0570     | RB                                    |
|          |           | 2.a      | 0,0530     | RB                                    |
|          |           | 2.b      | 0,0520     | RB                                    |
| PL1      | 0,1006    | 1.a      | 0,0570     | RB                                    |
|          |           | 1.b      | 0,0570     | RB                                    |
|          |           | 2.a      | 0,0510     | RB                                    |

|            |        |            |        |        |
|------------|--------|------------|--------|--------|
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0510 | RB     |
| <b>PL2</b> | 0,0992 | <b>1.a</b> | 0,0490 | RB     |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,0490 | RB     |
|            |        | <b>2.a</b> | 0,0440 | RB     |
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0440 | RB     |
| <b>PL3</b> | 0,1003 | <b>1.a</b> | 0,0800 | 2,0198 |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,0810 | 2,0870 |
|            |        | <b>2.a</b> | 0,0770 | 1,6836 |
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0780 | 1,7797 |
| <b>PL4</b> | 0,1025 | <b>1.a</b> | 0,0500 | RB     |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,0490 | RB     |
|            |        | <b>2.a</b> | 0,0560 | RB     |
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0550 | RB     |
| <b>PL5</b> | 0,1095 | <b>1.a</b> | 0,0480 | RB     |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,0480 | RB     |
|            |        | <b>2.a</b> | 0,0420 | RB     |
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0420 | RB     |
| <b>PL6</b> | 0,1066 | <b>1.a</b> | 0,0410 | RB     |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,0410 | RB     |
|            |        | <b>2.a</b> | 0,0450 | RB     |
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0440 | RB     |
| <b>LM1</b> | 0,1045 | <b>1.a</b> | 0,0570 | RB     |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,0560 | RB     |
|            |        | <b>2.a</b> | 0,0770 | 1,6644 |
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0750 | 1,5491 |
| <b>LM2</b> | 0,1039 | <b>1.a</b> | 0,0480 | RB     |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,0480 | RB     |
|            |        | <b>2.a</b> | 0,0560 | RB     |
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0550 | RB     |
| <b>LM4</b> | 0,0969 | <b>1.a</b> | 0,0510 | RB     |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,0520 | RB     |
|            |        | <b>2.a</b> | 0,0520 | RB     |
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0520 | RB     |
| <b>LM5</b> | 0,1013 | <b>1.a</b> | 0,0580 | RB     |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,0550 | RB     |
|            |        | <b>2.a</b> | 0,0520 | RB     |
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0520 | RB     |

|            |        |            |        |    |
|------------|--------|------------|--------|----|
| <b>LM6</b> | 0,1102 | <b>1.a</b> | 0,0490 | RB |
|            |        | <b>1.b</b> | 0,0500 | RB |
|            |        | <b>2.a</b> | 0,0440 | RB |
|            |        | <b>2.b</b> | 0,0430 | RB |