



Processi per la valorizzazione di rifiuti nel settore delle plastiche miste

Lorenzo Maria Cafiero, Maurizio Coronidi, Riccardo Tuffi, Pietro Garzone

Convegno AIDIC "Recupero e valorizzazione di residui industriali e rifiuti"

Roma, 21 ottobre 2011

Attività nel trattamento delle plastiche da rifiuto: la convenzione CNR-ENEA

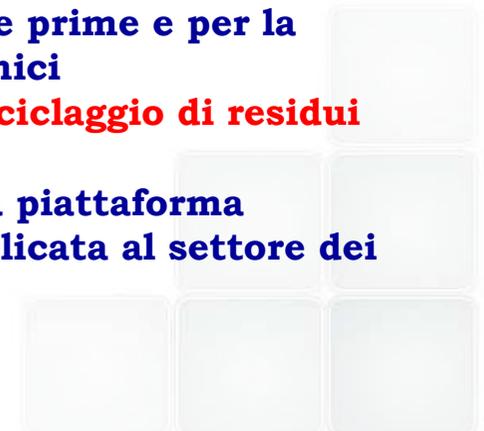


PROGETTO STRATEGICO “AMBIENTE” - SUPPORTO ALLO SVILUPPO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE NEL SUD: INTERVENTI PILOTA PER LA SOSTENIBILITÀ E LA COMPETITIVITÀ DI PESCA, TURISMO ED AREE INDUSTRIALI

Progetto: Tecnologie per la sostenibilità dei sistemi produttivi

- WP.1** **Sostenibilità di sistemi produttivi nel territorio della Regione Sicilia: un intervento pilota nei settori delle Apparecchiature Elettroniche e della Plastica**
- WP.2** **Il Turismo ecocompatibile: un intervento pilota nell'Isola di Lampedusa**
- WP.3** **Valutazione delle ricadute e della replicabilità dei risultati del progetto**
- WP.4** **Coordinamento, rapporti con l'esterno e disseminazione dei risultati**

- WP.1 – Task 1** **Tecnologie per il recupero di materie prime e per la gestione integrata dei rifiuti elettronici**
- WP.1 – Task 2** **Tecnologie per la valorizzazione e riciclaggio di residui nel settore delle plastiche miste**
- WP.1 – Task 3** **Sviluppo ed implementazione di una piattaforma regionale di simbiosi industriale applicata al settore dei RAEE e delle plastiche**



Attività e tempistica



Attività	Semestre					
	1	2	3	4	5	6
1 - Analisi e valutazione cicli tecnologici	■	■				
2 - Sviluppo dei processi in scala banco	■	■	■			
3 - Realizzazione del dimostratore			■	■		
4 - Sperimentazione del dimostratore					■	■
5 - Modellazione soluzioni impiantistiche				■	■	■

Inizio: maggio 2011

Termine: maggio 2014



Localizzazione delle attività



Le plastiche da rifiuto considerate



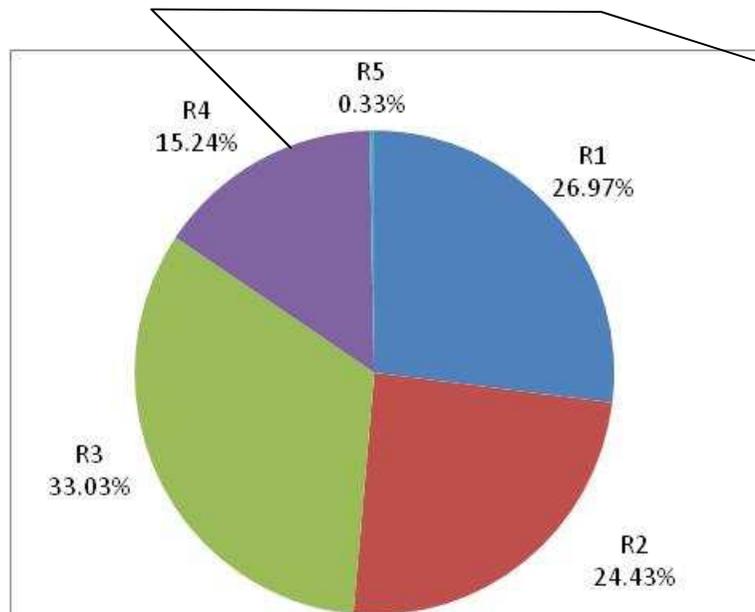
Scocche PC



**Plastiche da
schede elettroniche**



**Misto poliolefinico
"Plasmix" (Corepla)**



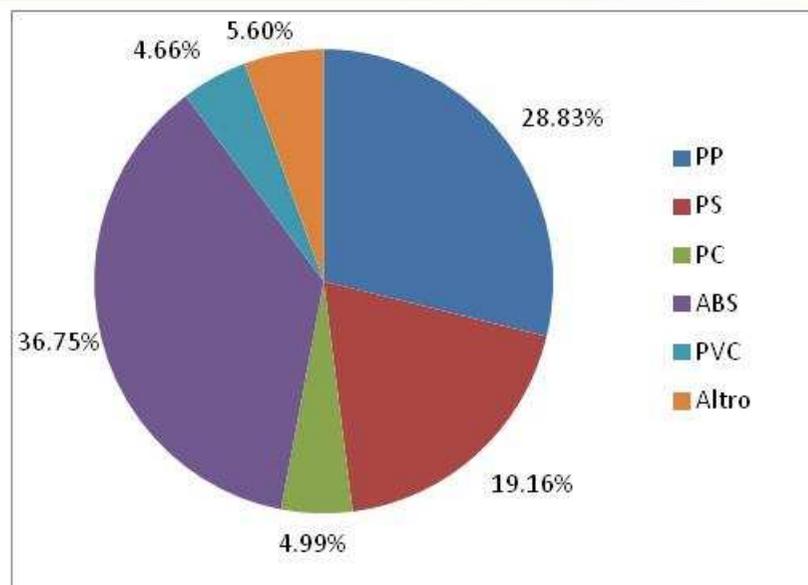
**R4: Piccoli elettrodomestici
(Telefonini, computer ,...)**

Principali questioni:

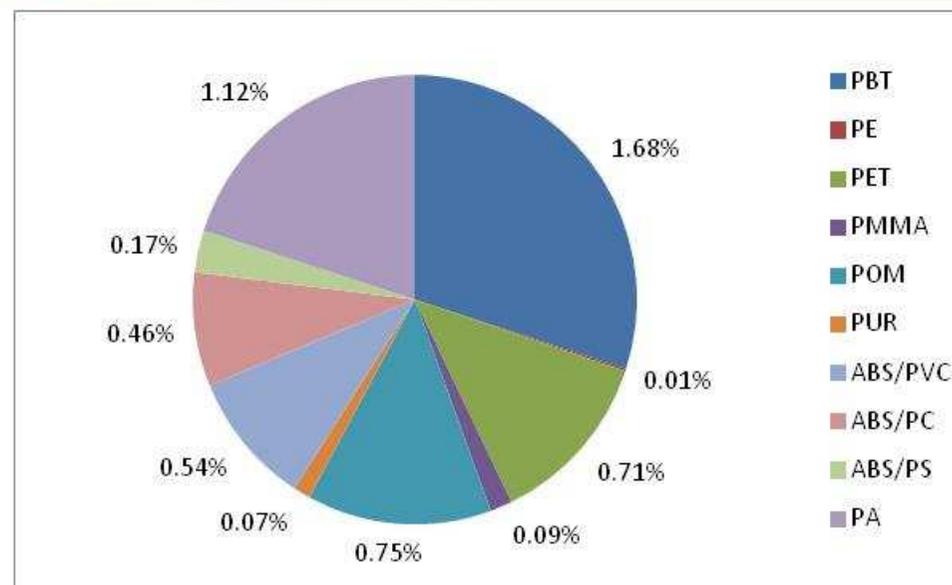
- Estrema eterogeneità della composizione merceologica e polimerica;
- Presenza di ritardanti di fiamma (PBDE, PBB);
- Presenza di resine termoindurenti

Fonte: Rapporto RAEE 2010

La composizione delle plastiche



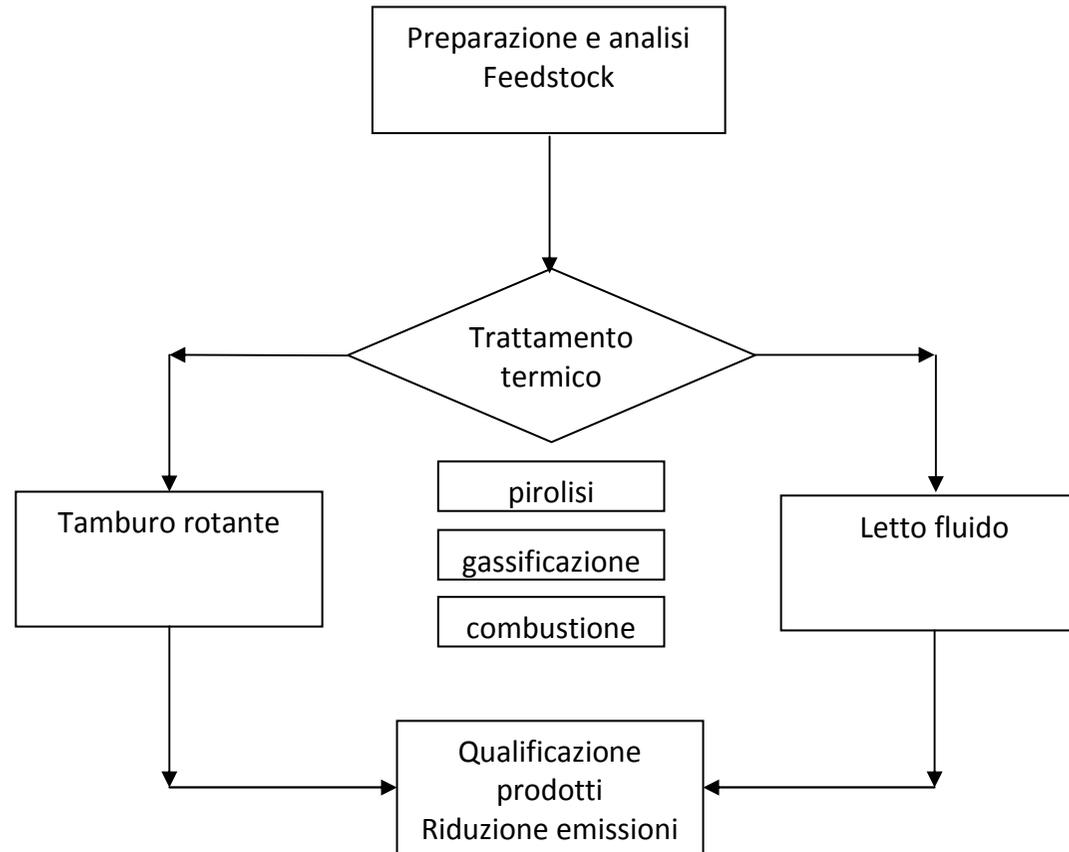
Polimeri nei RAEE



Ripartizione della voce "altro"

Fonte: Dimitrakakis E., J. A. (2009). Small WEEE: determining recyclables and hazardous substances in plastics. *Journal of hazardous materials*, 161, 913-919.

Il processo da sviluppare



Sviluppo dei processi di trattamento termico su scala banco



Caratterizzazione dei materiali in ingresso.

- Identificazione polimeri mediante spettroscopia IR;
- Composizione Elementare mediante combustione seguita da analisi dei gas (gas cromatografia e potenziometrica su soluzioni di lavaggio);
- Analisi immediata e temperatura fusione ceneri per via termogravimetrica;
- Potere calorifico per via calorimetrica

Sviluppo del processo

- Cinetiche di reazione (pirolisi/combustione) mediante TG-DTA e accoppiamento con analisi dei gas evolventi (GC e FT-IR);
- Studio dell'influenza di additivi alcalini (olivina, dolomite, ossidi di calcio,...) e olefinici (PE, PP) sulla riduzione dell'emissione di composti bromurati e alogenati in fase gassosa mediante prove termiche in forno statico
- Allestimento di prove in continuo (pirolisi, gassificazione, combustione) in forno tubolare rotativo, variando portata e composizione gas (ossigeno, azoto, e loro miscele) e temperatura.

SCOPO: ottimizzare il contenuto energetico del gas prodotto minimizzandone il tenore di inquinanti



La strumentazione analitica disponibile



Triturazione (mulino a coltelli)

**Trattamenti termici statici in
atmosfera controllata;**

Calorimetria

Analisi elementare

**Termogravimetria e analisi
termica differenziale;**

Gascromatografia;

Spettroscopia FT-IR



Progettazione e realizzazione di un impianto dimostrativo



Il dimostratore sarà progettato e realizzato sulla base dei parametri di processo ottimizzati su scala banco.

In linea di principio sarà costituito da un reattore tubolare in grado di lavorare ad elevata temperatura (fino a 1500 °C).

Il dimostratore sarà equipaggiato con i sistemi di:

- **caricamento solidi;**
- **raffreddamento e condensazione dei tar;**
- **lavaggio gas acidi;**
- **letto a carboni attivi**
- **monitoraggio delle emissioni.**

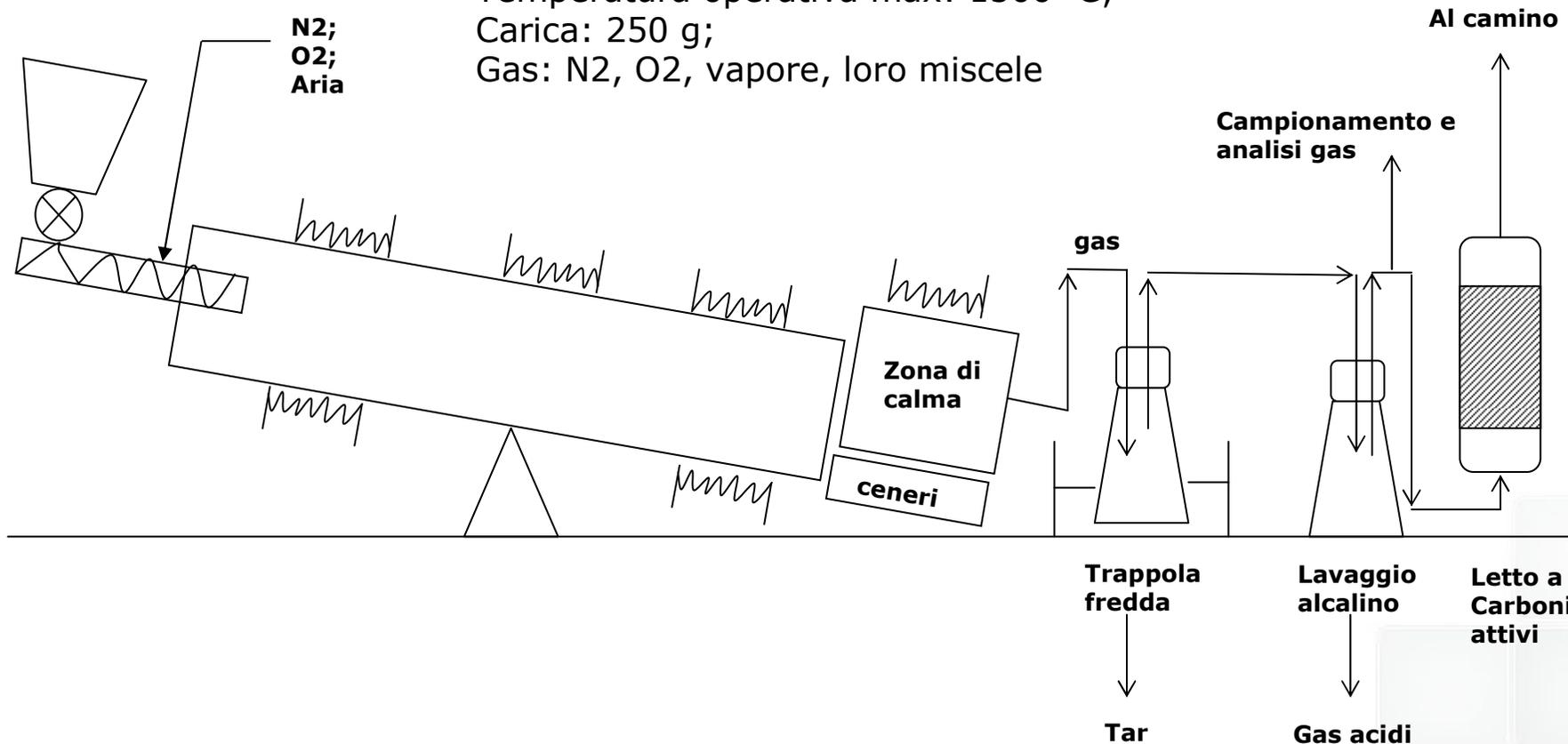


Sperimentazione con forno tubolare rotativo continuo da laboratorio



Caratteristiche forno:

Diametro: 10 cm; Lunghezza riscaldata: 60 cm
Fornace in allumina con riscaldamento a 3 zone;
Temperatura operativa max: 1500 °C;
Carica: 250 g;
Gas: N₂, O₂, vapore, loro miscele



Sperimentazione del dimostratore

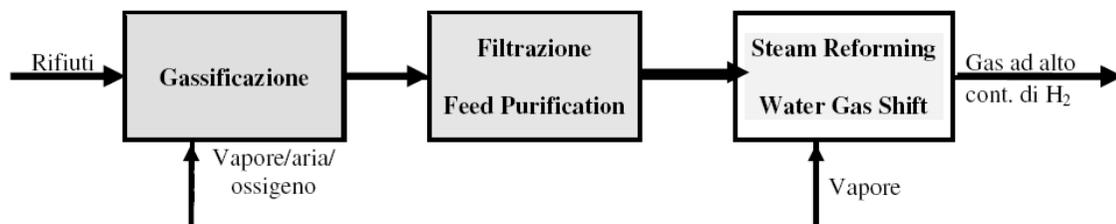


Esecuzione di una campagna sperimentale dimostrativa in scala pilota di trattamento termico di plastiche miste, finalizzata a:

- **assicurare la regolarità dell'inserimento del materiale da trattare e gestire la formazione di sottoprodotti incrostanti;**
- **arricchire e qualificare il gas prodotto;**
- **Ottenere le condizioni operative ottimali (temperatura, tempi, gas reattivi, rapporto gas/carica in ingresso,...)**



Sperimentazione con forno a letto fluido in scala pilota

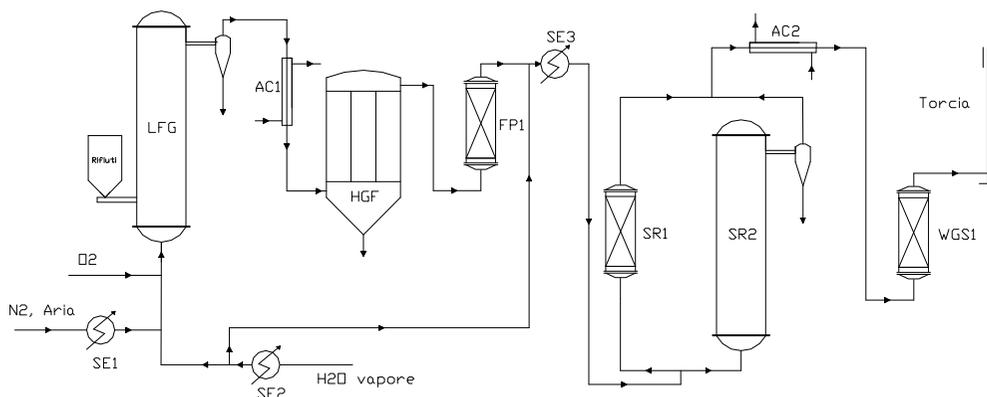


Caratteristiche forno letto fluido bollente (LFB):

- Letto Fluido Bollente in AISI 310 operante fino a temperature oltre 800°C;
- Portata solidi: fino a 10 kg/h
- Monitoraggio di temperatura e pressione lungo il profilo del reattore,
- Recupero ceneri mediante ciclone
- Immissione dell'alimentazione tramite coclea raffreddata ad acqua

Sequenza trattamenti:

1. Sezione di preparazione agenti gassificanti (O₂, N₂, vapore, loro miscele)
2. Pirolisi, Gassificazione, Combustione in LFB
3. Raffreddamento effluenti gassosi a 400°C e depolverazione,
4. Gas upgrading: reattore di steam reforming (SR1) e di water gas shift (WGS1)



LEGENDA
 SE1 - Surriscaldatore N2, O₂ ed Aria
 SE2 - Surriscaldatore vapore
 SE3 - Surriscaldatore gas di processo
 LFG - Gassificatore a letto Fluido
 HGF - Filtro alta temperatura
 FP1 - Reattore di feed purification
 SR1 - Reformer a letto Fisso
 SR2 - Reformer a letto Fluido
 WGS1 - Reattore di water gas shift
 AC1 - Scambiatori di calore ad aria
 AC2 - Scambiatori di calore ad acqua



Qualificazione del syngas



Il syn-gas può essere impiegato in vari processi di sintesi tra i quali quello di Fischer Tropsch per la produzione di "syn-crude" da affiancarsi a quello analogo ricavabile da idrocarburi mediante processi tradizionali.

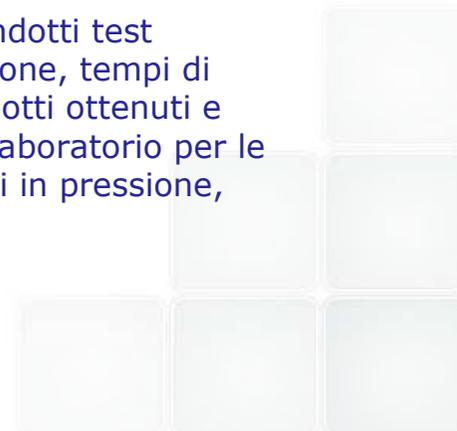
I prodotti di sintesi Fischer-Tropsch sono ad esempio: i combustibili liquidi e chimici compreso il metanolo, combustibile diesel, etanolo sintetico,... La convenienza di ricorrere al syngas come materia prima per le reazioni di sintesi è funzione del prezzo del petrolio e dei costi di depurazione dalle sostanze inquinanti. Al crescere del prezzo del petrolio, si prevede che il syngas da rifiuti possa rappresentare un'alternativa economica.

Ottimizzazione syngas mediante reazioni di water gas shift e/o reforming

Obiettivo della task sarà quello di ottenere un syngas con concentrazioni di CO ed H₂ tali da rendere possibile l'alimentazione della sezione di sintesi FT. In particolare su catalizzatore commerciali saranno condotti test sperimentali tesi a: verificare l'influenza delle condizioni operative (temperatura, tempi di residenza e rapporto composizione carica/vapore) sull'ottenimento dalla composizione ottimale per la sintesi; l'influenza delle condizioni operative sui fenomeni di "avvelenamento" e "fouling".

Processo di sintesi Fischer Tropsch in scala banco.

Con l'ausilio di catalizzatori commerciali precedentemente individuati, saranno condotti test sperimentali miranti alla definizione di condizioni di processo (temperatura, pressione, tempi di residenza, composizione carica H₂/CO) sulla efficienza della sintesi, principali prodotti ottenuti e selettività. Nella task si provvederà alla realizzazione del circuito sperimentale di laboratorio per le attività descritte e costituita da sezione di misura e miscela gas, reattore di sintesi in pressione, sistema di termostatazione reattore, scarico prodotti e depressurizzazione.



Controllo inquinanti



Tra i maggiori ostacoli di natura ambientale al trattamento termico di plastiche di RAEE è l'elevata concentrazione di alogeni (1 -5% di Cl; 1- 3% Br) che si convertono in composti policiclici aromatici alogenati che si accumulano nei prodotti di pirogassificazione. La sperimentazione prevederà l'indagine su una serie di tecniche per il loro contenimento

Pirolisi a temperature moderate

Diversi lavori (Uddin M. A., 2003, Ragazzi M., 2010, Bockhorn H., 1998) hanno dimostrato l'efficacia di un pretrattamento di pirolisi a temperatura moderate (200 – 350 °C) per la dealogenazione di plastiche miste. Il procedimento si rivela particolarmente efficace con il PVC perché viene rimosso il cloro senza che venga compromessa la struttura del polimero; quest'ultima può subire il cracking in un secondo stadio a temperatura più elevata (intorno a 500°C), producendo un olio con ridotto contenuto di inquinanti.

Impiego di donatori di idrogeno

I seguenti polimeri (LDPE, HDPE, PBD, PS, PA-6, PA-6,6, PAN), elencati in base alla loro efficacia decrescente possono agire sulla debromurazione dei BFR quali ad esempio i polibromofenoli nel corso di pirolisi a basse temperature (200 – 400 °C). Le reazioni tra i polimeri olefinici e i PBF conducono alla formazione di monobromofenoli e successivamente di fenoli semplici e HBr. La promozione di questo tipo di reazioni inibisce o ritarda la formazione di idrocarburi bromo aromatici o policiclici allo stato gassoso che rappresentano un grave rischio per l'ambiente e la salute (Luda M. P., 2011).

Impiego di additivi alcalini

Assorbenti compositi al calcio-, ferro- e potassio-carbonio si sono rivelati molto efficaci nella neutralizzazione di gas alogenidrici (HCl e HBr) nei trattamenti termici di polimeri additivati con ritardanti di fiamma al bromo o all'azoto

Recupero di Bromo e Cloro attraverso lavaggio chimico

Lavaggio a più stadi, con pH diversi e aggiunta di agente riducente per la cattura di Br e Cl sotto forma di HBr e HCl

Grazie per l'attenzione



Riferimenti bibliografici



- APME, T. S. (2001). *Information system on plastics waste management in Europe, 1999 data*.
- Blazsò M., C. Z. (2002). Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 64, 249-261.
- Bockhorn H., H. A. (1998). Dehydrochlorination of plastic mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 49, 97-106.
- Boerrigter H., O. A. (2003). Bromine recovery from the plastics fraction of waste of electric and electronic equipment (WEEE) with staged gasification. *ECN Biomass* , 1-6.
- Brandrup. (1996). *Recycling and Recovery of Plastics*. Muenchen, Vienna, New York: Hanser Publishers.
- Brebu M., B. T. (2004). Thermal degradation of PE and PS mixed with ABS-Br and debromination of pyrolysis oil by Fe- and Ca-based catalysts. *Polymer Degradation and Stability* , 84, 459-467.
- COREPLA. *Dati di produzione 2008*.
- Dimitrakakis E., J. A. (2009). Small WEEE: determining recyclables and hazardous substances in plastics. *Journal of hazardous materials* , 161, 913-919.
- Luda M. P., B. A. (2011). Thermal hydrodehalogenation of 2,4 dibromophenol by polymeric materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 90, 63-71.
- Menad D., B. B. (1998). Combustion of plastics contained in electric electronic scrap. *Resources Conservation Recycling* , 24, 65-85.
- RAEE, C. d. (2011). *RAPPORTO ANNUALE 2010 SUL SISTEMA DI RITIRO E TRATTAMENTO DEI RIFIUTI DA APPARECCHIATURE ELETTRICHE ED ELETTRONICHE IN ITALIA*.
- Ragazzi M., I. M. (2010). Disposal of PVC by pyrolysis: characterization of the process and lab scale reactor tests. *Proceedings Venice 2010 Third Symposium on energy from Biomass and Waste* .
- Report, A. S. (2000). *Assessing the eco-efficiency of plastics packaging waste recovery*. No 8034/GB/01/00.
- Schlummer, M. G. (2007). Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. *Chemosphere* , 67, 1866-1876.
- Uddin M. A., B. T. (2003). Debromination of flame retardant high impact polystyrene (HIPS) by hydrothermal treatment and recovery of bromine free plastics. *Green Chemistry* , 5, 260 -263.
- Unire, F. (2009). *L'Italia del Riciclo - 10^a Edizione*.
- Velhøw J., B. B. (2010). *Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities*. APME - Forschungszentrum Karlsruhe - EBFRIIP.
- Yamawaki. (2003). The gasification recycling technology of plastics WEEE containing brominated flame retardants. *Fire and materials* , 27, 315-319.