

**Titolo della tesi:** Valorizzazione del residuo plastico di un impianto di trattamento RAEE mediante un processo di pirolisi

**Tipo di Laurea:** Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

**Sessione di Laurea:** Marzo

**Anno accademico:** 2015/2016

**Nome Candidato:** Luca Esposito

**Relatore:** Ing. Floriana La Marca

**Correlatore:** Dott. Riccardo Tuffi

**SSD Relatore:** ING-IND/29

La produzione delle materie plastiche in Europa ha subito un forte incremento negli ultimi anni riportandosi attualmente ai livelli pre-crisi finanziaria, circa 4 milioni di tonnellate derivano dalle apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE). All'aumento della produzione di questi beni si accompagna un altrettanto elevata produzione di scarti definiti rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche, noti anche con l'acronimo RAEE; il flusso di questi rifiuti a livello europeo si attesta tra le 9 e le 10 milioni di tonnellate annue, di cui 250'000 t sono raccolte in Italia; questi quantitativi sono destinati ad aumentare ulteriormente nei prossimi anni, viste le regolamentazioni europee, recepite in Italia dal Decreto Legislativo n. 49 del 14 marzo 2014, che prevedono un aumento del tasso di raccolta (65%) e di quello di recupero (tra il 75 e l'85%) dei RAEE. Per raggiungere i nuovi target sarà necessario quindi recuperare tutte le frazioni di materiali costituenti i RAEE, compresa quella delle plastiche (30% in peso dei RAEE), che essendo di minor valore rispetto alla frazione metallica, viene solitamente ottenuta negli impianti di trattamento RAEE come residuo. Le materie plastiche giunte a fine vita possono andare incontro a diversi tipi di trattamento: riciclo meccanico, recupero di energia, tramite incenerimento, e riciclo chimico. Il trattamento termico di pirolisi rientra nella categoria di riciclo chimico ed è applicabile a rifiuti eterogenei e contaminati senza la necessità di particolari pretrattamenti; è quindi una tecnologia di particolare interesse per il trattamento di plastiche da RAEE. La pirolisi consiste nella degradazione termica della frazione organica del rifiuto in ambiente inerte. Il processo, di natura endotermica, dà luogo alla formazione di tre diversi prodotti valorizzabili: un olio di pirolisi, da cui poter estrarre composti chimici impiegabili come materia di partenza per la sintesi di sostanze complesse o utilizzabile come combustibile, un residuo solido carbonioso (*char*), valorizzabile come combustibile e come carbone attivo, e un gas ad alto potere calorifico, anche questo spendibile come combustibile per alimentare la pirolisi o come gas di sintesi. L'obiettivo della tesi è stato quello di studiare come la temperatura di degradazione e l'impiego di catalizzatori influenzino la dinamica del processo di pirolisi, le rese di olio, *char* e gas prodotti dalla degradazione, e la loro composizione, al fine di individuare le condizioni che permettono di ottenere prodotti valorizzabili come materie prime seconde o combustibili. È stato sottoposto a pirolisi un campione plastico proveniente dall'impianto di trattamento RAEE della ditta Bio.con. S.p.A.; più specificamente si tratta del residuo del

trattamento di articoli di informatica, elettronica e piccoli elettrodomestici, classificati come appartenenti al raggruppamento 4 dei RAEE. Dopo aver caratterizzato il campione termochimicamente si sono condotte le prove di pirolisi in un impianto scala banco composto da tre unità principali: il reattore *semi-batch* costituito da una colonna in quarzo riscaldato da una fornace alimentata elettricamente, il sistema di condensazione dei vapori prodotti e una *gas-bag* per la raccolta dei non condensabili. Sono state condotte due serie di prove: la prima di pirolisi termica variando la temperatura di degradazione (500, 650 e 800 °C); la seconda di pirolisi catalitica impiegando sette tipi di zeoliti alla temperatura di 500 °C, quattro zeoliti HUSY con valori del rapporto Si/Al (SAR) che variassero da un minimo di 5,1 a un massimo di 810, due tipi di HZSM-5 con valori del SAR di 250 e 1880 e la zeolite basica NaUSY. Sono stati quindi studiati i bilanci di materia delle diverse prove. Non sono state riscontrate differenze nette tra le pirolisi termiche alle diverse temperature; il prodotto prevalente è sempre stato quello liquido, la cui resa è risultata pari al 60%, le rese del residuo solido si sono attestate su percentuali vicine al 30%. Per quanto riguarda le prove catalitiche la zeolite HUSY con SAR 5,1 ha prodotto la più elevata percentuale di residuo solido (37%) causando una minor produzione di gas e di olio rispetto alla pirolisi termica condotta alla stessa temperatura. Analisi chimiche sono state condotte sui prodotti di pirolisi per determinarne la composizione e il contenuto energetico. Sono state determinate le concentrazioni di quattro idrocarburi aromatici nell'olio raccolto nella trappola fredda: stirene, toluene, benzene, etilbenzene, composti utilizzabili come materia prima seconda nella chimica di sintesi. La resa complessiva di questi idrocarburi cresce con la temperatura e ancora di più con l'impiego di alcuni dei catalizzatori. La pirolisi del residuo plastico Bio.con. può essere quindi considerata un trattamento di *feedstock recycling* presentando tra i suoi prodotti composti valorizzabili nella chimica sintesi, in quest'ottica è preferibile optare, nella configurazione di processo sperimentata, per un *cracking* catalitico che permette di ottenere a basse temperature e quindi con minori consumi energetici elevate rese di questi prodotti. L'olio ottenuto è potenzialmente utilizzabile come combustibile, infatti il potere calorifico determinato sperimentalmente si attesta intorno ai 32 MJ/kg. Il *char* derivante da pirolisi termica e catalitica, potrebbe difficilmente essere impiegato come combustibile, in quanto sembrerebbe sia contenere un'alta percentuale di alogeni che portare a problemi di fusione delle ceneri durante il processo di combustione. Il residuo solido potrebbe però essere valorizzato attraverso il recupero della frazione metallica presente al suo interno. Utilizzando il software HSC è stata calcolata l'energia prodotta dalla combustione della miscela gassosa; ipotizzando poi di far ricircolare i gas caldi all'interno del sistema di pirolisi si è confrontata l'energia prodotta con quella necessaria alla degradazione del campione plastico: dal confronto, effettuato per la prova termica a 500 °C e per la prova catalitica con HUSY 810, la combustione dei gas è risultata contribuire rispettivamente al 58 e al 77% del consumo energetico legato al processo chimico di degradazione del campione. Parallelamente alla fase sperimentale sul residuo plastico Bio.con. ne è stata sviluppata una

seconda riguardante la sintesi e applicazione di catalizzatori zeolitici da *fly-ash* (FA). Due catalizzatori sono stati ottenuti attraverso due tipi di attivazione chimica sulle FA: *fly-ash* da attivazione acida (FAA) e *fly-ash* da attivazione basica (FAB). Sono state poi effettuate, per verificarne l'efficacia come catalizzatori di pirolisi delle prove a 400 °C su un campione di ABS. I risultati ottenuti risultano particolarmente interessanti: la resa dell'olio raccolto aumenta, rispetto alla prova termica su ABS effettuata a 400 °C, del 14% con le FAA e del 16% con le FAB. Tramite gascromatografia sono inoltre state determinate le concentrazioni degli idrocarburi monoaromatici e la loro resa complessiva è risultata crescere con l'impiego dei catalizzatori da FA, raggiungendo sia con le FAA che con le FAB, valori pari a circa il 40% della plastica, quintuplicando la resa ottenuta nella prova di pirolisi termica.