

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Classe LM-71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Impianto pilota per la pirolisi di PFU:
ottimizzazione dei parametri di processo,
studio e caratterizzazione dei prodotti ottenuti.**

Tesi di laurea sperimentale

Presentata da

Giorgio Zattini

Relatore

Prof. Loris Giorgini

Correlatori

Dott.ssa Chiara Leonardi

Ing. Giuseppe Bortolani

Il sessione

Anno Accademico 2011/2012

1. INTRODUZIONE	1
1.1. <i>Il problema degli PFU</i>	1
1.2. <i>La pirolisi industriale</i>	8
1.2.1. <i>Pirolisi di biomasse</i>	8
1.2.2. <i>Pirolisi di pneumatici</i>	10
1.2.2.1. <i>Struttura di uno pneumatico</i>	10
1.2.2.2. <i>Composizione di uno pneumatico</i>	14
1.2.2.3. <i>Prodotti della pirolisi di PFU</i>	15
1.3. <i>La normativa di riferimento</i>	19
2. SCOPO	21
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	25
3.1. <i>Caratterizzazione dei materiali di partenza</i>	25
3.1.1. <i>Composizione media</i>	25
3.1.2. <i>Ceneri e residuo inorganico</i>	25
3.1.3. <i>Analisi termiche</i>	29
3.2. <i>L'impianto di pirolisi</i>	33
3.2.1. <i>Pirolizzatore</i>	34
3.2.2. <i>Tube di collegamento e vasca refrigerante</i>	35
3.2.3. <i>Demister</i>	36
3.2.4. <i>Filtro di abbattimento dei gas acidi</i>	36
3.2.5. <i>Aspiratore</i>	37
3.2.6. <i>Bruciatori e cappa di aspirazione dei fumi</i>	37
3.2.7. <i>Controlli</i>	37
3.2.8. <i>Ciclo standard</i>	38
3.3. <i>Ottimizzazione dell'impianto</i>	41
3.3.1. <i>Prove in bianco</i>	41
3.3.2. <i>Prove con pneumatico</i>	42
3.3.3. <i>Prove definitive (05/2012 – 07/2012)</i>	60
3.4. <i>Caratterizzazione dei prodotti ottenuti</i>	63
3.4.1. <i>Ripartizione in peso dei prodotti</i>	64
3.4.2. SOLIDO	67
3.4.2.1. SEM-EDX	67
3.4.2.2. XRF	69
3.4.2.3. Analisi Elementare CHN-O/S	70
3.4.2.4. Potere Calorifico	71
3.4.3. LIQUIDO	72
3.4.3.1. XRF	72

3.4.3.2.	<u>GC-MS</u>	<u>73</u>
3.4.3.3.	<u>Analisi Elementare CHN-O/S</u>	<u>80</u>
3.4.3.4.	<u>Potere Calorifico</u>	<u>81</u>
3.4.3.5.	<u>Viscosità e Densità</u>	<u>82</u>
3.4.4.	<u>SYNGAS</u>	<u>83</u>
3.4.4.1.	<u>μGC</u>	<u>83</u>
3.4.4.2.	<u>Potere Calorifico</u>	<u>87</u>
4.	<u>CONCLUSIONI</u>	<u>90</u>
5.	<u>MATERIALI E METODI</u>	<u>96</u>
5.1.	<u>Gascromatografia (GC)</u>	<u>96</u>
5.1.1.	<u>μGC</u>	<u>97</u>
5.1.2.	<u>GC-MS</u>	<u>99</u>
5.2.	<u>Spettrofotometria XRF</u>	<u>103</u>
5.3.	<u>Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) con Spettroscopia EDX</u>	<u>106</u>
5.4.	<u>Analisi Elementare CHN-O/S</u>	<u>109</u>
5.5.	<u>Viscosimetria Rotazionale</u>	<u>110</u>
5.6.	<u>Centrifugazione</u>	<u>112</u>
5.7.	<u>Termogravimetria (TGA)</u>	<u>112</u>
5.8.	<u>Norme per la Valutazione del Potere Calorifico</u>	<u>114</u>
6.	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>116</u>

1. INTRODUZIONE

1.1 IL PROBLEMA DEGLI PFU

All'interno del variegato mondo dei rifiuti, una parte importante viene giocata dagli pneumatici. Il ricambio degli pneumatici produce annualmente un grandissimo numero di Pneumatici Usati (PU): si parla, in merito all'anno 2010, di 3.273.000 tonnellate di PU per l'Europa (EU-27 più Norvegia e Svizzera) e di 426.000 tonnellate in Italia [1]. Gli PU una volta rimossi dal veicolo non diventano necessariamente un rifiuto, ma in base allo stato di usura, alle caratteristiche dello pneumatico ed alla domanda di mercato possono essere:

- reimpiegati in applicazioni meno performanti;
- reimpiegati dopo ricostruzione (trattamento di rifacimento del solo battistrada, mantenendo la carcassa originale);
- esportati verso Paesi nei quali, per via di normative o prassi meno stringenti, possono essere ancora utilizzati.

Gli PU non recuperati nei modi precedentemente descritti raggiungono il loro fine-vita e diventano un rifiuto, assumendo la denominazione di Pneumatici Fuori Uso (PFU) e lo smaltimento di questi rifiuti è un problema per diversi aspetti: innanzitutto per le quantità prodotte: circa 2.699.000 tonnellate ogni anno in Europa (EU-27 più Norvegia e Svizzera [2]) e circa 380.000 tonnellate in Italia [3]. La seconda problematica riguarda le proprietà chimiche degli pneumatici: sono composti da una varietà di materiali diversi (acciaio, gomme di vario tipo, fibre tessili, *carbon black*, inerti inorganici) il che ne rende difficile il riciclo. La componente principale di questa miscela è una gomma chimicamente reticolata tramite il processo di vulcanizzazione, ed in quanto tale non può essere rifusa né rimodellata in nuove forme. Se si applica agli PFU la gerarchia dei rifiuti stabilita dalla direttiva europea 2008/98/CE sui rifiuti (*Waste Framework Directive*, [4]), recepita a livello nazionale dal D.Lgs. 205/2010, e riassunta in Figura 1.1, si

possono inquadrare le soluzioni utilizzate per lo smaltimento di questi particolari rifiuti e valutare quale soluzione sia maggiormente preferibile.



Figura 1.1: Gerarchia Europea dei Rifiuti [5].

Occorre tuttavia sottolineare preliminarmente come l'ultima opzione in termini di desiderabilità, cioè lo smaltimento in discarica, sia un'opzione non più praticabile in quanto la normativa attuale, in vigore dal 2003 per gli PFU interi e dal 2006 per quelli frantumati, ne vieta il conferimento in discarica, a meno che si tratti di pneumatici usati come materiale di ingegneria (es. usati per realizzare terrapieni o drenaggi di base) oppure pneumatici con diametro esterno superiore ai 1.400 mm (Direttiva Europea 1999/31/CE, recepita in Italia dal D.Lgs. 36/2003). Le motivazioni che hanno spinto i legislatori a scrivere questa norma sono molteplici: per la necessità sempre più pressante di recuperare un rifiuto "prezioso" come lo pneumatico e per le caratteristiche peculiari degli PFU: il basso peso specifico ($0,125 \text{ ton/m}^3$), legato essenzialmente alla forma di questi oggetti, comporta l'occupazione di grandi volumi; la forma, impermeabilità e la non biodegradabilità rendono gli pneumatici soggetti a raccogliere ristagni d'acqua nelle loro concavità, contribuendo in maniera massiccia ed ampiamente documentata alla proliferazione di roditori ed insetti, soprattutto la zanzara tigre (*Aedes albopictus*); la natura chimica li rende infiammabili e, nonostante non

siano soggetti a combustione spontanea, in caso d'incendio la loro presenza in discarica rende più veloce il propagarsi delle fiamme. Inoltre sempre a causa della forma, gli pneumatici ammassati trattengono all'interno del cumulo notevoli quantità di aria (e quindi O₂, comburente) il che rende molto difficile estinguere gli incendi, con emissioni in atmosfera di quantità non trascurabili di gas nocivi per la salute, come IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici), prodotti solforati, NO_x e CO. Un problema da non trascurare in merito allo smaltimento in discarica degli pneumatici è quello dello smaltimento illegale in discariche abusive (vedi Figura 1.2) e dei traffici illeciti di questa tipologia di rifiuti.



Figura 1.2: una discarica abusiva di pneumatici [6].

Solo sul territorio italiano sono stati censiti, dal 2005 al 2011, ben 1335 siti di smaltimento di PFU abusivi, distribuiti come esposto in Figura 1.3. L'estensione totale di queste discariche ammonta a 6.993.087 metri quadrati, una superficie pari a quella di 906 campi da calcio. Solamente dal 1 ottobre 2010 al 30 settembre 2011 (1 anno) ne sono state scoperte 286, per un'area di 822.550 metri quadrati. Questi dati, tuttavia, sono destinati ad aumentare poiché nel censimento non sono incluse le discariche non ancora individuate e quelle rilevate ma non ancora sequestrate: talvolta gli organi di polizia preferiscono infatti prendere tempo nel procedere al sequestro per evitare che i Comuni siano

costretti a pagare per lo smaltimento degli PFU e per la bonifica dell'area di smaltimento illegale. Quest'ultimo è un problema di non poco conto vista la situazione economica in cui, specie negli ultimi anni, versano le amministrazioni locali e ciò può scoraggiare gli agenti di polizia nel loro compito di denuncia e sequestro di queste aree.



Figura 1.3: Numero di discariche illegali di PFU sequestrate 2005-2011 [7].

Lo smaltimento illegale non è l'unica "strada" praticata da chi gestisce illecitamente PFU: come dimostrano i risultati delle inchieste condotte negli ultimi sei anni in base all'art. 260 D.Lgs. 152/2006 (ex art. 53 bis del Decreto Ronchi), che sanziona l'"attività organizzata per il traffico illecito di rifiuti", le inchieste relative alla gestione illegale d'ingenti quantitativi di PFU sono state finora ben 19, con 58 ordinanze di custodia cautelare, 413 denunce, 122 aziende sequestrate. I traffici illeciti hanno riguardato 16 regioni italiane e coinvolto, sia come porti di transito sia come meta finale di smaltimento, 8 Stati esteri: Cina, Hong Kong, Malesia, Russia, India, Egitto, Nigeria e Senegal.

A fronte di tali illegalità, è possibile stimare la perdita economica cui la mancanza di un sistema di gestione integrato a livello nazionale ha finora portato, sommando i costi diretti e indiretti delle conseguenze evidenziate finora:

- la perdita economica per lo Stato può essere quantificata in 140 – 170 milioni di Euro l'anno circa, di cui 130 – 160 milioni per il mancato pagamento dell'IVA sulle vendite dei pneumatici e una decina di milioni di euro per la mancata IVA sulle attività di trattamento e smaltimento degli PFU;
- i mancati ricavi degli impianti di trattamento, costretti a lavorare a regimi ridotti a causa della fuoriuscita degli PFU dal ciclo legale, che possono essere quantificati in almeno 25 – 35 milioni di euro l'anno;
- gli eventuali costi di bonifica delle discariche abusive di PFU sequestrate nel periodo 2005 – settembre 2011, che solitamente rimangono a carico dei contribuenti non riuscendo ad addebitarli al colpevole, possono essere stimati in almeno 400 – 500 milioni di euro [7].

I percorsi legali, corretti e con minore impatto sono dunque:

- a) PREVENZIONE** → il reimpiego, come precedentemente descritto, che si applica ai PU prima che essi diventino rifiuti;
- b) PREPARAZIONE PER IL RIUTILIZZO** → ricostruzione degli PFU, eseguita su quegli pneumatici con una carcassa ancora strutturalmente integra, che prevede la raschiatura e la sostituzione del vecchio battistrada (Figura 1.4). In questo modo si impiega solo il 30% di polimero nuovo e si risparmia il 70% dell'energia rispetto alla produzione di uno pneumatico *ex novo* [8];



Figura 1.4: ricostruzione di uno pneumatico [9].

c) **RICICLAGGIO** → recupero di materia da PFU, siano essi interi o frantumati e/o macinati (a temperatura ambiente o in condizioni criogeniche con azoto liquido) per ottenere cippati, granulati o polverini in base all'utilizzazione futura del materiale (Figura 1.5). L'operazione di frantumazione permette anche la separazione della gomma dall'acciaio e dalla parte tessile, ottimizzando così il recupero di ogni tipo di materiale. Gli pneumatici interi si possono usare in barriere insonorizzanti e/o anti-erosione, in terrapieni stradali e protezioni costiere. Il prodotto di frantumazione degli PFU viene utilizzato dalle acciaierie in parziale sostituzione di antracite e coke, usati come agenti riducenti degli ossidi metallici. Il polverino di gomma viene utilizzato per la realizzazione di asfalti o superfici con particolari caratteristiche elastiche. Inoltre il polverino viene utilizzato nella formulazione di mescole per nuovi pneumatici. Infine, se additivato con resine poliuretaniche può essere utilizzato per la realizzazione di materiali per l'isolamento, per l'arredo urbano e per la pacciamatura.



Figura 1.5: granulati di PFU di diverse dimensioni.

In ultimo, il riutilizzo dei PFU per la produzione di accessori, calzature, oggetti di design, opere d'arte (Figura 1.6);



Figura 1.6: esempi di design di riciclo. A sinistra uno sgabello realizzato da Khmissa (Marocco); al centro ciabatte infradito con suola in pneumatico realizzate da Indosole (Indonesia); a destra una borsa realizzata con pneumatici da bicicletta da Krejčí (Olanda).

d) **RECUPERO DI ALTRO TIPO** → essenzialmente, recupero energetico. Il modo più semplice per recuperare energia dagli PFU è quello del co-incenerimento. Essendo composti in buona parte da polimeri, gli pneumatici sono ottimi combustibili: hanno un potere calorifico equivalente a quello del *pet-coke* o di un carbone di ottima qualità (vedi Tabella 1.1), e sono perciò usati in impianti industriali particolarmente energivori, come cementifici, cartiere, ecc.

Tabella 1.1: Potere calorifico ed emissioni di CO₂ di differenti combustibili [10].

Combustibile	Potere calorifico (GJ/ton)	Emissioni (kgCO ₂ /GJ)
PFU	32,0	85
Carbone	27,0	90
<i>Pet-coke</i>	32,4	100
Gasolio	46,0	70
Gas Naturale	39,0	51
Legno	10,2	110

La Tabella 1.1 mostra inoltre come, a parità di calore generato, la combustione degli PFU genera minori quantitativi di CO₂ rispetto al carbone, rendendo questa opzione competitiva nel raggiungimento degli obiettivi di riduzione delle emissioni. Ciò è dovuto al fatto che una buona percentuale dello pneumatico, stimata essere il 27% in peso [11], è

composta da gomma naturale e fibre derivate dalla cellulosa, che nella combustione sviluppano CO₂ di natura non fossile. Un alternativo metodo allo studio per il recupero energetico degli PFU è quella della **pirolisi**.

1.2 LA PIROLISI INDUSTRIALE

La pirolisi consiste in un trattamento termochimico in atmosfera inerte, a temperature superiori ai 300 °C, nel quale si assiste ad una serie di reazioni di tipo radicalico con l'ottenimento di prodotti aventi pesi molecolari inferiori rispetto a quelli dei composti di partenza.

A livello analitico è una tecnica utilizzata principalmente per preparare un campione complesso (per esempio di natura polimerica) per successive analisi. Le applicazioni analitiche della pirolisi sono ampiamente diffuse, in molti campi d'applicazione, tanto da avere una rivista scientifica dedicata (*Journal Of Analytical and Applied Pyrolysis*, [JAAP](#)). A livello industriale permette invece di ottenere, da un'alimentazione di natura complessa, prodotti e sottoprodotti più gestibili ed utilizzabili in altro modo.

1.2.1 Pirolisi di biomasse

La pirolisi di biomasse per la produzione di carburanti alternativi fu proposta per la prima volta nel 1976, negli Stati Uniti [12] ed è stata ampiamente approfondita nei decenni scorsi con particolare attenzione a scarti agricolo-forestali, producendo buoni risultati: un'organizzazione internazionale come la IEA (*International Energy Agency*), fondata durante la crisi energetica degli anni '70 con lo scopo di studiare l'utilizzo di biomasse per la produzione energetica, ha uno specifico gruppo di lavoro internazionale dedicato alla pirolisi di biomasse (*IEA Bioenergy Task 34 for Pyrolysis*, [PyNe](#)); a partire dagli anni '90 sono stati realizzati impianti pilota di diverse dimensioni, dapprima in USA ed in seguito in Europa. I primi impianti commerciali risalgono all'ultimo decennio, ma attualmente sono ancora pochi gli impianti di questo tipo esistenti nel Mondo, come ad esempio quello da 50 ton/giorno (di alimentazione secca in ingresso) realizzato dall'olandese BTG-BTL in Malesia [13]. La stessa azienda è entrata a far parte del progetto europeo EMPYRO (*Energy & Materials from PYROlysis*), formando un consorzio con altre sette aziende di 3 Paesi dell'UE (Germania,

Olanda, Danimarca) che costituiscono l'intera filiera: dal produttore di biomassa di rifiuto (l'olandese Bruins & Kwast Recycling, BKR) all'utilizzatore finale (AkzoNobel Industrial Chemicals). I responsabili del progetto hanno annunciato la costruzione di un impianto da 120 ton/giorno ad Hengelo (Olanda), impianto che dovrebbe essere ultimato entro il 2013 [14]. L'Università del Massachusetts Amherst (UMass Amherst) ha uno *spin-off* aziendale, Anellotech Inc., che ha sviluppato una tecnologia per la pirolisi catalitica di biomasse, ottenendo risultati interessanti su scala pilota: il professor George W. Huber, a capo del progetto di ricerca, ha utilizzato un catalizzatore basato sulla zeolite ZSM-5, ben nota fin dagli anni '70 in ambito petrolchimico, ottenendo dalla pirolisi catalitica, in poco meno di 2 minuti, una miscela semplice di componenti importanti per l'industria petrolchimica, con una resa del 40% e la possibilità di utilizzare il carbone residuo come combustibile per l'impianto stesso [15]. Da questo processo si ottengono benzene, toluene e xileni (aromatici denominati BTX) ed etilene e propilene (olefine) [16]. Rimanendo negli Stati Uniti, nel 2007 Koshla Ventures, dopo aver reclutato un gruppo di catalisti, ha fondato KiOR con l'intento di mettere a punto un sistema di conversione *one-step* delle biomasse in biocombustibili grazie alla pirolisi. Dopo aver lavorato per alcuni mesi su un impianto pilota, nel 2010 ha inaugurato un impianto dimostrativo da 10 ton/giorno e per la seconda metà 2012 contano di inaugurare un impianto commerciale da 200 ton/giorno a Columbus, Mississippi [17].

In Italia la pirolisi di biomasse su scala pilota o dimostrativa è presente già dagli anni '80, anche se il suo sviluppo ha subito una brusca frenata tra la seconda metà degli anni '90 e la prima metà del primo decennio degli anni 2000. Ad esempio, un impianto dimostrativo di pirolisi tradizionale (*slow pyrolysis*), di 1 ton/h (anche se in realtà si è arrivati solo a 500 kg/h [18]) e resa in olio e carbone del 25% ciascuno, è stato operativo ad Avezzano (AQ) dal 1985 al 1990. L'impianto è stato realizzato da Alten (*Alternative Energy Technologies*), un consorzio costituito da KTI e Italennergia SpA, ed è stato il più grande impianto di pirolisi realizzato in Europa fino al 1996 [19]. L'impianto di Avezzano è servito come termine di paragone per la realizzazione, finanziata dall'Unione Europea, di un impianto dimostrativo costruito nel 1995 presso il villaggio di Voulpi, nella regione di Evritania in Grecia [20]. Durante il 1996 l'azienda canadese Ensyn,

proprietaria del brevetto RTP™ (*Rapid Thermal Processing*), ha installato a Bastardo (PG), per conto di ENEL, un impianto dimostrativo basato sul processo RTP™ di 3° generazione, con una capacità di 15 ton/giorno [19]. L'anno seguente, il 1997, ha visto una collaborazione tra ENEL e la ditta Pasquali, nel contesto di un progetto finanziato dalla CE, che ha portato alla progettazione di un impianto di pirolisi, denominato CIRO, con una capacità nominale di 150 kg/h [21]. Oggi, nel Comune di Colle di Val d'Elsa (SI), si sta portando a compimento la realizzazione di un impianto di pirolisi nei pressi della cristalleria RCR. Quest'azienda, con l'ausilio della società milanese Industria e Innovazione e tramite una società appositamente creata e denominata Coll'Energia, ha avviato una collaborazione con Envergent Technologies (joint venture tra la canadese Ensyn e la statunitense UOP, facente parte del gruppo Honeywell) per la costruzione di un impianto che sfrutterà la tecnologia RTP™ per produrre bio-olio partendo da legname vergine o di risulta. L'impianto avrà una potenza installata di 12,8 MW, sarà capace di trattare 85.000 ton/anno di biomassa ed il 50-60% dell'energia prodotta in questo modo potrà alimentare i forni della cristalleria RCR [22].

1.2.2 Pirolisi di pneumatici

Prima di descrivere cosa accade ad uno pneumatico sottoposto a pirolisi è opportuno osservarne la struttura (Figura 1.7) e la composizione.

1.2.2.1. Struttura di uno pneumatico

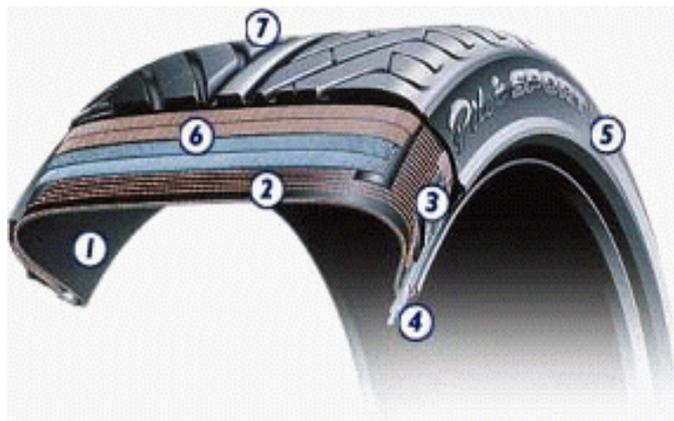


Figura 1.7: struttura di uno pneumatico radiale [23].

In generale, uno pneumatico da automobile è costituito dalle seguenti parti (Figura 1.7):

① Strato interno

Composto da gomma butilica alogenata, in particolare gomma cloro butilica (Figura 1.8). Serve ad impedire il passaggio di aria ed umidità dalla zona d'aria (*tubeless*) alla carcassa del pneumatico. Risulta essere dunque una fodera idonea a mantenere la pressione interna, grazie anche all'aggiunta di additivi per migliorarne le prestazioni chimico-fisiche e meccaniche.

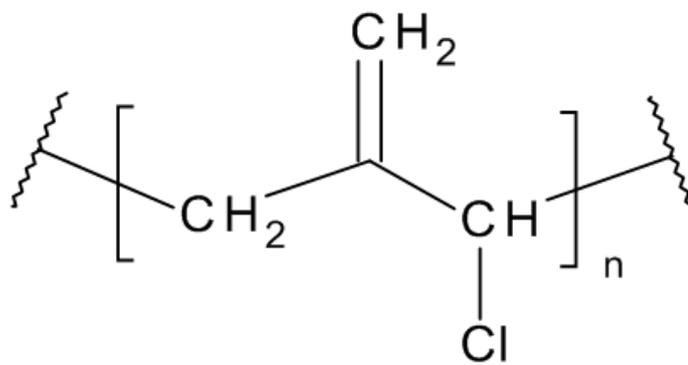


Figura 1.8: struttura molecolare di una gomma CIIR (poli-cloro-isobutene/isoprene).

② Carcassa

Non è altro che lo scheletro, la struttura portante dell'intero pneumatico. È composta da due strati di gomma naturale (poliisoprene) (Figura 1.9) intervallati da un *layer* di rinforzo in fibra sintetica, per esempio nylon, rayon o poliestere. Pneumatici per vetture pesanti o sportive possono presentare più strati di fibra.

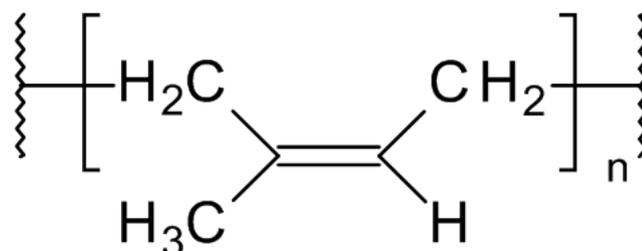


Figura 1.9: struttura molecolare della gomma naturale (poliisoprene).

③ Basso fianco

Si tratta di un'imbottitura nel materiale, idonea a trasmettere la coppia motrice e la coppia frenante dal cerchione all'area di contatto con il suolo, il battistrada.

④ Tallone e cerchietti

Il tallone è uno strato di tela gommata che impedisce l'usura provocata dallo sfregamento dello pneumatico contro il bordo del cerchio e che garantisce l'attrito necessario per evitarne la rotazione sullo stesso. Inglobati nel tallone sono presenti i cerchietti, fili di acciaio ad alta resistenza alla trazione spesso rivestiti di speciali leghe di bronzo od ottone anti-corrosione. Sono inglobati nella gomma e formano una zona inflessibile ed anelastica nello pneumatico che serve a garantire il miglior accoppiamento meccanico con il cerchione.

⑤ Fianco (o spalla)

E' composto da gomma naturale (poliisoprene), spesso in mescola con gomme sintetiche come il polibutadiene (Figura 1.10), alla quale sono aggiunti antiossidanti e antiozonanti. La sua funzione è quella di garantire caratteristiche strutturali allo pneumatico idonee ad assorbire gli urti laterali.

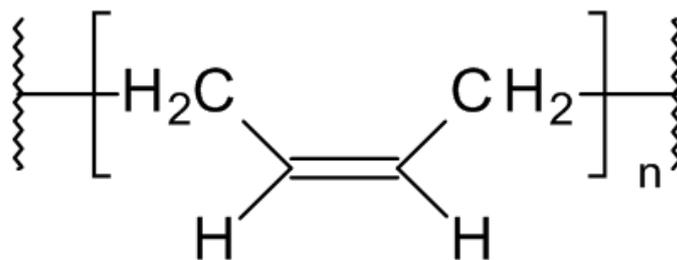


Figura 1.10: struttura molecolare del polibutadiene.

⑥ Tele di sommità

Sono tele di gomma armate con fili in acciaio molto sottili ma estremamente resistenti, incrociate obliquamente ed incollate l'una sull'altra. L'incrocio dei loro fili con quelli della carcassa forma dei triangoli indeformabili, secondo una tecnica detta triangolazione che assicura l'irrigidimento della sommità del pneumatico. In particolare le tele non devono stirarsi sotto l'effetto centrifugo ed

essere anche rigide in senso trasversale per resistere alle spinte di deriva. La presenza di gomma garantisce un comportamento elastico in senso verticale per sormontare gli ostacoli. Risulta così fondamentale e necessaria la perfetta adesione tra gomma e rinforzo inorganico. In base al loro posizionamento rispetto all'asse mediano dello pneumatico si possono distinguere due tipologie di pneumatici:

- *Diagonali*: le tele si estendono in diagonale da un tallone all'altro dello pneumatico formando un angolo di 30-40° con la linea mediana dello pneumatico stesso, dove ogni tela o strato successivo di filo va in direzione opposta e quindi incrociandosi.
- *Radiali*: le tele si estendono da un tallone all'altro con un angolo di 90° con l'asse mediano dello pneumatico.

⑦ Battistrada

Viene posto sopra le tele di sommità ed è la parte dello pneumatico a contatto con la strada, secondo il disegno delle scanalature che vi è inciso. La miscela che lo compone deve garantire aderenza a tutti i tipi di suolo, elevata resistenza all'urto, all'usura ed all'abrasione e subire un basso riscaldamento dovuto all'isteresi e all'attrito. Tale miscela è composta prevalentemente da gomma SBR (*Styrene-Butadiene Rubber*) che garantisce anche stabilità nei confronti di oli minerali, grassi ed idrocarburi (Figura 1.11).

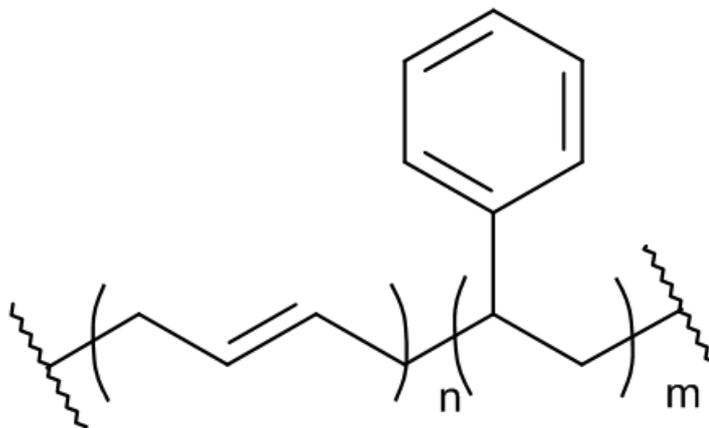


Figura 1.11: struttura molecolare della gomma SBR, copolimero di stirene e butadiene.

1.2.2.2. Composizione di uno pneumatico[26]

Come già in parte detto, uno pneumatico è composto principalmente da polimeri di varia natura, acciaio, cariche inerti e additivi: la macrocomposizione media di uno pneumatico per automobili può essere riassunta come in Tabella 1.2.

Tabella 1.2: composizione di uno pneumatico da automobile.

Rif.	Gomma Sintetica	Gomma naturale	Carbon black	Acciaio	Fibre e additivi
[24]	27	14	28	15	16
[25]	58,8		27,7	9,6	3,9
[26]	30	15	28	13	14

Tra le gomme sintetiche utilizzate, come precedentemente indicato, vengono utilizzate SBR, polibutadiene e gomme cloro-butiliche, mentre per gomma naturale si intende poliisoprene.

Il nerofumo (o nero di carbone o *carbon black*) si presenta come una polvere nera ed è una forma di carbonio amorfo ottenuto come sottoprodotto della combustione incompleta di una qualsiasi sostanza organica. Costituisce un'alta percentuale nella composizione della gomma, garantisce rinforzo, colore e resistenza alla degradazione. Parte del nerofumo può essere sostituito con silice, che viene utilizzata per ridurre la resistenza al rotolamento e migliorare la tenuta sul bagnato: di conseguenza è maggiormente presente nelle mescole di pneumatici termici in quanto velocizza i tempi di riscaldamento della gomma.

Le fibre utilizzate nella realizzazione degli pneumatici sono nylon, rayon e poliestere.

Nello pneumatico è presente zolfo, circa il 3% in peso (al netto dell'acciaio), che deriva dal processo di vulcanizzazione, necessario per fornire resistenza alla gomma tramite la formazione di reticoli di ponti disolfuro (*crosslinking*) tra le varie molecole polimeriche in essa presenti.

Gli additivi comunemente aggiunti alla mescola sono:

- **Attivatori della vulcanizzazione:** il principale è l'ossido di zinco.
- **Acceleratori di vulcanizzazione:** complessi organici che velocizzano la reazione di vulcanizzazione della gomma.
- **Antiossidanti e antiozonanti:** prevengono le reazioni di cracking molecolare causato dall'azione della luce solare e dall'ozono, specie lungo i fianchi del pneumatico.

1.2.2.3. Prodotti della pirolisi di PFU

La pirolisi degli PFU non è catalogabile esclusivamente come recupero energetico. Quello che si ottiene dal processo, infatti, è una serie di prodotti, solidi, liquidi e gassosi, che possono essere utilizzati come materie prime o, anche in un secondo momento, per la produzione di energia (Figura 1.12): questo è uno dei principali vantaggi della pirolisi rispetto all'incenerimento con recupero energetico.

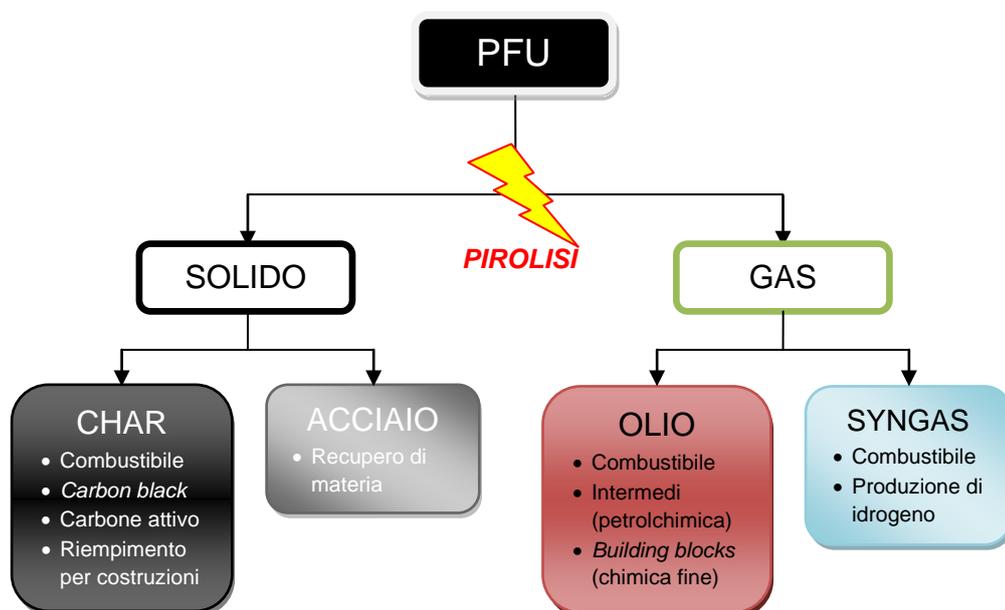


Figura 1.12: schema della suddivisione dei prodotti di pirolisi degli PFU.

Inizialmente a seguito della degradazione ad alta temperatura dello pneumatico si ottiene un residuo solido ed un gas di sintesi. Successivamente, parte di

questo gas può essere condensato in un olio di pirolisi mentre la frazione di gas incondensabile è detto gas di pirolisi o più genericamente *syngas*. Il residuo solido invece è caratterizzato da fili d'acciaio, e da un residuo carbonioso, o *char*, composto da carbone e inerti.

Approfondendo la composizione dei prodotti ottenibili:

- Residuo carbonioso (*char*): si tratta essenzialmente di un carbone pulito, derivante principalmente dalla porzione di *carbon black* presente negli pneumatici, data l'assenza di metalli pesanti nel materiale d'origine, con residui di inerti e cariche presenti nella miscela dello pneumatico. È recuperabile in diversi modi, alcuni esempi possono essere: come combustibile, *carbon black*, precursore per carboni attivi, riempimento per costruzioni (dopo inertizzazione).
- Fili d'acciaio: sottili cavi d'acciaio che rimangono tal quali dopo il trattamento. Sono facilmente separabili, anche manualmente, dal residuo carbonioso e totalmente riciclabili.
- Olio di pirolisi: la frazione condensabile del gas prodotto nel processo è descrivibile come un olio di composizione variabile in base al tipo di processo (alimentazione, T, P e durata di processo). In ogni caso esso contiene idrocarburi ad alto peso molecolare, composti ciclici e aromatici nonché composti solforati.
- Gas di pirolisi (*syngas*): la frazione gassosa incondensabile è un gas combustibile composto prevalentemente da H₂, CH₄ e idrocarburi a catena corta (fino ai C₄/C₅). Sono presenti anche CO, CO₂ ed H₂S (derivante dallo zolfo utilizzato in fase di vulcanizzazione dello pneumatico).

Diversi gruppi di lavoro ed aziende hanno studiato l'applicazione della pirolisi allo smaltimento di rifiuti plastici. Già dagli inizi degli anni '90 si comincia a parlare di pirolisi di rifiuti plastici da demolizione di automobili [27] e di pneumatici di scarto [28], sebbene in Europa sia ancora poco conosciuta e diffusa.

La finlandese Metso, divenuta negli anni una multinazionale operante in oltre 50 Paesi, ha brevettato nei primi anni del 2000 un impianto per la pirolisi di PFU frantumati, con dimensioni fino a 50 mm, che si avvale di un forno rotativo a fiamma indiretta. La tecnologia ed il *know-how* in diversi campi hanno permesso alla Metso di realizzare un impianto pilota da 100 kg/h a Dansville in Pennsylvania (USA) con caratteristiche tali da recuperare non solo l'olio di pirolisi, ma anche un *carbon black* di qualità commerciale, elevando le potenzialità economiche del processo [29]. Infatti, secondo Metso, un processo mirato al solo ottenimento di olio di pirolisi, utilizzando il *syngas* per alimentare il forno e il carbone per applicazioni secondarie o come combustibile originerebbe un processo economicamente insostenibile [30].

L'indiana PyroSyn propone un impianto semi-continuo con una capacità di 8 ton/ciclo con una durata del ciclo di circa 13 ore. La tecnologia utilizzata è denominata ATDT (*Advanced Thermal Decomposition Technology*) ed è sostanzialmente un processo di pirolisi tradizionale (*slow pyrolysis*): la camera di pirolisi viene preriscaldata per 4 ore con aria calda ottenuta dalla combustione di olio (16-20 litri/ora) in una camera apposita. Terminato il preriscaldamento, gli PFU vengono inseriti in camera e vi restano per 6 ore ad una temperatura compresa tra 300 e 380 °C, in leggera depressione. A fine processo il sistema viene svuotato insufflando vapore ed una volta che la temperatura è scesa a 280 °C il sistema viene raffreddato fino a 60 °C con acqua, così da poter aprire la camera di pirolisi e rimuovere il residuo. Le operazioni di caricamento degli PFU e rimozione dei residui impiegano 3 ore [31]. Un'unità di questo tipo è stata installata a fine marzo 2012 ad Harayna, India, mentre un impianto costituito da 16 unità in parallelo, per un totale di 128 ton/giorno, sarà installato a luglio 2012 a Kasez Gandhidham, Kutch, Gujarat, India [32].

In Cina, la multinazionale Jinan Eco-Energy, fondata negli anni '80, ha sviluppato in oltre vent'anni di attività diverse tipologie di impianto, sia *batch* che continuo, per trattare varie tipologie di rifiuto, compresi gli PFU, con capacità a partire da 30 ton/giorno. In particolare ora è giunta alla progettazione di impianti di "3° generazione", il capostipite dei quali si trova a Taiwan ed è in funzione dal 2005 [33], ed ha distributori diffusi in tutti i continenti.

Sempre in Cina è attiva la Xinxiang Huayin Renewable Energy Equipment, fondata nel 1993, che offre diverse tipologie di impianto per la pirolisi degli PFU, in base alle esigenze del cliente. Caratteristica comune a queste tipologie è l'utilizzo di PFU frantumati (dimensioni 720 – 1200 mm) e di un catalizzatore per massimizzare la resa in olio di pirolisi [34].

Nel Regno Unito opera dal 1997 la PYReco, che punta alla produzione di impianti di grandi dimensioni per massimizzare il guadagno in termini economici: l'azienda dichiara apertamente che il costo d'investimento per acquistare ed installare un proprio impianto è decisamente alto (circa 110 Mln\$, compreso l'impianto di raffinazione del *carbon black* prodotto) e per avere una margine di guadagno è necessario trattare 200 ton/giorno di PFU [35]. La tecnologia PYReco punta molto sull'ottenimento di *carbon black* di qualità elevata (comparabile ad un *carbon black* "vergine") e si ottengono inoltre un olio di pirolisi ricco in stirene (potenzialmente interessante come monomero per l'industria dei polimeri) e un *syngas* che nelle intenzioni dell'azienda può essere bruciato in una turbina per generare energia elettrica o desolfurato per essere rivenduto massimizzando il profitto [36]. Nei primi mesi del 2012 è cominciata la costruzione del primo impianto, situato a Wilton, Teesside (nei pressi di Middlesbrough, UK) e che finirà per ospitare un totale di quattro forni e le loro attrezzature ausiliarie, diventando il più grande impianto in Europa nel suo genere. Il termine dei lavori è previsto entro 18 mesi [37].

In Italia, i pochi impianti presenti sono prevalentemente destinati al trattamento di rifiuti misti (vedi il futuro impianto di Peccioli (PI) [38] e l'esistente impianto di Terni (PG), attivo dai primi anni del 2000 [39]), ma la tendenza degli ultimi anni si è spostata verso la presentazione di domande e progetti rivolti agli PFU, grazie anche alle recenti modifiche della normativa in merito con l'introduzione della "Responsabilità Estesa del Produttore" e quindi con la possibilità di avere flussi di materia prima ben rintracciabili e "puliti", senza cioè dover pensare ad una separazione degli PFU da un flusso di rifiuti misti. Un caso è quello di un impianto che ha operato in provincia di Imperia dal 2007 al 2010, ma che ha poi subito un destino di dismissione a causa cambiamenti nelle strategie aziendali [40].

1.3 LA NORMATIVA DI RIFERIMENTO [3]

Risulta necessario elencare e descrivere brevemente lo storico della normativa italiana (la quale deriva essenzialmente dalle direttive europee) che è evoluta negli ultimi vent'anni ed è stata recentemente modificata in maniera significativa al fine di raggiungere gli standard europei.

Lo Pneumatico Fuori Uso è un rifiuto speciale non pericoloso descritto dal codice CER 16 01 03 dell'elenco europeo dei rifiuti, appartiene cioè alla categoria dei "rifiuti prodotti dallo smantellamento di veicoli fuori uso e dalla manutenzione dei veicoli". Il DM 09/01/2003 ha sancito la netta distinzione tra PFU e PU, rimuovendo questi ultimi dalla definizione del CER 16 01 03 e riconoscendo quindi agli Pneumatici Usati uno status di non-rifiuto.

DM 05/02/1998: definisce le procedure di recupero, in forma semplificata, alle quali può accedere il PFU. In particolare in riferimento:

- al recupero di materia: per mescole compatibili; nella produzione di bitumi; nella realizzazione di parabordi (previo opportuno trattamento);
- al recupero di energia: gli PFU possono essere utilizzati in inceneritori con recupero energetico solo se presenti in CDR (Combustibile Derivato da Rifiuti) a causa della loro composizione chimica. Per poter essere termocombusto come flusso singolo è necessario il sistema autorizzatorio ordinario (artt. 208 – 210, D.Lgs 152/2006);
- all'inserimento dei PFU nella lista di rifiuti recuperabili tramite pirolisi e gassificazione.

D.Lgs. 36/2003: recepisce la Direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti.

- Dal 16/07/2003 è vietato lo smaltimento di PFU interi in discarica (eccetto quelli utilizzati come materiale d'ingegneria, quelli di bicicletta e quelli con diametro esterno maggiore di 1.400 mm);
- dal 16/07/2006 è vietato lo smaltimento di PFU triturati;

- dal 31/12/2011 è vietato lo smaltimento di rifiuti con PCI (Potere Calorifico Inferiore) superiore a 13.000 kJ/kg.

D.Lgs. 209 del 24/06/2003: recepisce la Direttiva 2000/53/CE relativa ai Veicoli Fuori Uso ed indica gli obiettivi di reimpiego, recupero e riciclaggio dei materiali risultanti dalla demolizione di veicoli giunti a fine vita, ed identifica la rimozione degli pneumatici tra le operazioni di trattamento per la promozione del riciclaggio.

D.Lgs. 152/2006: Testo Unico Ambientale. L'articolo 228 assegna ai produttori ed importatori di pneumatici l'obbligo di provvedere alla gestione dei PFU in quantitativi pari a quelli immessi sul mercato e destinati alla vendita sul territorio nazionale. Quest'obbligo può essere adempiuto in maniera singola o associata e con periodicità almeno annuale. Si prevede anche, nello stesso articolo, l'emanazione di un DM che regoli il sistema di **Responsabilità Estesa del Produttore** applicata al flusso degli PFU.

DM 82/2011: Decreto attuativo dell'Art.228, D.Lgs. 152/2006, in merito alla Responsabilità Estesa dei Produttori di pneumatici.

Regolamento (CE) n° 1013/2006: regola le spedizioni transfrontaliere di rifiuti.

D.Lgs. 163/2006 e DM 203/2003: introducono la necessità e l'obbligo di privilegiare "acquisti verdi" da parte delle PA (Pubblica Amministrazioni) recependo le direttive europee che introducono i GPP (*Green Public Procurement*). In questo modo si contribuisce alla diffusione di prodotti/servizi a minor impatto ambientale (valutato tramite LCA).

2. SCOPO

Nell'ambito della situazione di crisi economica e ambientale nella quale ci troviamo, la possibilità di riciclare i rifiuti è, non solo un'opportunità da cogliere, ma un dovere grazie al quale è possibile raggiungere una sostenibilità economica, ambientale e sociale.

La quantità di rifiuti prodotti dall'uomo è ormai esorbitante (in Italia 533 kg/anno pro capite, 23 kg oltre la media UE [41]) e tra questi, una categoria il cui smaltimento risulta problematico, è senza dubbio quella degli Pneumatici Fuori Uso (PFU).

Nell'ultimo decennio, in Italia la gestione degli PFU è cambiata in maniera significativa; ad oggi ne è vietato il conferimento il discarica ed è attiva la Responsabilità Estesa dei Produttori di Pneumatici. Questa legge del 2011 obbliga produttori e importatori a provvedere, con cadenza almeno annuale, alla gestione di quantitativi di PFU pari a quelli immessi sul mercato nazionale nello stesso periodo. In questo modo, oltre a combattere il fenomeno ampiamente diffuso ed altamente pericoloso dell'abbandono illegale degli PFU (Figura 2.1), si è venuta a creare una filiera dello pneumatico, dalla produzione al recupero, che permette di rintracciare e utilizzare questa tipologia di rifiuto in maniera più facile rispetto al passato.



Figura 2.1: un deposito abusivo di PFU.

Una delle tecnologie applicabili è la pirolisi, che, rispetto ad altre strade percorribili, offre il vantaggio di ottenere recupero energetico e/o di materia (Figura 2.2).

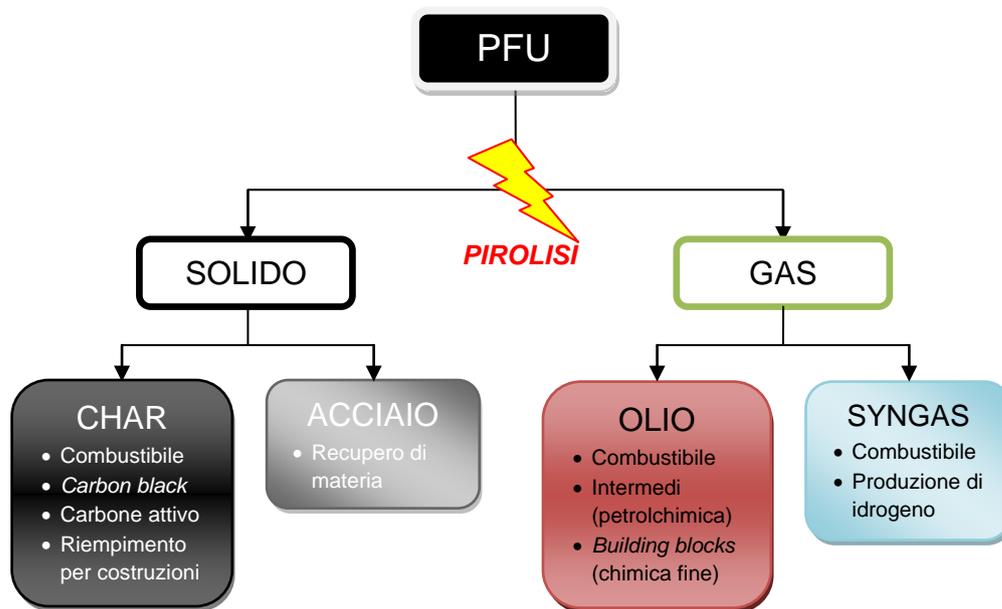


Figura 2.2: schema della suddivisione dei prodotti di pirolisi degli PFU.

Questa opzione è stata approfondita in diversi studi accademici già da decenni, ma è stata sondata a livello industriale solo negli ultimi anni e la sua diffusione finalizzata al recupero degli PFU appare oggi ancora lontana a causa di elevati costi d'impianto e delicati bilanci energetici.

In questo contesto prende corpo il progetto avviato a settembre 2009 da Curti S.p.A. di Castel Bolognese, ed in particolare dalla sua Divisione Energia con sede a Modena. Il progetto, che vede la collaborazione di DCIM (Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Facoltà di Chimica Industriale, Università di Bologna), DIEM (Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni Meccaniche, Nucleari, Aeronautiche e di Metallurgia, Facoltà di Ingegneria, Università di Bologna) e LEAP (Laboratorio Energia & Ambiente Piacenza, Politecnico di Milano), consiste nella progettazione, costruzione e sperimentazione diretta, presso le strutture del Tecnopolo di Faenza, di un innovativo impianto pilota di pirolisi di pneumatici (Figura 2.3), e nella successiva caratterizzazione dei prodotti di processo al fine di un possibile *scale-up* industriale ed alla possibilità di mettere a punto un processo continuo.

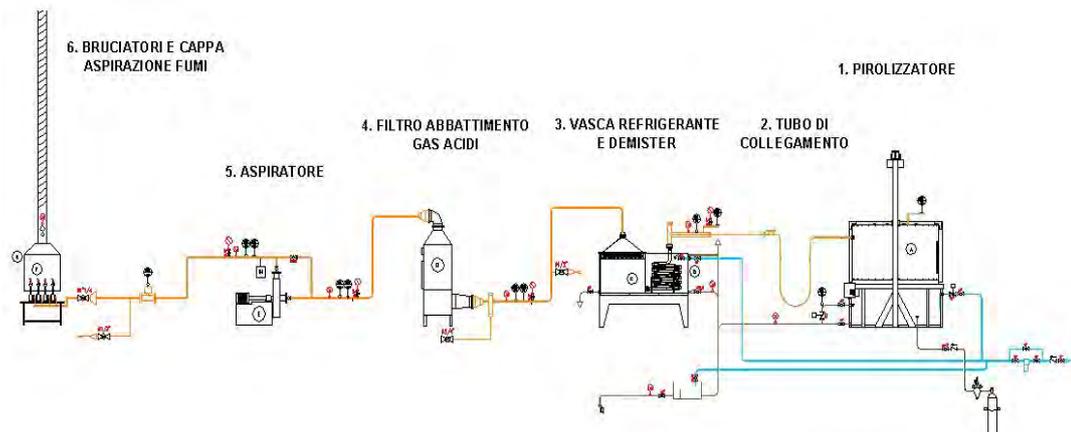


Figura 2.3: layout dell'impianto pilota sperimentale per la pirolisi di pneumatici.

In questo lavoro sono descritte le attività svolte a partire dal primo avviamento dell'impianto pilota (Figura 2.4), le ottimizzazioni impiantistiche e di processo, la caratterizzazione dei materiali di partenza e dei prodotti.



Figura 2.4: la configurazione finale dell'impianto pilota di pirolisi.

Particolare attenzione è stata posta alla variabilità dei prodotti in uscita in funzione di parametri di processo quali operazioni preliminari, temperatura, pressione, quantità di materiale trattato e tempo di residenza, allo scopo di ottimizzare il processo e individuare le condizioni per l'ottenimento di specifici prodotti a livello quali- e quantitativo.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI DI PARTENZA

Il primo obiettivo della sperimentazione è stato quello di individuare un eventuale “campione ideale” per le prove in impianto pilota. Allo scopo, è stata effettuata una ricerca bibliografica riguardante la composizione media degli pneumatici e sono state eseguite analisi allo scopo di verificarne le modalità con cui si degradano e la composizione elementare del residuo solido a seguito di trattamento termico. Questa fase si è resa necessaria per comprendere la natura chimica del materiale di partenza utilizzato nella sperimentazione, e per ottenere il profilo termico della degradazione di questi materiali, al fine di progettare il ciclo termico di pirolisi, con tempi di permanenza e temperature di processo.

3.1.1. Composizione media

La ricerca bibliografica ha fornito i dati riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: Composizione media di uno pneumatico (dati di letteratura).

Rif.	Gomma Sintetica	Gomma naturale	Carbon black	Acciaio	Fibre e additivi
[24]	27	14	28	15	16
[25]	58,8		27,7	9,6	3,9
[26]	30	15	28	13	14

3.1.2. Ceneri e residuo inorganico

Come dimostra la Tabella 3.1, la composizione di uno pneumatico da autovettura è soggetta a variazioni dovute principalmente alle caratteristiche tecniche del prodotto. E' apparso quindi importante verificare eventuali differenze tra pneumatici di diverse marche con il fine ultimo di stabilire il miglior prodotto da trattare nell'impianto pilota. Per fare ciò, alcuni campioni di dimensioni idonee e peso noto, sono stati sottoposti a ciclo termico e sul residuo solido è stata eseguita un'analisi SEM-EDX con la quale è possibile ottenere indicazioni circa

tipologia e quantità di elementi contenuti nelle ceneri. Un'attenzione particolare è stata rivolta agli elementi metallici, i quali possono dare informazioni importanti riguardo al trattamento delle grandi quantità di ceneri in gioco nell'impianto pilota. In Tabella 3.2 sono riportate le caratteristiche degli pneumatici trattati termicamente. In particolare, l'analisi è stata eseguita sui campioni risultanti da trattamento a 500 °C per un tempo minimo di 180 minuti.

Tabella 3.2: riepilogo caratteristiche degli pneumatici impiegati per l'analisi.

Marca	Modello	Anno di produzione	Tipologia	Porzione
Goodyear	<i>Duragrip 155/70R13 75T</i>	2006	Estivo	Battistrada, Spalla
Hankook	<i>Radial 884 155/70R13 75T</i>	2004	Estivo	Battistrada
Dunlop	<i>Sport 3000A 205/55R16 91V</i>	2006	Estivo	Battistrada

L'analisi SEM-EDX consente l'osservazione microscopica e l'analisi elementare puntuale dei residui solidi ottenuti dalle prove. I campioni si presentano sotto forma di polvere calcinata, di diversa granulometria a seconda del modello e della porzione di pneumatico. In Figura 3.1 si riporta un'immagine, a titolo di esempio, dell'aspetto del campione osservato al microscopio elettronico.

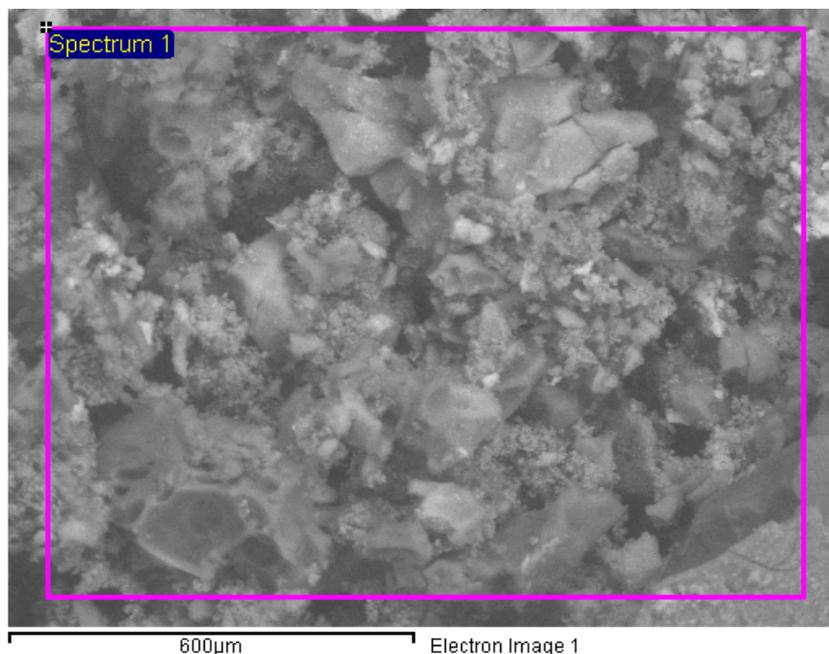


Figura 3.1: immagine al SEM di una porzione del campione di battistrada dello pneumatico Goodyear, trattato a 500 °C.

In Figura 3.2 è riportato uno spettro tipico ottenuto con la sonda EDX relativo al campione mostrato in Figura 3.1, sul quale sono ben evidenti i segnali relativi ai diversi elementi. L'analisi fornisce un'informazione di tipo qualitativo, indicando gli elementi presenti nell'area analizzata, e un'informazione di tipo quantitativo, fornendo le percentuali in peso di ciascun elemento presente.

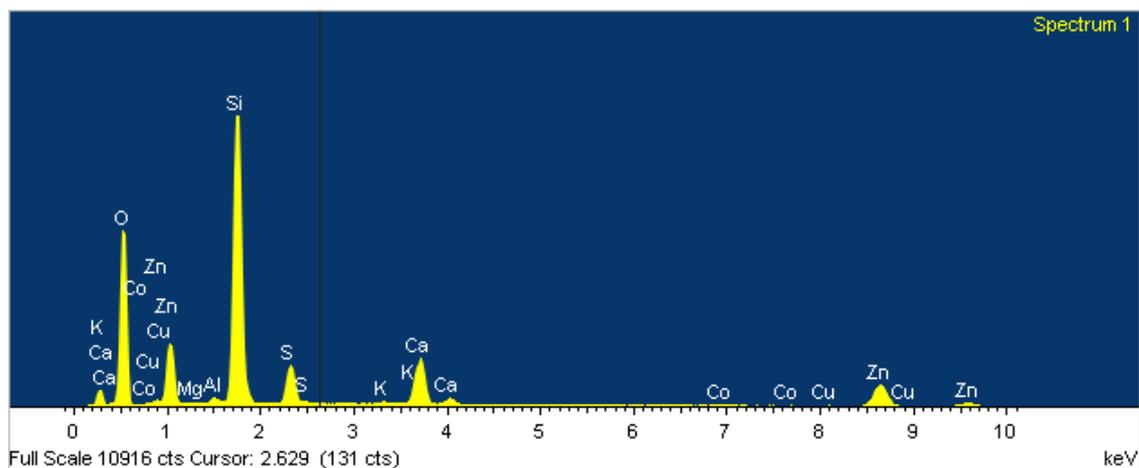


Figura 3.2: spettro EDX di una porzione di campione di battistrada dello pneumatico Goodyear, trattato a 500 °C.

In Tabella 3.3 è riportata la percentuale in peso degli elementi riscontrati nei diversi campioni. Il valore riportato è la media delle zone analizzate (almeno tre per campione) con la sonda EDX in modo da rispecchiare al meglio la composizione statistica nella polvere del campione.

Tabella 3.3: percentuale in peso degli elementi riscontrati nelle ceneri risultanti da trattamento termico degli pneumatici.

Elemento	Battistrada Goodyear	Battistrada Hankook	Battistrada Dunlop	Spalla Goodyear
O	44,03	41,57	23,38	39,57
Mg	0,23	0,32	1,15	0,70
Al	0,22	0,18	1,24	1,33
Si	14,63	21,27	2,59	2,89
S	5,15	2,13	3,90	7,24
K	0,55	1,17	1,72	1,05
Ca	6,60	0,87	1,14	15,24
Co	0,17	0,20	1,10	--
Cu	0,10	0,31	0,22	0,25
Zn	28,23	32,42	64,09	31,62
Fe	0,14	0,94	0,70	1,10
Cl	0,10	--	0,42	0,51
Br	--	0,71	--	--
P	--	0,24	0,36	0,24
Ti	--	--	--	0,10

Gli elementi individuati sono quelli che tipicamente si trovano all'interno di uno pneumatico, come metalli, ossigeno, zolfo, fosforo e alogeni. Per quanto concerne il valore di percentuale in peso dell'ossigeno, esso risulta elevato, ma compatibile con la composizione generale in virtù della notevole quantità di ossidi che si formano durante la combustione e/o presenti nello pneumatico di partenza come cariche; i valori di zolfo, se riferiti al peso dello pneumatico di partenza risultano inferiori agli standard [42], probabilmente a causa del trattamento termico, il quale oltre a comportare la formazione di notevoli quantità di solfuro di zinco (fonte delle sfumature brune della polvere calcinata) implica anche una notevole perdita di sostanze volatili contenenti zolfo; a sua volta lo zinco è presente nella gomma come attivante per la vulcanizzazione, come carica inorganica in sostituzione alla silice e/o come derivante dalla zincatura dei filamenti di acciaio presenti nel battistrada; il silicio deriva dalla mescola della gomma, come additivo per migliorare l'aderenza mentre il calcio deriva essenzialmente dal carbonato di calcio usato come carica. Gli alogeni cloro e bromo sono presenti nella composizione di base delle gomme alo-butiliche (utilizzate prevalentemente come impermeabilizzanti per i gas) mentre i residui metallici sono tendenzialmente componenti di cariche inorganiche. E' importante osservare l'assenza di metalli pesanti quali nichel, vanadio, cromo, piombo, che potrebbero implicare particolari problemi nel trattamento/smaltimento delle ceneri. Nei quattro campioni di cenere analizzati sono stati rilevati gli stessi elementi, salvo alcune eccezioni (come Ti nella spalla di pneumatico Goodyear e Br anziché Cl nel battistrada Hankook). Si evidenziano anche differenze a livello quantitativo, perlopiù dovute alle diverse mescole utilizzate dai produttori, in funzione del tipo di utilizzo o alla tipologia di vettura per la quale gli pneumatici sono ideati. Nella fattispecie risulta evidente la percentuale di zinco particolarmente bassa nel campione di spalla dello pneumatico Goodyear, la presenza, nello stesso campione, di piccole quantità di titanio e la totale assenza di cobalto.

In definitiva è possibile stabilire che le differenze tra gli pneumatici analizzati non sono tali da favorire l'utilizzo di uno piuttosto che un altro. Per tale motivo, per le analisi termiche eseguite successivamente sono stati utilizzati pneumatici di

marca Lassa, modello *Atracta*, che in seguito sono stati scelti per le prove nell'impianto pilota in ragione della loro economicità.

3.1.3. Analisi termiche

Sono state effettuate analisi termiche (TGA) su campioni di pneumatici nuovi, in atmosfera inerte (N_2), allo scopo di caratterizzarne il comportamento termico in condizioni di pirolisi. In questo modo si sono individuate le condizioni migliori per progettare i cicli termici delle prove sull'impianto pilota. Sono state predisposte quattro analisi termiche con differenti programmate termiche. Lo pneumatico utilizzato per le prove è un Lassa *Atracta* 155/70R13 79T, e il campione contiene parti sia di battistrada che di spalla.

I. Prova n°1

La prima prova effettuata presenta un gradiente termico di $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fino al raggiungimento della temperatura di $500\text{ }^\circ\text{C}$ (durata della rampa di riscaldamento pari a 50 min), seguito da un'isoterma a $500\text{ }^\circ\text{C}$ per un periodo di 100 min (tempo totale di prova pari a 150 min).

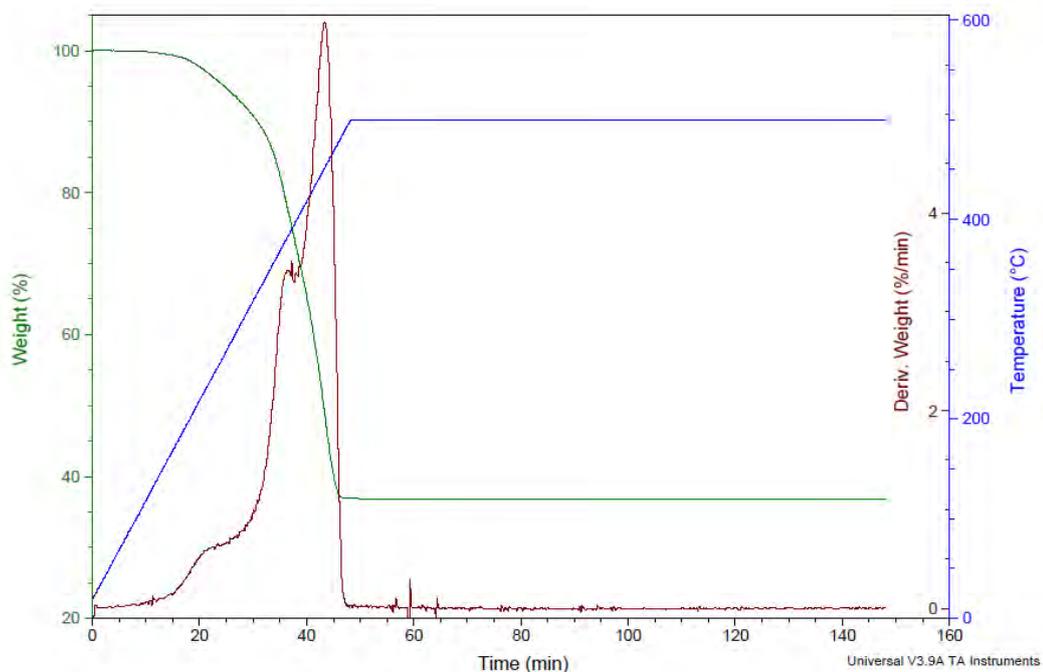


Figura 3.3: termogramma (TGA) e relativa derivata prima del campione, prova n°1.

Il tracciato in Figura 3.3 evidenzia come le perdite di peso avvengano prima del raggiungimento della temperatura di *set-point*, tra i 350 ed i 450 °C circa. Si nota anche come il processo di decomposizione termica non sia istantaneo, ma richieda circa 15-20 minuti per giungere a completezza. Inoltre la rampa termica piuttosto veloce utilizzata in questa prova non permette la distinzione netta dei due massimi di perdita di peso che indicano chiaramente due distinti eventi termici. Si può infine osservare come il processo termini in maniera netta e che il raggiungimento e mantenimento della temperatura di 500 °C non causi ulteriori modificazioni al campione.

II. Prova n°2

Nella seconda prova è stato imposto un gradiente termico pari a 5 °C/min fino al raggiungimento della temperatura di 500°C (tempo di riscaldamento pari a 100 min), ed in seguito un'isoterma a temperatura di 500° per un periodo di 50 min (tempo totale di prova pari a 150 min). Osservando il tracciato riportato in Figura 3.4 e confrontandolo con quello in Figura 3.3 si può notare come i due eventi termici risultino maggiormente risolti.

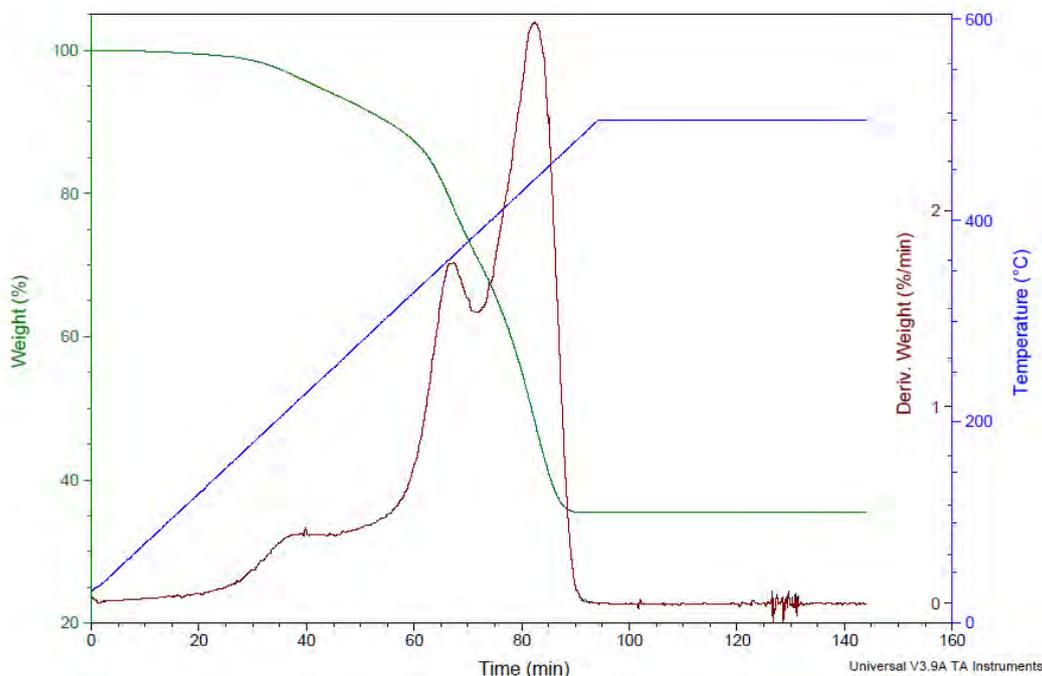


Figura 3.4: termogramma (TGA) e relativa derivata prima del campione, prova n°2.

Inoltre, analogamente a ciò che si è osservato nella Prova n°1, le perdite di peso avvengono in un *range* di temperature compreso tra 350 e 450 °C, terminando

prima del raggiungimento dei 500 °C, temperatura di *set-point*. Si nota anche come l'intervallo temporale che racchiude questi eventi termici sia, ovviamente, più dilatato, in virtù della rampa termica meno veloce rispetto alla prova precedente.

III. Prova n°3

Una terza prova è stata impostata con un gradiente termico di 5 °C/min fino al raggiungimento della temperatura di 400 °C (tempo di riscaldamento pari a 80 min), dopodiché con un periodo isoterma alla temperatura di 400 °C per un tempo di 70 min (tempo totale di prova pari a 150 min). La Figura 3.5 mostra l'andamento ottenuto in questa prova. L'evento termico principale, caratterizzato dalla perdita di peso più importante, è in questo caso troncato dal raggiungimento della temperatura di *set-point* (400 °C) mentre dall'analisi dei tracciati precedenti il segnale di questo evento è localizzato a 450 °C circa. Conseguentemente, la degradazione del campione non è completa e il residuo risulta essere il 40% in peso del campione di partenza (contro il 30-35% delle prove n°1 e n°2), senza tuttavia raggiungere un plateau entro i 150 minuti totali di analisi, come si è invece verificato nelle due prove precedenti.

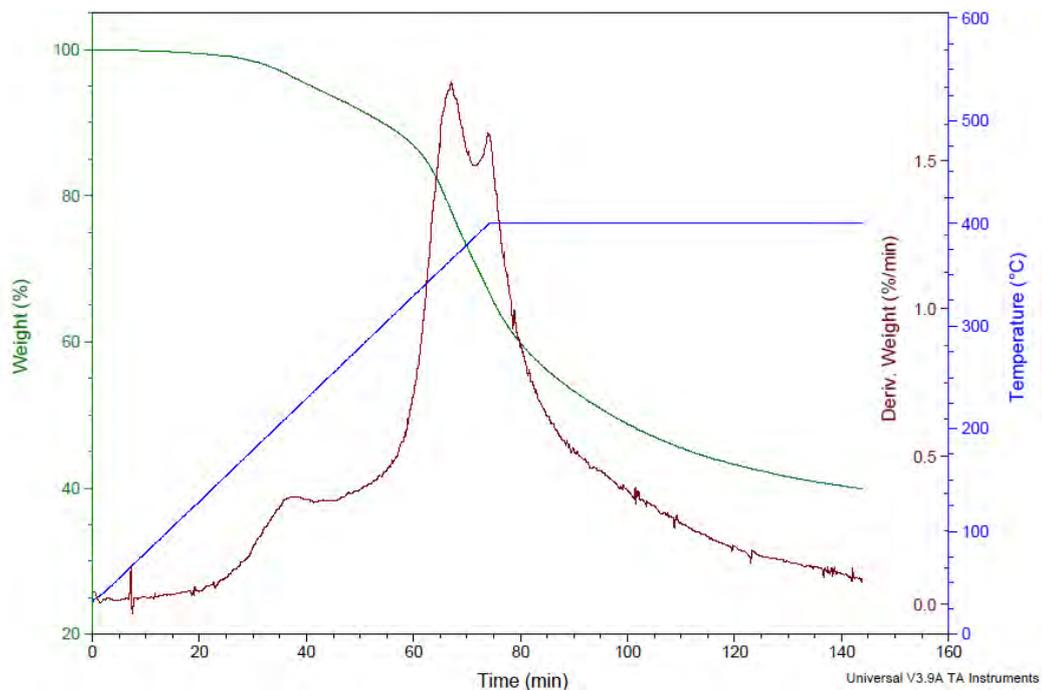


Figura 3.5: termogramma (TGA) e relativa derivata prima del campione, prova n°3.

IV. Prova n°4

L'ultima prova effettuata utilizza un gradiente termico di 5 °C/min per il raggiungimento della temperatura di *set-point*, pari a 600°C (tempo di riscaldamento pari a 120 min), seguito da un'isoterma a 600°C per un periodo di 30 min (tempo totale di prova pari a 150 min). L'analisi del tracciato riportato in Figura 3.6 evidenzia un andamento del tutto simile a quello riportato in Figura 3.4 (prova n°2, gradiente = 5 °C/min, $T_{set-point} = 500$ °C).

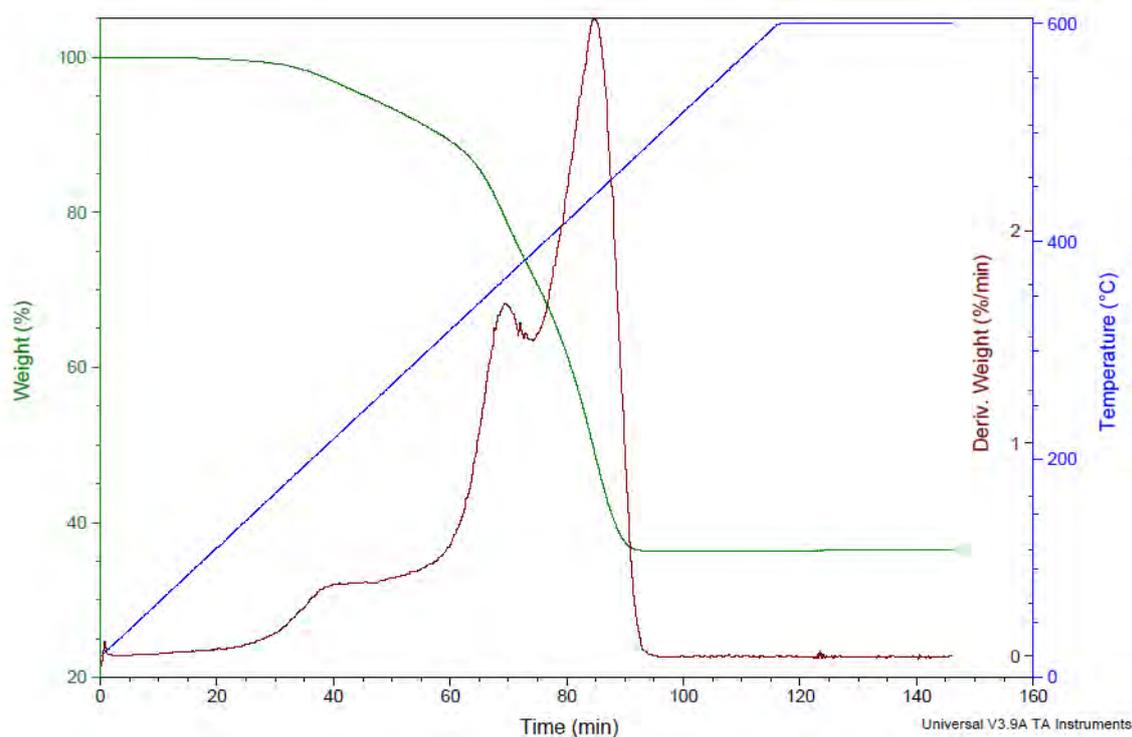


Figura 3.6: termogramma (TGA) e relativa derivata prima del campione, prova n°4.

3.1.4. Analisi preliminari: conclusioni

Dalle prime analisi effettuate sono state tratte alcune conclusioni utili per l'impostazione della fase seguente della sperimentazione. Le temperature di lavoro più idonee per gli scopi della sperimentazione risultano essere comprese nel *range* tra 450 e 500 °C: temperature inferiori si traducono in una degradazione incompleta della matrice organica del campione, mentre temperature superiori non sembrano apportare alcun beneficio al processo di degradazione. Di grande importanza risulta essere la rampa termica scelta: una maggior rapidità di riscaldamento comporta, oltre a tempi di degradazione più brevi, anche intervalli termici di degradazione più stretti. In ultimo, dalle analisi

elementari, si sono esclusi rischi ambientali e per la salute degli operatori dovuti all'eventuale presenza di metalli pesanti nel residuo.

Dai dati sopra riportati è possibile avere una stima del residuo carbonioso che ci si attende nell'impianto pilota. Osservando i dati di letteratura è ragionevole aspettarsi un residuo metallico di circa il 12,5% del peso del campione caricato. L'analisi termogravimetrica mostra invece come, a pirolisi avvenuta si ottenga un residuo carbonioso corrispondente al 35% circa del peso del campione al netto dell'acciaio. L'elaborazione di questi dati permette di giungere alla conclusione che, nell'impianto pilota, giungendo a completa decomposizione della parte degradabile degli pneumatici, si otterrà un residuo solido vicino al 47,5% del peso del materiale caricato (12,5% di metallo più 35% di residuo carbonioso).

3.2. L'IMPIANTO DI PIROLISI

La parte fondamentale di questo lavoro di tesi è costituita dalle prove effettuate sull'impianto pilota installato presso l'incubatore tecnologico del Parco Torricelli di Faenza. La progettazione e realizzazione dell'impianto è stata eseguita da Curti Costruzioni Meccaniche S.p.A., con sede a Castel Bolognese, con le consulenze della propria Divisione Energia, ed in collaborazione con DICIM (Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Facoltà di Chimica Industriale, Università di Bologna), DIEM (Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni Meccaniche, Nucleari, Aeronautiche e di Metallurgia, Facoltà di Ingegneria, Università di Bologna) e LEAP (Laboratorio Energia & Ambiente Piacenza, Politecnico di Milano) nell'ambito del progetto "Ecosistema per lo smaltimento degli pneumatici consumati", finanziato dalla Regione Emilia-Romagna ed inserito nel contesto del POR-FESR 2007-2013 e PRRITT 2008.

L'impianto è costituito da diverse apparecchiature, come riassunto nello schema a blocchi riportato in Figura 3.7, le quali verranno poi illustrate singolarmente.



Figura 3.7: schema a blocchi dell'impianto pilota.

3.2.1. Pirolizzatore

Il cuore dell'impianto è il pirolizzatore (Figura 3.8). Si tratta di un forno statico discontinuo, del volume interno di $5,5 \text{ m}^3$, riscaldato tramite resistenze elettriche. Il pirolizzatore è composto da due parti: la prima, inferiore, è una vasca contenente acqua, che funge da guardia idraulica nel caso di potenziali incendi e/o esplosioni, al centro del quale è fissato un piedistallo progettato per sporgere di qualche decina di centimetri dall'acqua e sul quale è posizionato il piattello porta campione, che ospita il materiale da trattare. La seconda è la parte superiore del reattore, ed è un elemento cilindrico montato su due guide ed agganciato ad un paranco grazie al quale può essere facilmente abbassato fino ad essere parzialmente immerso in acqua (garantendo così la tenuta) e sollevato fino ad un'altezza tale da permettere la rimozione del piattello porta campione e le operazioni di pulizia.



Figura 3.8: il pirolizzatore, a seguito di un'operazione di pulizia. Sono ben evidenti la campana superiore e la vasca inferiore con il piedistallo portacampione.

Questa “campana” superiore è costituita da 2 cilindri concentrici di acciaio inox. Tra questi è presente un’intercapedine nella quale sono stati ricavati gli alloggiamenti per 24 resistenze, ciascuna da 2100 W di potenza totale e 400 V di tensione di alimentazione. La superficie rivolta verso l’esterno è stata poi adeguatamente coibentata per massimizzare l’efficienza di riscaldamento e per rispettare le norme basilari di sicurezza. All’interno della campana, sistemata in modo da collocarsi, una volta chiusa, a poche decine di centimetri dal campione, si trova una cappa che permette l’aspirazione (grazie per l’appunto all’aspiratore presente a valle) pressoché immediata dei gas di pirolisi prodotti. La cappa è collegata alla tubazione che costituisce la linea dell’impianto, la quale fuoriesce radialmente da un lato del reattore, vicino alla sua sommità.

3.2.2. Tubo di collegamento e vasca refrigerante

Il tratto di tubo che collega il reattore alla vasca refrigerante è stato pensato e realizzato con l’intento di poter essere collegato al reattore anche nelle fasi di

apertura della campana del reattore. Per questo motivo il tratto di tubazione installato inizialmente era un tubo flessibile coibentato con tessuto isolante.

La vasca refrigerante, realizzata in acciaio inox, misura 1 m³ circa ed è provvista di 3 bocchelli: uno – posto in alto, con valvola a farfalla – per il riempimento manuale della vasca, un secondo – posto in basso, con valvola a farfalla – per lo svuotamento manuale della vasca, ed il terzo ed ultimo – posto in alto, senza alcuna valvola – come sfioro per evitare la fuoriuscita di acqua in fase di riempimento. All'interno di questa vasca è presente un serpentino nel quale passa il gas proveniente dal reattore che, raffreddandosi, giunge parzialmente condensato al *demister*.

3.2.3. Demister

Quest'apparecchiatura, essenzialmente un contenitore in acciaio inox, permette la raccolta della frazione liquida condensata nel precedente serpentino e impedisce, grazie al separatore di gocce presente nella parte superiore del contenitore, trascinalenti di liquidi lungo il tratto successivo di impianto. Il condensato entra nell'apparecchiatura dal basso, vicino al fondo della vasca, mentre la frazione gassosa incondensabile esce da un collettore conico posto in alto. Il *demister* è dotato di un rubinetto per il prelievo della frazione liquida condensata, posto nella parte inferiore della parete laterale opposta a quella d'ingresso del condensato.

3.2.4. Filtro di abbattimento dei gas acidi

Il filtro in questione è di notevoli dimensioni ed è composto da una carcassa esterna all'interno del quale sono posti, su più file, contenitori cilindrici in maglia metallica riempiti con un apposito materiale adsorbente. Lo scopo del filtro è principalmente quello di abbattere l'acido solfidrico, presente normalmente nel *syngas* ottenuto da PFU poiché lo zolfo è intrinsecamente presente nella materia prima.

3.2.5. Aspiratore

Grazie a questa macchina, in grado di elaborare 200 m³/h di gas caldi, è possibile mantenere tutta la parte d'impianto a monte in depressione, e di poter regolare l'intensità della depressione operando sull'*inverter* collegato al motore elettrico di cui è dotata. L'aspiratore installato inizialmente disponeva di una tenuta idraulica dall'interno verso l'esterno, in modo che il *syngas* che attraversava la girante non avesse la possibilità di fuoriuscire verso l'esterno e venisse invece sospinto verso il tratto di impianto a valle.

3.2.6. Bruciatori e cappa di aspirazione dei fumi

In fase di progetto si è scelto di installare una cappa chimica, in metallo e plexiglass con filtri a carboni attivi, e all'interno della cappa posizionare i bruciatori per il *syngas* prodotto. La scelta dei bruciatori è ricaduta su 8 becchi Bunsen elettronici con sistema di sicurezza che chiude il passaggio del gas se non rileva la fiamma sul becco, corredati da un sistema di fiammelle pilota alimentate da una normale bombola di GPL.

3.2.7. Controlli

Lungo l'intero impianto sono distribuiti diversi tipi di indicatori e controlli delle variabili operative. I valori sono leggibili sia sul display o quadrante dello strumento, sia (per quelli elettronici) sul pannello di controllo dell'impianto. Di seguito i parametri controllati.

a) **Temperatura** → all'interno della camera di reazione sono installate 6 termocoppie che misurano la temperatura in 6 diverse posizioni. I dati letti da questi strumenti sono inviati al pannello di controllo e sono visibili nelle varie sezioni del *software*.

- Sul piattello porta campione (idealmente, sul campione) (TT001);
- Sospesa ad una distanza di 600 mm dalla volta del reattore (TT002);
- Sospesa ad una distanza di 1500 mm dalla volta del reattore (TT003);
- Sospesa ad una distanza di 1500 mm dalla volta del reattore (TT004);

- Sulla parete interna del reattore (TT005);
- Immersa nell'acqua della vasca.

Per motivi di sicurezza per gli operatori e di salvaguardia strutturale dell'impianto sono stati impostati via *software* dei valori limite di temperatura rilevabili da queste termocoppie: oltrepassati questi valori scatta un allarme (visivo e sonoro) e vengono spente automaticamente le resistenze, consentendo all'impianto di raffreddarsi.

- b) **Pressione** → è presente un pressostato in testa al reattore (PT100), che invia le letture del valore di pressione al pannello di controllo. Il *software* utilizza questo valore per regolare l'inverter dell'aspiratore e mantenere la pressione di *set-point* all'interno del reattore.
- c) **Livello** → il livello dell'acqua, che deve essere sempre adeguatamente elevato per evitare che il reattore perda tenuta, viene misurato in diversi modi. Per il livello minimo viene utilizzata una livelletta tipo Klinger che in caso di abbassamento del livello oltre il limite di guardia attiva un allarme. Per il livello massimo, invece è presente uno sfioro per "troppo pieno": non c'è alcun tipo di allarme in questo caso. Per le regolazioni automatiche di livello è presente una vaschetta con galleggiante, collegato al pannello di controllo che gestisce l'apertura/chiusura delle valvole di alimentazione e scarico posizionate sulla rete idrica a monte e a valle del reattore.

3.2.8. Ciclo standard

L'impianto è progettato per il funzionamento discontinuo. Un ciclo standard è composto quindi da più fasi:

a) Caricamento del campione

Per ogni pneumatico utilizzato nella sperimentazione, vengono annotati dati quali peso, marca, modello e codici di riconoscimento. La campana viene sollevata fino al fine corsa del paranco, e vengono messi in sede due fermi di sicurezza (Figura 3.9) fissati ai due elementi in acciaio che fungono da guide per il sollevamento della campana stessa. Il piattello porta campione

rimovibile viene collocato sull'apposito piedistallo e vengono in seguito inseriti gli pneumatici, sdraiati sul fianco e posti uno sull'altro al centro del piattello. Terminata la procedura si sganciano i fermi di sicurezza e si abbassa la campana fino al suo limite inferiore, in modo che sia parzialmente immersa nell'acqua della vasca sottostante. Prima che la campana tocchi il pelo libero dell'acqua, isolando il volume interno del reattore, è necessario scollegare il tubo di collegamento tra pirolizzatore e serpentino di raffreddamento: l'accorgimento descritto si rende necessario per evitare di mandare in sovrappressione l'interno del reattore. Una volta chiusa la campana si ricollega il tubo di collegamento. La prima fase può essere completata con un prelavaggio effettuato con gas inerte: da una bombola in pressione dotata di un apposito riduttore, una quantità di N_2 tale da riempire il volume del reattore e della linea a valle. Lo scopo di questo prelavaggio è quello di rendere inerte l'atmosfera di reazione, eliminando l' O_2 presente, in modo da ottenere le condizioni idonee alla pirolisi.



Figura 3.9: i fermi di sicurezza in posizione, a campana aperta.

b) Riscaldamento e pirolisi del campione

Terminato il prelavaggio con N_2 si imposta la temperatura di *set-point* e si accendono le resistenze. Comincia la fase di riscaldamento, la cui durata dipende dalla temperatura impostata: non è possibile infatti impostare una rampa di riscaldamento diversa, visto che le resistenze una volta accese applicano sempre il massimo gradiente possibile. Al raggiungimento della temperatura di esercizio le resistenze cominciano la fase di modulazione mantenendo la temperatura impostata, accendendosi e spegnendosi. Questa fase isoterma viene mantenuta per una quantità di tempo variabile, decisa dall'operatore. Durante il tempo in cui le resistenze sono funzionanti, avviene la pirolisi del campione, con produzione di gas che viene aspirato e convogliato nella linea gas. Trascorsa la fase isoterma le resistenze vengono spente. Inizia dunque la fase di raffreddamento, tanto più lunga quanto più alta è la temperatura massima raggiunta.

c) Apertura del pirolizzatore, rimozione del campione degradato e pulizia

Trascorse almeno 12 ore, la temperatura all'interno del pirolizzatore diminuisce fino a rendere possibile l'apertura della campana: è infatti presente una sicurezza che ne impedisce l'apertura con una temperatura interna troppo elevata. Prima di cominciare le operazioni di apertura della reattore è necessario scollegare il tubo di collegamento con il serpentino di raffreddamento, per evitare che il reattore vada in depressione in fase di apertura. Una volta sollevata la campana per intero e messa in sicurezza con gli appositi fermi, si procede alla rimozione del piattello, contenente ora il residuo solido del campione pirolizzato (Figura 3.10). Contestualmente si procede allo svuotamento del contenuto del *demister*, raccogliendo i liquidi (acqua e olio di pirolisi) prodotti durante la prova. Se l'interno del reattore è particolarmente sporco (residui di *char* o olio condensato sulle pareti interne) si procede alla pulizia manuale.



Figura 3.10: il residuo solido del campione, così come si presenta a pirolisi ultimata.

3.3. OTTIMIZZAZIONE DELL'IMPIANTO (10/2011 – 03/2012)

Le prove di pirolisi sull'impianto pilota sono state svolte nell'arco di 9 mesi, utilizzando i dati ottenuti dalle analisi preliminari come punto di partenza per l'impostazione dei parametri delle prove. Durante il corso della sperimentazione si sono presentati diversi ostacoli e difficoltà di carattere tecnico-impiantistico che hanno richiesto alcune modifiche all'impianto stesso. Alcune di queste modifiche sono di carattere marginale, altre sono state più invasive, ma in ogni caso lo schema dell'impianto presentato al paragrafo **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è rimasto invariato. Nei paragrafi successivi viene descritta l'attività svolta nell'arco della sperimentazione, con particolare attenzione nei confronti delle modifiche impiantistiche.

3.3.1. Prove in bianco

L'impianto pilota è stato avviato la prima settimana di ottobre 2011, con cinque prove "in bianco" (cioè senza nessun materiale all'interno della camera di pirolisi)

allo scopo di verificare l'effettivo e corretto funzionamento dell'impianto. Sono state controllate tutte le resistenze, l'efficacia della coibentazione, le tenute del reattore e delle diverse apparecchiature, flange e rubinetti, gli elementi aspiranti (aspiratore, cappa a fondo linea) e il software di gestione dell'impianto. A seguito di queste prove è risultata evidente una prima criticità: l'eccessiva quantità di acqua evaporata dalla vasca del pirolizzatore e raccolta, dopo condensazione, nel *demister*. Per ridurre questi volumi senza vanificare l'utilità della guardia idraulica, è stato necessario progettare ed installare un flottante alloggiato al centro della vasca ed imperniato al piedistallo del porta campione. Le dimensioni del flottante sono appena inferiori a quelle interne del reattore. La prima versione del galleggiante aveva forma di "cappello cinese". Nel frattempo è stato installato un μ GC Agilent 490-PRO allo scopo di analizzare in continuo il gas in uscita.

Una volta certi del corretto funzionamento dell'impianto e dello strumento di analisi del *syngas*, è stata effettuata la prima prova con pneumatici.

3.3.2. Prove con pneumatico

Gli pneumatici "standard" utilizzati nel corso della campagna sperimentale sono degli pneumatici Lassa Atracta, nuovi. Questo allo scopo di avere dati riproducibili e non variabili con la natura chimica dei componenti presenti nelle mescola dei vari produttori e che variano in funzione del grado di usura negli pneumatici usati.

➤ 1° Prova (13 ottobre 2011)

La prima prova è stata effettuata caricando mezzo pneumatico (sezionato lungo il diametro) e ha avuto una durata di 100 minuti) durante i quali è stata raggiunta una temperatura massima di 369,4 °C. A causa della piccola quantità di campione trattato e della bassa temperatura raggiunta, questa prima prova non ha permesso la produzione di una quantità di gas tale da riempire il volume dell'impianto fino a giungere al μ GC che, conseguentemente non ha rilevato produzione di *syngas* ma soltanto la presenza di aria: O₂ ed N₂ sulla colonna MS (vedi Figura 3.11) e CO₂ sulla colonna PPU. Inoltre all'apertura della campana del pirolizzatore, il campione è apparso poco degradato.

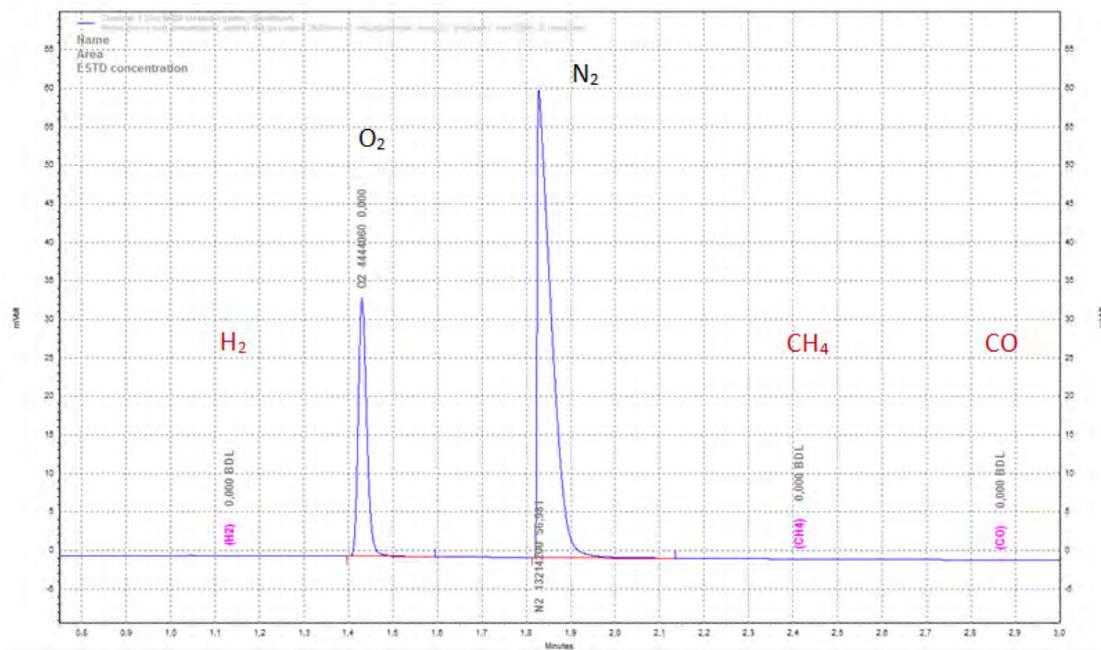


Figura 3.11: tracciato relativo alla colonna MS di un'analisi effettuata durante la prova numero 1.

➤ 2° Prova (24 ottobre 2011)

La seconda prova è stata condotta con uno pneumatico intero e aumentando il tempo di prova a 375 minuti (6h, 15min). Nonostante il lungo tempo di prova, la temperatura massima raggiunta è stata di 397,1 °C, ed il residuo dello pneumatico presentava un distacco del battistrada dalla carcassa, la quale manteneva tuttavia la forma originale grazie ai filamenti in acciaio al suo interno. La decomposizione termica dello pneumatico è testimoniata dal rilevamento di tracce di *syngas*, in particolare, il cromatogramma ha mostrato segnali attribuibili ad H₂ e CH₄, oltre ad O₂ ed N₂, come osservabile in Figura 3.12. La prova ha permesso di evidenziare alcune criticità: una prima legata al flottante, che durante il riscaldamento della camera di reazione è parzialmente affondato, probabilmente a causa del peso delle condense depositatesi sulla sua superficie. Il malfunzionamento ha causato l'evaporazione, e successiva condensazione nel *demister*, di un'elevata quantità di acqua (147,05 kg pari a 24,8 kg/h). Una seconda criticità era legata al mancato raggiungimento delle temperature programmate anche con lunghi tempi di prova.

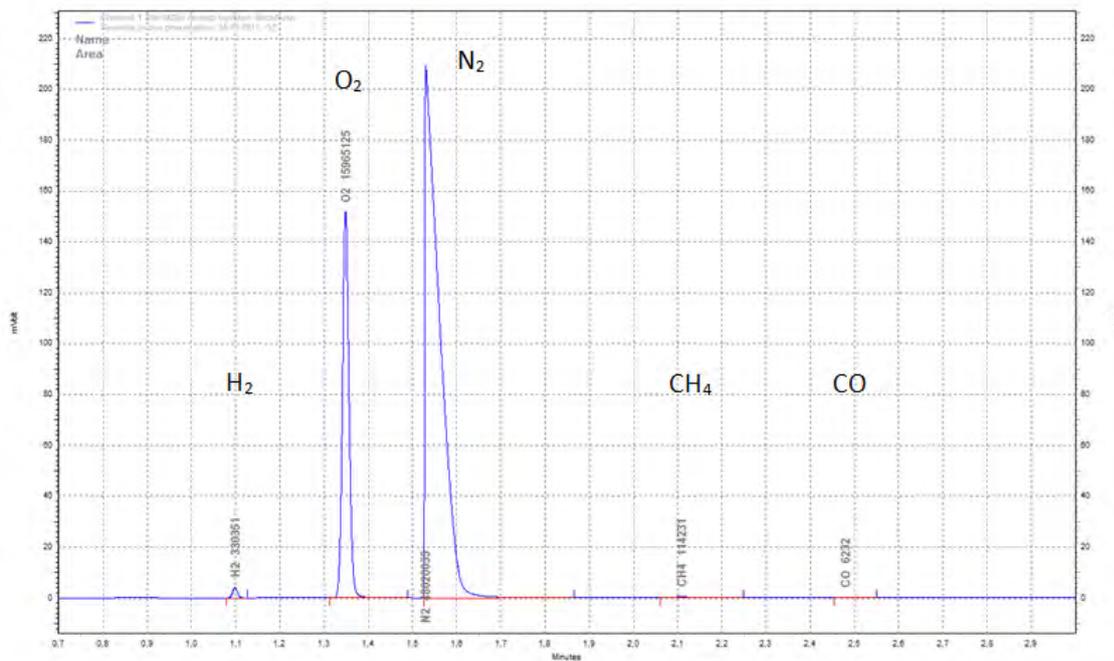


Figura 3.12: tracciato relativo alla colonna MS di un'analisi effettuata durante la prova numero 2.

Per risolvere i problemi emersi in vista della prova successiva, il galleggiante è stato sostituito con uno di forma cilindrica a tenuta stagna, ed interventi sul *software* di controllo hanno ristabilito la completa efficienza delle resistenze elettriche.

➤ *3° Prova (27 ottobre 2011)*

L'intervento sulle resistenze ha permesso di raggiungere una temperatura di 500,8 °C in circa 130 minuti, mentre le migliorie apportate al flottante hanno ridotto la quantità oraria di acqua evaporata (17,2 kg/h). La prova ha avuto una durata totale di 325 minuti (5h, 25 min) e le caratteristiche termiche del processo hanno portato a completa pirolisi del campione. Tuttavia durante la prova il μ GC ha continuato a rilevare O₂ ed N₂, con un rapporto tra loro simile a quello dell'aria. La causa di quest'anomalia è stata attribuita ad infiltrazioni nella linea, dovute a problemi di tenuta, che hanno l'effetto di diluire il *syngas* prodotto. La ricerca delle possibili cause ha individuato l'aspiratore come principale responsabile del problema.

➤ 4° Prova (2 novembre 2011)

La 4° prova, è stata effettuata escludendo quindi l'aspiratore, sigillando con guarnizioni in gomma le flange di collegamento all'aspiratore ed utilizzando un by-pass presente sulla linea. La prova è stata dunque condotta in pressione, raggiungendo sempre i 500 °C sul campione per una durata totale è stata di 260 minuti (4h, 20 min).

L'assenza di aspirazione continua ha portato anche ad una minor estrazione di vapore acqueo dal reattore, con la produzione oraria di H₂O di processo in ulteriore diminuzione, assestata sul valore di 11,8 kg/h (37,8 kg totali). La miglior rilevazione dei componenti del *syngas* da parte del μ GC, con segnali molto più intensi (Figura 3.13 e Figura 3.14), conferma le responsabilità dell'aspiratore sulle infiltrazioni di aria nella linea, anche se è ancora evidente la presenza di aria dovuta ad altre parti dell'impianto non a tenuta.

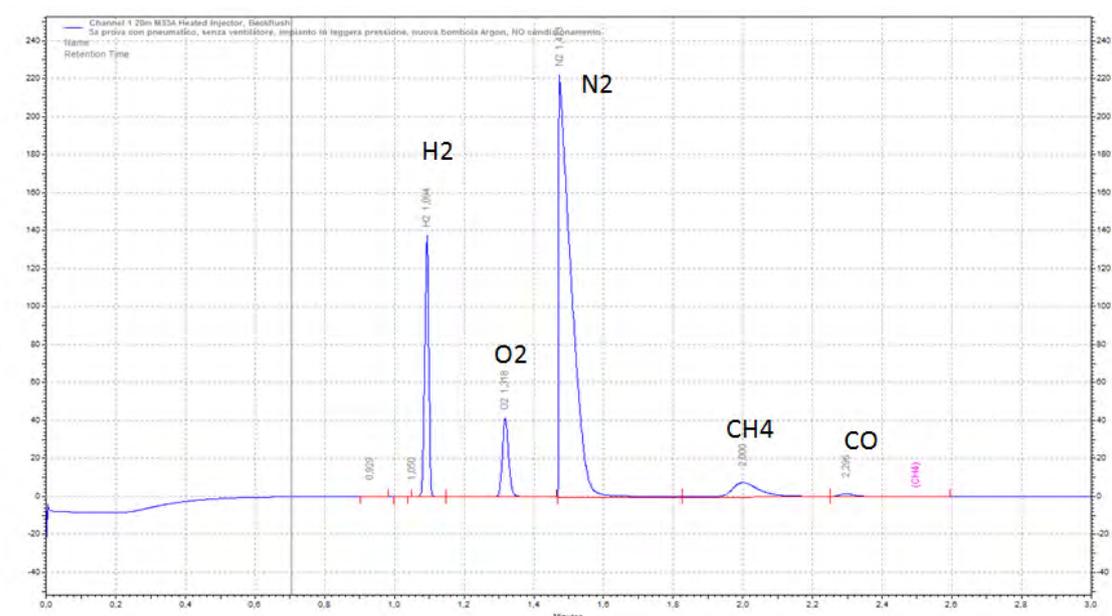


Figura 3.13: tracciato relativo alla colonna MS di un'analisi effettuata durante la prova numero 4.

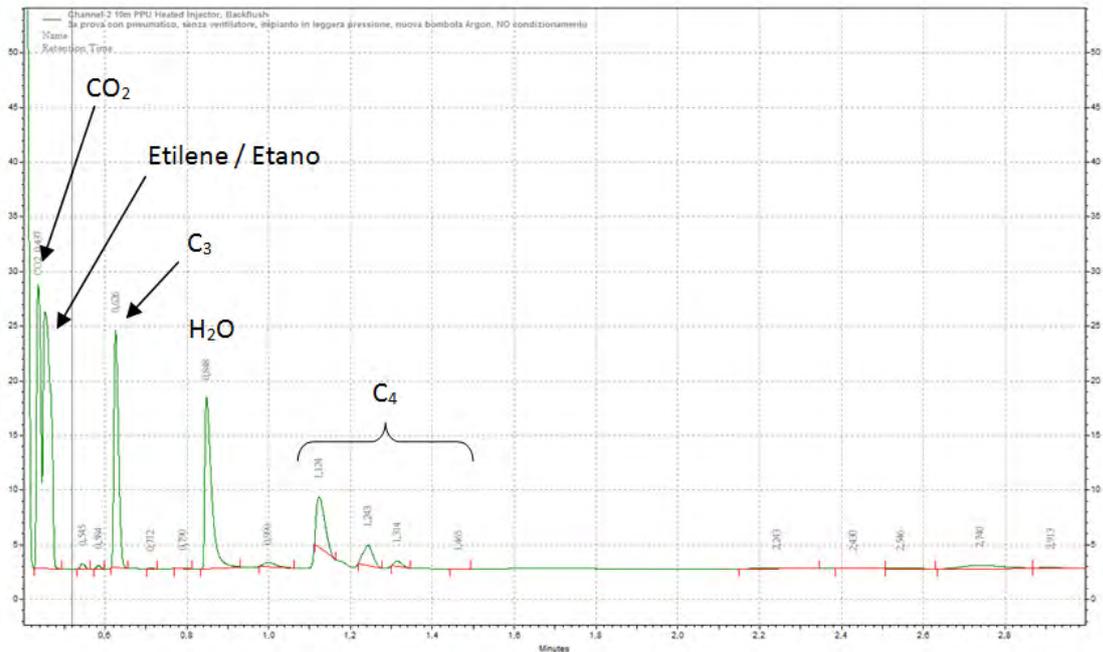


Figura 3.14: tracciato relativo alla colonna PPU di un'analisi effettuata durante la prova numero 4.

➤ 5° e 6° Prova (4 e 8 novembre 2011)

Queste prove, condotte in assenza di aspiratore rimosso per la sostituzione, sono state effettuate per studiare al meglio i gradienti termici interni al pirolizzatore (Figura 3.15) e per ridurre ulteriormente i volumi di acqua che evaporano durante il processo.

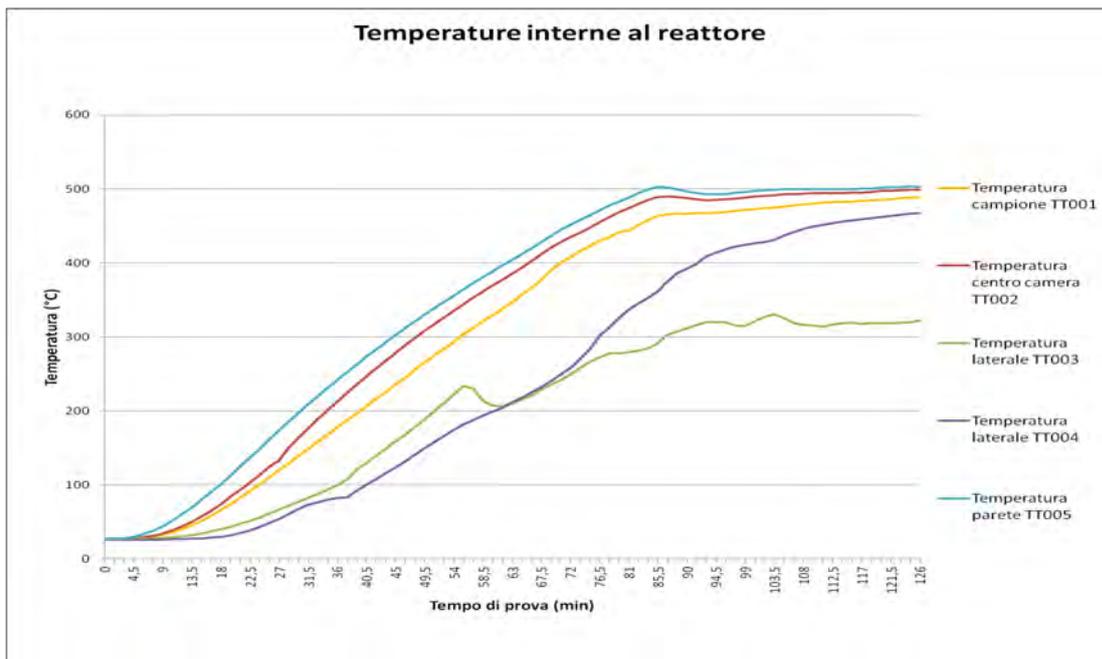


Figura 3.15: andamento delle temperature all'interno del pirolizzatore durante la 6° prova, dell'8 novembre, così come rilevato dalle 5 termocoppie interne.

Questo è stato ottenuto inserendo un *o-ring* appoggiato sopra la faccia superiore del galleggiante, lungo la sua circonferenza, in modo da ridurre ulteriormente lo spazio tra esso e la parete interna del reattore. L'*o-ring* è realizzato con un'anima di acciaio saldata alle estremità per ottenere un cerchio delle dimensioni della parete interna del reattore, rivestito con bendaggi in tessuto ceramico fino ad ottenere uno spessore di circa 3 centimetri. L'adozione di questa soluzione si è dimostrata particolarmente efficace, riducendo la produzione di H₂O di processo da 9,8 a 4,7 kg/h.

➤ *7° e 8° Prova (10 e 11 novembre 2011)*

Prima di queste prove è stato reinstallato l'aspiratore. Durante la verifica delle tenute sono emerse altre perdite sulle varie linee di gas. È stata inoltre riscontrata una difficoltà nello svuotamento completo del *demister* a seguito del quale è stato effettuato un intervento di modifica: il rubinetto di scarico dei prodotti condensati è stato spostato più in basso ed il serbatoio è stato inclinato di qualche grado per favorire il deflusso del liquido verso il rubinetto. Non è stato possibile fornire una pendenza maggiore poiché il *demister* e la vasca refrigerante che contiene il serpentino sono un blocco unico e sono stati inseriti solo alcuni spessori sul lato opposto al rubinetto. Infine è stata aperta una finestra di ispezione, sul lato del rubinetto. Si tratta di un'apertura di forma rettangolare chiusa da un vetro temperato e una guarnizione in silicone, tenuti in opera con un telaio imbullonato alla struttura. Le finalità di questa modifica sono l'ispezione visiva del contenuto del *demister* e la possibilità di effettuare una pulizia completa del serbatoio. Dopo quest'ultima modifica, si è resa necessaria anche la creazione di un sistema di aspirazione puntuale da collegare ed azionare durante le operazioni di apertura e la pulizia del *demister*. È stato quindi fissato al di sopra dell'apertura, un aspiratore da collegarsi al bisogno, mediante un tubo flessibile, al sistema di aspirazione del laboratorio.

➤ *9° e 10° Prova (23 e 24 novembre 2011)*

Le prove successive hanno permesso di controllare la tenuta dell'aspiratore. I dati registrati dal μ GC hanno evidenziato come la riparazione dell'aspiratore non abbia risolto il problema di infiltrazione dell'aria (Figura 3.16).

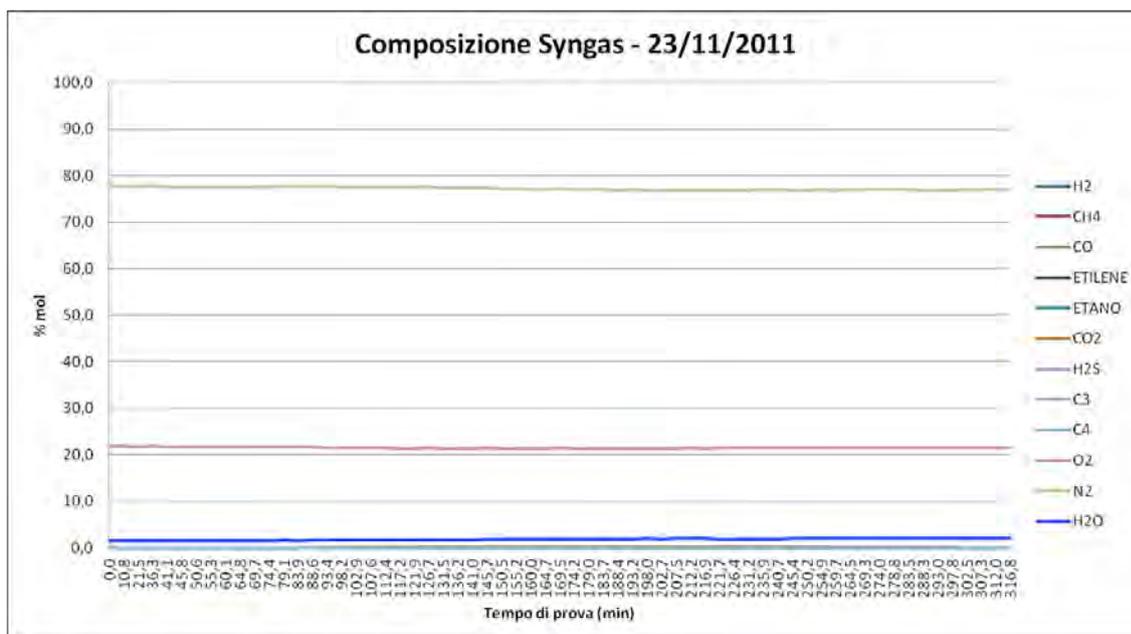


Figura 3.16: andamento della composizione del syngas in funzione del tempo di prova (prova 9).

Come si può notare dal Figura 3.16, infatti, le concentrazioni di N₂ ed O₂ rilevate dallo strumento sono uguali a quelle riscontrabili nell'aria (circa 78% mol/mol N₂ e 21% mol/mol O₂), mentre i composti del syngas sono rilevati in concentrazioni troppo basse per essere apprezzabili. Il forte effetto di diluizione provocato dall'immissione di aria crea problemi anche alla combustione del syngas a fondo linea. Infatti essendo troppo povera di gas combustibili non riesce ad incendiarsi e mantenere accese le fiamme dei beccchi Bunsen. La presenza di fiamme pilota, alimentate a GPL e poste sopra ogni becco, garantisce comunque la combustione dei gas prodotti prima della fuoriuscita dal camino.

➤ *11° Prova (25 novembre 2011)*

La prova numero 11 è stata pianificata per verificare che il gas prodotto dal processo fosse effettivamente un gas combustibile e soprattutto per individuare l'intervallo di produzione del syngas. Per facilitare il raggiungimento dell'obiettivo prefissato sono stati caricati 3 pneumatici (16,59 kg) per aumentare le quantità di prodotti e il ventilatore è stato escluso per evitare le infiltrazioni di aria, operando così in sovrappressione. Periodicamente sono state spente le fiamme pilota ed è stata tentata l'accensione del gas in uscita dalla linea. Al minuto 100 dallo *start* della prova il syngas è stato incendiato (Figura 3.17).



Figura 3.17: il syngas incendiato ai bunsen.

Questo risultato è in accordo con le tempistiche attese dai risultati preliminari sulla TGA di questi pneumatici, dal controllo delle temperature e dalle misure sperimentali dei valori di pressione interna del reattore, misurata dal pressostato in testa alla campana (PT100).

A titolo di esempio si riportano in Figura 3.18 gli andamenti di pressione e temperatura all'interno del pirolizzatore registrati durante la prova numero 5.

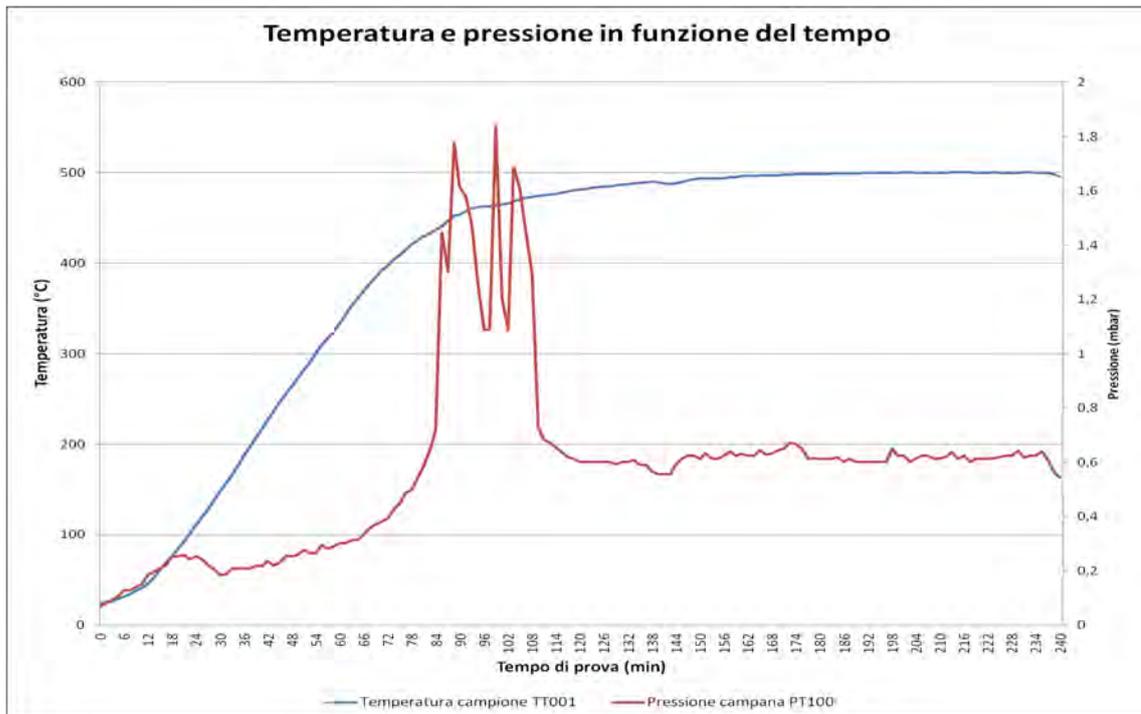


Figura 3.18: andamento della pressione e della temperatura in funzione del tempo di prova relativa alla prova numero 5.

Osservando l'andamento della pressione si possono notare dei veri e propri aumenti di pressione istantanei nell'intervallo di tempo compreso tra il minuto 85 e il 108, in un *range* di temperatura compreso tra 436,8 e 473,4 °C. Il fatto che la l'autocombustione del gas avvenga con circa 15 minuti di ritardo rispetto alla produzione del gas all'interno della camera di reazione è dovuto al tempo di riempimento della linea dell'impianto, tempo che si dilata nelle prove con ventilatore spento.

➤ 12°, 13°, 14° e 15° Prova (28 e 30 novembre, 1 e 2 dicembre 2011)

Le prove successive sono state effettuate ad aspiratore acceso e depressione interna di 7 mbar. Inoltre è stato deciso di evitare il prelavaggio del reattore e della linea con N₂. Il motivo di questa scelta risiede nell'ipotesi che l'aspirazione e i volumi di vapore acqueo prodotti nella fase di riscaldamento del reattore, possano riuscire a ridurre notevolmente la presenza di O₂ all'interno della campana. La piccola quantità di questo gas residua all'interno del reattore potrebbe quindi reagire nelle fasi iniziali del processo, assimilabile ora alla gassificazione. Tuttavia, questa fase di gassificazione sarebbe molto breve poiché l'O₂ presente verrebbe consumato in poco tempo.

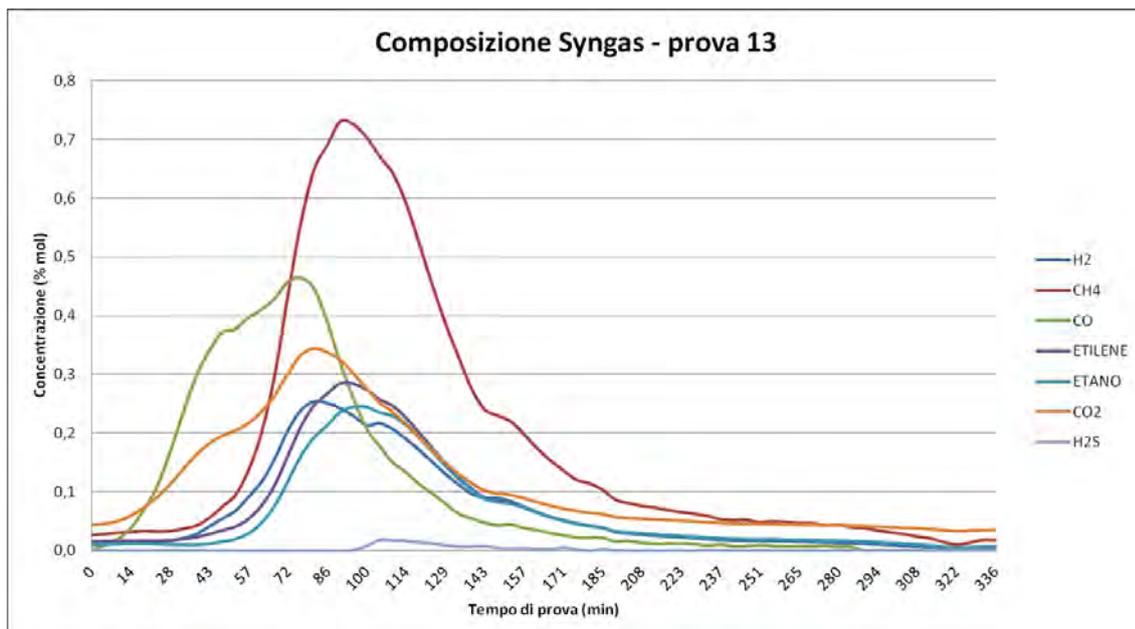


Figura 3.19: andamento della concentrazione di alcuni composti chiave del syngas durante la prova numero 13.

In Figura 3.19 è riportato l'andamento della composizione del *syngas* durante la prova, nel quale è ben evidente l'iniziale formazione di CO e CO₂, che raggiungono il loro momento di picco prima degli altri componenti.

Le quattro prove, effettuate con gli stessi parametri, avevano anche l'obiettivo di verificare la replicabilità del processo e la costanza dei risultati ottenuti. In queste prove, l'analisi dei gas ha rilevato ancora una grande quantità di aria e quindi un diluizione eccessiva del gas di sintesi, con concentrazioni dei vari componenti inferiori all'1% mol/mol. Tuttavia, l'andamento composizionale del *syngas* ottenuto nelle prove monitorate è risultato simile.

➤ *16°, 17° e 18° Prova (5, 6 e 7 dicembre 2012)*

Queste prove, effettuate collegando la linea del μ GC a monte del filtro di abbattimento dei gas acidi, hanno avuto lo scopo di valutare l'efficacia del filtro attraverso il confronto della concentrazione di H₂S tra queste e le prove precedenti.

Questa soluzione non si è dimostrata utile allo scopo a causa di una concentrazione di H₂S oltre i livelli tollerabili dallo strumento. Durante le prove precedenti infatti, l'acido solfidrico veniva parzialmente abbattuto dal filtro e diluito più a valle dall'aria immessa dall'aspiratore, giungendo così allo strumento di misura in concentrazioni ridotte. Dall'analisi di questi risultati appare comunque evidente che il filtro è particolarmente efficace nei confronti dell'H₂S.

➤ *18° e 19° Prova (14 e 15 dicembre 2011)*

Nelle prove numero 19 e 20, condotte a depressioni meno spinte (-3,5 mbar anziché -7 mbar,), sono state riscontrate delle anomalie di pressioni tra il reattore e il primo pressostato sulla linea del *syngas*, posizionato a monte del serpentino di raffreddamento. La causa di questo fenomeno è stata individuata nella presenza di depositi catramosi (o *tars*) condensatisi nel tubo di collegamento ad "U" tra reattore e serpentino di raffreddamento. La coibentazione presente attorno al tubo si è rivelata insufficiente ad evitare la condensazione di queste sostanze altobollenti, e il loro continuo deposito nel punto più basso della tubazione ha provocato una progressiva riduzione della luce di passaggio. Ciò

ha reso necessario un intervento di pulizia manuale della tubazione, resa particolarmente complessa dalla lunghezza del tubo e dalla tenacia del residuo catramoso, che nel raffreddarsi solidifica. L'intervento manuale e l'utilizzo di solventi (lasciati agire per 48 ore) hanno consentito quindi una pulizia soltanto parziale. La soluzione al problema è stata individuata nella sostituzione della tubazione flessibile con un tratto di tubo rettilineo, con leggera inclinazione verso il serpentino di raffreddamento per favorire il deflusso di eventuali sostanze condensate al suo interno. In previsione di futuri lavaggi, su questo tratto di tubo è stato applicato un bocchello con tappo a tenuta, ed un secondo bocchello è stato inserito nella vasca del *demister*. È stato inoltre deciso di rimuovere ogni tipo di coibentazione dal tubo di collegamento, preferendo la condensazione dei *tars* in questo tratto di tubazione, facilmente smontabile e pulibile, anziché nel serpentino di raffreddamento dove causerebbe problemi più seri.

Parallelamente a questi interventi sono state predisposte delle prove di solubilità dei *tars* con vari solventi (vedi Figura 3.20) e con lo stesso olio di pirolisi prodotto dall'impianto pilota, dimostratosi un buon solvente per queste sostanze.



Figura 3.20: prove di solubilità dei tars depositati nel tubo di collegamento tra reattore e serpentino di raffreddamento. A sinistra acetone, al centro alcol etilico denaturato, a destra diluente sintetico (il più efficace dei tre).

➤ 20° e 21° Prova (21 e 22 dicembre 2011)

A partire dalla prova numero 19, raggiunta quindi una buona stabilità di processo, è stata valutata la ripartizione dei prodotti in funzione della pressione

interna. In Tabella 3.4 sono riassunte le quantità di prodotti e sottoprodotti ottenuti dalle prove 19-22.

Tabella 3.4: riassunto delle caratteristiche di prova e della quantità di prodotti in funzione della depressione nel reattore di pirolisi.

Prova	P in campana (mbar)	T _{MAX} raggiunta (°C)	Prodotti ottenuti (kg)					Percentuale di degradazione (al netto dell'acciaio)
			H ₂ O di processo	Olio di pirolisi	Char	Acciaio	Syngas (per differenza)	
19	- 3,5	496,0	13,36	4,24	3,96	1,14	2,90	64,32
20	- 3,5	497,2	14,02	4,05	4,01	1,13	3,63	65,70
21	- 7	498,3	16,17	4,15	4,08	1,12	3,61	65,54
22	- 12	497,6	26,57	5,15	4,08	1,15	2,27	64,52

Si nota come la percentuale di degradazione totale sia praticamente indipendente dalla depressione applicata. La quantità di H₂O di processo, a parità di durata temporale della prova, aumenta all'aumentare della depressione. Viene infatti aspirato più vapore acqueo dall'interno della camera di pirolisi, con un conseguente aumento delle quantità di H₂O di processo condensata che raddoppia passando da -3,5 mbar a -12 mbar.

➤ *23° - 26° Prova (fine dicembre 2011)*

Le prove dalla 23 alla 26 hanno mostrato un problema di tenuta dell'impianto, localizzato sul filtro di abbattimento dei gas acidi: la carpenteria esterna del filtro non è nuova ma era già stata utilizzata da anni su altri impianti. In una prova condotta in pressione per verificare l'infiammabilità del syngas a fondo linea, è stata notata infatti la fuoriuscita di sbuffi di gas dal fondo della struttura che racchiude gli elementi filtranti. La vernice col quale era stata ricoperta la struttura in metallo ha probabilmente nascosto la corrosione del fondo. È stato quindi plausibilmente ipotizzato che quello possa esser stato uno dei punti di infiltrazione di aria nella linea. Si è quindi reso necessario disinstallare temporaneamente il filtro ed operare una ricostruzione totale delle carpenterie esterne, utilizzando acciaio inox, più resistente alla corrosione (vedi Figura 3.21). Contestualmente è stato rinnovato il materiale filtrante nelle cartucce interne.



Figura 3.21: la carpenteria in inox del nuovo filtro. Sulla parete laterale si nota il riflesso dei Bunsen accesi a fondo linea.

➤ *27° - 36° Prova (dicembre 2011 - gennaio 2012)*

L'assenza dell'abbattitore di gas acidi lungo la linea ha obbligato alla conduzione delle prove successive con un controllo costante della concentrazione di H_2S in modo da interrompere tempestivamente l'uso del μGC in presenza di concentrazioni troppo elevate di acido (1,3% mol/mol).

La prova numero 27 è stata realizzata con lo scopo di incendiare il *syngas* ai bechi Bunsen e determinare per quanto tempo le fiamme alimentate dal solo *syngas* restassero accese. Per favorire la fuoriuscita del gas prodotto dalla campana e dalla linea, le resistenze sono state mantenute attivate fino all'estinguersi delle fiamme. Tale procedura permette una continua produzione di vapore acqueo che spinge il *syngas* lungo la linea. La durata totale della prova è stata di 310 minuti (5h, 10min). Il monitoraggio del *syngas* è stato effettuato fino alla rilevazione di un valore di concentrazione di H_2S pari a 1,34% mol/mol e quindi interrotta.

Le prove 28 e 29 sono state condotte con lo scopo di verificare la possibilità di ridurre il tempo di prova senza compromettere il risultato finale in termini di percentuale di materiale degradato e ripartizione percentuale in massa dei prodotti di pirolisi rapportati al peso iniziale dello pneumatico (Figura 3.22).

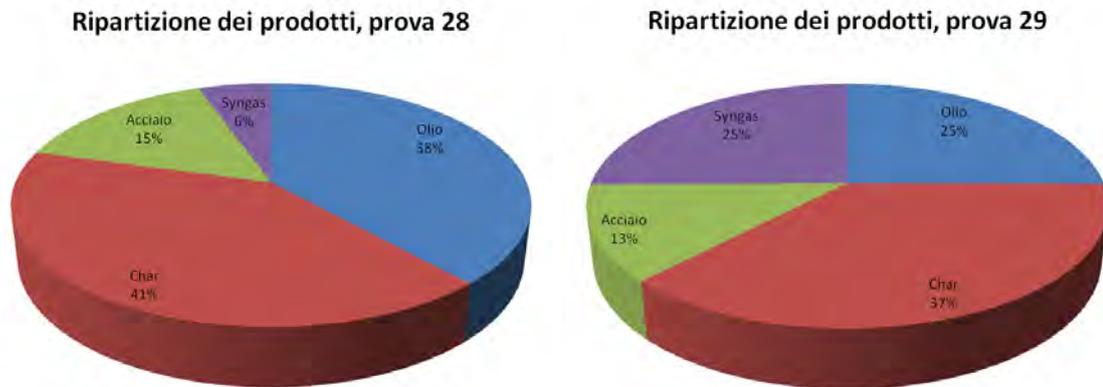


Figura 3.22: ripartizione percentuale dei prodotti ottenuti nelle prove numero 28 e 29.

Le prove 28 e 29 hanno avuto una durata di 80 e 90 minuti rispettivamente. La variabilità nella ripartizione dei prodotti è imputabile sia alla diversa natura dei materiali di partenza (pneumatici differenti tra le due prove) sia alla differenza di tempo (di appena 10 minuti). Le prove 30, 31 e 32 sono state effettuate in assenza di filtro e con aspiratore spento con lo scopo di stabilizzare il flusso del *syngas* in uscita dalla linea favorendone la completa combustione. In Figura 3.23 sono mostrati i bruciatori accesi durante la fuoriuscita controllata del gas.



Figura 3.23: accensione contemporanea degli 8 beccchi Bunsen presenti a fondo linea. La fiamma è mantenuta dal solo syngas prodotto.

Le prove successive (32-36) non hanno avuto particolarità di rilievo ma sono state utilizzate per definire il perfetto assetto del sistema impiantistico.

Al termine di queste prove è stato reinstallato il nuovo filtro di abbattimento dei gas acidi.

➤ *37° - 41° Prova (25 gennaio – 8 febbraio 2012)*

Di queste prove solo la numero 39 è giunta a completamento a causa di interruzioni di energia elettrica ai locali dell'impianto dovute alle avverse condizioni meteorologiche.

La presenza del filtro consente ora di monitorare, per l'intera durata della prova, la composizione del syngas prodotto (Figura 3.24).

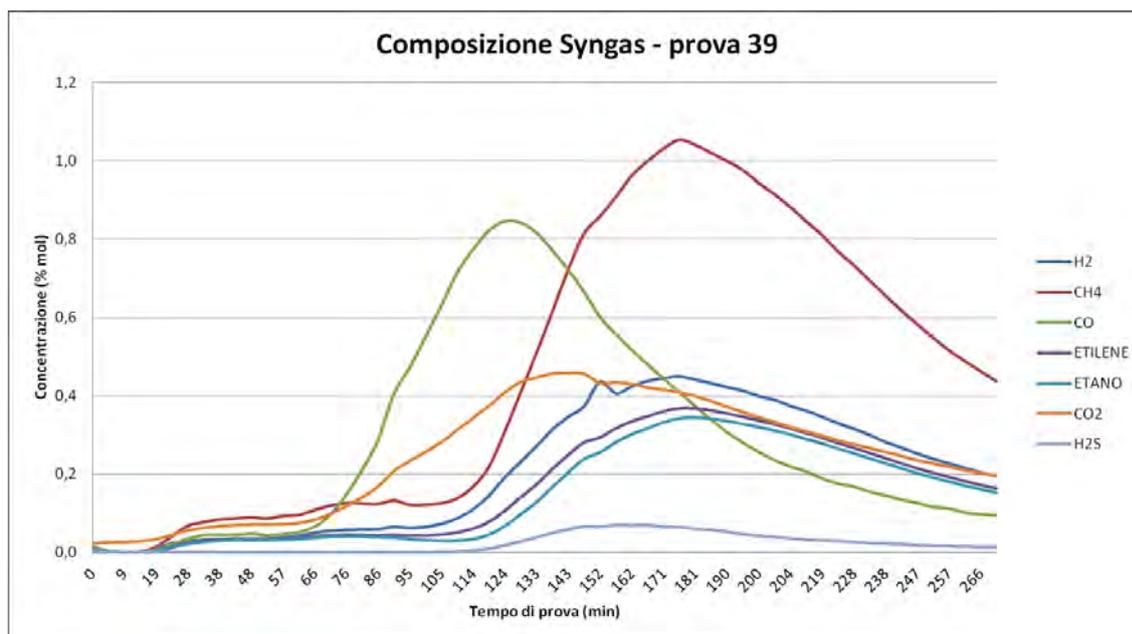


Figura 3.24: andamento della concentrazione di alcuni composti chiave del syngas, prova numero 39.

Gli andamenti sono in linea con altre prove condotte in condizioni simili.

➤ *42° - 46° Prova (9- 17 febbraio 2012)*

In questo periodo sono state effettuate due modifiche sostanziali all'impianto: la prima ha coinvolto il reattore di pirolisi, nel quale sono state installate 8 resistenze aggiuntive, attivabili in maniera indipendente dalle resistenze preesistenti, al fine di aumentare il gradiente termico (da 5 a 8 °C/min) e

velocizzare il raggiungimento della temperatura di *set-point*; la seconda, effettuata tra le prove 43 e 44, è stata la sostituzione integrale dell'aspiratore; visto l'intervento di riparazione deludente e la persistente infiltrazione di aria da quel punto, è stato acquistato ed installato un nuovo ventilatore, con una diversa modalità di tenuta, più idoneo alle necessità della sperimentazione. Le prove dalla 42 alla 46 sono state quindi occasione di testare le ultime modifiche.

Grazie al nuovo aspiratore, le infiltrazioni di aria sono state azzerate, quindi le analisi della composizione del *syngas* risultano da questo momento veramente significative. Osservando il grafico riportato in si può infatti notare come l'andamento della composizione nel tempo sia in linea con le altre prove effettuate (cfr. Figura 3.24), ma le concentrazioni rilevate siano nettamente più intense. Inoltre il picco di concentrazione del CH₄ (utilizzato come composto di riferimento essendo il più abbondante) è anticipato di circa 25 minuti rispetto alla prova numero 39 grazie all'incremento del gradiente termico.

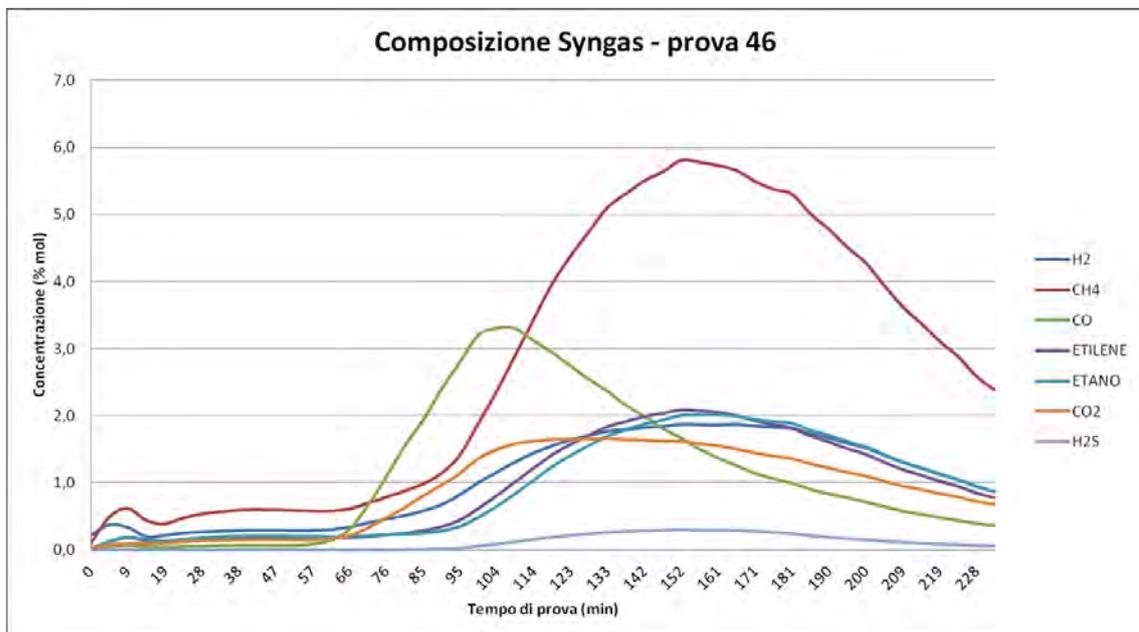


Figura 3.25: andamento della concentrazione di alcuni composti chiave del *syngas*, prova numero 46.

Le prove sperimentali sull'impianto pilota sono state a questo punto sospese per altre modifiche sostanziali all'impianto:

- *Demister*

È stato ulteriormente modificato sostituendo interamente il fondo piatto con un fondo a forma di piramide rovesciata, e inserendo un rubinetto al vertice di questa piramide per facilitare lo svuotamento dei liquidi prodotti. Inoltre, è stata chiusa la finestra di ispezione, ritenuta non più necessaria. Il lavoro di saldatura di tutte queste nuove parti ha richiesto una serie di prove di tenuta per verificare l'eventuale presenza di difetti nelle saldature, con conseguenti infiltrazioni di aria e perdite di gas e/o liquidi.

- *Bruciatori e cappa d'aspirazione*

Sono stati sostituiti i Bunsen con bruciatori più idonei alla miscela gassosa che ora giunge a fondo linea senza più infiltrazioni di aria (Figura 3.26, cfr Figura 3.23). Contestualmente è stata interamente ricostruita la cappa chimica che contiene i nuovi bruciatori, progettata per resistere alle maggiori temperature presumibilmente sviluppate con il nuovo sistema di combustione. In cima alla cappa è stato posto un ventilatore che garantisce l'aspirazione dei fumi di combustione ed il loro convogliamento a camino, mentre all'imboccatura del ventilatore è stato posto un elemento filtrante ceramico per l'abbattimento degli inquinanti prodotti in combustione.



Figura 3.26: i nuovi bruciatori inseriti nella cappa ricostruita in acciaio inox.

In Tabella 3.5 sono riportate le caratteristiche principali di queste prime 46 prove.

Tabella 3.5: riassunto delle caratteristiche delle prove 1-46.

Prova	Data	Tipo pneumatico	N° pneumatici	Peso (kg)	Tempo di prova (hh.mm)	T_{MAX} raggiunta (°C)	P in campana (mbar)
1	13/10/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	1/2	3,10	01.40	369,4	Variabile
2	24/10/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	1	6,20	06.15	397,1	Variabile
3	27/10/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	1 1/2	9,40	05.25	508,2	Variabile
4	02/11/11	Marix Ecogrip 195/60R15 88T (1) + Bridgestone B 175/65R15 84T (1)	2	16,30	04.20	500,4	Variabile
5	04/11/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,40	04.00	500,4	Variabile
6	08/11/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,40	02.04	488,0	Variabile
7	10/11/11	Pirelli P6 195/65R15 91H (1) + Hankook Radial 155/65R13 73T (1)	2	12,30	02.12	486,7	Variabile
8	11/11/11	Pirelli P7 225/55R16 95V (1) + Pirelli P3000 175/70R13 73T (1)	2	15,90	02.09	481,6	Variabile
9	23/11/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	1	6,88	08.00	503,8	- 7
10	24/11/11	Lassa Atracta 175/70R13 79T	1	6,72	04.30	511,4	- 7
11	25/11/11	Pirelli P3000 175/70R13 73T (1) + Hankook Radial 155/65R13 73T (2)	3	16,59	02.00	483,2	Variabile
12	28/11/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,96	02.30	475,7	- 7
13	30/11/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	13,16	02.30	494,9	- 7
14	01/12/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,92	02.30	371,7*	- 7
15	02/12/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	13,02	02.30	497,41	- 7
16	05/12/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,53	02.30	496,3	Variabile
17	06/12/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,26	02.30	498,3	Variabile
18	07/12/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,44	02.30	550,7	Variabile
19	14/12/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,24	02.30	496,0	- 3,5
20	15/12/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,82	02.30	497,2	- 3,5
21	21/12/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,96	02.30	498,3	- 7
22	22/12/11	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,65	02.30	497,6	- 12
27	03/01/12	Bridgestone B250, 175/65R15 84T (1) + Firestone Multihawk, 165/65 R14 79T (1)	2	12,42	05.10	N.R.	Variabile
28	04/01/12	Michelin Energy, 185/60 R15 84H (1) + Michelin Classic, 185/75 R14 PR8 (1)	2	16,41	01.20	467,2	Variabile
29	05/01/12	Firestone Fuel Saver 165/70R13 81T (1) + Firestone Multihawk, 175/70R14 88T (1)	2	11,25	01.30	474,3	Variabile

Prova	Data	Tipo pneumatico	N° pneumatici	Peso pneumatici (kg)	Tempo di prova (hh.mm)	TMAX raggiunta (°C)	P in campana (mbar)
30	10/01/12	Lassa Atracta 155/70R13 79T	2	12,33	02.30	469,5	Variabile
31	12/01/12	Pirelli P0 195/45ZR16 84Y(1) + Pirelli P3000 165/65R14 79T (1)	2	12,98	13.30	500,6	Variabile
32	17/01/12	Pirelli P5000 195/45R16 84V + Firestone "F590" 165/70R14 81T	2	13,73	02.30	495,35	Variabile
38	27/01/12	Lassa Atracta 165/70R13 79T	2	12,32	01.30	504,9	- 7
39	31/01/12	Lassa Atracta 165/70R13 79T	2	12,89	02.30	515,2	- 7
40	03/02/12	Continental Premium Contact 205/55R16 91V (1) + Yokohama A-Drive 175/65R14 82T (1)	2	13,36	01.30	N.R.	- 7
41	08/02/12	Lassa Atracta 175/70R13 84T	2	12,51	02.30	N.R.	- 7
42	09/02/12	prova in bianco	-	0	02.30	N.R.	- 7
43	10/02/12	Lassa Atracta 165/70R13 79T	2	12,93	02.30	537,6	- 7
44	14/02/12	prova in bianco	-	0	02.40	517,2	Variabile
45	15/02/12	Lassa Atracta 175/70R13 84T	2	13,97	02.30	529,2	Variabile
46	17/02/12	Lassa Atracta 175/70R13 84T	2	13,94	02.30	504,0	- 4

3.3.3. PROVE DEFINITIVE (05/2012 – 07/2012)

Raggiunta una profonda conoscenza dell'impianto e dei parametri di processo non si sono rese necessarie ulteriori modifiche impiantistiche e l'ultima fase di prove (47-64), svolta nei mesi di maggio, giugno e luglio (Tabella 3.6), ha avuto la finalità di produrre dati utili per il confronto dei vari *output* ottenibili in diverse condizioni di processo e di ottenere prodotti in discreta quantità utilizzabili poi in prove per la loro valorizzazione merceologica. In questo modo è possibile trarre alcune conclusioni sull'efficacia e efficienza di questo processo sperimentale di pirolisi degli pneumatici.

Un'indicazione del corretto funzionamento dell'intero impianto la si ha osservando le curve di composizione del *syngas* prodotto proprio in quest'ultima serie di prove (Figura 3.27): all'avvio delle analisi GC, corrispondenti con il termine del lavaggio con gas inerte (N₂) e l'accensione delle resistenze, in uscita dall'impianto si ha una concentrazione di ossigeno dimezzata rispetto alla concentrazione atmosferica che diventa zero in concomitanza con l'uscita dei

primi prodotti di interesse. Gli ossidi di carbonio si attestano intorno a valori del 3,5% ed il loro rilevamento avviene contemporaneamente a quello degli altri prodotti. Ciò sta ad indicare l'operatività in condizioni di pirolisi fin dai primi istanti della prova ed così i gas di sintesi raggiungono concentrazioni elevate (CH_4 ed H_2 , rispettivamente, al 30% ed al 20% mol/mol).

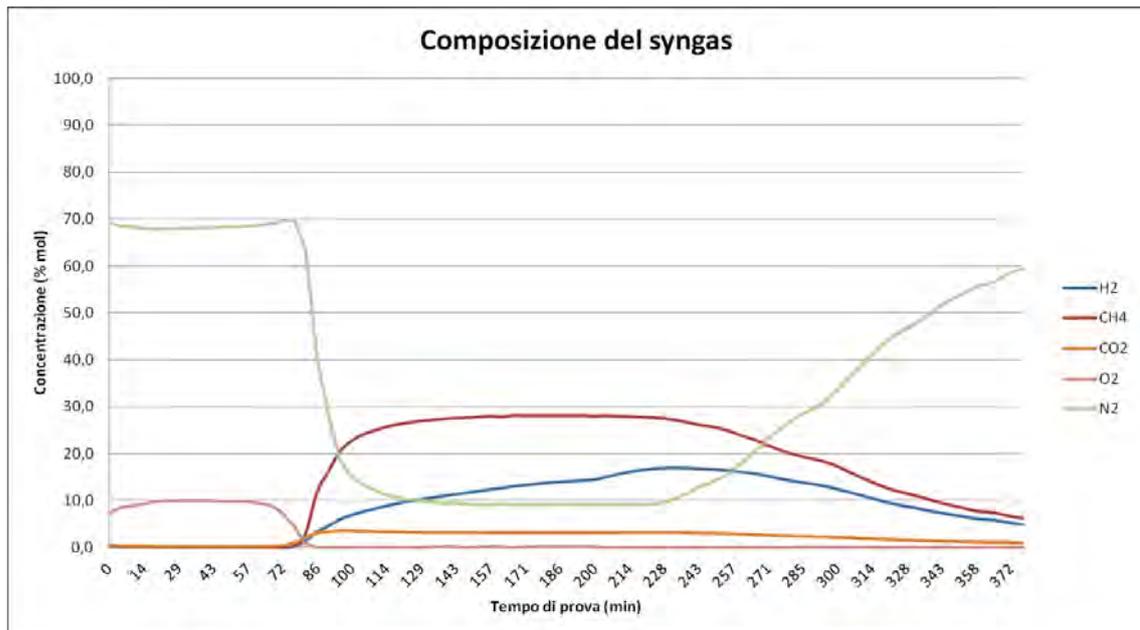


Figura 3.27: andamento della concentrazione di alcuni composti chiave del syngas.

Le peculiarità dell'impianto aggiungono al processo di pirolisi una variabile importante non solo dal punto di vista tecnologico, ma anche ai fini del bilancio energetico: l'olio di pirolisi condensa congiuntamente all'acqua di processo e la separazione delle fasi è fortemente influenzata dalla velocità di deflusso durante lo svuotamento del *demister* e dalla temperatura. Conoscere esattamente le quantità di ciascun liquido permette di ottimizzare i parametri di processo per ottenere il miglior bilancio di massa ed energetico possibile. Per questi motivi i liquidi prodotti nelle prove 49-64 sono stati sottoposti ad operazioni di centrifuga al fine di operare una miglior separazione delle fasi. La quantità di acqua di processo ottenuta in funzione della temperatura di pirolisi è riportata nel grafico in Figura 3.28; a parità di durata di ciclo termico, non si riscontrano importanti incrementi di acqua condensata fino a 500°C , quantità che però raddoppia quando la prova viene effettuata a 550°C

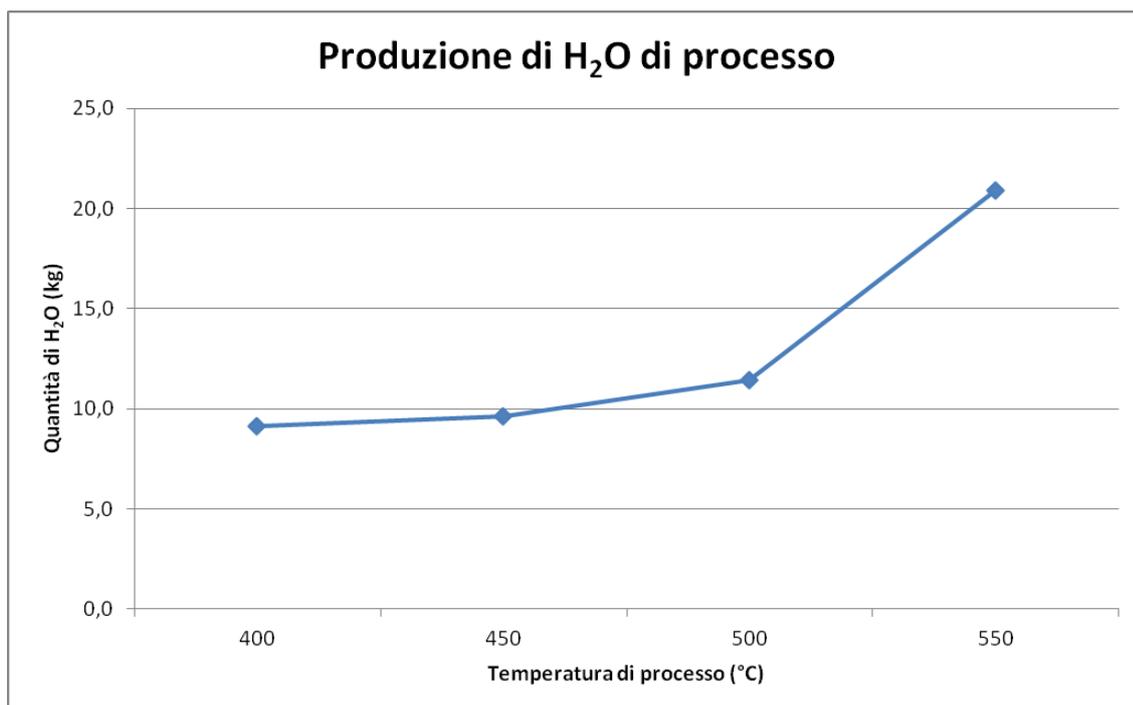


Figura 3.28: andamento della produzione di acqua di processo in funzione della temperatura (prove 52-55).

Le variabili di processo modificabili dall'operatore, come visto precedentemente, sono molte e tra queste la temperatura risulta tra le più importanti. Per questo motivo, per queste ultime prove sono stati stabiliti e mantenuti fissi i valori di pressione (-4 mbar) e di durata della prova (150 min) e si è studiata la variabilità del processo in funzione della temperatura e delle differenti tipologie e marche di pneumatici in ingresso al fine di simulare l'alimentazione mista in un possibile impianto continuo.

Tabella 3.6: caratteristiche delle 49-64. * = al netto dell'acciaio.

Prova	Data	Tipo pneumatico	Peso (Kg)	Tempo di prova (hh.mm)	T di prova (°C)	P in campana (mbar)	Massa pirolizzata* (%)
49	16/05/12	Lassa Miratta 165/65R13 77T (2)	10,99	03.20	500	- 4	63,11
50	17/05/12	Lassa Atracta 165/70R13 84T (3)	20,36	02.00	500	- 4	63,48
51	21/05/12	Lassa Atracta 155/70R13 84T (3)	18,59	02.30	500	Variabile	63,54
52	22/05/12	Lassa Atracta 155/70R13 84T (3)	18,75	02.30	400	- 4	50,38
53	23/05/12	Lassa Atracta 165/70R13 84T (3)	20,91	02.30	450	- 4	63,02
54	24/05/12	Lassa Atracta 165/65R13 77T (1) + Lassa Atracta 155/70R13 75T (1) + Lassa Atracta 165/70R13 79T (1)	19,37	02.30	550	- 4	61,09
55	29/05/12	Lassa Atracta 155/70R13 75T (3)	18,65	02.30	500	- 4	63,38
56	30/05/12	Driver Couvier 185/65R15 88H (2) + Firestone Firehawk 185/65R15 88H(1)	19,69	02.30	400	- 4	50,46
57	31/05/12	Dunlop Sport 205/55R16 91V (1) + Bridgestone Turanza 195/55R15 87H (1) + Firestone Firehawk Tz 185/65R15 88H (1)	22,84	02.30	450	- 4	62,25
58	05/06/12	Matador Stella 195/65R14 79T (1), Continental Winter Contact 205/55R16 91H (1) + Pirelli P3000 175/65R15 84T (1)	19,66	02.30	500	- 4	60,43
59	06/06/12	Pirelli P3000 175/65R15 84T (1) + Pirelli Pzero Rosso 205/50ZR17 93W (1) + Pirelli P3000 165/65R13 77T (1)	19,63	02.30	550	- 4	60,85
60	07/06/12	Michelin Energy 185/60R15 84H (2) + Michelin Classic, 185/75R14 PR8 (1)	20,54	02.30	600	- 4	60,13
61	20/06/12	Michelin Energy 175/65R13 82T (1) + Pirelli Cinturato P7 215/55R16 93V (1) + Firestone CV 2000 195/R14 C102/110N6 (1)	22,40	02.30	500	- 4	61,45
62	05/07/12	Bridgestone Turanza ER 300 205/55R16 91H (2) + Dunlop SP Sport 205/60R13 91H (1)	25,65	02.30	500	- 4	59,31
63	19/07/12	Lassa Miratta 175/70R14 88H (1) + Pirelli P6000 195/60R15 88H (1) + Toyo Proxer R32 205/50R17 89W (1)	24,24	02.30	500	- 4	62,66
64	24/07/12	Michelin Energy 165/70R14 81T (1) + Pirelli P7 205/55R16 91V (2)	20,53	02.30	500	- 4	60,76

3.4. CARATTERIZZAZIONE DEI PRODOTTI OTTENUTI

Durante lo svolgimento della sperimentazione sono state ottenute discrete quantità di prodotti solidi e liquidi. Al termine di ogni prova il residuo solido è stato separato in acciaio e residuo carbonioso (*char*) mentre l'olio di pirolisi è stato separato per decantazione, e in diversi casi anche per centrifugazione, dall'acqua di processo. Il tutto è stato poi pesato per ottenere la più affidabile ripartizione dei prodotti possibile allo stato dei fatti. Alcuni campioni rappresentativi di *char* e di olio di pirolisi sono stati sottoposti a una caratterizzazione più approfondita.

3.4.1. Ripartizione in peso dei prodotti

Variando i parametri di processo, così come la tipologia di pneumatici di partenza, si ottengono quantità diverse dei vari prodotti in uscita (solidi, liquidi e gassosi). In questo contesto, risulta particolarmente interessante valutare la ripartizione dei prodotti ottenuti al variare dei diversi fattori in gioco. Le prove sperimentali utilizzate per questi confronti (52-60, Tabella 3.6) sono state scelte tra quelle definitive dell'ultimo periodo. Il motivo di questa scelta risiede nell'aggiunta di un'operazione di centrifugazione che permette di separare completamente e quantificare con esattezza l'olio di pirolisi. È bene sottolineare infine che la quantità in peso di *syngas* è ricavata per differenza tra il peso iniziale degli pneumatici e le quantità pesate degli altri prodotti e sottoprodotti di pirolisi.

Pneumatici Lassa Atracta (prove 52-55) e pneumatici di altre marche (prove 56-60) sono stati impiegati in prove finalizzate a stabilire la variabilità dei prodotti in funzione della temperatura. Poiché la principale differenza tra pneumatici di marche differenti è la quantità percentuale di acciaio contenuta, i dati riportati in Tabella 3.7 sono calcolati al netto del metallo.

Tabella 3.7: distribuzione percentuale in peso dei prodotti in funzione della temperatura di processo.

Temperatura	400 °C		450 °C		500 °C		550 °C		600 °C
Prova	52	56	53	57	55	58	54	59	60
Char	49,6	49,5	37,0	37,7	36,6	39,6	38,9	39,2	39,9
Olio	14,0	12,1	29,9	26,0	38,3	21,2	27,2	32,2	32,4
Syngas	36,4	38,3	33,1	36,3	25,1	39,2	33,9	28,7	27,7

In prima battuta è possibile correlare la percentuale di degradazione degli pneumatici, quindi la quantità di *char* residua, alla temperatura di processo (Figura 3.29). Le prove effettuate a 400 °C mostrano una percentuale di degradazione pari al 50%, che aumenta e si stabilizza oltre il 60% incrementando la temperatura. Questo risultato è in accordo con le analisi termiche preliminari (TGA), che mostravano l'intervallo principale di perdite di peso localizzato nel *range* tra 350 e 450 °C. Appare evidente, quindi, la non completa degradazione degli pneumatici alla temperatura più bassa testata.

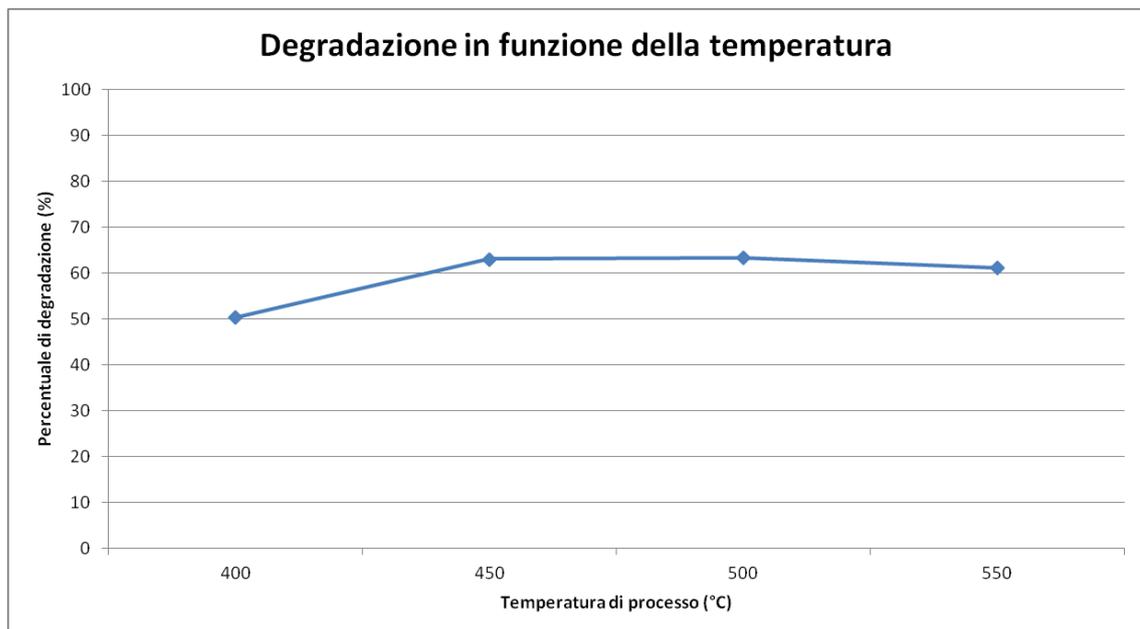


Figura 3.29: andamento della percentuale di materiale pirolizzato in funzione della temperatura di processo con pneumatici della stessa marca (Lassa), prove 52-55.

Le percentuali di olio sono crescenti con la temperatura passando da una media del 28% a 450°C fino ad arrivare al 32% a 600°C, si osserva, tuttavia, una leggera flessione in corrispondenza dei 500 °C. Questo andamento è valido per entrambi i set di prove (52-55 e 56-60), dimostrando come diverse mescole si comportino in maniera molto simile, al netto dell'acciaio, durante la pirolisi.

La quantità di *syngas*, essendo calcolata come differenza a cento degli altri prodotti, in condizioni di parità di *char*, mostra chiaramente un andamento speculare rispetto alla produzione di olio, con un picco di produzione a 500°C.

Inserendo in grafico i dati presenti in Tabella 3.7 si ottengono andamenti come quelli riportati in Figura 3.30 e Figura 3.31.

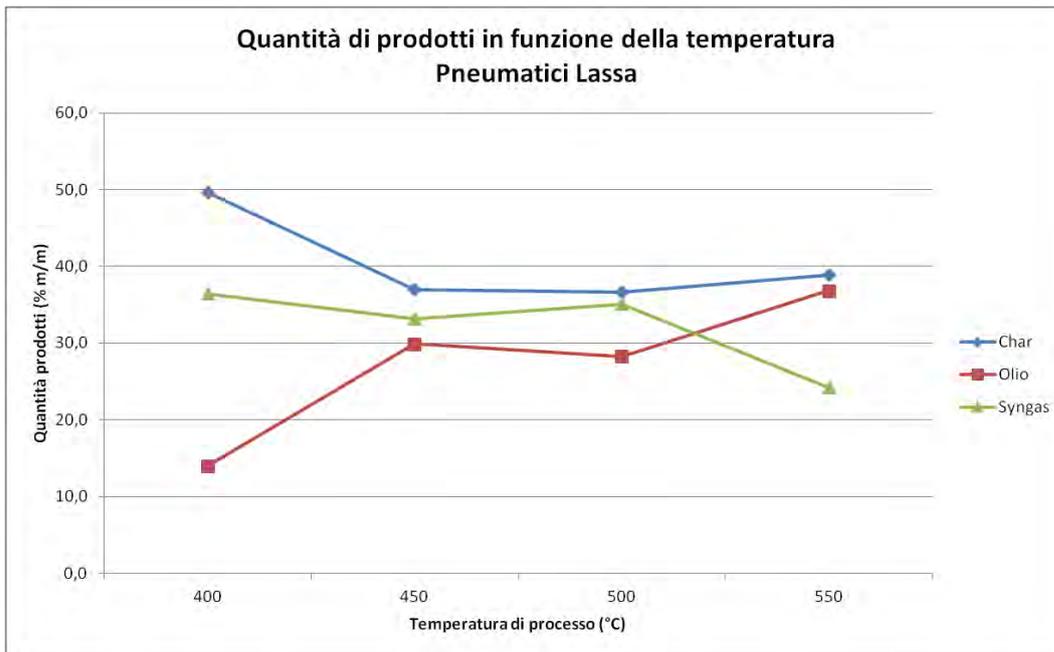


Figura 3.30: andamento della percentuale dei prodotti in funzione della temperatura di processo, prove 52-55.

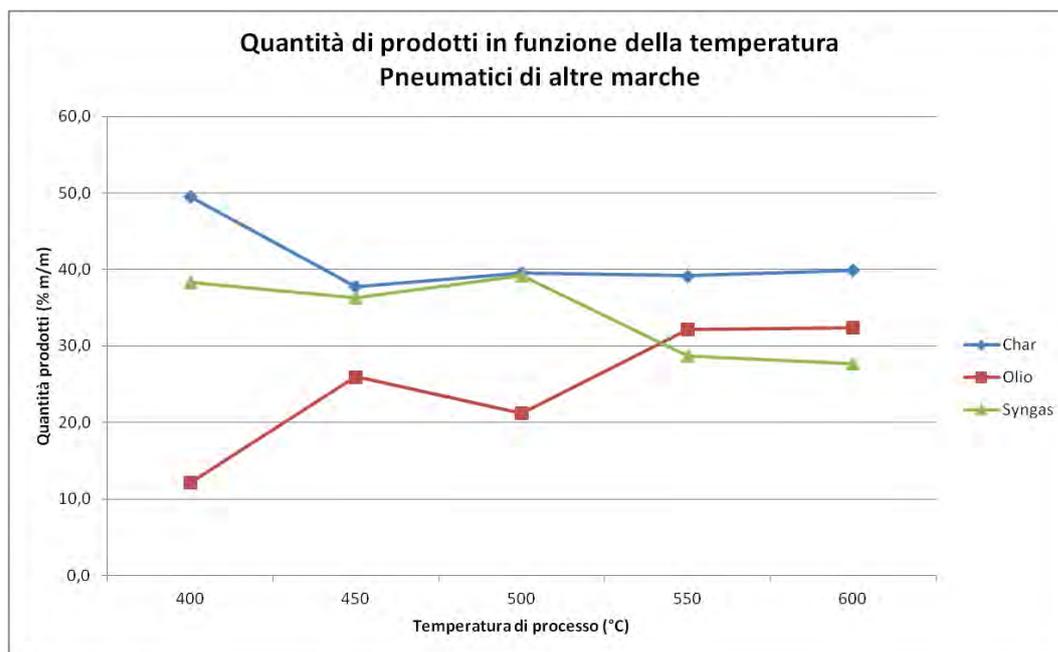


Figura 3.31: andamento della percentuale dei prodotti in funzione della temperatura di processo, prove 56-60.

I risultati ottenuti a seguito della sperimentazione sull'impianto pilota di pirolisi confermano le previsioni effettuate a seguito delle analisi termiche preliminari e della ricerca bibliografica. La previsione in fase preliminare era quella di ottenere una percentuale di residuo solido prossima circa al 47% del peso iniziale dello pneumatico (12,5% di acciaio più 35% di *char*) e nelle prove finali ottenute

sull'impianto pilota a 500 °C è risultato essere pari a 47,1% (precisamente 12,5% di acciaio più 34,6% di *char*). I risultati ottenuti dall'impianto pilota come percentuale di degradazione sono dunque perfettamente in linea sia con le analisi preliminari che con i dati di letteratura [24, 25, 26].

Particolarmente interessante è l'andamento riscontrato nella quantità relativa di olio e di *syngas* prodotto in funzione della temperatura di esercizio. Infatti, in tutte le prove effettuate si nota chiaramente un *range* di temperatura intorno ai 525 °C dove le quantità relative dei due prodotti in uscita si invertono. Alla temperatura di 500 °C si ottiene più *syngas* rispetto all'olio mentre a 550°C si ottiene più olio. Questo peculiare comportamento, raramente riscontrato in letteratura [43], consente a livello industriale di modulare efficacemente e facilmente, in un *range* di temperatura di soli 50°C, le quantità relative dei due prodotti a seconda delle esigenze impiantistiche e della richiesta del mercato.

3.4.2. SOLIDO

Come premesso, per solido si intende la frazione residua carboniosa, o *char*, al netto dell'acciaio. I residui solidi derivanti dalle prove sperimentali numero 2, 3, 5, 6, 7 e 8 (Tabella 3.5) sono stati caratterizzati mediante SEM-EDX, XRF e analisi elementare CHN-O/S e dalla composizione elementare è stato stimato il loro potere calorifico secondo la norma *ASTM D 1552-07*.

3.4.2.1 SEM-EDX

Allo scopo di osservare la consistenza fisica delle polveri carboniose ottenute dopo il trattamento di pirolisi e di ottenere direttamente un'analisi elementare puntuale, alcuni campioni sono stati sottoposti a microscopia SEM-EDX. I dati sperimentali ottenuti, mediati sui diversi siti di uno stesso campione ed espressi come percentuale in peso, sono riportati in Tabella 3.8.

Tabella 3.8: riepilogo dei valori medi delle analisi EDX (%m/m).

Prova	2	3	5	6	7	8
Residuo solido (al netto dell'acciaio)	40,0%	37,6%	38,4%	39,3%	39,9%	36,9%
ELEMENTO						
C	84,91	85,70	80,67	86,48	88,31	44,04
O	7,18	4,02	6,24	4,34	5,38	34,19
C + O	92,09	89,73	86,91	90,82	93,68	78,23
Mg	0,07	0,06	0,06	0,04	0,09	0,01
Al	0,27	0,66	0,07	0,21	0,19	0,36
Si	1,02	0,09	0,16	0,36	0,41	17,36
S	2,15	3,03	3,36	2,74	2,01	1,42
K	0,10	0,10	0,07	0,10	0,07	0,02
Ca	0,08	0,12	0,11	0,11	0,14	0,02
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00
Fe	0,02	0,05	1,81	0,11	0,00	0,00
Cu	0,02	0,14	2,13	0,21	0,05	0,06
Zn	4,17	6,03	5,33	5,30	3,25	2,52
Br	NR	NR	NR	NR	NR	NR
P	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Co	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Al	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Cl	NR	NR	NR	NR	NR	NR

In Figura 3.32 è mostrato un ingrandimento ottenuto al SEM di una delle zone analizzate; in particolare è possibile osservare che si tratta di zona carboniosa derivante dalla pirolisi di una parte di pneumatico che aderiva ai filamenti metallici che lasciano traccia in questa zona anche di ferro e zinco.

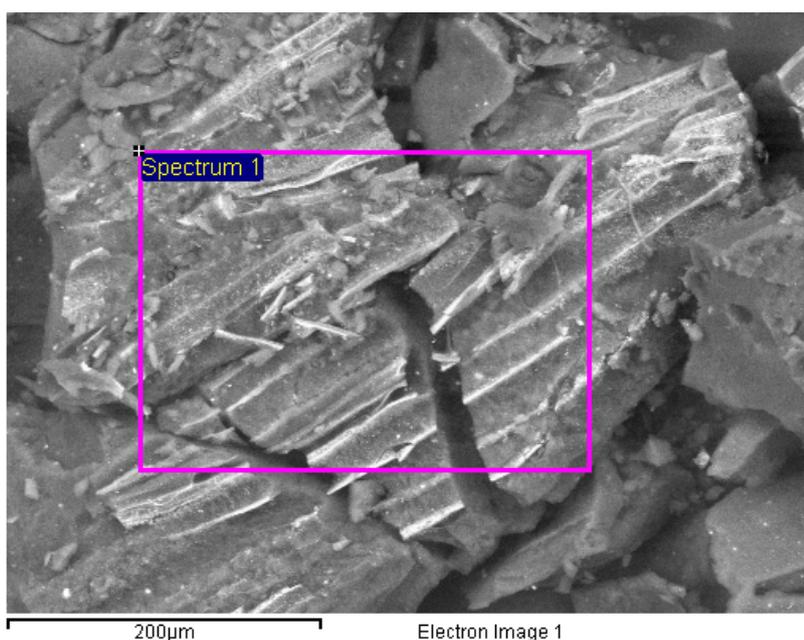


Figura 3.32: Immagine SEM di un frammento (sito 3) del campione solido della prova 3.

I risultati dell'analisi EDX (Tabella 3.8) mostrano come le composizioni siano relativamente simili tra loro. Nei singoli campioni sono generalmente presenti gli atomi attesi dalla pirolisi di uno pneumatico, quali metalli, carbonio, ossigeno e zolfo. Per quanto concerne il valore dell'ossigeno esso risulta ridotto, compatibilmente al trattamento di pirolisi subito. La prova numero 8 presenta un maggiore tenore di ossigeno: questo è probabilmente legato, in forma di ossido, al silicio, anch'esso in alta percentuale. I valori di zolfo risultano bassi rispetto al tenore generalmente presente in uno pneumatico non trattato poiché durante il ciclo termico si assiste alla perdita di una certa quantità di sostanze solforate volatili. Come previsto a seguito delle prove preliminari (cfr. paragrafi 3.1.1 e 3.1.2) si osserva, l'assenza di metalli pesanti quali nichel, vanadio e cromo (< 5 mg/kg). Non pare dunque esserci sostanziale dipendenza composizionale del *char* dai parametri di processo quali la massima temperatura raggiunta, il tempo di prova e la pressione mantenuta durante la prova. Invece, variando il modello di pneumatico utilizzato, come nella prova 8 rispetto alle precedenti, si riscontrano differenze sostanziali nella composizione elementare dovuta per lo più alla quantità di cariche inorganiche presenti.

3.4.2.2. XRF

Allo scopo di confermare la bontà delle analisi EDX e di valutare la possibilità di effettuare l'analisi elementare mediante tecniche analitiche più veloci e meno dispendiose i vari campioni sono stati sottoposti ad analisi XRF. In Figura 3.33 è riportata, a titolo d'esempio, una serie di spettri XRF relativa al campione della prova numero 6. Gli spettri confermano i principali dati ottenuti mediante SEM-EDX e l'assenza di metalli pesanti.

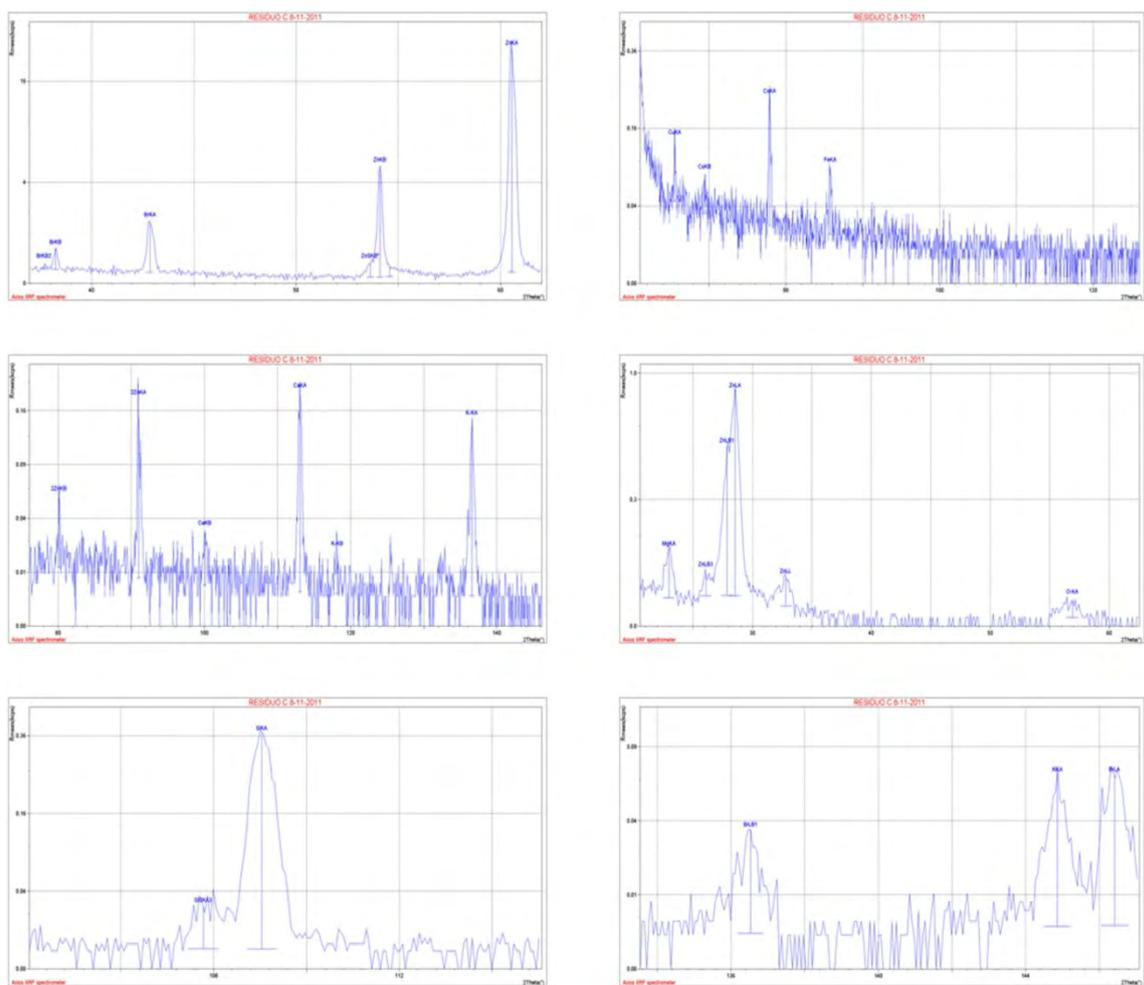


Figura 3.33: porzioni dello spettro XRF relativo al campione di *char* della prova numero 6.

3.4.2.3. Analisi elementare CHN-O/S

Allo scopo di verificare e completare con maggior precisione i dati precedentemente ottenuti mediante SEM-EDS e XRF, sono state effettuate una serie di classiche analisi elementari CHN-O/S sul residuo solido delle prove 2, 5, 6 e 8 (Tabella 3.5).

Tabella 3.9: risultati dell'analisi elementare su campioni di residuo carbonioso. I valori riportati sono espressi come percentuali in peso.

Prova	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Altro (per differenza)
2	84,6	3,9	0,4	4,5	3,0	3,6
5	85,4	3,4	0,4	4,8	2,8	3,2
6	86,4	3,1	0,3	4,3	2,5	3,4
8	85,5	3,3	0,4	4,9	2,5	3,4
VALORI MEDI	85,5	3,4	0,4	4,6	2,7	3,4
VALORI MEDI LETTERATURA (pneumatico nuovo) [42, 44, 45, 46]	86,9	7,6	0,4	2,9	1,6	0,6

Dal confronto tra i dati di letteratura [42, 44, 45, 46] riportati nell'ultima riga della Tabella 3.9, e riguardanti la composizione media di uno pneumatico nuovo, con la composizione media del residuo dopo il trattamento di pirolisi si può osservare come quest'ultima risulti impoverita principalmente in carbonio e idrogeno (componenti principali degli idrocarburi) così come in zolfo, a causa della produzione durante la pirolisi di composti volatili solforati. Risultano invece aumentare le percentuali di ossigeno e di altri composti, entrambi derivanti dagli ossidi presenti nello pneumatico prevalentemente come cariche. Questi composti non sono modificati dalla pirolisi e risultano più concentrati a causa della perdita di carbonio, idrogeno e zolfo.

3.4.2.4. Potere Calorifico

Secondo la norma *ASTM D 1552-07*, dalla composizione elementare CHN-O/S è possibile risalire al potere calorifico superiore (GHV, *Gross Heating Value* in kcal/kg e Q_{SUP} in kJ/kg) e inferiore (NHV, *Net Heating Value* in kcal/kg) seguendo la nota procedura riportata in letteratura [46, 47]. I poteri calorifici così determinati sono riportati in Tabella 3.10 e confrontati con altri combustibili solidi standard del *National Bureau Of Standards* e con altri *chars* ottenuti da impianti diversi di pirolisi di pneumatici. In particolare, è possibile osservare che il *char* prodotto dalla presente sperimentazione si colloca in posizione intermedia tra il *carbon coke* e i residui carboniosi di altre sperimentazioni, rispetto a cui risulta più elevato.

Tabella 3.10: composizione elementare e potere calorifico del *char* prodotto.

Prova	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Q_{SUP} (kJ/kg)	GHV (kcal/kg)	NHV (kcal/kg)
2	84,6	3,9	0,4	4,5	3,0	32999	8076	7876
5	85,4	3,4	0,4	4,8	2,8	32490	7951	7776
6	86,4	3,1	0,3	4,3	2,5	32427	7941	7782
8	85,5	3,3	0,4	4,9	2,5	32338	7913	7743
VALORI MEDI	85,5	3,4	0,4	4,6	2,7	32564	7970	7794
Standard Coke A216	81,42	4,75	1,45	3,73	0,95	-	8077	-
USA Sea-Coal	67,30	4,48	1,32	8,02	0,99	32490	6636	-
Antracite	75,85	2,40	1,55	0,00	0,97	33908	6965	-
Char ENEA	85,31	1,77	0,34	-	2,13	30664	-	-
Char P.E.	-	-	-	-	-	-	-	5722

Note: Char ENEA, prodotto da pirolisi di pneumatici, a 550 °C; Char P.E. prodotto da pirolisi di pneumatici.

3.4.3. LIQUIDO

In questa sezione sono illustrate le caratterizzazioni effettuate su campioni di olio di pirolisi, cioè la parte condensabile nel *demister* del gas prodotto nel reattore con particolare attenzione alla composizione chimica, al contenuto di zolfo, al calcolo del potere comburente ed alla determinazione di proprietà fisiche come densità e viscosità.

3.4.3.1. XRF

Una prima caratterizzazione di tipo elementare è stata ottenuta con l'analisi XRF di campioni di olio di pirolisi delle prove numero 2, 5 e 8. Le caratteristiche delle prove scelte per queste analisi sono indicate in Tabella 3.5.

I valori, espressi come percentuali in peso, delle analisi XRF effettuate sono riportati in Tabella 3.11.

Tabella 3.11: percentuali in peso degli elementi rilevati dall'analisi XRF degli oli di pirolisi.

ELEMENTO	Numero di prova		
	2	5	8
C	84,81	84,81	84,78
H	14,13	14,13	14,13
S	1,04	1,01	1,07
Cl	0,01	0,01	0,01
Si	0,01	0,01	0,01
Fe	tracce	-	-
Mg	-	0,02	-
Al	-	tracce	-

Le percentuali in peso di carbonio e idrogeno sono state calcolate per differenza a 100, ed assegnate considerando questi elementi combinati tendenzialmente come $-CH_2-$ (quindi con un rapporto in peso di 6:1 in favore del carbonio). I valori di zolfo determinati in questo modo, compresi tra 1,01% e 1,07%, sono poco al di sopra della soglia dell'1% per la classificazione merceologica come olio combustibile BTZ (Basso Tenore di Zolfo). Infine, questi oli non contengono metalli pesanti.

A titolo di esempio viene riportato una parte di spettro XRF che mostra la completa sovrapposizione delle curve relative ai tre campioni. Questo

comportamento suggerisce che la composizione elementare dei tre oli non si differenzi molto variando le condizioni sperimentali.

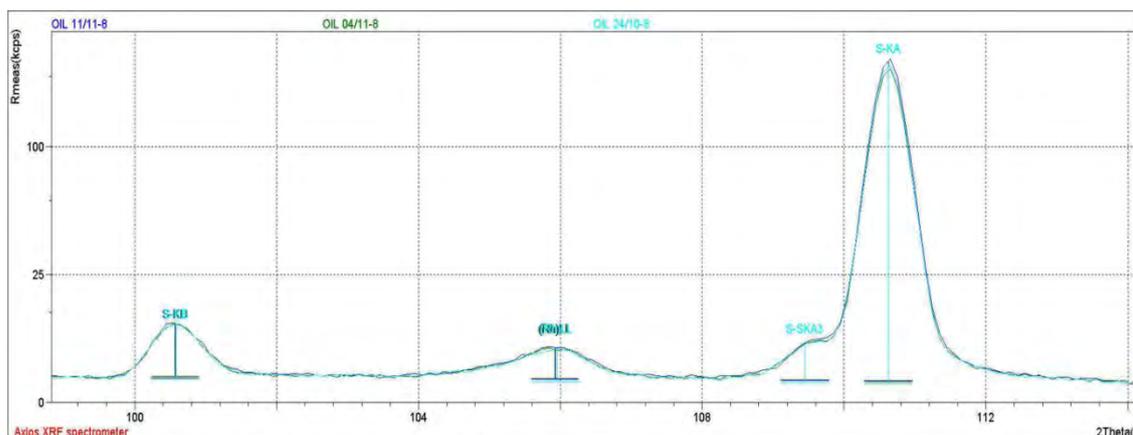


Figura 3.34: sovrapposizione di una parte degli spettri XRF relativi ai tre campioni analizzati.

3.4.3.2. GC-MS

Su campioni derivanti dalle prove numero 2, 3, 5, 6 e 7 (Tabella 3.5) sono state effettuate analisi GC-MS allo scopo di determinare i composti presenti, in particolare i composti aromatici e i cosiddetti IPA.

A titolo di esempio, si riporta il cromatogramma dell'olio ottenuto dalla prova 7 (Figura 3.35) e lo spetto di massa (Figura 3.36) relativo al segnale indicato.

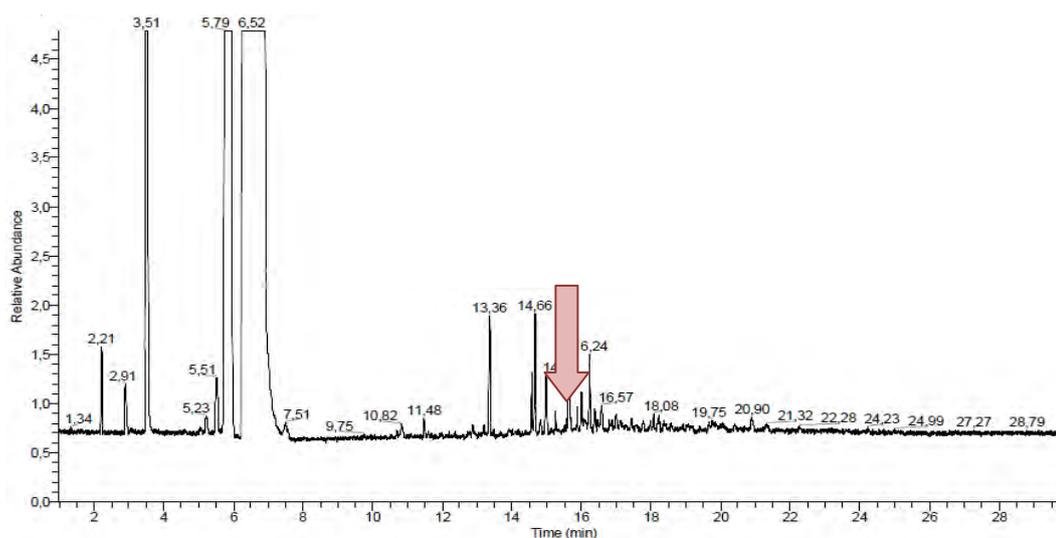


Figura 3.35: esempio di cromatogramma originato dall'analisi GC-MS di un olio di pirolisi, riferito alla prova numero 7.

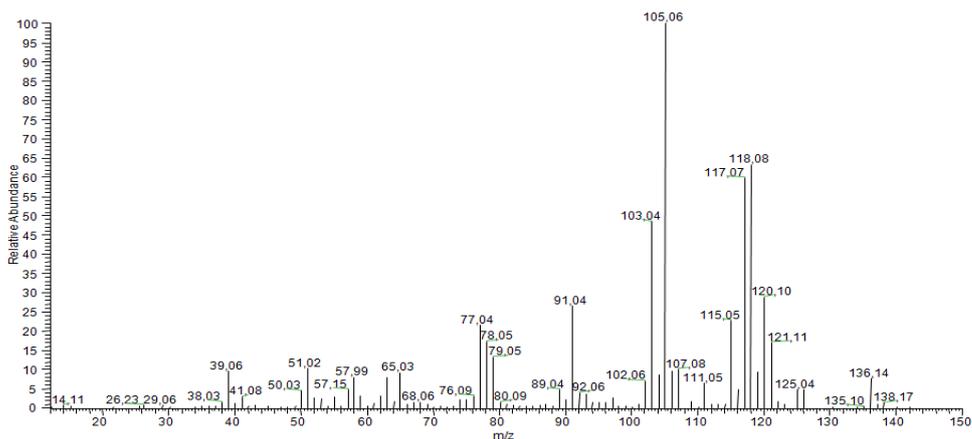
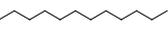
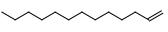
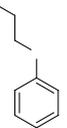
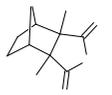
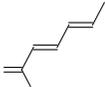
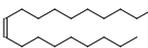
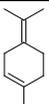
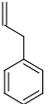


Figura 3.36: spettro di massa del composto indicato in Figura 3.35, riconosciuto come α -metilstirene.

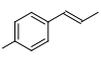
Gli oli prodotti risultano miscele complesse di idrocarburi (Tabella 3.12), e l'analisi GC-MS effettuata consente di riconoscere in maniera univoca solo la frazione più leggera poiché i composti policiclici più pesanti, di cui ci si aspetta la presenza in base a dati di letteratura [43, 44, 46], rimangono presumibilmente in colonna e/o risultano sovrapposti ai segnali di altri componenti e per questo non sono identificabili mediante le condizioni sperimentali adottate.

Tabella 3.12: riepilogo dei risultati ottenuti dalle analisi GC-MS degli oli di pirolisi. Le celle in giallo evidenziano i contaminanti estranei al campione.

RT	CAS Number	Composto	Struttura	Concentrazione (mg/L)				
				Prova 2	Prova 3	Prova 5	Prova 6	Prova 7
2,91	7732-18-5	Acqua	H ₂ O	2023,38	2272,08	2600,34		
3,04	115-11-7	2-Metil Propene		-	827,86	-	2822,04	3879,50
5,21	78-79-5	2-Metil, 1,3-Butadiene (Isoprene)		-	969,68	-	-	-
5,23	287-92-3	Ciclopentano		1219,91	2249,82	1036,82	1763,67	1982,73
10,70	110-83-8	Cicloesene		-	2747,28	1896,4	2198,58	446,66
11,49	71-43-2	Benzene		333,61	1716,04	1114,33	1672,52	1571,52
11,68	108-94-1	Cicloesanone		-	329,26	-	-	-
11,78	112-40-3	Dodecano		-	254,31	-	-	-
12,37	2437-56-1	1-Tridecene		-	-	-	886,87	455,12
12,78	122-99-6	2-Fenossi Etanolo		-	656,60	-	-	-
12,88	56-25-7	Cantaridina		610,76	2300,58	2690,49	2801,96	3166,13
13,36	108-88-3	Toluene		2467,60	8304,77	7112,98	11345,96	7404,11

RT	CAS Number	Composto	Struttura	Concentrazione (mg/L)				
				Prova 2	Prova 3	Prova 5	Prova 6	Prova 7
13,46	110-44-1	Acido Sorbico		-	432,39	341,71	749,45	780,90
14,57	100-41-4	Etilbenzene		2709,90	4062,79	4123,86	5589,65	3624,05
14,66	106-42-3	<i>p</i> -Xilene		2314,29	5861,64	5466,25	8145,15	7084,55
14,82	123-42-2	4-Idrossi, 4-Metil, 2-Pentanone		1117,37	496,85	632,09	873,09	1400,48
15,00	100-42-5	Stirene		980,35	3383,93	1972,50	3021,23	1939,87
15,13	143-28-2	Alcol Oleilico		2070,33	597,05	596,41	1762,67	8725,62
15,25	89-82-8	1-Metil-Etil Benzene		-	1181,59	1531,00	1862,00	1906,52
15,51	586-62-9	1-Metil, 4-(1-Metiletilidene) Cicloesene		2023,10	-	524,87	1759,31	630,92
15,51	300-57-2	2-Propenil Benzene		-	4088,06	855,71	282,19	1893,15

RT	CAS Number	Composto	Struttura	Concentrazione (mg/L)				
				Prova 2	Prova 3	Prova 5	Prova 6	Prova 7
15,58	103-65-1	Propilbenzene		845,94	598,50	1326,41	887,08	629,03
15,65	622-96-8	1-Etil, 4-Metil Benzene		1451,73	2616,59	2737,20	3934,82	4076,64
15,70	95-63-6	1,2,4-Trimetil Benzene		1675,56	3176,31	502,29	-	2419,32
15,88	89-83-9	α -Metilstirene		-	1451,82	1460,18	1937,64	1729,63
16,23	138-86-3	D,L-Limonene		4142,12	2510,52	1972,50	2866,74	2859,59
16,38	108-67-8	1,3,5-Trimetil Benzene		1711,25	-	2947,96	5064,09	1550,99
16,47	100-47-0	Benzonitrile		-	492,35	461,82	675,93	855,47
16,80	95-13-6	Indene		-	1176,78	785,50	1054,09	
16,87	535-77-3	1-Metil 3-(1-Metiletil) Benzene		-	625,63	2694,10	4159,12	2990,11
17,01	496-11-7	Indano		540,17	2289,04	2841,63	2866,49	3773,17

RT	CAS Number	Composto	Struttura	Concentrazione (mg/L)				
				Prova 2	Prova 3	Prova 5	Prova 6	Prova 7
17,27	95-48-7	2-Metil-Fenolo		-	-	610,12	636,44	-
17,43	488-23-3	1,2,3,4-Tetrametil Benzene		-	677,68	782,95	1129,17	2148,20
17,58	108-38-4	3-Metil-Fenolo		-	-	-	744,28	-
17,75	140-67-0	1-Metossi, 4-(2-Propenil) Benzene (Anetolo)		3103,91	2021,72	1643,67	1690,59	833,67
18,07	91-22-5	Chinolina		-	3222,39	3984,57	5368,93	6802,80
18,42	105-67-9	2,4-Dimetil Fenolo		-	-	298,94	945,19	-
18,58	83-34-1	3-Metil 1H-Indolo		918,87	781,23	1371,68	2046,77	2299,66
18,90	91-20-3	Naftalene		-	757,17	515,40	812,09	-
19,18	122-97-4	Propanolbenzene		3269,96	--	-	1034,92	-
19,77	95-16-9	Benzotiazolo		940,23	1474,57	1052,49	1273,04	-
20,91	91-57-6	2-Metil Naftalene		2196,06	738,04	802,66	2721,05	1797,26
21,32	90-12-0	1-Metil Naftalene		-	2809,04	2681,85	2317,21	-

RT	CAS Number	Composto	Struttura	Concentrazione (mg/L)				
				Prova 2	Prova 3	Prova 5	Prova 6	Prova 7
22,27	134-32-7	1-Naftalenammina		424,79	-	-	997,50	-

Infatti, come atteso, nei cromatogrammi si nota la presenza di molti segnali corrispondenti a una molteplicità di composti spesso sovrapposti (fatto che ne pregiudica il riconoscimento e la quantificazione univoca). È importante sottolineare che tra i vari campioni non si segnalano notevoli differenze tra i relativi cromatogrammi. È possibile affermare, inoltre, che la composizione qualitativa degli oli in esame rispecchia quella, riportata nella letteratura scientifica [44, 45, 46], di campioni ottenuti analogamente dalla pirolisi dei pneumatici. Sono stati infatti identificati e quantificati i composti monoaromatici (come benzene, stirene, xileni, etc.) e gli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici, come naftaleni, indeni, etc.) che devono sempre essere quantificati per un'eventuale commercializzazione di un olio combustibile.

Tra i composti a tossicità nota si rileva la presenza di benzene, toluene, etilbenzene, *p*-xilene, stirene e D,L-Limonene. Questi composti si trovano, in quantità variabile, comunque ridotta, in tutti i campioni. La loro quantificazione è stata effettuata tramite rette di calibrazione ed il valore ottenuto è in linea con i dati di letteratura. La concentrazione totale, calcolata come sommatoria delle principali componenti idrocarburiche di tipo aromatico e degli IPA varia da 40 g/Litro a 95 g/Litro. Si ipotizza quindi di aver identificato tra il 5 ed il 10% in peso delle sostanze presenti. La maggioranza dei componenti dell'olio dovrebbe perciò consistere, come riportato in letteratura, in idrocarburi alifatici a lunga catena, più o meno ramificati, e alto bollenti.

Allo scopo di distinguere tutte le specie contenute nei campioni sarebbe opportuno eseguire una distillazione frazionata dell'olio in modo da suddividere la miscela in più campioni da sottoporre, così frazionati in miscele meno complesse, ad analisi più specifiche come ad esempio la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC).

3.4.3.3. Analisi CHN-O/S

I campioni di olio ottenuti dalle prove numero 2, 5 e 8 (Tabella 3.5), sono stati analizzati anche mediante classica analisi elementare CHN-O/S allo scopo di ottenere dati certi per le successive determinazioni del potere calorifico. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.13.

Tabella 3.13: risultati dell'analisi elementare su campioni di olio di pirolisi. I valori riportati sono espressi come percentuali in peso.

Prova	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Altro (per differenza)
2	86,0	11,2	0,6	1,2	1,0	0,0
5	85,8	11,3	0,6	1,3	1,0	0,0
8	85,9	11,2	0,5	1,3	1,1	0,0
VALORI MEDI	85,9	11,2	0,6	1,3	1,0	0.0

Osservando i dati ottenuti, si può notare come l'olio di pirolisi sia relativamente ricco in idrogeno, mentre è povero di azoto, ossigeno e zolfo. In particolare la percentuale pari all'1% di zolfo colloca l'olio di pirolisi al limite per essere catalogato come olio combustibile BTZ (a Basso Tenore di Zolfo).

3.4.3.4. Potere Calorifico

In maniera del tutto analoga a quanto fatto con il residuo solido (Paragrafo 3.4.2.4), grazie ai dati ottenuti dall'analisi elementare CHN-O/S è stato calcolato il potere calorifico superiore e inferiore. I valori calcolati, riassunti e mediati in Tabella 3.14, sono posti a confronto con valori standard del *National Bureau Of Standards* riferiti ad altri combustibili liquidi analoghi.

Tabella 3.14: composizione elementare e potere calorifico dell'olio di pirolisi prodotto.

Prova	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Q_{SUP} (KJ/Kg)	GHV (Kcal/Kg)	NHV (Kcal/Kg)
2	86,0	11,2	0,6	1,2	1,0	44100	10306	9707
5	85,8	11,3	0,6	1,3	1,0	44163	10316	9712
8	85,9	11,2	0,5	1,3	1,1	44063	10297	9698
VALORI MEDI	85,9	11,2	0,6	1,3	1,0	44109	10306	9706
Petrolio "A" Standard	83,9 2	11,1 4	0,28	1,25	3,50	-	10378	-
Gasolio	-	-	-	-	-	-	-	10200
Olio combustibile	-	-	-	-	-	-	-	10041

3.4.3.5. Viscosità e densità

Al fine di rendere più completa la caratterizzazione fisica degli oli, sono state determinate le loro viscosità cinematiche, le densità e dal rapporto delle due sono state calcolate le viscosità dinamiche. Una delle finalità di queste prove è quella di individuare eventuali variazioni nelle proprietà fisiche degli oli a fronte del loro invecchiamento. Per fare ciò, le stesse misure saranno ripetute a diversi mesi di distanza ed i risultati ottenuti posti a confronto. I test di invecchiamento, per motivi temporali, esulano dal lavoro presentato in questa tesi.

I campioni scelti per questa caratterizzazione sono quelli delle prove numero 53, 54, 55, 56 e 59 (Tabella 3.6). Allo scopo di valutare eventuali differenze sui risultati imputabili alla diversa composizione del materiale caricato sono stati testati appositamente i campioni di olio delle prove 56 e 59, effettuate entrambe alla temperatura di 500 °C, ma utilizzando due tipologie differenti di pneumatici.

I risultati ottenuti dalle prove effettuate con viscosimetro *Brookfield*, le densità e le relative viscosità sono riportate in Tabella 3.15, ordinati per temperature di prova crescenti.

Tabella 3.15: riepilogo dei risultati di viscosità e densità ottenuti.

Prova	Temperatura di prova (°C)	Velocità spindel (rpm)	Viscosità cinematica (cPs)	Temperatura misurata (°C)	Densità (g/cm³)	Viscosità dinamica (cSt)
53	400	20	31,29	16,0	0,9470	33,04
		50	33,47	16,5		35,35
		100	36,73	17,5		38,79
54	450	20	27,52	3,6	0,9330	29,49
		50	29,32	4,1		31,43
		100	32,29	4,1		34,60
56	500	20	11,36	3,9	0,9313	12,20
		50	14,55	4,3		15,63
		100	20,73	4,3		22,25
59	500	20	10,98	3,9	0,9309	11,80
		50	15,30	3,9		16,43
		100	20,20	3,1		21,70
55	550	20	9,77	3,4	0,9474	10,31
		50	13,63	3,9		14,39
		100	18,20	3,7		19,21

Dai risultati emersi si può affermare che la temperatura di prova non influisce sulla densità dell'olio di pirolisi mentre ha un effetto rilevante sulla viscosità cinematica e, conseguentemente, su quella dinamica. In particolare l'aumento della temperatura di prova comporta una diminuzione della viscosità dell'olio. Il confronto dei risultati ottenuti dalle prove numero 56 e 59 mostra come variando la marca, e dunque la composizione, degli pneumatici alimentati non si abbiano variazioni apprezzabili di viscosità e densità degli oli ottenuti.

3.4.4. SYNGAS

3.4.4.1. μ GC

La frazione incondensabile del gas prodotto durante il processo è stata monitorata in continuo durante la quasi totalità delle prove effettuate. In questo modo è stato possibile verificare in tempo reale l'andamento del processo e la composizione del gas in uscita dall'impianto, il che ha permesso di evidenziare i progressi realizzati nell'ottimizzazione del processo. Per le considerazioni che seguono sono state prese in considerazione le prove elencate in Tabella 3.16.

Composizione del syngas nel tempo → In Figura 3.37 è riportato un andamento tipico della produzione di syngas durante il tempo necessario alla prova.

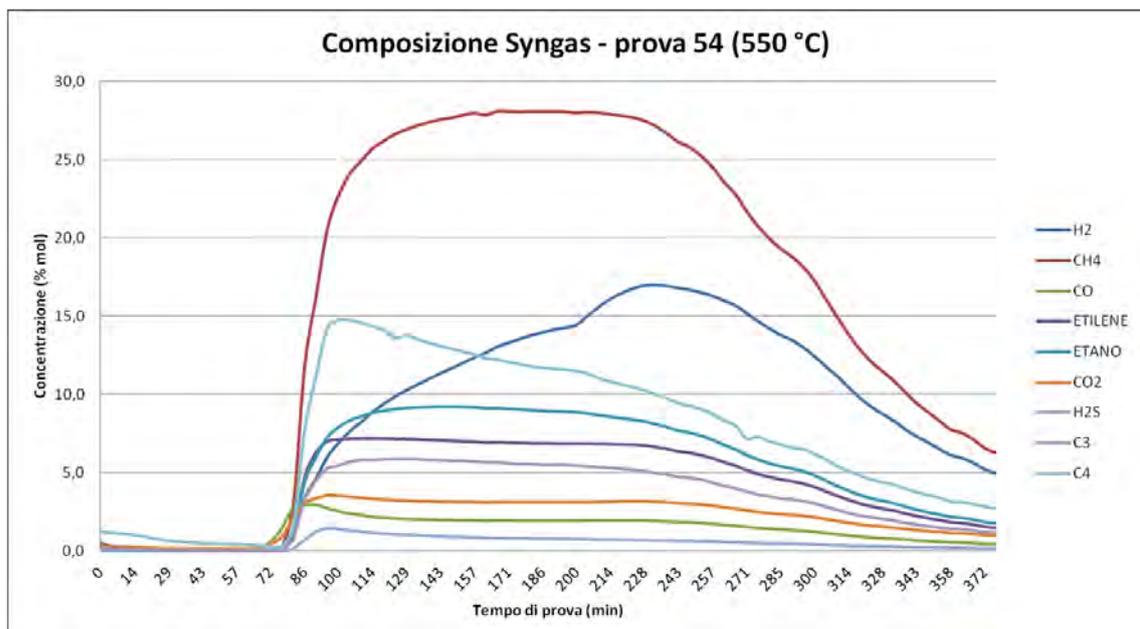


Figura 3.37: andamento della composizione del syngas in funzione del tempo di prova della prova 54 con pneumatici Lassa.

Come già detto la vera e propria produzione inizia intorno al minuto 85, mentre in precedenza si registra solo la presenza di composti residui da prove precedenti lungo le linee dell'impianto. Tra i composti attesi, come idrogeno, metano, acido solfidrico ed idrocarburi leggeri, si riscontra la presenza di monossido e biossido di carbonio. L'ottimizzazione dell'impianto e del processo, già descritta al Paragrafo 3.3, ha consentito di limitare la fase iniziale di gassificazione dovuta alla presenza di sacche d'aria, che produce CO e CO₂; l'andamento di quest'ultimi composti presenta infatti un limitato picco iniziale legato alle scarse quantità di ossigeno residue all'interno della camera. In seguito la loro concentrazione si attesta al di sotto del 3% e rimane costante fino al termine della prova. Questa costanza nella produzione è invece alimentata dall'ossigeno presente nel campione.

I vari prodotti escono con tempi e concentrazioni differenti da prova a prova a seconda delle modalità di conduzione. In tutte le prove effettuate, il metano risulta il composto maggioritario (fino al 30%) con una produzione costante durante tutta la durata della prova. Costanti si presentano anche le produzioni di C₂, C₃ e H₂S. Idrogeno e C₄ hanno invece andamenti opposti: mentre il primo aumenta con il decorrere della prova e quindi con l'aumentare della temperatura, il secondo si forma a temperature di pirolisi minori e quindi nella prima fase di processo in cui la temperatura non ha ancora raggiunto il valore di *set-point* impostato per la prova. Il fenomeno descritto si verifica tipicamente in pirolisi a causa di fenomeni di frammentazione delle catene idrocarburiche che si verificano in maniera maggiore all'aumentare della temperatura, come riportato in letteratura [49, 50].

Il ruolo della temperatura → In Figura 3.38 viene riportato l'andamento dei prodotti incondensabili in funzione della temperatura di prova. Per avvicinare il più possibile la produzione di un ipotetico impianto continuo, i dati riportati in grafico si riferiscono alla concentrazione riscontrata nel momento di picco della produzione di metano e nel *range* temporale dove si è sicuri che la produzione sia riferita alla pirolisi ad una determinata temperatura.

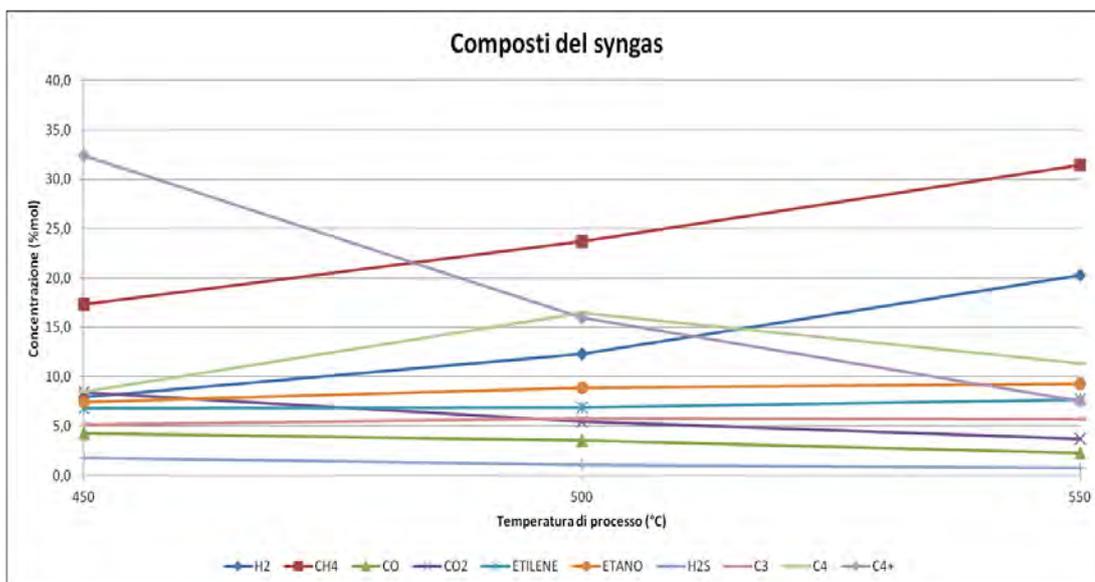


Figura 3.38: variabilità delle concentrazioni dei composti del syngas, prove 53-55.

La variazione di composizione del syngas più significativa all'aumentare della temperatura è l'incremento considerevole della concentrazione di idrogeno e metano, a scapito di composti a maggior peso molecolare (C_4 e C_{4+}), mentre la concentrazione degli altri prodotti rimane pressoché costante. Tali variazioni sono talmente importanti da portare la produzione complessiva di H_2 e CH_4 dal 15% al 42% in moli passando, rispettivamente, dai 450 °C ai 600 °C. Dall'altra parte il contenuto percentuale in moli dei C_4 e C_{4+} decresce passando da circa il 27% a circa il 12%.

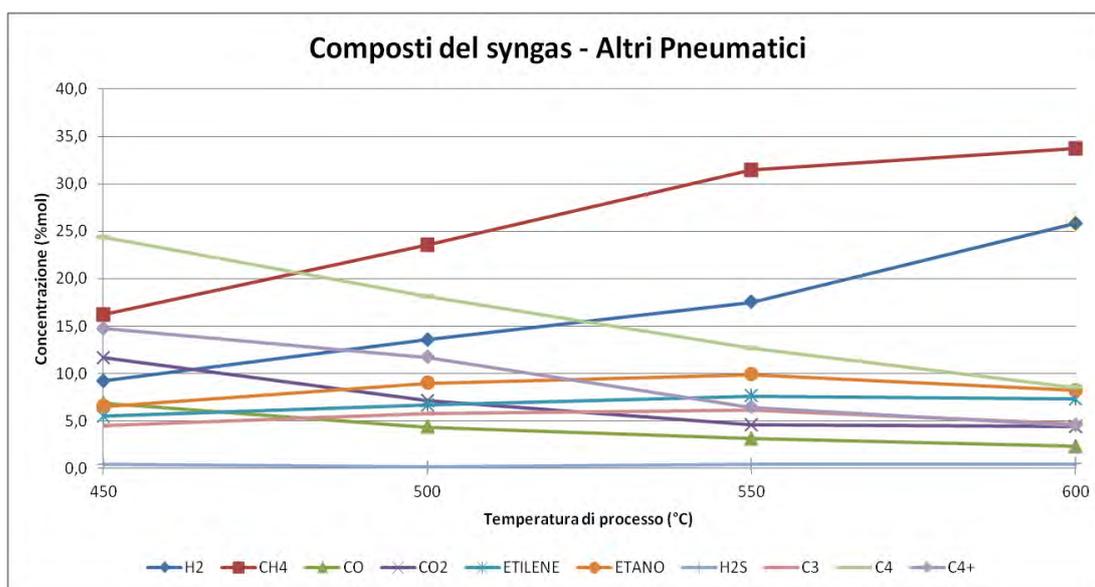


Figura 3.39: variabilità delle concentrazioni dei composti del syngas, prove 53-55 con pneumatici Lassa e 56-60 con pneumatici di altre marche.

Il ruolo dell'alimentazione → Allo scopo di simulare un ipotetico impianto in continuo, e quindi sicuramente con alimentazione incostante relativamente a marche e tipologie di pneumatici, risulta interessante valutare l'andamento delle specie incondensabili prodotte in differenti condizioni di alimentazione (Figura 3.39). Non si rilevano differenze sostanziali negli andamenti dei due grafici ottenuti utilizzando pneumatici di marche e tipologie diverse in funzione della temperatura né differenze importanti nella concentrazione di ogni specie a parità di temperatura.

Tabella 3.16: riepilogo delle prove scelte per il confronto delle composizioni del syngas in funzione della temperatura. * = al netto dell'acciaio

Prova	Data	Tipo pneumatico	Peso (Kg)	Tempo di prova (hh.mm)	T di prova (°C)	P in campana (mbar)	Percentuale pirolizzata* (%)
53	23/05/12	Lassa Atracta 165/70R13 84T (3)	20,91	02.30	450	- 4	63,02
54	24/05/12	Lassa Atracta 165/65R13 77T (1) + Lassa Atracta 155/70R13 75T (1) + Lassa Atracta 165/70R13 79T (1)	19,37	02.30	550	- 4	61,09
55	29/05/12	Lassa Atracta 155/70R13 75T (3)	18,65	02.30	500	- 4	63,38
57	31/05/12	Dunlop Sport 205/55R16 91V (1) + Bridgestone Turanza 195/55R15 87H (1) + Firestone Firehawk Tz 185/65R15 88H (1)	22,84	02.30	450	- 4	62,25
58	05/06/12	Matador Stella 195/65R14 79T (1), Continental Winter Contact 205/55R16 91H (1) + Pirelli P3000 175/65R15 84T (1)	19,66	02.30	500	- 4	60,43
59	06/06/12	Pirelli P3000 175/65R15 84T (1) + Pirelli Pzero Rosso 205/50ZR17 93W (1) + Pirelli P3000 165/65R13 77T (1)	19,63	02.30	550	- 4	60,85
60	07/06/12	Michelin Energy 185/60R15 84H (2) + Michelin Classic, 185/75R14 PR8 (1)	20,54	02.30	600	- 4	60,13
64	24/07/12	Michelin Energy 165/70R14 81T (1) + Pirelli P7 205/55R16 91V (2)	20,53	02.30	500	- 4	60,76

3.4.4.2. Potere Calorifico

Grazie alla composizione ottenuta dalle analisi μ GC è stato possibile valutare il potere calorifico del *syngas*, secondo il metodo riportato nella norma UNI 7839 secondo cui il potere calorifico di un gas è funzione della qualità e delle quantità relative delle specie chimiche che lo compongono. Tale metodologia è avvalorata e sostenuta anche dalla letteratura al riguardo [51]. A titolo di esempio si riportano i risultati ottenuti dalle prove 22, 32, 33, 34 e 35 (Tabella 3.5).

È bene sottolineare le approssimazioni eseguite per simulare il più possibile le condizioni ottimali di un possibile impianto continua a regime:

- i valori del potere calorifico assegnato ai C_3 è stato considerato come media aritmetica di propano e propilene;
- i valori del potere calorifico di C_4 e C_{4+} sono stati assunti uguali a quelli del propilene, come indicato dalla normativa stessa.
- Per meglio approssimare il potere calorifico del *syngas* prodotto da un eventuale processo continuo, i valori della composizione del gas sono riferiti al momento di picco della produzione, o mediati in un ristretto intervallo nel caso di picchi a lunga stasi.

In Tabella 3.17 sono riportati i valori di composizione del *syngas* tal quale, nel massimo di picco della produzione. La presenza di O_2 ed N_2 dovuta alle infiltrazioni di aria, che in quel periodo persistevano lungo la linea, contribuisce in maniera notevole ad una sottostima del potere calorifico del *syngas*. Un effetto analogo è determinato dalla presenza di H_2O , dovuta in piccola parte all'umidità atmosferica che si infila lungo l'impianto ma soprattutto alle caratteristiche costruttive del reattore dell'impianto pilota. Da non sottovalutare infine l'utilizzo della fase di prelavaggio del reattore con N_2 , che può permettere di ottenere concentrazioni di CO e CO_2 minori rispetto alle prove effettuate senza questo accorgimento.

Tabella 3.17: composizione dei campioni in percentuale volumetrica, in condizioni normali (0 °C, 1 atm).

Composto	Composizione gas (% V/V in condizioni normali)				
	Prova 22	Prova 32	Prova 33	Prova 34	Prova 35
H ₂	0,784	6,202	2,635	0,703	0,640
O ₂	20,281	0,945	12,643	19,165	18,959
N ₂	74,330	31,172	58,327	72,868	73,028
CH ₄	1,083	16,371	7,484	2,048	1,882
CO	0,218	5,773	1,877	0,518	0,504
CO ₂	0,387	6,487	2,366	0,641	0,584
ETILENE	0,430	4,425	2,391	0,685	0,658
ETANO	0,345	5,773	2,683	0,700	0,642
H ₂ S	0,095	0,863	0,518	0,158	0,167
C ₃	0,216	3,547	1,647	0,442	0,412
H ₂ O	0,964	2,057	1,027	0,807	1,031
C ₄	0,207	3,046	1,232	0,308	0,264
C ₄₊	0,658	13,338	5,172	0,954	1,230

Ipotizzando la completa eliminazione di infiltrazioni di aria ed un sistema di abbattimento del vapore in grado di condensare tutta l'acqua che evapora nella camera di pirolisi, sarebbe possibile ottenere un *syngas* con la composizione riportata in Tabella 3.18 e il potere calorifico in Tabella 3.19.

Tabella 3.18: composizione dei campioni in percentuale volumetrica calcolata in condizioni normali (0°C, 1 atm). I valori sono ricalcolati escludendo O₂, N₂, CO₂ atmosferica e H₂O.

Composto	Composizione gas (% V/V in condizioni normali)				
	Prova 22	Prova 32	Prova 33	Prova 34	Prova 35
H ₂	17,852	9,422	9,415	9,87	9,2
O ₂	-	-	-	-	-
N ₂	-	-	-	-	-
CH ₄	24,67	24,871	26,744	28,734	27,08
CO	4,976	8,771	6,706	7,271	7,249
CO ₂	8,051	9,853	8,386	8,552	7,954
ETILENE	9,8	6,723	8,545	9,612	9,467
ETANO	7,86	8,77	9,588	9,817	9,243
H ₂ S	2,16	1,311	1,849	2,22	2,395
C ₃	4,924	5,389	5,884	6,206	5,924
H ₂ O	-	-	-	-	-
C ₄	4,718	4,627	4,401	4,327	3,799
C ₄₊	14,989	20,263	18,481	13,391	17,689

Tabella 3.19: valori del potere calorifico dei gas epurati di O₂, N₂, CO₂ atmosferica e H₂O.

Prova	GHV		NHV	
	(kJ/Nm ³)	(kcal/Nm ³)	(kJ/Nm ³)	(kcal/Nm ³)
22	48290	11534	44539	10638
32	51559	12315	47704	11394
33	52511	12542	48538	11593
34	49837	11903	46003	10988
35	51899	12396	47971	11458

I valori ottenuti da questa elaborazione sono più alti di quelli riportati in letteratura [52, 53, 54] che si attestano tra 30 e 40 MJ/Nm³. Questa differenza può essere attribuita al fatto che i gas ottenuti durante la sperimentazione contengono una maggiore quantità di idrocarburi pesanti (C₃₊), che, avendo un potere calorifico molare maggiore, aumentano il potere calorifico del *syngas* prodotto. Il motivo di questa particolare composizione è dovuto principalmente al fatto che l'inerzia termica del processo (intesa come la velocità con cui si raggiunge la massima temperatura di esercizio) è bassa e che la temperatura massima raggiunta in queste prove è stata di 500 °C, temperatura alla quale la decomposizione termica dello pneumatico porta a una frazione gassosa più ricca in idrocarburi pesanti rispetto a quelli più leggeri (metano, etano, etc.) [50]. Simili conclusioni sono riscontrabili in lavori di letteratura inerenti la pirolisi di pneumatici in autoclave, con valori di potere calorifico ottenuti nel *range* dei 68-80 MJ/Nm³ e quindi molto più alti [25].

Il potere calorifico è stato in seguito calcolato, con le stesse modalità, per le prove numero 53, 54, 55, 57, 58, 59 e 60 effettuate nel periodo di prove definitive (Tabella 3.6). In questo modo si è potuto verificare come varia il potere calorifico in funzione della temperatura di processo. In Tabella 3.20 sono riportate le composizioni del *syngas* prodotto, ipotizzando, come in precedenza, la totale assenza di aria e umidità dal gas ottenibile in condizioni di processo ideali.

Tabella 3.20: composizione dei campioni in percentuale volumetrica calcolata in condizioni normali (0°C, 1 atm). I valori sono ricalcolati escludendo O₂, N₂, CO₂ atmosferica e H₂O.

Composto	Composizione gas (% V/V in condizioni normali)						
	Prova 53	Prova 55	Prova 54	Prova 57	Prova 58	Prova 59	Prova 60
Temperatura (°C)	450	500	550	450	500	550	600
Pneumatico	Lassa Atracta			Altri pneumatici			
H ₂	7,95	12,32	20,24	9,20	13,58	17,53	25,83
O ₂	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	-	-	-	-	-	-	-
CH ₄	17,35	23,70	31,46	16,20	23,56	31,46	33,72
CO	4,29	3,50	2,26	6,88	4,36	3,16	2,29
CO ₂	8,40	5,46	3,70	11,66	7,10	4,60	4,41
ETILENE	6,82	6,89	7,67	5,49	6,67	7,63	7,30
ETANO	7,46	8,86	9,28	6,55	8,98	9,91	8,25
H ₂ S	1,76	1,04	0,77	0,40	0,17	0,43	0,46
C ₃	5,13	5,79	5,73	4,50	5,80	6,15	4,66
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
C ₄	8,47	16,46	11,38	24,40	18,08	12,69	8,53
C ₄₊	32,37	15,98	7,51	14,72	11,70	6,46	4,55

I valori di potere calorifico superiore ed inferiore calcolati per queste composizioni sono riportati in Tabella 3.21.

Tabella 3.1: valori del potere calorifico dei gas epurati di O₂, N₂, CO₂ atmosferica e H₂O.

Prova		GHV		NHV	
N°	T (°C)	(kJ/Nm ³)	(kcal/Nm ³)	(kJ/Nm ³)	(kcal/Nm ³)
53	450	61494	14688	57101	13638
55	500	58106	13878	53764	12841
54	550	50037	11951	46003	10988
57	450	57442	13720	53353	12743
58	500	55552	13268	51370	12270
59	550	50783	12129	46729	11161
60	600	44159	10547	40432	9657

I valori ottenuti, mediamente più elevati rispetto a quelli relativi alle prove 22, 32, 33, 34 e 24, evidenziano come il potere calorifico del syngas diminuisca all'aumentare della temperatura, passando da valori nel range 57-61 MJ/Nm³ alla temperatura di 450 °C a 44 MJ/Nm³ a 600 °C. Questo comportamento è dovuto alla composizione del syngas, più ricca in componenti più pesanti (C₄-C₄₊) e con maggiore potere calorifico alle basse temperature di processo.

Aumentando invece la temperatura si ottengono composti più leggeri, che comportano la diminuzione del potere calorifico del gas.

4. CONCLUSIONI

Il lavoro descritto in questo elaborato, riguardante l'ottimizzazione impiantistica e di processo a partire dal primo avviamento di un innovativo impianto pilota per la pirolisi di pneumatici, la caratterizzazione dei prodotti in uscita dal processo e la valutazione di un loro potenziale utilizzo, può essere riassunto come segue:

- a) RICERCA BIBLIOGRAFICA: effettuata per conoscere lo stato dell'arte nell'applicazione della pirolisi allo smaltimento degli pneumatici, per la determinazione della composizione media di uno pneumatico e dei prodotti ottenuti, anche in funzione delle variabili di processo.
- b) ANALISI PRELIMINARI: sono state effettuate analisi termiche (TGA) su pneumatici al fine di valutarne le dinamiche di degradazione nelle condizioni dei cicli termici previsti sull'impianto.
- c) OTTIMIZZAZIONE DELL'IMPIANTO: in questa fase, durata mesi, sono state effettuate diverse prove dirette sull'impianto pilota, sia in bianco che con pneumatici, al fine di ottenere un processo ripetibile e in grado di fornire dati affidabili e riproducibili.
- d) PROVE DEFINITIVE: effettuate a temperature comprese tra 400 e 600 °C trattando differenti marche di pneumatici, sono mirate all'ottenimento di dati riguardanti la variabilità dei prodotti e della loro ripartizione in funzione della temperatura di processo, del tempo di trattamento e della tipologia di alimentazione.
- e) CARATTERIZZAZIONE DEI PRODOTTI: dal processo di pirolisi si ottengono prodotti in diversi stati fisici: un residuo solido formato da una parte carboniosa ed una metallica; un olio formato da idrocarburi condensabili ed un gas composto principalmente da H₂, H₂S, CO, CO₂ ed idrocarburi leggeri (C₁-C₄). Queste tre frazioni sono state caratterizzate allo scopo principale di valutare il loro potenziale uso a fini commerciali e di ottimizzare i parametri di processo in funzione anche dell'alimentazione.

Attraverso le analisi termiche preliminari è stato individuato il *range* di temperatura nel quale avviene la pirolisi dello pneumatico, compreso tra 350 e 450 °C; dalle stesse analisi non sono emerse particolari differenze nel comportamento di pneumatici di differenti marche. Mescole diverse portano invece a piccole differenze nella composizione elementare delle ceneri, ma in nessun residuo è stata riscontrata la presenza di metalli pesanti.

Le prime prove sull'impianto pilota (effettuate nel periodo ottobre 2011 – febbraio 2012, prove 1-46, Tabella 3.5), hanno permesso di individuare le criticità dell'impianto e del processo: per ottenere dati utili circa i prodotti, risulta indispensabile effettuare un prelavaggio della camera di reazione con gas inerte ed assicurare la perfetta tenuta delle linee e delle apparecchiature, in modo da garantire la corretta combustione del *syngas* a fondo linea.

Occorre effettuare la separazione del residuo solido al fine di distinguere tra la parte carboniosa e quella metallica che varia notevolmente da marca a marca. I dati ottenuti devono quindi essere rapportati alla sola parte pirolizzabile dello pneumatico e cioè al netto dell'acciaio.

Inoltre, la particolare configurazione dell'impianto comporta la condensazione di olio e acqua di processo ed occorre operare una separazione delle fasi più efficace (centrifugazione) rispetto alla sola decantazione inizialmente prevista. La quantità di acqua evaporata aumenta pressoché linearmente con la temperatura tra 400 e 500 °C aumentando poi notevolmente sopra ai 500 °C.

L'influenza della temperatura sul grado di decomposizione del materiale di partenza è stata studiata su scala pilota: a 400 °C si ottiene una degradazione della materia trattata intorno al 50% in peso, valore che sale e si attesta al di sopra del 60% per temperature più elevate. Questi risultati sono perfettamente in linea sia con le analisi preliminari che con i dati di letteratura.

Osservando la pressione interna al reattore è stato possibile circoscrivere le tempistiche di produzione del gas in un intervallo di 15-20 minuti a partire dal minuto 85 dall'accensione delle resistenze.

Il tempo di permanenza minimo (o meglio, il ciclo termico minimo comprensivo del riscaldamento a regime dell'impianto discontinuo) al di sotto del quale la pirolisi non giunge al termine risulta essere, per questo impianto, di 150 minuti. Inoltre, è stato osservato che l'aumento del tempo di permanenza non comporta vantaggi dal punto di vista della percentuale di degradazione.

A causa delle dinamiche e del volume dell'impianto, l'analisi μ GC e i test di combustione hanno dimostrato il perdurare della presenza di *syngas* anche molto tempo dopo la sua completa produzione all'interno della campana.

Dallo studio dei dati ottenuti attraverso le prove definitive (periodo maggio-luglio, prove 47-64, Tabella 3.6) è emerso principalmente che:

- la temperatura ha un effetto decisivo sulla ripartizione dei prodotti. In particolare il rapporto olio/*syngas* aumenta con la temperatura.
- La temperatura ha influenza sulla composizione del *syngas*, in particolare, all'aumentare delle temperature di processo si ottiene un gas più ricco di composti leggeri (H_2 , CH_4 , C_2 e C_3) rispetto ai C_4 e C_{4+} . Il fenomeno è tipico della pirolisi ed è causato da frammentazioni delle catene idrocarburiche che si verificano in maniera maggiore all'aumentare della temperatura.
- La temperatura ha un grande effetto anche sul potere calorifico del *syngas* prodotto. L'aumento, con la temperatura, della produzione di specie più leggere comporta la diminuzione del potere calorifico del *syngas* e viceversa.
- La temperatura pare avere una limitata influenza sulle composizioni e proprietà dell'olio. Infatti, la viscosità dell'olio ottenuto a temperature maggiori risulta sensibilmente inferiore e questo ne facilita l'utilizzo come olio combustibile.
- Non pare esserci nessuna correlazione tra la variazione di temperatura nel *range* indagato e la composizione elementare del *char*. Quest'ultima pare maggiormente influenzata dalla diversa alimentazione.

- Variando il modello di pneumatico non si riscontrano significative differenze nella ripartizione dei prodotti né nella composizione di olio e gas prodotti. Solamente il *char* presenta differenze dovute principalmente all'additivazione degli pneumatici con varie cariche inorganiche.

I prodotti hanno caratteristiche che li rendono versatili dal punto di vista commerciale: il *char* ha un potere calorifico medio intorno a 32.000 kJ/kg e ciò lo colloca ai livelli di un *carbon coke*. Inoltre la completa assenza di metalli pesanti consente di poterlo utilizzare previo trattamento di attivazione nel campo dei carboni attivi. L'olio presenta un potere calorifico pari ad altri combustibili liquidi; presenta un tenore di zolfo intorno all'1% ed è altresì ricco di composti dall'elevato valore commerciale come il limonene. Il calcolo del potere calorifico effettuato sul gas ottenuto dalle prove definitive a 500 °C restituisce valori relativamente alti, nel *range* 55-58 MJ/Nm³, rispetto a quelli riportati in letteratura lavorando alla stessa temperatura.

L'impianto pilota ha fornito dati utili per l'eventuale *scale-up* industriale. Da quanto emerso, occorre lavorare a temperature pari o superiori a 450°C per ottenere completa degradazione degli pneumatici ed inferiori a 600°C per limitare l'evaporazione di acqua, favorita dalle condizioni di depressione. Un dato sperimentale interessante è la ripartizione olio/syngas a cavallo tra le temperature di 500 e 550 °C, che rende possibile modificare la quantità (e qualità) degli *output* prodotti dall'impianto con una variazione minima dei parametri di processo. In particolare, a basse temperature di processo si produce una maggior quantità di syngas con un alto potere calorifico, ottenendo così un ottimo combustibile. Al contrario, ad alte temperature di processo si ottiene un gas più ricco di composti leggeri (idrogeno, metano e C₂), utilizzabili come intermedi nell'industria chimica. Ciò dimostra la grande flessibilità di questa tecnologia e in particolare di questo impianto sperimentale. I prodotti ottenuti sono utilizzabili senza problematiche di rilievo come combustibili, mentre può essere approfondita la commerciabilità come *chemicals*.

5. MATERIALI E METODI D'ANALISI

5.1. Gas Cromatografia (GC)

La gascromatografia è un particolare tipo di cromatografia, tecnica analitica nata ad inizio '900 per la separazione di miscele nei suoi componenti, grazie alla distribuzione differenziale dei vari componenti tra due fasi, di cui una mobile ed una fissa (detta anche stazionaria) [55]. Nella gascromatografia la fase mobile è un gas, detto gas di trasporto o *gas carrier*, mentre la fase stazionaria può essere un solido (e la separazione è dovuta all'adsorbimento selettivo dei componenti) oppure un liquido altobollente (ed in questo caso la separazione è dovuta a meccanismi di ripartizione gas/liquido). Il campione è inserito tramite una siringa (dall'operatore o da un campionatore automatico) all'interno di un iniettore termostato, il cui compito è quello di volatilizzare il campione o di mantenerlo in fase gas, e di immetterlo nel flusso del gas di trasporto. La miscela gassosa così ottenuta transita attraverso una colonna capillare, che può raggiungere svariate decine di metri di lunghezza, all'interno della quale si trova la fase stazionaria (Figura 5.1).

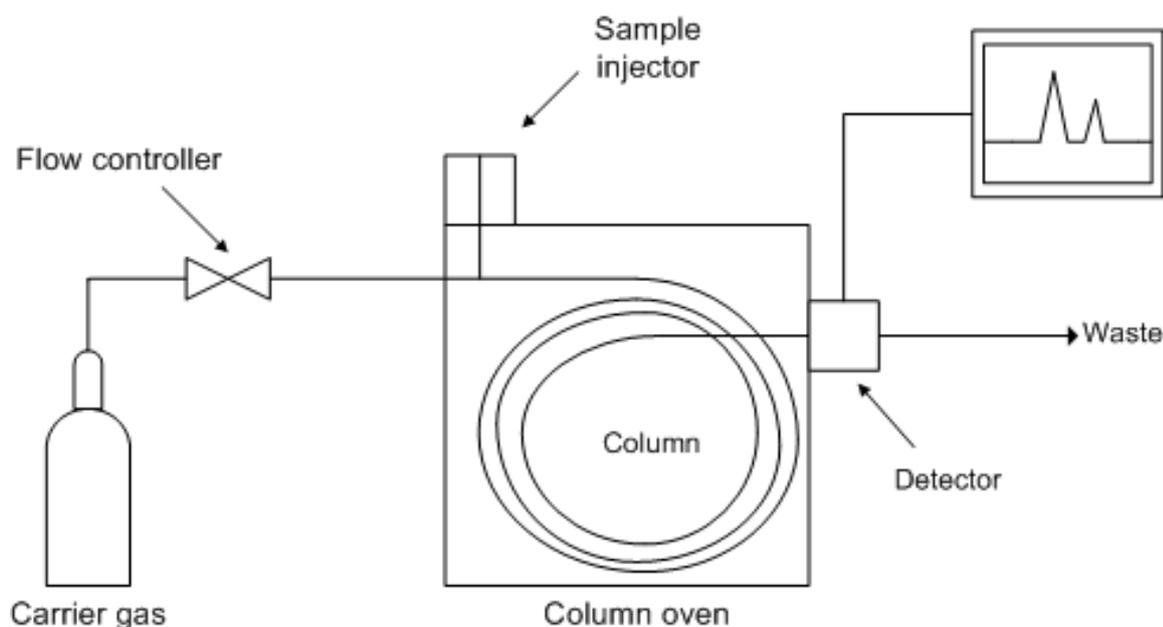


Figura 5.1: Schema generale di un gascromatografo [56].

La colonna si trova all'interno di un forno che può essere mantenuto in condizioni isoterme oppure può essere impostato per lavorare con un gradiente di

temperatura nel tempo. In colonna si ottiene la separazione della miscela, i cui singoli componenti sono infine individuati da un rivelatore. Lo schema generale di un gascromatografo è riportato in Figura 5.1.

Nel corso della sperimentazione sono stati utilizzati due diversi strumenti:

5.1.1. μ GC

Si tratta di un gascromatografo portatile (o micro-gascromatografo, μ GC) Agilent 490 Micro-GC, installato nel laboratorio di Faenza e collegato alla linea del *syngas* dell'impianto pilota di pirolisi. Lo strumento è preceduto dal prefisso "micro" per la sua dimensione ridotta e per la sua facilità di utilizzo e manutenzione: è uno strumento modulare, assemblato in maniera personalizzata da Agilent sulla base delle richieste dell'acquirente.



Figura 5.2: A sinistra il μ GC Agilent 490 PRO, a destra una vista del suo interno con i moduli bene in evidenza [57].

Lo strumento utilizzato per la sperimentazione (Figura 5.2) è dotato di due moduli, contenenti una colonna cromatografica ciascuno, operanti in parallelo:

- a) Molsieve 5Å (MS), 20 metri, con setacci molecolari realizzati con zeoliti come fase stazionaria ed argon (Ar) come *gas carrier*. Questa colonna è designata per separare i gas permanenti, nell'ordine: idrogeno, ossigeno, azoto, monossido di carbonio e metano.

- b) PoraPLOT U (PPU), 10 metri, con fase stazionaria divinilbenzen-etilen- glicole/dimetilacrilato ed elio (He) come *gas carrier*. Questa tipologia di colonna è ideata per separare anidride carbonica, acido solfidrico e idrocarburi fino ai C₃, con la possibilità di individuare anche i C₄.

Il rivelatore utilizzato dallo strumento è a termoconducibilità (*Thermal Conductivity Detector*, TCD) il quale grazie alle sue caratteristiche di robustezza, facilità d'impiego, ed universalità [55] è risultato idoneo allo scopo.

Per procedere alla determinazione ed alla quantificazione dei composti presenti nel *syngas* prodotto è stato necessario utilizzare due miscele standard per la calibrazione della risposta strumentale. In queste miscele, realizzate *ad hoc*, sono state inserite le specie tipiche riscontrabili nel *syngas* prodotto dalla pirolisi di pneumatici, in percentuali ottenute dai dati presenti in letteratura [25, 50, 58, 59].

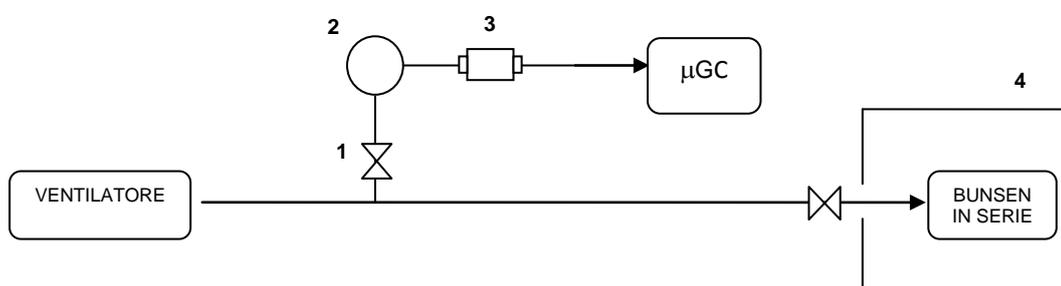


Figura 5.3: schema del collegamento del μGC alla linea d'impianto. 1) valvola a farfalla; 2) filtro "Genie" anti-condense; 3) giunto; 4) cappa

La gestione dello strumento e l'analisi dei dati ottenuti sono state possibili grazie all'utilizzo del software fornito insieme allo strumento, EZChrom SI.

Con questo strumento è stato analizzato il gas di pirolisi, collegando direttamente la linea di campionamento dello strumento alla linea dell'impianto, con uno schema riportato in Figura 5.3.

Lo strumento campiona il gas aspirandolo direttamente dalla linea e facendolo fluire all'interno di un *loop* (uno per modulo) per un tempo pari a 30 s, lavandolo e riempiendolo. Dopodiché il *loop* viene ruotato

inserendosi nel flusso del *gas carrier*. Il *loop* ha un volume di 10 μL e la quantità iniettata in colonna è dipendente dal tempo di apertura del *loop*, impostabile via software per tempi compresi tra 10 e 900 ms. Per le analisi presenti in questo lavoro è stato scelto un tempo di iniezione (*injection time*) pari a 30 ms che corrispondono ad un volume iniettato di 150 nL (= 0,150 μL). Il metodo messo a punto durante le prime prove e utilizzato durante tutta la sperimentazione è riportato in Tabella 5.1.

Tabella 5.1: parametri strumentali utilizzati per le analisi del syngas.

	Sample time (s)	Injector T (°C)	Injection time (ms)	Column T (°C)	Column P (kPa)	Run Time (s)
MS	30	110	30	90	200	240
PPU	30	110	30	80	150	240

5.1.2. GC-MS

Lo strumento utilizzato è di marca Thermo, modello FOCUS GC, accoppiato ad uno spettrometro di massa DSQ come rivelatore. Inoltre è dotato di un campionatore automatico Gerstel MPS (*Multi Purpose Sampler*). La colonna cromatografica utilizzata per tutte le analisi effettuate con questo strumento è una Supelco SPB™-624 *fused silica capillary column*, 30m x 0,25m, 1,4 μm *film thickness*. Le analisi effettuate con questo strumento riguardano due diverse tipologie di campioni.

a) *Olio di pirolisi*

Dopo aver spillato dal *demister* tutto il liquido ed averlo decantato per far sì che le fase acquosa e idrocarburica si separino, sono stati prelevati circa 2 ml di olio in superficie ed a questi sono stati aggiunti 10 ml di diclorometano (CH_2Cl_2). La soluzione ottenuta è stata agitata e lasciata depositare per 10 minuti e da questa sono stati poi prelevati 0,5 ml dalla superficie, diluiti nuovamente con 10 ml di diclorometano. La soluzione organica ottenuta è stata anidrificata con solfato di sodio e sottoposta direttamente a cromatografia GC-MS.

La programmata termica utilizzata è la seguente:

- Temperatura iniziale = 40 °C, isoterma per 9 minuti;
- Rampa termica di 30 °C/min fino a T = 140 °C;
- Rampa termica di 17 °C/min fino a T = 200 °C;
- Isoterma a 200 °C per 25 minuti.

La durata totale di un'analisi è quindi di circa 41 minuti.

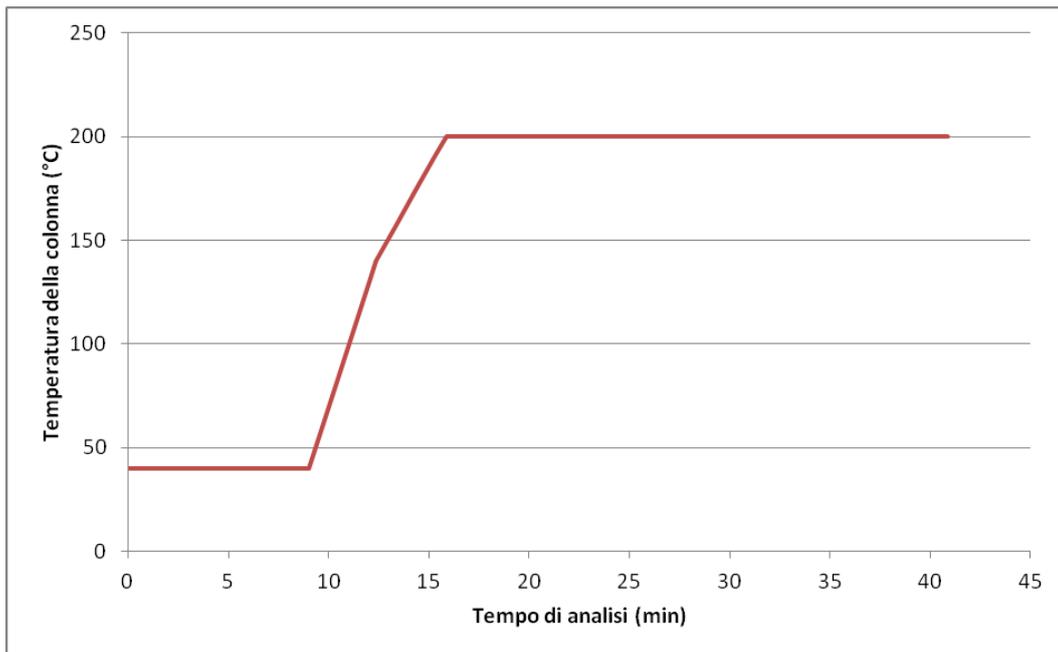


Figura 5.4: andamento della programmata termica utilizzata per l'analisi GC-MS.

b) Aria ambiente

È stato ritenuto opportuno effettuare delle analisi ambientali, campionando l'aria presente nell'ambiente di lavoro durante le prove, al fine di valutare eventuali rischi per la salute degli operatori e per l'ambiente. I dati ottenuti hanno non solo permesso di valutare la sicurezza dell'impianto pilota ma sono altresì un buon punto di partenza per lo sviluppo dell'impianto industriale in continuo, obiettivo della sperimentazione.

Per questo, secondo metodologia di campionamento e analisi GC-MS utilizzati anche dai vari servizi di Prevenzione e Medicina del lavoro, sono stati posizionati, in data 02/12/2011, alcune cartucce Radiello® per il campionamento ambientale. Una cartuccia è stata fissata sul camice

dell'operatore che ha eseguito, nel corso del campionamento, un normale ciclo di pirolisi, mentre una seconda cartuccia è stata sistemata sul tavolo di lavoro del laboratorio. Altre tre cartucce sono state disposte in posizione strategiche degli ambienti comuni nell'edificio nel quale è situato il laboratorio: una nel corridoio che collega il laboratorio al corpo principale dell'edificio, una nella hall al pianterreno e un'ultima nel corridoio del primo piano, sopra al laboratorio (vedi Tabella 5.2).

Tabella 5.2: Riepilogo dei campionamenti ambientali

Codice Radiello	Posizione	Ora inizio	Ora fine	Durata (min)
SO76H	Operatore	9:02	17:11	489
SO77H	Tavolo del laboratorio	9:05	17:09	484
SO78H	Corridoio, pianterreno	9:08	17:08	480
SO79H	Hall, pianterreno	9:10	17:05	475
SO80H	Corridoio, primo piano	9:11	17:03	472

Al termine delle 8 ore di campionamento, le cartucce sono state chiuse con le apposite provette, sigillate e conservate in frigorifero fino al momento dell'analisi. Al momento dell'analisi vengono introdotti nella provetta di Radiello[®], 2 mL di CS₂ e 0,1 mL della soluzione standard di fluorotoluene (utilizzato come Standard Interno) in CS₂. Successivamente la provetta di Radiello[®] viene tappata, sigillata e lasciata ad estrarre per 30 minuti, durante i quali si effettuano alcune agitazioni della provetta per favorire il processo. Si procede al trasferimento della soluzione in un vial da 2 mL, il quale viene conservato alla temperatura di 5 °C, nel portacampioni refrigerato del campionatore automatico dello strumento, in attesa del prelievo di un' aliquota di soluzione che viene iniettata in GC-MS (1µL). I risultati ottenuti sono riepilogati in Tabella 5.3.

Tabella 5.3: riepilogo delle sostanze indagate per le analisi ambientali.

Sostanza	TLV-TWA (mg/m ³)	Quantità rilevata (mg/m ³)				
		S076H (Operatore)	S077H (Tavolo del laboratorio)	S078H (Corridoio pianterreno)	S079H (Hall pianterreno)	S080H (Corridoio primo piano)
Metanolo	260	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pentano	2000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Etanolo	1880	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Etere Etilico	308	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Acetone	1210	5,172	0,0	0,0	0,0	0,0
2-Propanolo	491,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Diclorometano	174	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Esano	72	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Metil-Etilchetone	600	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Etile acetato	1440	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tetraidrofurano	150	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cloroformio	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cicloesano	350	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzene	3,25	0,508	0,317	0,0	0,0	0,0
Toluene	192	0,694	0,460	0,0	0,0	0,0
imetilformammide	30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Etilbenzene	442	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Xilene	221	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Stirene	85	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>m</i> -Diclorobenzene	122	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Acetonitrile	35	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MTBE	180	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CCl4	31	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Nella seconda colonna è riportato il valore TLV-TWA che esprime la concentrazione limite, calcolata come media ponderata nel tempo (8 ore/giorno; 40 ore settimanali), alla quale tutti i lavoratori possono essere esposti senza effetti avversi per la salute per l'intera vita lavorativa. Come si può notare, non sono state rilevate o al limite sono state rilevate quantità di sostanze largamente inferiori al limite imposto.

5.2. Spettrofotometria XRF

La spettrofotometria di fluorescenza di raggi X è un'analisi quali-quantitativa che sfrutta l'assorbimento da parte di un atomo di una radiazione con energia sufficiente a causarne la ionizzazione, con successiva sostituzione elettronica da un livello più esterno ad uno più interno ed emissione di energia. Dall'esame della fluorescenza RX caratteristica, si identificano con sicurezza gli elementi chimici; l'aspetto significativo degli spettri di emissione degli atomi è che essi variano con regolarità in funzione del numero atomico. In genere, vengono rilevati tutti gli elementi chimici con peso atomico superiore o uguale a quello del sodio (Na), con un limite di rilevabilità di circa 5 ppm [60].

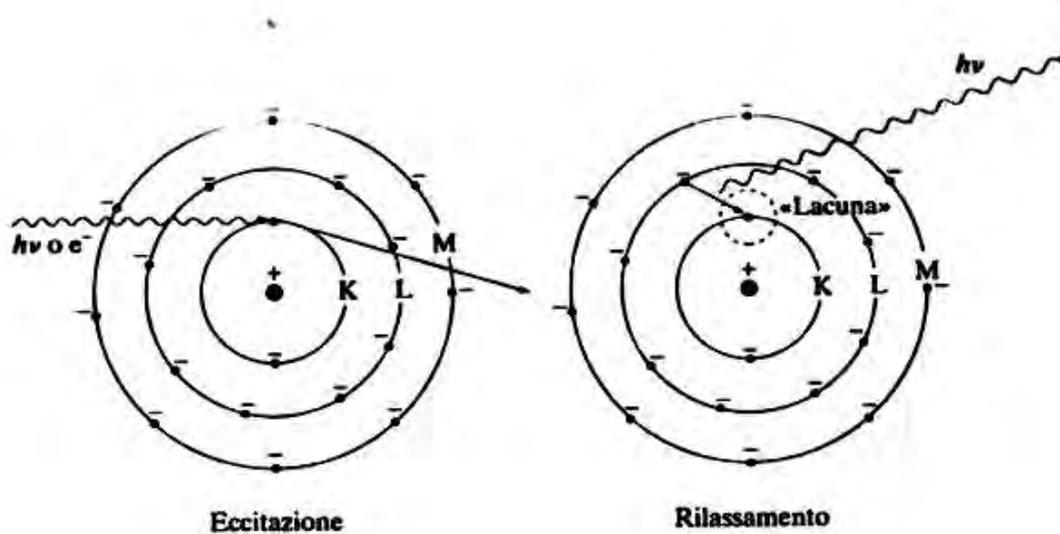


Figura 5.5: Rappresentazione schematica di un processo di fluorescenza di raggi X.

La radiazione analizzata è generata bombardando il campione con particelle ad alta energia (elettroni, particelle α , fotoni, ecc). L'atomo bombardato emette un elettrone da uno dei suoi gusci interni; il vuoto così prodotto viene riempito da uno degli elettroni dei gusci ad energia più elevata, creando a sua volta, un nuovo vuoto che verrà riempito da un elettrone proveniente da un guscio a contenuto energetico ancora più elevato. In questo modo, mediante una serie di transizioni $L \rightarrow K$, $M \rightarrow L$ e $N \rightarrow M$, ciascun vuoto creato viene ad essere nuovamente riempito fino a che l'atomo eccitato ritorna nel suo stato fondamentale (Figura 5.5).

Il termine fluorescenza si riferisce al fatto che in seguito all'irraggiamento si ottiene la l'emissione di una radiazione con lunghezza d'onda maggiore di quella incidente. Tuttavia, non tutti gli atomi eccitati rilassano con emissioni di raggi X, la proporzione di quelli che rilassano è nota come *resa di fluorescenza* (φ). La quantità di radiazione primaria assorbita I_a e l'intensità della radiazione fluorescente emessa IF , sono quindi in relazione tra loro, come descritto dall'equazione:

$$IF = \varphi \cdot I_a$$

nella quale φ può raggiungere un valore di 0,5 per gli elementi pesanti, diminuendo fino a circa 0,01 per quelli più leggeri.

I processi di rilassamento competitivi, conosciuti come "effetto Auger", implicano transizioni non radiative e l'espulsione di elettroni di valenza. Nella spettrometria di fluorescenza dei raggi X, a causa degli effetti di assorbimento ogni radiazione emessa viene attenuata dalla matrice del campione; l'energia radiante assorbita

dalla matrice viene riemessa in un processo conosciuto come "fluorescenza secondaria" che, a sua volta, può subire un ulteriore assorbimento e remissione da parte della matrice con una "fluorescenza terziaria". Come conseguenza di questi complessi effetti matrice, il segnale analitico diminuisce ed il fondo, al contrario, aumenta.

L'analisi non è distruttiva, non richiede alcun tipo di preparazione del campione, può operare in aria e non altera il campione analizzato, per contro la massima profondità

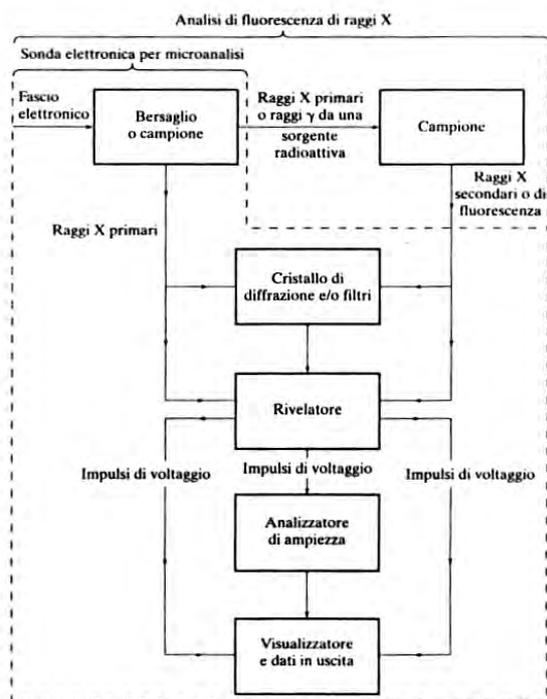


Figura 5.6: Rappresentazione schematica di uno spettrometro di emissione di raggi X.

all'interno del campione alla quale si può osservare il fenomeno di emissione di raggi X è funzione della densità della matrice e, in linea generale, i dati di fluorescenza dei raggi X sono caratteristici degli elementi superficiali (5-500 μm),

che devono quindi essere rappresentativi del campione. In condizioni ottimali (elemento pesante in una matrice leggera) il limite di rilevabilità è di circa 10 ppm, anche se. l'analisi qualitativa è tuttavia difficile al di sotto dei 100-200 ppm, se si vuole ottenere una precisione superiore al 5%.

La Figura 5.6 mostra schematicamente l'assetto di uno spettrofotometro per l'analisi di fluorescenza dei raggi X. I raggi X primari vengono prodotti per bombardamento di un idoneo bersaglio con un fascio di elettroni accelerato; un



Figura 5.7: un'immagine dello strumento XRF [61].

tipico generatore di raggi X usa un tubo a vuoto nel quale un bersaglio raffreddato (ad esempio tungsteno) agisce come anodo ed un filamento di tungsteno agisce come catodo. Ad un potenziale di 20-50 keV gli elettroni vengono emessi dal catodo e bombardano il bersaglio provocando un'eccitazione elettronica. I raggi X così generati attraversano una finestra costituita da materiale leggero (Be o un polimero organico). Nella maggior parte degli strumenti vengono diretti sul campione raggi X primari con un ampio spettro di energia. La radiazione secondaria emessa viene raccolta mediante un collimatore

perpendicolare al raggio incidente. La radiazione monocromatica ottenuta da un sistema a filtri o da un cristallo disperdente è rivelata mediante un rivelatore sensibile alle radiazioni elettromagnetiche ionizzanti [62].

Questa tecnica è stata impiegata sia sul liquido tal quale che sul solido, con lo scopo principale di valutare il contenuto di zolfo nel primo e l'eventuale presenza di metalli pesanti nel secondo. Lo strumento utilizzato per queste analisi è un PANalytical Axios^{mAX} Advanced (Figura 5.7), dotato di un tubo a raggi X con target al rodio, impostato ad una potenza di 2,4 kW per le analisi presenti in questo lavoro. La preparazione dei campioni per l'analisi XRF è piuttosto semplice. Il *char* è stato macinato finemente fino ad ottenere una polvere, una

piccola quantità della quale (20 mg) è stata mescolata ad una pari quantità di un legante ceroso in polvere. Il miscuglio risultante è stato inserito poi in una pasticcatrice alla quale è stata applicata una forza pari a 10 kN. La pasticca ottenuta ha un diametro di 13 mm e viene inserita nel portacampione con la superficie esaminata rivolta verso il basso. Il campione liquido non è stato pretrattato in alcun modo ed è inserito in un apposito doppio cilindro in teflon nel quale è posizionato, sul fondo, un film trasparente in PE caricato con fosfato di calcio. Il contenitore viene poi tappato e l'insieme è infine inserito nel portacampione, con la finestra trasparente rivolta in basso.



Figura 5.8: contenitori per l'analisi XRF di sostanze liquide [63].

5.3. Microscopia elettronica a scansione (SEM) con spettroscopia EDX [64]

Il microscopio elettronico a scansione (SEM, *Scanning Electron Microscope*), commercializzato per la prima volta nel 1965, è uno strumento elettro-ottico capace di fornire molteplici immagini ottenute dalla cattura e lettura di diversi segnali generati dal bombardamento del campione con un fascio di elettroni accelerati. I segnali che possono essere raccolti da opportuni rivelatori sono:

- Elettroni secondari
- Elettroni retrodiffusi (*backscattering*)
- Raggi X
- Elettroni diffusi (*scattering*)
- Elettroni trasmessi
- Fotoni (catodoluminescenza)

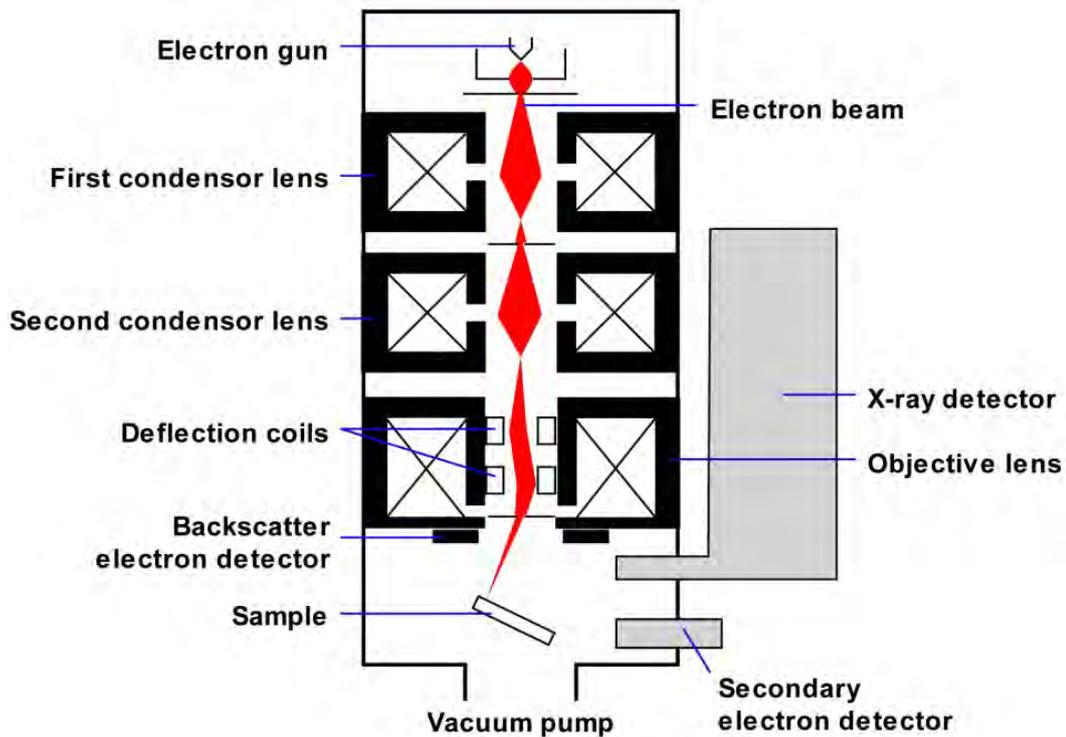


Figura 5.9: schema di un microscopio a scansione elettronica (SEM) con sonda per l'analisi EDX [65].

I componenti principali che costituiscono il microscopio elettronico a scansione sono illustrati in Figura 5.7 e descritti nel successivo elenco:

- a) una sorgente di elettroni (per esempio un cannone elettronico a filamento di tungsteno oppure ad esaboruro di lantanio, LaB_6) di energia compresa tra 0,2 e 40 keV;
- b) un sistema focalizzante gli elettroni sul campione sotto forma di un sottile fascio (uno o più lenti condensatrici), creando uno spot di dimensioni comprese tra 0,4 e 5 nm;
- c) un sistema di deflessione del fascio e di spostamento ad esso ortogonale con movimento alternativo lungo linee parallele, per permettere la scansione del campione;
- d) un sistema di rivelazione dei segnali emessi dal campione, tipicamente per gli elettroni secondari, quelli retrodiffusi ed i raggi X;
- e) una pompa per mantenere il vuoto all'interno dello strumento, con una pressione compresa tra 10^{-2} e 10^{-3} Pa.

- f) un sistema di visualizzazione delle immagini e dei dati raccolti, con l'ausilio di calcolatori, monitor e software di gestione dello strumento e dei dati ottenuti.

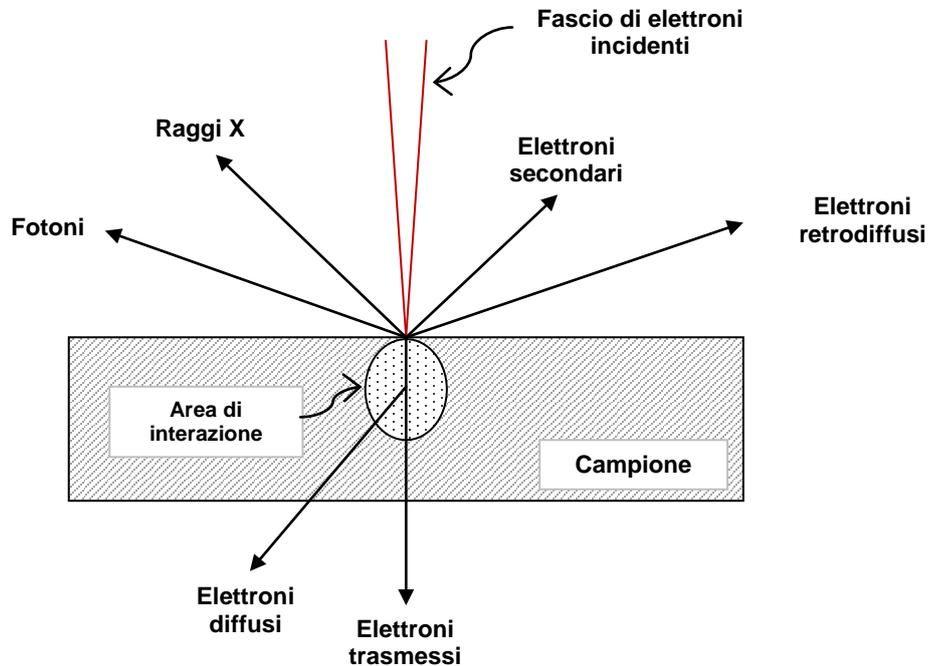


Figura 5.10: : Interazione del fascio di elettroni con il campione e schema dei differenti segnali generati.

La sonda EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) accoppiata al microscopio elettronico a scansione rileva i raggi X emessi dal campione in seguito all'interazione degli elettroni incidenti con gli atomi del campione. Esistono due tipologie di raggi X prodotti da questa interazione. I primi costituiscono uno spettro continuo, una radiazione di fondo detta *Bremsstrahlung*, o radiazione di frenamento. Oltre a questa vengono generati dei raggi X caratteristici per ionizzazione dell'atomo colpito: il fascio di elettroni incidente che provochi l'allontanamento di un elettrone dei livelli più esterni dell'atomo (K, L, M o N) causa una transizione di un secondo elettrone da un guscio più esterno, a riempire il vuoto lasciato dal primo. In questa transizione viene rilasciata energia sotto forma di radiazione elettromagnetica. Ciò che si ottiene in seguito a questo fenomeno è uno spettro formato da poche righe ben spaziate e facilmente riconoscibili, sia per le loro energie che per i rapporti pressoché costanti tra le loro intensità, il quale permette un'identificazione piuttosto semplice dell'elemento che lo ha generato. L'emissione di raggi X in

seguito a bombardamento con elettroni accelerati è un fenomeno che avviene con una certa probabilità poiché è competitivo con un altro tipo di fenomeno: l'emissione non di fotoni, ma di elettroni per "effetto Auger". In questo caso l'energia ceduta dalla transizione elettronica che riempie il vuoto lasciato dall'elettrone allontanato dal fascio, viene assorbita da un elettrone ancor più esterno (di valenza) il quale abbandona l'atomo con un'energia caratteristica dei livelli dell'atomo emettitore. Anche gli elettroni Auger sono utilizzati come segnali caratteristici [66].

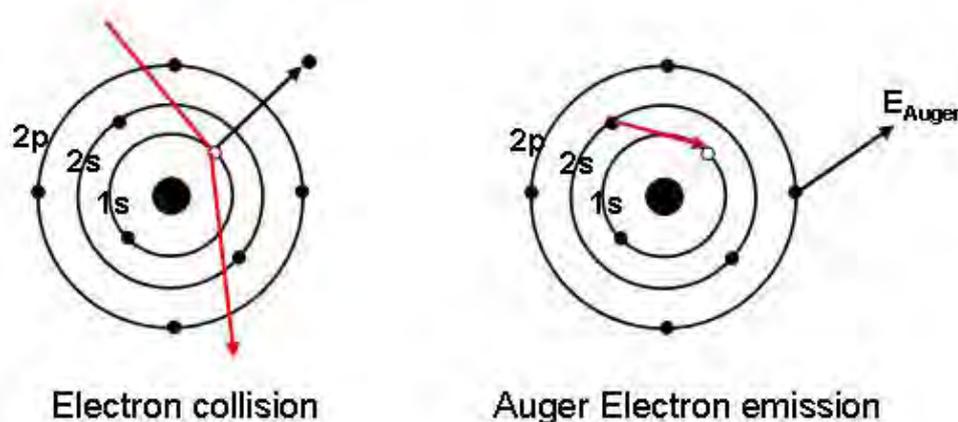


Figura 5.11: schema di emissione di elettroni Auger [67].

Il microscopio utilizzato per queste analisi è uno Zeiss EVO 50 VP, mentre la sonda EDX è una Oxford Inca 350. Il campione solido è stato ridotto introdotto tal quale nello strumento: essendo un campione conduttivo non è stata necessaria alcuna operazione di trattamento in questo senso.

5.4. Analisi elementare (CHN-O/S)

L'analisi elementare è una tipologia di analisi mirata alla determinazione del contenuto in elementi di un campione. Il metodo è tipicamente utilizzato su campioni di natura organica e utilizza la combustione in ossigeno puro per convertire carbonio (C), idrogeno (H), azoto (N) e zolfo (S) nei rispettivi ossidi: anidride carbonica (CO₂), acqua (H₂O), ossidi di azoto (NO_x) e zolfo (SO_x). Ciascuno di questi composti viene separato dagli altri mediante apposite trappole successive e misurato per via gravimetrica (pesando le varie trappole prima e dopo la cattura del relativo composto) oppure per con rivelatori in

funzione della loro conducibilità termica. L'ossigeno (O) viene misurato invece tramite pirolisi del campione: in questo caso si forma monossido di carbonio (CO), il quale origina necessariamente per reazione con l'ossigeno contenuto nel campione dato che l'atmosfera di reazione ne è priva.

5.5. Viscosimetria rotazionale

Durante il processo di caratterizzazione degli oli di pirolisi si è reso necessario misurare il valore di viscosità dinamica per poi calcolare, grazie ad esso ed alla densità, la viscosità cinematica. Queste tre grandezze possono essere definite come segue:

- **Densità (ρ):** è definita come la massa (m) di una sostanza contenuta in un unità di volume (V). Si esprime come rapporto tra massa e volume e l'unità di misura è kg/m^3 (SI) oppure g/L nell'uso pratico.
- **Viscosità Dinamica (μ):** indica la resistenza di un fluido allo scorrimento, cioè la sua coesione interna. Si può misurare direttamente utilizzando un viscosimetro oppure si può calcolare con l'ausilio di tabelle e appositi grafici temperatura/composizione/viscosità. L'unità di misura di μ nel SI è $\text{kg/m}\cdot\text{s}$, mentre nel sistema CGS è il Poise (P) che equivale a $\text{g/cm}\cdot\text{s}$. Continua ad essere molto utilizzato nell'uso pratico il centiPoise (cP), poiché la viscosità dinamica dell'acqua a 20°C è circa 1 cP.
- **Viscosità Cinematica (ν):** è la definizione di viscosità più utilizzata nella documentazione tecnica ed è perciò conveniente convertire in questa forma i valori misurati di viscosità dinamica. Indica la resistenza dell'olio a fluire sotto l'azione della gravità. L'unità di misura di ν nel SI è m^2/s , mentre nel sistema CGS si usa lo Stokes (St), che equivale a cm^2/s , e la sua frazione centesimale, il centiStokes (cSt).

Viscosità dinamica e cinematica sono legate tra loro, come detto, dalla densità:

$$\mu = \nu \cdot \rho \quad \text{e di conseguenza} \quad \nu = \frac{\mu}{\rho}$$

La misura della viscosità dinamica è stata effettuata con un viscosimetro rotazionale Brookfield Digital Viscometer – Model DV-II+, *spindle* “1”. Questo tipo di viscosimetro pone in rotazione un elemento all’interno del fluido la cui viscosità si intende misurare. Misurando il momento torcente, dipendente dalla velocità angolare che si applica, lo strumento restituisce a display il valore di viscosità dinamica alla temperatura del fluido, registrata da una sonda dello strumento.

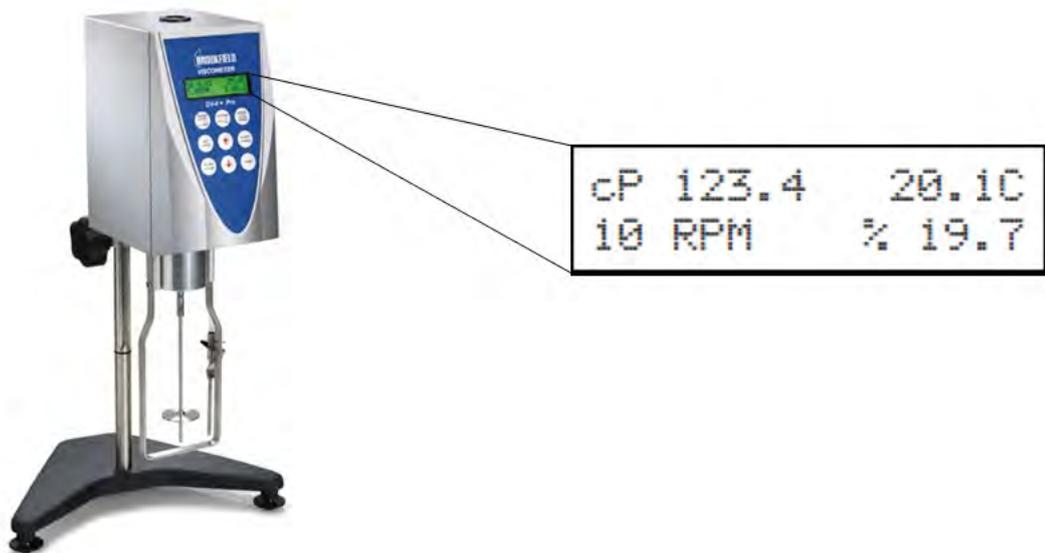


Figura 5.12: viscosimetro rotazionale Brookfield DVII+. A destra, un dettaglio del display dello strumento, che mostra i valori di viscosità dinamica (cP), temperatura (°C), velocità angolare (rpm) e momento torcente (%).

Nel nostro caso la misura è stata condotta impostando diverse velocità di rotazione dello *spindle* (20, 50 e 100 rpm). A temperatura ambiente anche lo *spindle* “1” (più grande, utilizzato per le viscosità più basse) non è sufficiente a misurare la viscosità degli oli in esame, così le misure sono state effettuate raffreddando i campioni a temperature intorno ai 4 °C attraverso l’utilizzo di un bagno di ghiaccio: diminuendo la temperatura la viscosità aumenta rientrando così nel *range* di misura dello strumento. In questi casi è necessario calcolare un fattore correttivo, tipico per ogni materiale, per ottenere il risultato normalizzato a 25 °C. La densità è stata calcolata come rapporto tra la massa di ed il volume di 100 cm³ di olio. La viscosità cinematica è stata calcolata come rapporto tra il primo valore ed il secondo.

5.6. Centrifugazione

Per la preparazione di alcuni campioni di olio per l'analisi e per la separazione completa delle fasi acquosa e idrocarburica sono state impiegate due diverse centrifughe. Nel caso della preparazione del campione oleoso è stata utilizzata una normale centrifuga da laboratorio, trattando pochi millilitri di campione per volta e rimuovendo dopo centrifugazione la frazione oleosa da quella acquosa, prelevandola con una pipetta Pasteur.

Per la seconda tipologia di trattamento è stata invece utilizzata una centrifuga REMI XS R-8D *Bench Top Centrifuge* capace di contenere circa 100 mL di campione in ciascuna delle quattro grandi provette di cui è fornito. Questo trattamento si è reso necessario sui prodotti liquidi delle prove eseguite nel periodo estivo, dato che a causa del clima più caldo le frazioni oleosa e acquosa non smiscelano come normalmente accade ma formano un'emulsione stabile e non separabile per decantazione. Inoltre, nei prodotti liquidi di certe prove è presente in sospensione anche polvere di carbone, che assorbe l'acqua presente formando una sostanza fangosa che tende a depositarsi senza tuttavia separarsi nettamente dalla fase oleosa. Di conseguenza, per separare l'olio prodotto dalla pirolisi di queste prove è necessario prima raffreddare il campione, consentendo così una parziale separazione delle fasi, ed in seguito centrifugare la frazione oleosa così separata al fine di isolare così il solo prodotto idrocarburico. In questo modo si ottiene il peso esatto dell'olio di pirolisi prodotto durante la prova.

5.7. Termogravimetria (TGA) [55]

Si tratta di una metodologia di analisi riguardante lo studio delle variazioni di peso che subisce un campione se si fa variare la sua temperatura, in genere aumentandola. Le variazioni di peso possono concernere la semplice perdita di umidità oppure reazioni chimiche più o meno complesse nelle quali si abbia la liberazione di sostanze gassose.

Le apparecchiature per lo studio termogravimetrico comprendono dunque le seguenti parti:

- una bilancia analitica sensibile, costruita in modo tale che la variazione di temperatura non influenzi la misura della massa del campione;
- un forno dotato di termostato, che offre la possibilità di impostare un gradiente di temperatura. Al suo interno è presente una termocoppia per la misura della temperatura;
- un dispositivo che permetta di operare in atmosfera statica oppure dinamica, con gas inerti o reattivi, con la possibilità di sostituire il gas nel corso dell'analisi;
- l'interfacciamento con un calcolatore, che permette di registrare e visualizzare i termogrammi acquisiti.

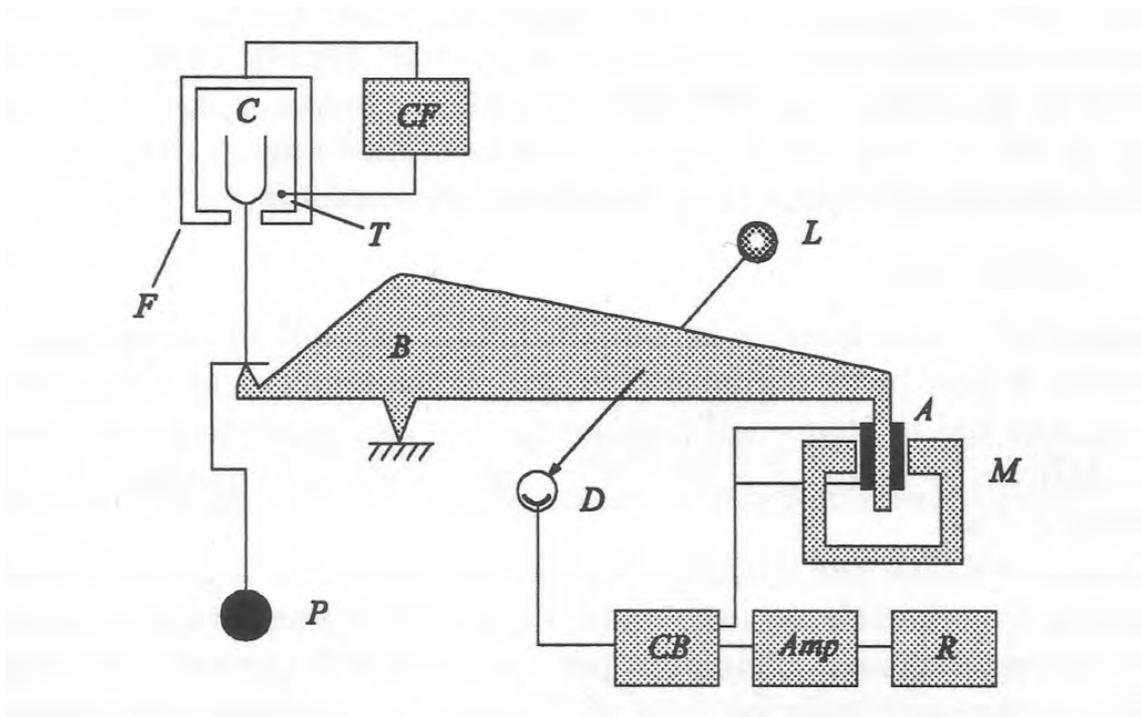


Figura 5.13: schema di termobilancia: F, fornello; C, campione; T, controllo della temperatura; CF, circuito di controllo del fornello; P, contrappeso; B, braccio della bilancia; A, avvolgimento; M, magnete; L e D, lampada e fotodiode; CB, controllo del bilanciamento; Amp, circuito amplificatore; R, registratore.

La parte più peculiare di questo strumento è la bilancia. Essa è costituita da un piattello collegato ad un giogo che porta all'altra estremità un avvolgimento di un conduttore che interagisce con un magnete. Il giogo risulta così in equilibrio e in questo modo intercetta un raggio luminoso, ma in corrispondenza di una variazione di peso il sistema si sposta dall'equilibrio e il raggio non più bloccato dal giogo giunge ad un fotodiode. La corrente generata in questa modo viene

amplificata e percorrendo l'avvolgimento conduttore genera un campo magnetico che ristabilisce l'equilibrio del sistema. La corrente del fotodiodo viene però anche registrata e permette allo strumento di acquisire il termogramma.

Le analisi termiche effettuate nel corso della fase preliminare di questa sperimentazione sono state condotte in atmosfera inerte per N₂, con gradienti termici di 10 °C/min e 5 °C/min e successive isoterme a 450, 500 e 550 °C. La durata totale di queste analisi è di 150 minuti.

5.8. Norme per la valutazione del potere calorifico

La valutazione del potere calorifico è stata eseguita attenendosi alla norma UNI 7839 secondo cui il potere calorifico di un gas è funzione della qualità e delle quantità relative delle specie chimiche che lo compongono. A tal proposito, come valori composizionali dei campioni in esame, sono stati utilizzati i valori ottenuti dalle analisi *on-line* effettuate per mezzo del micro-gascromatografo installato sulla linea dell'impianto sperimentale. Tale metodologia è avvalorata e sostenuta anche dalla letteratura al riguardo [51].

È bene sottolineare le approssimazioni fatte nel corso del calcolo del potere calorifico:

- i valori del potere calorifico assegnato ai C₃ è stato considerato come media aritmetica di propano e propilene;
- i valori del potere calorifico di C₄ e C₄₊ sono stati assunti uguali a quelli del propilene, come indicato dalla normativa stessa.

Inoltre, per meglio approssimare il potere calorifico di un gas prodotto da un eventuale processo continuo, i valori della composizione del gas sono riferiti al momento di picco della produzione o mediati in un ristretto intervallo nel caso di picchi a lunga stasi.

6. BIBLIOGRAFIA

1. ETRMA “End-of-life tyres: A valuable resource with growing potential – 2011 edition”, pag. 2
2. ETRMA “European Tyre & Rubber Industry, Statistics – EDITION 2011”, pag.25
3. Ecopneus “La Gestione dei Pneumatici Fuori Uso in Italia”, pag. 2
4. <http://ec.europa.eu/environment/waste/framework/index.htm>
5. Fonte: <http://www.aitec-ambiente.org>
6. Fonte: <http://www.oponeo.it>
7. Ecopneus e Legambiente, dossier “Copertone Selvaggio – 2011”
8. Dati AIRP – www.asso-airp.it
9. Fonte: <http://www.kmb.hk>
10. World Business Council on Sustainable Development (WBCSD), CO₂ Emission Factors of Fuels, 2005
11. Stime del Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, con Deliberazione 14/2009
12. Choi, C. K.; Frischmuth, R. W.; Gundzik, R. M.; Tassoney, J. P. “Loop pyrolysis process for organic solid wastes”. Aug 31, 1976
13. <http://www.btg-btl.com/index.php?id=19&rid=9&r=about>
14. <http://www.btg-btl.com/index.php?id=86&rid=53&r=projectdev>
15. http://www.technologyreview.com/printer_friendly_article.aspx?id=24891&channel=energy§ion=
16. <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/01/26/return-of-the-pyromaniax/>
17. <http://www.kior.com/content/?s=2&t=About-Us>
18. Antonelli L. “Improvement of pyrolysis products: bio-oil and bio-carbon/emulsion and slurries”, Elsevier Applied Science, (1989), 531
19. Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C.. “Fast pyrolysis processes for biomass”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4 (2000), 1-73

20. Zabaniotou A.A., Karabelas A.J. "The Evritania demonstration plant of biomass pyrolysis" Biomass & Bioenergy, 16 (1999), 431-45
21. PyNE Newsletter 2, September 1996, Aston University, Birmingham B4 7ET, UK
22. <http://www.collenergia.com/progetto.shtml>
23. Fonte: www.vzpneus.com
24. Scrap tire management council, <http://www.energyjustice.net/files/tires/files/scrapchn.html>
25. Isabel de Marco Rodriguez, Laresgoiti M.F., Cabrero M.A., Torres A., Chomo M.J., Caballero B., "Pyrolysis of scrap tyres", Fuel Processing Technology, 72 (2001), 9-22
26. Pehlken A., Müller D.H., "Using information of the separation process of recycling scrap tires for process modeling", Resource Conservation and Recycling, 54 (2009) 140-8
27. Braslaw J., Melotik D.J., Gealer R.L., Wingfield R.C. Jr., "Hydrocarbon generation during the inert gas pyrolysis of automobile shredder waste" Thermochimica Acta, 186, Issue 1 (1991), Pages 1-18
28. Roy V., De Caumia B., Roy C., "Development of a gas-cleaning system for a scrap-tire vacuum-pyrolysis plant", Gas Separation & Purification, 6, Issue 2 (1992), Pages 83-7
29. [http://www.metso.com/miningandconstruction/mm_pyro.nsf/WebWID/WTB-041108-2256F-F5E00/\\$File/Tire%20Flyer.pdf](http://www.metso.com/miningandconstruction/mm_pyro.nsf/WebWID/WTB-041108-2256F-F5E00/$File/Tire%20Flyer.pdf)
30. http://www.metso.com/miningandconstruction/mm_pyro.nsf/WebWID/WTB-041116-2256F-A7920?OpenDocument&mid=8E946C056C076693C22575BC003836C7
31. <http://2.imimg.com/data2/YY/HX/MY-1633141/semi-continuous-tyre-pyrolysis-plant-model-xf-8-y-ii.pdf>
32. <http://www.indiamart.com/pyrosyn/projects.html>
33. <http://www.in-eco.com/docs/SalesPamphletRev.3.0MTC.pdf>
34. <http://www.oilrefining.in/uploads/Huayin-Renewable-Energy-Equipment.pdf>
35. <http://pyreco.com/about/>
36. <http://pyreco.com/products/gas/>
37. <http://www.nebusiness.co.uk/business-news/latest-business-news/2011/12/13/pyreco-s-tyre-recycling-plant-off-to-a-rolling-start-51140-29942275/>
38. Belvedere S.p.A, Dichiarazione Ambientale, rev.1, giugno 2010

39. IV Convegno Nazionale "Utilizzazione termica dei rifiuti". Abano Terme, 12-13 giugno 2003
40. <http://www.romanamacericentroitalia.it/>
41. ISTAT, "Rapporto Annuale 2012 – La Situazione del Paese", pag. 16
42. Williams P. T., Bottrill R. P., Cunliffe A. M., "Combustion Of Tyre Pyrolysis Oil", Institution of Chemical Engineers, Trans IChemE, 76 (1998)
43. A. Lucchesi, G. Maschio, Conserv. Recycl. 6 (3) (1983) 85–90
44. Conesa Juan A., Martín-Gullón I., Font, J. Jauhiainen R., "Complete Study of the Pyrolysis and Gasification of Scrap Tires in a Pilot Plant Reactor", Environ. Sci. Technol., 38 (2004), 3189-94
45. Cunliffe A. M., Williams P. T., "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 44 (1998), 131-52
46. Lopez G., Olazar M., Amutio M., Aguado R., Bilbao J., "Influence of Tire Formulation on the Products of Continuous Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor", Energy & Fuels, 23 (2009), 5423-31
47. Pella, Colombo, An. Chem., 44,1563, (1972)
48. Kirsten, An Chim. Acta, 100, 279, (1978)
49. Xianwen Dai, Xiuli Yin, Chuangzhi Wu, Wennan Zhang, Yong Chen, "Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor", Energy, 26 (2001), 385-99
50. Díez C., Martínez O., Calvo L.F., Cara J., Moràn A., "Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered", Waste Management 24 (2004), 463-9
51. Ulbig P., Hoburg D, "Determination of the calorific value of natural gas by different methods", Thermochemica Acta, 382 (2002), 27-35
52. Roy C., Labrecque B., Caumia B. de, "Recycling of scrap tyres to oil and carbon black by vacuum pyrolysis", Conserv. Recycl., 4 (1990), 203–13
53. Williams P.T., Besler S., Taylor D.T., "The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition" Fuel, 69 (1990) 1474–82
54. Argemi R., Rodriguez N., Franco S., "Pirolisis de pneumáticos para autogeneración eléctrica", Ing. Quim, (1995) 159-63

55. Saini G., Mentasti E., "Fondamenti di Chimica Analitica – Analisi Chimica Strumentale", Torino, UTET Libreria, 1995, pp. 356-62
56. Fonte: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gas_chromatograph.png
57. Fonte : <http://www.agilent.com>
58. Berrueco C., Esperanza E., Mastral F.J., Ceamanos J., García-Bacaicoa P., "Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 74 (2005) 245-53
59. Galvagno S., Casu S., Casabianca T., Calabrese A., Cornacchia G., "Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results", Waste Management, 22 (2002), 917-33
60. Fifield F.W., Kealey D., "Chimica analitica – teoria e pratica", 1st ed, Zanichelli, 1999, Ch. 8
61. Fonte: www.panalytical.com
62. Lee W.K., "Solid-Gel interactions in Geopolymer", PhD Thesis, University of Melbourne, Australia, 2002, Ch.1
63. Fonte: <http://www.xrf-supplies.com>
64. Armigliato A., Valdrè U., "Microscopia Elettronica a Scansione e Microanalisi – Parte I", Bologna, 1980
65. Fonte: [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Schema_MEB_\(en\).svg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Schema_MEB_(en).svg)
66. Armigliato A., Valdrè U., "Microscopia Elettronica a Scansione e Microanalisi – Parte II", Bologna, 1980
67. Fonte: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Auger_Process.jpg

Ringraziamenti

Il primo ringraziamento è per il professor Loris Giorgini, che mi ha proposto questo lavoro di tesi e che, specialmente nell'ultimo periodo, si è dimostrato comprensivo, presente e rassicurante, nonostante i ritardi e le difficoltà. In secondo luogo grazie a Curti S.p.A. ed agli ingegneri Bortolani, Nobili e Tosi per avermi dato l'opportunità di seguire la crescita di questo impianto, è stata un'esperienza irripetibile. Un grandissimo grazie spetta a Massimo Cavazzoni e soprattutto a Chiara Leonardi, compagni di avventura in questa sperimentazione. Un grazie ai miei amici, vi ho trascurato un po' negli ultimi mesi ma ci siete sempre stati nei momenti di bisogno, non lo dimenticherò e rimedierò. Un grazie speciale alla mia famiglia, che mi ha permesso di raggiungere anche questo risultato. Questa tesi, questa laurea, sono per voi. Grazie.

Infine, vorrei ringraziare la persona che più di tutte ha vissuto insieme a me i momenti esaltanti e di tensione, di felicità e sconforto, che culminano oggi con questo risultato. Mi sei stata vicina in questi due anni, mi hai sopportato e spronato a dare sempre il meglio, e se sono arrivato a questo traguardo il merito è in gran parte tuo. Spero di averti al mio fianco in ogni sfida ed ogni traguardo a venire. Grazie, cuore mio. Grazie Francesca.