CARATTERIZZAZIONE E VALUTAZIONE COMPARATA DELLE EMISSIONI DERIVANTI DALL'UTILIZZO DI BIOMASSA E POLIETILENE NELLA CENTRALE "CURTI" DI VALLE LOMELLINA (PV)

A cura di
Mauro Rotatori, Ettore Guerriero, Silvia Mosca, Claudia Salvestrini, Daniele Montecchio, Riccardo Ferrario

in copertina: foto/Flickr: Andrea.83, Alerosasco, Maxfear, Ferdero, Stefano Rossini, Otrebor66

INDICE

1. Introduzione 9
1.1 Il Consorzio PolieCo 14
1.1.1 Utilizzazione dei rifiuti di polietilene 15
1.2 L'impianto di Valle Lomellina (PV) 18
1.2.1 L'autorizzazione integrata ambientale e limiti emissivi 18
1.2.2. La qualifica "impianto a fonti rinnovabili" (IAFR) 20
1.2.3 Quadro produttivo-impiantistico 21
1.3 Biomassa vegetale 24
1.4 Il polietilene 28
1.4.1 PoliGen® 33

2. Esecuzione delle campagne di misura 37
2.1 Parametri investigati e metodiche utilizzate 37

3. Verifica in campo dello SME 39
3.1 Linee di prelievo 40
3.3 Metodiche utilizzate 40
3.3.1 Umidità (H2O) 40
3.3.2 Portata, temperatura e pressione 40
3.3.3 Ossigeno (O2) 41

4. Determinazione delle polveri totali 43
4.1 Campionamento 43
4.2 Analisi 44

5. Determinazione dei microinquinanti organici 45
5.1 Emissioni 45
5.1.1 Campionamento 45
5.1.2 Analisi 46

5.1.2.1 Estrazione 46
5.1.2.2 Purificazione dell'estratto 46
5.1.2.3 Analisi strumentale 47
5.2 Ceneri 48

6. Determinazione dei metalli 49
6.1 Campionamento 49
6.2 Analisi 49

7. Risultati 51
7.1 Verifica di linearità dello SME 52
7.2 Polveri totali 60
7.3 Metalli 60
7.4 Microinquinanti organici 63
7.4.1 Emissioni 65
7.4.1.1 PCDD/F e dl-PCB 65
7.4.1.2 IPA 70
7.4.2 Ceneri 71
7.4.2.1 PCDD/F e dl-PCB 72
7.4.2.2 IPA 73
7.5 Fattori di emissione 74

8. Conclusioni 79

ALLEGATO 1 DATI SME 81

ALLEGATO 2 Studio POLIGEN (a cura della PolieCo) 95

ELENCO FIGURE

Fig. 1.1 - Impianti a biomasse in Italia
Fig. 1.2 - Produzione da impianti a biomasse in Europa sul totale da fonti rinnovabili
Fig. 1.3 - Composizione merceologica di RSU in Italia (% in peso)
Fig. 1.4 - Schema a blocchi della attività di produzione di energia elettrica e produzione acido silicico
Fig. 1.5 - Glumelle di riso
Fig. 1.6 - Composizione chimica della lolla di riso
Fig. 1.7 - Produzione mondiale di materie plastiche
Fig 1.8 - Distribuzione della produzione mondiale di polimeri
Fig. 4.1 - Schema della linea di campionamento delle polveri totali
Fig. 5.1 - Schema della linea di campionamento dei microinquinanti organici
Fig. 6.1 - Schema della linea di campionamento dei metalli
Fig. 7.1 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni medie delle polveri totali per ogni campagna sperimentale
Fig. 7.2 - Contributo percentuale di ciascun elemento per ogni misura dei metalli in emissione
Fig. 7.3 - Distribuzione dei singoli congeneri di PCDD/F per ogni campionamento
Fig. 7.4 - Distribuzione dei singoli congeneri di dl-PCB per ogni campionamento
Fig. 7.5 - Rappresentazione grafica del contributo percentuale dei microinquinanti organici PCDD/F e dl-PCB sulle polveri totali
Fig. 7.6 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni di IPA sulle polveri
Fig. 7.7 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni medie di PCDD/F nelle ceneri
Fig. 7.8 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni medie di PCDD/F nelle ceneri
Fig. 7.9 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni medie di IPA nelle ceneri
Fig. 7.10 - Rappresentazione grafica dei fattori di emissione di IPA
Fig. 7.11 - Rappresentazione grafica dei fattori di emissione di PCDD/F
Fig. 7.12 - Rappresentazione grafica dei fattori di emissione di dl-PCB

ELENCO TABELLE

Tab. 1.1 - Prodotti ottenuti da pirolisi termica e catalitica di 4 tipi di PE a 430°C
Tab. 1.2 - Prodotti della pirolisi di LDPE a varie temperature di esercizio
Tab. 1.3 - Prodotti aromatici negli oli derivanti dalla pirolisi di polietilene (LDPE) in un reattore a letto fluido, in relazione alla temperatura
Tab. 1.4 - Limiti emissivi dell'impianto
Tab. 1.5 - Sottoprodotti colturali e scarti di lavorazione: proprietà chimico fisiche
Tab. 1.6 - Caratteristiche del CDR e del CDR-Q
Tab. 2.1 - Schema riassuntivo dei campionamenti
Tab. 7.1 - Portata di PoliGen stimata negli assetti di conduzione mista
Tab. 7.2 - Portata di PoliGen effettiva durante le campagne sperimentali ad assetto di conduzione mista
Tab. 7.3 - Verifica di linearità dello SME per l'ossigeno
Tab. 7.4 - Verifica di linearità dello SME per la CO2
Tab. 7.5 - Verifica di linearità dello SME per la CO
Tab. 7.6 - Verifica di linearità dello SME per NO
Tab. 7.7 - Verifica di linearità dello SME per SO2
Tab. 7.8 - Verifica di linearità dello SME per COT
Tab. 7.9 - Verifica di linearità dello SME per HCl
Tab. 7.10 - Risultati medi delle polveri totali per ogni campagna sperimentale
Tab. 7.11 - Risultati medi di concentrazione dei metallic per ogni campagna sperimentale
Tab. 7.12 - Fattori di tossicità equivalente per PCDD/F
Tab. 7.13 - Fattori di tossicità equivalente per dl:PCB
Tab. 7.14 - Concentrazioni medie di PCDD/F per ogni campagna sperimentale di misura
Tab. 7.15 - Concentrazioni medie di dl-PCB per ogni campagna sperimentale di misura
Tab. 7.16 - Concentrazione di PCDD/F e dl-PCB sulle polveri totali
Tab. 7.17 - Concentrazioni medie di IPA per ogni campagna sperimentale di misura
Tab. 7.18 - Concentrazioni medie di IPA sulle polveri totali
Tab. 7.19 - Concentrazioni medie di PCDD/F nelle ceneri per ogni campagna sperimentale di misura
Tab. 7.20 - Concentrazioni medie di dl-PCB nelle ceneri per ogni campagna sperimentale di misura
Tab. 7.21 - Concentrazioni medie di IPA nelle ceneri per ogni campagna sperimentale di misura
Tab. 7.22 - Fattori di emissione di IPA, dl-PCB e PCDD/F per kg di scarto plastico usato

Premessa

Il Consorzio Nazionale per il Riciclaggio dei Rifiuti dei Beni a base di Polietilene (Consorzio PolieCo) ha manifestato interesse a valutare l'impatto ambientale dell'uso di cascami di polietilene in un impianto a biomasse, finalizzato al recupero energetico.
Pertanto, ha stipulato una convenzione in collaborazione con il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto sull'Inquinamento Atmosferico (CNR-IIA) al fine di monitorare le emissioni prodotte da un impianto durante l'utilizzo del combustibile misto biomassa/ cascami di polietilene.
Le prove sperimentali sono state condotte presso l'impianto Curti Srl di Valle Lomellina (Pavia), che utilizza biomassa costituita principalmente da lolla di riso ed è titolare di una Autorizzazione Integrata Ambientale che contempla anche l'utilizzo dei rifiuti provenienti dalla produzione del polietilene. Il polietilene utilizzato durante la sperimentazione (PoliGen® di qualità 3) è stato preselezionato e certificato direttamente dal Consorzio PolieCo.
L'indagine sul campo condotta dal CNR-IIA si è occupata di valutare i fattori di emissione nel punto di emissione E12 relativo alla centrale termoelettrica, impiegando lolla di riso come combustibile e percentuali crescenti di rifiuti derivanti dalla produzione di beni in polietilene fino ad arrivare al 15% della potenza termica dell'impianto.
Sono stati presi in considerazione sia i macroinquinanti che i microinquinanti. I macroinquinanti (CO_2, CO, O_2, SO_2, NO, NO_2, HCl, TOC) sono stati osservati con la strumentazione di monitoraggio in continuo presente nel punto di emissione della caldaia monitorata; inoltre, con metodi discontinui si sono determinati i seguenti parametri:

- Portata (temperatura, pressione, umidità)
- Polveri totali (PTS particolato totale sospeso)
- PolicloroDibenzo-p-Diossine e PoliCloroDibenzoFurani (PCDD/F)
- Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)
- PoliCloroBifenili dioxin like (dl-PCB)
- Metalli Pesanti (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Cd, Tl)

Sia i dati in continuo che i campionamenti dei parametri ottenuti con metodi discontinui sono stati ottenuti per ogni miscela di alimentazione lolla-polimeri, dopo il raggiungimento del regime stazionario e il successivo condizionamento dell'impianto.
Le prove di misura, per ogni campagna sperimentale, si sono protratte con cadenza settimanale.

1. Introduzione

Ai sensi della legislazione comunitaria (Dir. 2009/28/CE[1]) sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, con il termine "*biomassa*" deve intendersi "la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acqua coltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani". La definizione include una vastissima gamma di materiali, vergini o residuali di lavorazioni agricole e industriali, che si possono presentare in diversi stati fisici, con un ampio spettro di poteri calorifici. In funzione della tipologia di biomassa e quindi della tecnologia più appropriata per la relativa valorizzazione energetica, così come a seconda della taglia di interesse e degli usi finali dell'energia prodotta, termici e/o elettrici, è possibile adottare una pluralità di soluzioni impiantistiche. La combustione diretta della biomassa, in forni appositi, ne comporta una ossidazione totale ad alta temperatura. Essa può essere condotta secondo differenti tecnologie, basate quasi unicamente sul ciclo Rankine a condensazione: in sospensione, su forni a griglia fissa o mobile, su letto fluido.

L'ultimo rapporto statistico pubblicato dal Gestore dei Servizi Energetici (GSE) sulle biomasse[2], fornisce il quadro delle principali caratteristiche degli impianti a biomasse in esercizio in Italia a fine 2009. In tabella 1.1 sono riportate numerosità e potenza efficiente lorda degli impianti alimentati a biomasse negli ultimi anni:

	Numerosità*			Potenza efficiente lorda [kW]		
	2007	2008	2009	2007	2008	2009
Solidi	109	110	122	989.747	1.068.485	1.255.406
- RSU	64	65	69	594.530	619.475	781.964
- Biomasse solide	45	45	53	395.217	449.010	473.442
Biogas	215	239	272	347.135	365.648	378.181
Bioliquidi	-	12	42	-	121.209	384.967
Biomasse	**312**	**352**	**419**	**1.336.882**	**1.555.342**	**2.018.554**

** In un impianto possono coesistere più sezioni alimentate con diverse tipologie di biomasse. Per cogliere questa molteplicità, la numerosità rappresenta nella classificazione per combustibile tutte le sezioni alimentate con quella specifica tipologia di biomassa. È invece pari, a livello complessivo, al numero di impianti presenti in Italia.*
Per definizione queste grandezze vengono calcolate al netto di quegli impianti che utilizzano prevalentemente combustibili tradizionali ma che allo stesso tempo concorrono nella determinazione della produzione totale da biomasse.

Tab. 1.1 - Numerosità e potenza efficiente lorda degli impianti alimentati a biomasse in Italia

[1] *DIRETTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 23 aprile 2009 sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE*

[2] *GSE - Biomasse e Rifiuti 2009 - febbraio 2011*

Gli impianti a biomasse sono aumentati di 40 e di 67 unità rispettivamente nel 2008 e nel 2009, e la loro potenza efficiente lorda del 16,3% e del 29,8%, rispettivamente.
Nell'arco temporale compreso tra il 1999 e il 2009, il parco impianti a biomasse è cresciuto in maniera considerevole (fig. 1.1): il tasso medio annuo di crescita è stato pari al 10,4% per la numerosità e al 14,8% per la potenza installata. Tale crescita è stata caratterizzata da una dimensione media, in termini di potenza, sempre più consistente: gli impianti nel 1999 hanno potenza installata media pari a 3,2 MW che cresce fino a 4,8 MW nel 2009.

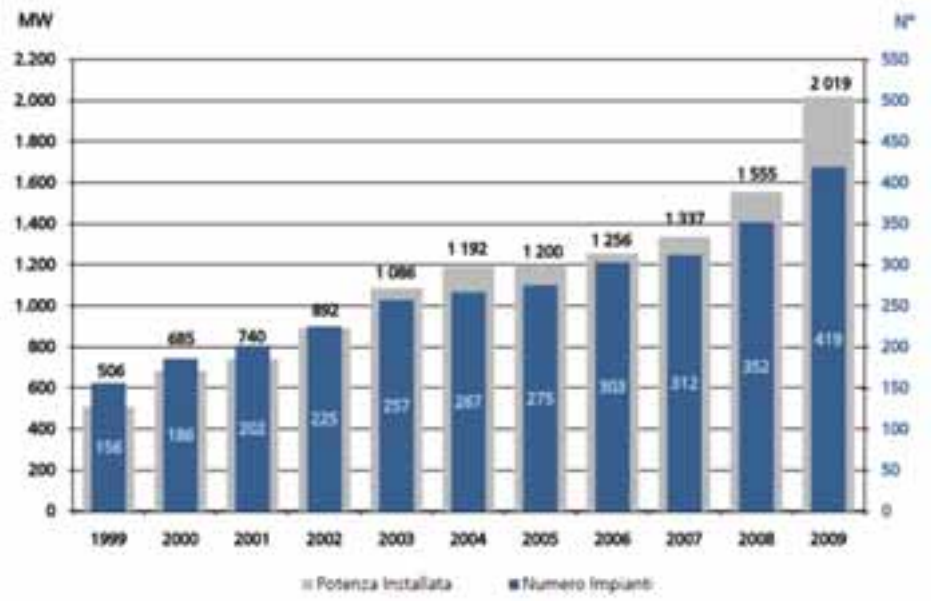


Fig. 1.1 - Impianti a biomasse in Italia

A differenza di altre fonti rinnovabili, gli impianti a biomasse sono presenti in tutte le Regioni italiane seppur con una distribuzione diversa. Oltre il 50% della potenza installata è localizzata in sole tre Regioni, la Lombardia, l'Emilia Romagna e la Campania; la Lombardia possiede circa il 21% degli impianti e il 23% della potenza installata rispetto all'intero territorio nazionale. Una diffusione rilevante si registra anche in Emilia Romagna, 15% degli impianti e 18% della potenza installata, e Campania, rispettivamente 4% e 10%.
Interessante anche il confronto con il resto d'Europa. Nell'Europa dei 15 la produzione da biomasse rappresenta il 18,8% della produzione da fonti rinnovabili. Al primo posto la Germania: dei 100,3 TWh prodotti in Europa nel 2009, il 33,8% viene da lì. Seguono, con percentuali intorno all'11%, Regno Unito e Svezia. L'Italia si colloca al 5° posto contribuendo con il 7,6% della produzione da biomasse. Anche per quel che riguarda il

peso relativo delle biomasse sulla produzione da fonti rinnovabili, il nostro paese è inferiore ai valori dell'UE15: si colloca infatti all'11° posto (fig. 1.2).

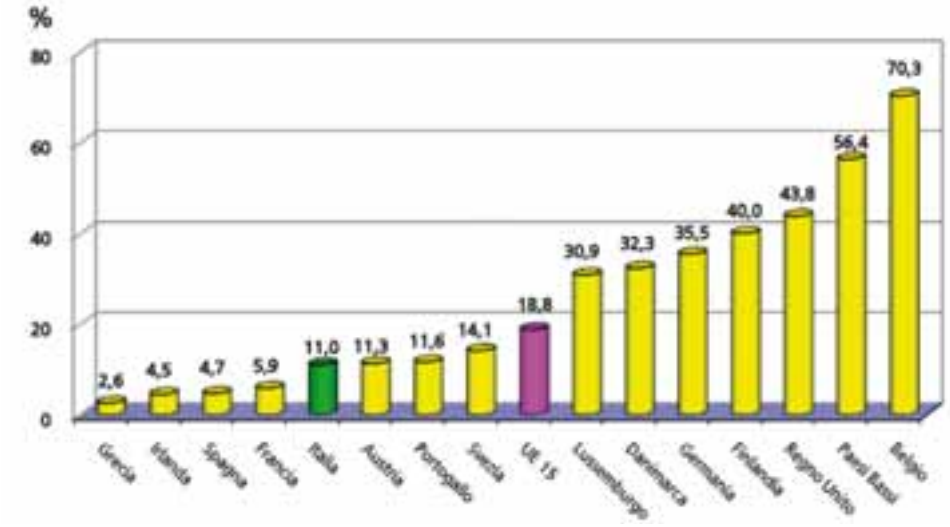


Fig. 1.2 - Rapporto tra la produzione da biomasse e la produzione da fonti energetiche rinnovabili in Europa

Biomasse e materiali termoplastici costituiscono una frazione importante dei rifiuti solidi urbani. I rifiuti di imballaggio in materie plastiche sono aumentati via via negli anni fino a diventare una quota decisamente importante all'interno della raccolta differenziata attuata presso le famiglie.

Le materie plastiche sono una vasta gamma di sostanze sintetiche costituite da una struttura polimerica: catene di monomeri (etilene, propilene, butadiene e stirene), derivati direttamente dalla rottura delle molecole degli idrocarburi, formate attraverso specifici processi di polimerizzazione e policondensazione. Le materie plastiche utilizzate per la realizzazione degli imballaggi sono i termoplastici, ovvero polimeri che possono essere riscaldati e lavorati, modellati e raffreddati bruscamente per mantenere la forma. Il processo è reversibile e garantisce elevata riciclabilità.

Sapere qual è la composizione dei RSU è altresì indispensabile al fine di programmarne al meglio la gestione e, dunque, lo smaltimento ed il riciclaggio.

La classificazione merceologica (frazione organica, materiali cellulosici, materiali plastici, materiali ferrosi, legno e tessili, tessili, inerti vari e sottovaglio a 20 mm) e chimico-fisica dei rifiuti solidi urbani è anch'essa, come la produzione, fortemente influenzata dal tenore di vita della popolazione e quindi dall'andamento dell'economia dello Stato o Regione in cui essa vive. La conoscenza di questi parametri dei RSU consentono di valutare, all'interno delle diverse soluzione tecniche di trattamento finale, quelle più appropriate per ognuna delle frazioni costituenti il rifiuto. I grafici che seguono (fig.

1.3) illustrano l'evoluzione della composizione merceologica di RSU in Italia rilevata negli ultimi 30 anni[3].

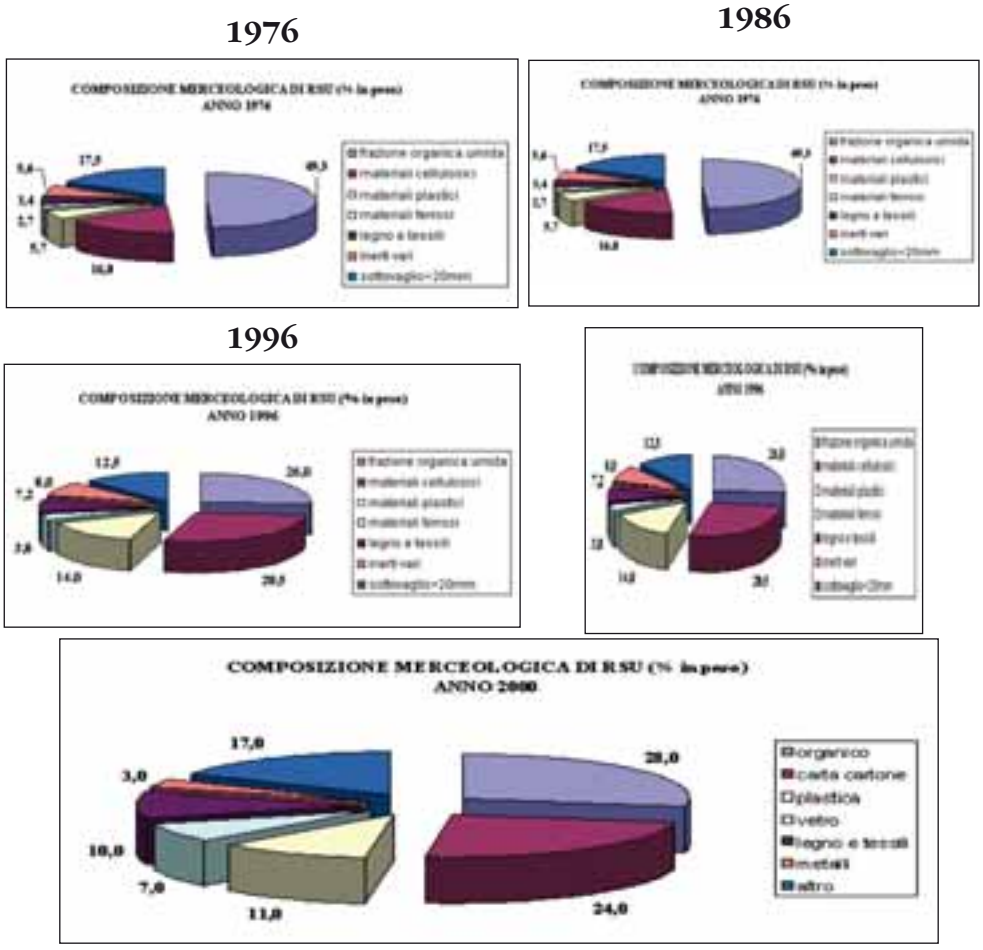


Fig. 1.3 - Composizione merceologica di RSU in Italia (% in peso)

Nell'ultimo ventennio la produzione di Rifiuti Solidi Urbani, cioè dei rifiuti che si generano nelle grandi aree metropolitane, è andata aumentando in modo vertiginoso (con un leggero calo negli anni più recenti, dovuto alla contrazione dei consumi), così come è andata cambiando la composizione media degli stessi, in dipendenza della qualità e tipologia dei consumi e quindi dell'economia, delle condizioni socio-politiche e delle abitudini di vita ed alimentari delle diverse aree geografiche e nazionali.
L'evoluzione quali-quantitativa dei rifiuti solidi urbani negli anni è tale da richiedere

[3] *D. Lostrangio e R. Pandolfo, Influenza dell'evoluzione quali-quantitativa dei rifiuti solidi urbani (RSU) sulla gestione degli stessi, in www.ambientediritto.it*

profondi mutamenti delle strategie di gestione dei sistemi di raccolta e funzionamento degli impianti di trattamento e smaltimento.

La direttiva quadro sui rifiuti, la 2008/98/CE, recepita in Italia con D. Lgs. 205/2010[4], ribadisce che l'obiettivo principale di qualsiasi politica in materia di rifiuti dovrebbe essere quello di ridurre al minimo le conseguenze negative della produzione e della gestione dei rifiuti sulla salute umana e sull'ambiente e che le politiche in materia di rifiuti dovrebbero altresì puntare a ridurre l'uso di risorse e promuovere l'applicazione pratica della gerarchia dei rifiuti.
Dal punto di vista della produzione e del trattamento dei rifiuti, si possono rintracciare alcune date fondamentali. La prima si colloca alla fine degli anni '80, quando ci si comincia a porre il problema dello smaltimento dei rifiuti di materie plastiche: nel 1988 si ha la pubblicazione del Decreto Legge che prevede la creazione di un "Consorzio per il recupero ed il riciclo dei contenitori in plastica", dal quale prende vita, l'anno dopo, Replastic (Consorzio nazionale per il riciclo dei contenitori in plastica) che, in breve tempo, coinvolge più di 4000 Comuni e ricicla oltre 110.000 tonnellate di contenitori in plastica l'anno.
Il 1997 è l'anno di uscita del decreto Ronchi, la normativa di riferimento per il recupero degli imballaggi usati, che stabilisce l'istituzione del Consorzio Nazionale Imballaggi (CONAI) e dei consorzi per singolo materiale.
Nel 1998 CONAI diventa operativo; nello stesso anno, Assoplast, insieme all'associazione dei trasformatori (Unionplast), si impegna per la creazione del "Consorzio Nazionale per la Raccolta, il Riciclo e il Recupero dei rifiuti di Imballaggi in plastica" (Corepla), che ingloba Replastic e diviene il più grande Consorzio di recupero italiano ed il secondo in Europa. Tra i compiti di Corepla, lavorare per uniformare gli imballaggi in plastica, in modo da agevolarne il trattamento e la valorizzazione. Sempre nel 1998, nasce il "Consorzio obbligatorio per il riciclaggio dei rifiuti di beni in polietilene" (PolieCo), che riunisce produttori, importatori, trasformatori, associazioni nazionali di categoria di imprese di raccolta, trasporto, stoccaggio, riciclo e recupero di polietilene.

[4] *Decreto Legislativo 03/12/2010 n. 205 Disposizioni di attuazione della direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 19 novembre 2008 relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive*

1.1 Il Consorzio PolieCo

Il Consorzio PolieCo ha il compito primario di assicurare la raccolta, lo smaltimento o il riciclaggio di rifiuti che - come quelli contenenti polietilene - siano soggetti alle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio: direttive, di cui il D. Lgs. n. 152/06 - parte Quarta[5] e s.m.i. costituisce attuazione.
PolieCo è un Consorzio obbligatorio, non ha scopi di lucro ed è retto dallo statuto approvato dal Ministero dell'Ambiente di concerto con il Ministero dell'Industria del Commercio e dell'Artigiano con decreto del 15 Luglio 1998, pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale del 12 Agosto 1998.
Sono esclusi dai beni di polietilene oggetto del Consorzio:

- - gli imballaggi;
- - i beni durevoli;
- - i rifiuti sanitari.

Sono obbligati a partecipare al Consorzio in qualità di consorziati ordinari:

- i produttori e gli importatori di beni a base di polietilene (Cat. A)
- gli utilizzatori ed i distributori di beni a base di polietilene, anche tramite le associazioni nazionali di categoria presenti nel CNEL (Cat. B)
- i riciclatori ed i recuperatori dei rifiuti di beni a base di polietilene (Cat. C)

Possono partecipare al Consorzio in qualità di consorziati aggiunti:

- i produttori e gli importatori di materie prime in polietilene per la produzione di beni in polietilene (Cat. D)
- i soggetti che effettuano la raccolta, il trasporto e lo stoccaggio dei beni e dei rifiuti a base di polietilene (Cat. E)

Il Consorzio mira a favorire il ritiro dei beni a base di polietilene al termine del loro ciclo di vita, onde avviarli alle attività di riciclo e di recupero, concretizzando, nel contempo, una riduzione della quantità di rifiuti smaltiti in discarica e un minor consumo di materia prima (con tutto quello che ne consegue in termini di risparmio energetico e minori emissioni da mancata produzione industriale).
A tal fine, PolieCo:

- promuove la gestione del flusso dei beni a base di polietilene;
- assicura la raccolta, il riciclo e le altre forme di recupero dei rifiuti dei beni a base di polietilene;
- promuove la valorizzazione delle frazioni di polietilene non riutilizzabili;
- promuove l'informazione degli utenti, intesa a ridurre il consumo dei materiali ed a

[5] *Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152 Norme in materia ambientale*

favorire forme corrette di raccolta e di smaltimento;

- assicura l'eliminazione dei rifiuti dei beni a base di polietilene non caso in cui non sia possibile o economicamente conveniente il riciclo, nel pieno rispetto delle normative a favore del rispetto dell'ambiente.

Il Consorzio è presente anche a livello internazionale, sia da un punto di vista istituzionale (è proponente di un Consorzio Internazionale delle materie plastiche) che sul mercato estero.

1.1.1 Utilizzazione dei rifiuti di polietilene

Dato il crescente interesse per l'ambiente e l'aumento dei prezzi di petrolio e plastica, è sempre maggiore l'importanza attribuita al riciclaggio di queste risorse.

Il Consorzio PolieCo sin dal 2004 ha avviato tutta una serie di studi e di ricerche sull'utilizzazione dei rifiuti di polietilene dal sottovaglio degli impianti di riciclo che attualmente vengono avviati allo smaltimento in discarica, con costi economici e anche ambientali che sono di tutta evidenza per gli operatori del settore.

Il Consorzio PolieCo sta promuovendo alcune azioni volte al recupero degli scarti a base di polietilene; tra queste, interessanti attività da sottolineare sono le sperimentazioni con un impianto di pirolisi e l'installazione di impianti di combustione <1MW.

Pirolisi

La tecnologia di riciclaggio di poliolefine per polietilene (PE), polietilene reticolato (XLPE), polipropilene (PP), polibutilene (PB), poliisobutilene (PIB) e plastiche miste formate da queste componenti è un procedimento conveniente per la produzione di greggio sintetico di alta qualità, di carburanti sintetici (benzina, diesel e olio combustibile) o di paraffina.

A pressione atmosferica la reazione di scissione termocatalitica sfruttata avviene nella fase liquida entro l'intervallo di temperatura di 350-400°C, con un grado di efficienza chimica prossimo al 100%.

La degradazione termica dei polimeri in olio combustibile è un metodo di riciclo dei rifiuti plastici in rapida ascesa. Molti studi mostrano la capacità di convertire il polietilene in idrocarburi liquidi. Di seguito si riportano i risultati ottenuti dal gruppo di *Uddin*[6]: la degradazione di 4 differenti tipi di PE avviene all'interno di un sistema batch, a 430°C, con e senza catalizzatore, in atmosfera inerte di azoto. Nella Tabella 1.1 si osserva come, nella pirolisi termica, l'LDPE e l'LLDPE (polietilene a bassa densità e polietilenen lineare a bassa densità, rispettivamente) si convertono in liquido più facilmente dell'HDPE (polietilene ad alta densità) e dell'XLPE (polietilene reticolato), e

[6] *M. A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata and Y. Sakata, Polymer Degradation and Stability, Volume 56, Issue 1, April 1997, Pages 37-44.*

che, invece, nella pirolisi catalitica, i composti cerosi addirittura si annullano, a favore di una maggior produzione di oli.

	Thermal				Catalytic (SA· 2)			
	HDPE	LDPE	LLDPE	XLPE	HDPE	LDPE	LLDPE	XLPE
Product yield[a] (wt%)								
Liquid (L)	58· 4	75· 6	78· 9	63· 1	77· 4	80· 2	82· 5	78· 6
Waxy compound (W)	26· 3	8· 7	5· 7	20· 6	0	0	0	0
Gaseous (G)	6· 3	8· 2	7· 8	7· 2	11· 6	10· 8	10· 4	11· 2
Residues (R)	9· 0	7· 5	7· 6	9· 1	11· 0	9· 0	7· 1	10· 2
Bromine number of liquid products ($g(Br_2)/100$ g (sample)	62· 7	63· 7	58· 4	52· 8	90· 1	87· 5	85· 7	88· 0

[a] G = 100 · (L + W + R).

Tab. 1.1 - Prodotti ottenuti da pirolisi termica e catalitica di 4 tipi di PE a 430°C (Uddin et al., 1997)

In molte applicazioni, la pirolisi del polietilene avviene all'interno di reattori a letto fluidizzato, come nelle sperimentazioni del gruppo di ricerca di *Williams*[7]: qui si è indagata la pirolisi dell'LDPE in funzione della temperatura, variabile tra i 500 e i 700°C, sotto atmosfera d'azoto. Nella Tabella 1.2 sono rappresentati i rendimenti dei prodotti (gas, oli e cere), ottenuti durante le prove, al variare della T. Si osserva come, all'aumentare della temperatura di pirolisi, vi è un aumento nella produzione dei gas, con una corrispondente diminuzione delle quantità oli+cere. Ciò si spiega considerando che l'aumento della temperatura provoca la rottura dei legami delle cere producendo prima olio e poi, a temperature ancora maggiori, gas. I gas prodotti sono essenzialmente costituiti da alcheni, come etilene, propilene e butene; altri gas, presenti comunque in quantità inferiori, sono metano, etano, propano, butano ed idrogeno.

Product yield from the fluidised bed pyrolysis of LDPE in relation to pyrolysis temperature (wt%)

Product	Temperature (°C)				
	500	550	600	650	700
Gas	10.8	21.4	24.2	40.1	71.4
Oil	43.9	43.2	51.0	47.8	24.6
Wax	45.3	35.4	24.8	12.1	4.0
Oil + Wax	89.2	78.6	75.8	59.9	28.6

Tab. 1.2 - Prodotti della pirolisi di LDPE a varie temperature di esercizio (Williams e Williams, 1999)

Per quanto riguarda la composizione degli oli, si è osservato un aumento della presenza di composti aromatici e di PAH, all'aumentare della T di pirolisi, principalmente oltre i 600°C, mentre, al di sotto di tale T, gli oli sono essenzialmente costituiti da composti alifatici (vedi Tab. 1.3); gli aromatici sono, invece, assenti nella composizione delle cere, a qualsiasi valore della T di reazione.

[7] *P. T. Williams and E. A. Williams, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 51, Issues 1-2, July 1999, Pages 107-126.*

Compound	Temperature (°C)				
	500	550	600	650	700
Benzene	nd*	nd	14531	28213	76711
Toluene	nd	nd	8316	21780	43524
o-Xylene	nd	nd	946	3103	5039
m-Xylene	nd	nd	875	7885	6701
Dimethylbenzene	nd	nd	657	5442	19986
Trimethylbenzenes	nd	nd	nd	498	6570
Indane	nd	nd	nd	671	1079
Indene	nd	nd	nd	1837	16290
Methylindenes	nd	nd	nd	1088	9365
Naphthalene	nd	nd	nd	1197	28201
Methylnaphthalenes	nd	nd	nd	1100	12105
Ethylnaphthalene	nd	nd	nd	nd	189
Dimethylnaphthaleane	nd	nd	nd	nd	426
Acenaphthylene	nd	nd	nd	nd	2901
Acenaphthene	nd	nd	nd	nd	429
Trimethylnaphthalenes	nd	nd	nd	nd	543
Fluorene	nd	nd	nd	nd	90
Tetramethylnaphthleane	nd	nd	nd	nd	87
Phenanthrene	nd	nd	nd	nd	519

*nd = Not detected

Tab. 1.3 - Prodotti aromatici negli oli derivanti dalla pirolisi di polietilene (LDPE) in un reattore a letto fluido, in relazione alla temperatura (ppm)

Impianto di combustione a biomassa e cogenerazione

I piccoli impianti di combustione (<1MW) alimentati con le più svariate tipologie di biomassa possono potenzialmente soddisfare il fabbisogno energetico di piccole comunità o interi villaggi, che vivono in aree con abbondante disponibilità di biomassa destinabile all'ottenimento di combustibili bioenergetici. Piccoli sistemi modulari da 5 kW a 1 MW potrebbero rappresentare soluzioni ottimali per le piccole comunità o interi villaggi.

Non di meno questi sistemi possono avere un potenziale mercato anche nei paesi industrializzati in quanto hanno costi di produzione e di gestione molto interessanti e competitivi anche grazie alla loro modularità e taglia che permettono di avere una fonte di energia elettrica e calore in prossimità dei luoghi di utilizzo. Possono essere alimentati con le più diverse tipologie di residui da biomassa. La produzione di elettricità ha un'efficienza del 20-25%, e possono essere integrati in cogenerazione. (La piccola cogenerazione ha per definizione potenza elettrica inferiore ad 1 MW. Essa viene effettuata tramite motori alternativi, a combustione, microturbine a gas o motori a ciclo Stirling).

Da sottolineare un ulteriore vantaggio: la produzione di energia elettrica da impianti a biomasse solide di piccola taglia (cioè di potenza fino a 1 MW) è incentivata dallo Stato con la cosiddetta "tariffa onnicomprensiva" di 0,28 €/kWh (che comprende sia l'incentivo che un compenso per la vendita dell'energia prodotta, che pertanto deve essere immessa in rete) o, in alternativa, con il più complesso meccanismo dei *Certificati Verdi*. In più, impianti di questa tipologia non sono soggetti ad autorizzazione ex D. Lgs. 152/06 (Art. 269, comma 14) per quanto riguarda le emissioni

in atmosfera. In data 26.08.2010 è entrato in vigore il D. Lgs. 9 giugno 2010, n. 128, il cosiddetto "terzo correttivo" del Testo Unico Ambientale. Apporta considerevoli modifiche, sia dal punto di vista sostanziale che formale, alla Parte V del D. Lgs. 152/06, ma gli impiamti di combustione di potenza termica nominale <1MW rimangono ancora esclusi dall'autorizzazione.
I piccoli sistemi che utilizzano biomassa per l'alimentazione sono alle prime esperienze commerciali e hanno quindi un largo margine di miglioramento economico e tecnologico, anche considerando che già ora sono interessanti anche per l'aspetto economico. Ci sono varie possibilità di conversione chimica della materia vegetale al fine di ricavare combustibili liquidi e gassosi.

1.2 L'impianto di Valle Lomellina (PV)

Lo stabilimento scelto per la sperimentazione, Curti S.r.l., è un'industria alimentare destinata principalmente alla lavorazione ed al confezionamento del riso, con capacità produttiva pari a 568 t/giorno.
All'interno dell'insediamento produttivo è in funzione dal 2000 anche una centrale termoelettrica alimentata da biomasse combustibili (principalmente lolla di riso). Nel 2003 tale impianto è stato autorizzato al recupero energetico anche di rifiuti speciali non pericolosi di origine vegetale e rifiuti speciali non pericolosi a base di polietilene. L'impianto produce circa 4.5 MWe di energia, in parte impiegata per i fabbisogni dell'intero stabilimento e, per la parte eccedente, ceduta alla Rete Elettrica Nazionale.
L'autorizzazione permette solo l'utilizzo di rifiuti speciali non pericolosi, non la sua manipolazione o trasformazione. Il combustibile arriva già con le caratteristiche definite del PoliGen®, in quanto la Curti S.r.l. svolge solo un'attività di stoccaggio e di alimentazione del sistema. Tutto il lavoro a monte per la qualità del prodotto usato viene svolto dal Consorzio PolieCo[8]. In particolare, per il periodo della sperimentazione, la Curti Srl ha stipulato un contratto con la ECO GE.RI. Srl, azienda iscritta a PolieCo, per il conferimento presso l'impianto degli scarti plastici a prevalenza di polietilene non diversamente recuperabili (PoliGen).

1.2.1 L'autorizzazione integrata ambientale e limiti emissivi

Lo stabilimento di Valle Lomellina è attualmente autorizzato, nel suo complesso, con Autorizzazione Integrata Ambientale[9] per attività 6.4b (ai sensi del D.Lgs. 59/2005

[8] http://www.regionieambiente.it/pagine/pdf/08apr2007/ReA4_2007_16.pdf

[9] Decreto A.I.A. della Provincia di Pavia n. 03/2008 del 22.09.2008

"Attuazione integrale della Direttiva IPPC"). Inoltre, l'impianto di recupero termico di Curti s.r.l. è stato assoggettato all'art. 2 comma 1 lettera d) del D. Lgs. 133/2005 come se fosse in toto un impianto di incenerimento di rifiuti ("[…] impianto di incenerimento: qualsiasi unita' e attrezzatura tecnica, fissa o mobile, destinata al trattamento termico di rifiuti ai fini dello smaltimento, con o senza recupero del calore prodotto dalla combustione. Sono compresi in questa definizione l'incenerimento mediante ossidazione dei rifiuti, nonché altri processi di trattamento termico, quali ad esempio la pirolisi, la gassificazione ed il processo al plasma, a condizione che le sostanze risultanti dal trattamento siano successivamente incenerite"), in quanto le prescrizioni previste da tale D. Lgs. sono maggiormente cautelative rispetto a quelle del D. Lgs. 152/06 e s.m.i.
Sulla base di tale autorizzazione e del D. Lgs. 133/05 sull'incenerimento dei rifiuti (All. I, parte A, e art. 11 co. 2), i limiti emissivi ai quali l'impianto è soggetto sono i seguenti (Tab. 1.4):

Parametro	Valori medi giornalieri [mg/Nm^3]	Valori medi su 30 minuti [mg/Nm^3]		Valori medi orari [mg/Nm^3]	Valori medi su periodi di 8h
		A (100%)	B (97%)		
Polveri	10	30	10		
TOC	10	20	10		
HCl	10	60	10		
HF				4	
SO_x (come SO_2)	50	200	50		
NO_x (come NO_2)	200	400	200		
Cd + Tl				0.05	
Hg				0.05	
Pb+altri (1)				0.5	
PCDD + PCDF(2)					0.1 ng/Nm^3
IPA (3)					0.01 mg/Nm^3

(1) *Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V*
(2) *I valori limite di emissione si riferiscono alla concentrazione totale di diossine e furani, calcolata come concentrazione "tossica equivalente"*
(3) *Gli IPA sono determinati come somma di: Benz[a]antracene, Dibenz[a,h]antracene, Benzo[b]fluorantene, Benzo[j]fluorantene, Benzo[k]fluorantene, Benzo[a]pirene, Dibenzo[a,e]pirene, Dibenzo[a,h]pirene, Dibenzo[a,i]pirene, Dibenzo[a,l]pirene, Indeno[1,2,3-cd]pirene*

Tab. 1.4 - Limiti emissivi dell'impianto

L'Azienda, in generale, adotta misure tecniche e gestionali in linea con i contenuti riportati nella normativa vigente (D. Lgs. 128/2010). Nello specifico si sottolinea:

- il recupero, laddove possibile di materiali di scarto provenienti dal ciclo produttivo (lolla di riso) per la produzione di energia elettrica;
- l'adozione di tecniche e tecnologie in linea con le BAT di settore;
- la minimizzazione degli impatti sull'ambiente attraverso l'utilizzo di sistemi di abbattimento e monitoraggio (in continuo laddove necessario) per le emissioni in

atmosfera e gli scarichi idrici, lo stoccaggio con sistemi idonei di rifiuti e materie prime, l'analisi periodica sui rifiuti in ingresso ed in uscita.

1.2.2 La qualifica "impianto a fonti rinnovabili" (IAFR)

La Curti Srl è qualificata dal GSE come "impianto alimentato da fonti rinnovabili" (IAFR).
Gli impianti che possono richiedere la qualifica "impianti alimentati da fonti rinnovabili" (IAFR) sono quelli:

a) alimentati da fonti rinnovabili, anche ibridi, entrati in esercizio successivamente al 1°aprile 1999 a seguito di nuova costruzione, potenziamento, rifacimento totale o parziale e riattivazione;
b) che operano in co-combustione, entrati in esercizio prima del 1° aprile 1999, che successivamente a tale data operino come centrali ibride; e che rispettino le condizioni specifiche previste nel DM 18/12/2008, art. 19, commi 1 e 2.

Il Decreto Ministeriale del 18 dicembre 2008[10] ha reso operativi i meccanismi di incentivazione delle energie rinnovabili, stabiliti dalla legge 24 dicembre 2007, n° 244 (Finanziaria 2008) e dalla legge 27 dicembre 2006, n° 296 (Finanziaria 2007).
Per quanto riguarda la procedura di qualifica lo stesso DM stabilisce, all'art. 19 co. 2, che: "Ai fini della definizione delle modalità di calcolo di cui all'art. 2, co. 143, della legge finanziaria 2008, il GSE, con il supporto tecnico e normativo del Comitato termotecnico italiano (CTI), ogni tre anni dalla data di emanazione del decreto previsto dallo stesso comma 143, sviluppa e sottopone all'approvazione del Ministro dello sviluppo economico, di concerto con il Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, l'aggiornamento delle procedure e dei metodi per la determinazione della quota di produzione di energia elettrica imputabile alle *fonti energetiche rinnovabili*, anche quando realizzata in impianti che impiegano anche altre fonti energetiche non rinnovabili; con il medesimo decreto ministeriale, sono altresì identificate le tipologie dei rifiuti per le quali è predeterminata la quota fissa di produzione di energia elettrica riconosciuta ai fini dell'accesso ai meccanismi incentivanti".
In questo stesso Decreto e, nello specifico, nell'Allegato A "*Determinazione dell'energia elettrica incentivata ai fini dell'emissione dei certificati verdi o della tariffa onnicomprensiva*", si legge, nella parte Quarta al punto 11.1 "Altri impianti - Impianti ibridi - energia elettrica incentivata con il sistema dei certificati verdi", che "per gli impianti entrati in esercizio dopo il 1° aprile 1999 che hanno iniziato ad operare come centrali ibride successivamente a tale data e fino alla data di entrata in vigore del presente decreto,

[10] *"Incentivazione della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, ai sensi dell'articolo 2, comma 150, della legge 24 dicembre 2007, n° 244."*

l'energia elettrica incentivata è pari alla differenza fra la produzione totale e la parte ascrivibile alle *altre fonti di energia* nelle condizioni effettive di esercizio dell'impianto, qualora quest'ultima sia superiore al 5% del totale […]".

Per il periodo della attività sperimentale, la soc. Curti ha utilizzato un combustibile derivante da rifiuti di polietilene (PoliGen) in alternativa al combustibile convenzionale attualmente utilizzato (metano). Il Gestore dei Servizi Energetici (GSE) ha preso atto dell'utilizzo del PoliGen; tenendo conto delle caratteristiche chimico-fisiche del PoliGen (PCI tra 5500 e 7000kcal/Kg), e dell'autorizzazione della Curti ad utilizzare come combustibile il PoliGen (CER 191204 e 191210), ha confermato che la totalità dell'energia prodotta sarebbe stata incentivata "*a condizione che, in base alle quantità e al potere calorifico inferiore del metano e del nuovo combustibile, l'energia elettrica da questi prodotta risulti inferiore al 5% dell'energia elettrica totale prodotta*"[11].

1.2.3 Quadro produttivo-impiantistico

Come descritto nell'allegato tecnico del Decreto AIA, l'impianto per la produzione di energia elettrica è attualmente configurato per operare con due diversi assetti, ovvero:

- mediante la combustione di sole biomasse
- mediante la combustione di una miscela di biomasse e rifiuti speciali non pericolosi.

Il primo assetto è adottato e mantenuto dal riavvio, nel febbraio 2009, dell'impianto dopo il rifacimento cui è stato soggetto tra novembre 2008 e gennaio 2009; l'altro è stato adottato, dopo predetto riavvio, nel periodo di esecuzione della sperimentazione in oggetto.

Allo stato attuale la capacità nominale di alimentazione, determinata dalla potenza termica dell'impianto, ma in particolare del potere calorifico inferiore (P.C.I.) del/dei combustibile/i, varia dalle 6,5 t/h (in caso di alimentazione con sola lolla di riso) alle 4 t/h di miscela lolla e scarti plastici (in ragione di 2,3 t/h di lolla e 1,7 t/h di scarti plastici, proporzione limite ammessa tra i due combustibili dall'autorizzazione).

Il processo di produzione di energia elettrica, il cui schema a blocchi è presentato in fig. 1.4, prevede:

- l'invio dei combustibili al sistema a griglia mobile all'interno dell'avanforno dell'impianto di combustione;
- l'alimentazione della griglia di combustione con aria comburente;
- il passaggio dei fumi di combustione alla camera di post-combustione e da

[11] *Verbale n. 107 del 20.11.2009 della Commissione Qualififcazione IAFR"*

qui alla caldaia vera e propria dove avviene la trasformazione in vapore da inviare alla turbina collegata al generatore elettrico sincrono trifase;

- il passaggio dei fumi attraverso un reattore a bicarbonato (predisposto per l'utilizzo anche di carboni attivi) per la neutralizzazione di eventuali inquinanti acidi presenti;
- il passaggio dei fumi attraverso un sistema di cicloni più filtri a maniche per l'abbattimento dei residui di ceneri prima del convogliamento degli stessi in atmosfera.

La centrale termoelettrica (CTE) schematicamente comprende:

- ✓ un sistema costituito da forno di incenerimento a griglia mobile e caldaia dove avvengono la combustione delle biomasse e dei rifiuti (scarti plastici) e la successiva produzione di vapore da inviare alla turbina;
- ✓ un sistema costituito da turbina a vapore, condensatore e generatore elettrico per la produzione di energia elettrica da immettere nella rete elettrica nazionale con una potenza elettrica lorda pari a 4,5 MWe

Per quanto riguarda gli aspetti ambientali, l'attuale processo di combustione implica l'adozione di una serie di criteri di dimensionamento e di gestione dell'impianto di combustione finalizzati a garantire il rispetto dei valori limite alle emissioni in atmosfera, tra i quali il controllo delle emissioni di NO_x mediante iniezione in camera di combustione di una soluzione di urea in soluzione al 30% (SNCR) per una portata pari a 80 L/h ed un sistema di depolverazione dei fumi costituito da ciclone separatore e 2 filtri a maniche (costituiti da 2 e 4 celle).
Inoltre, l'impianto è predisposto per la riduzione e il controllo delle emissioni acide eventualmente prodotte dalla combustione mediante sistema di iniezione a collo Venturi, a monte del sistema di depolverazione, di bicarbonato di sodio e carboni attivi.

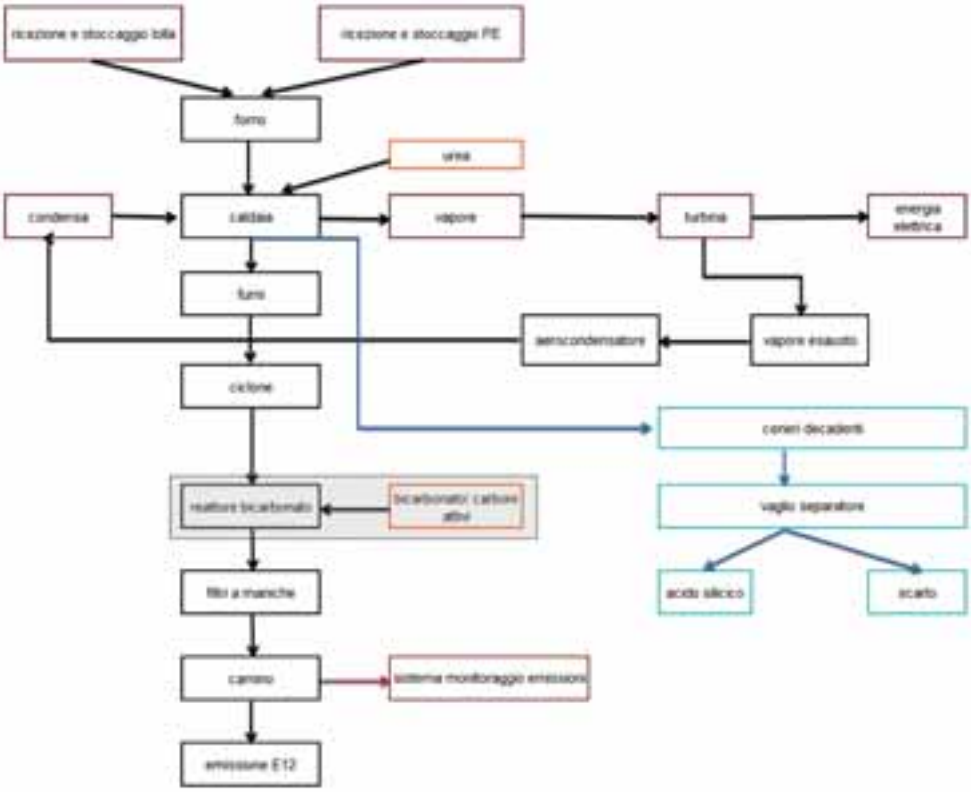


Fig. 1.4 - Schema a blocchi della attività di produzione di energia elettrica e produzione acido silicico

Dati geometrici del punto di emissione		
Forma: cilindrico		Gas: 19,94
Diametro/lato interno [m]: 1,25	Quota presa di prelievo SME [m]:	Polveri: 19,94
Quota ingresso fumi [m]: 8,83		Portata: 19,94
Quota sbocco fumi [m]: 30	Quota presa di campionamento sistema di riferimento [m]: 19,94	

Il sistema di carico, raccolta e trasporto dei residui di combustione è di tipo meccanico (coclee) alimentato da tramogge in serie.

Il primo sistema di raccolta dei residui di combustione è disposto immediatamente sotto la camera di combustione ed è costituito da un sistema di 6 tramogge che provvedono a raccogliere la frazione più grossolana dei residui di combustione, costituita dai residui inerti (ceneri pesanti, *bottom ash*) che vengono scartati sottogriglia, raccolti in contenitori mobili e avviati a smaltimento. Proseguendo dalla camera di combustione lungo la linea fumi, un sistema di 8 tramogge disposte in linea depositano, per gravità, le polveri più pesanti (a granulometria più grossolana) contenute nei fumi di combustione, che sono poi scaricate su una serie di coclee.

Come si può osservare dallo schema a blocchi (fig. 1.4), la configurazione dell'impianto per la produzione di energia elettrica prevede un impianto di selezione e vagliatura dei residui della combustione: sull'intero percorso fumi sono installati idonei sistemi di scarico, raccolta, convogliamento e trasporto meccanico delle polveri. Quelle che dopo vagliatura presentano caratteristiche chimico-fisiche e merceologiche conformi a precise specifiche vengono stoccate, confezionate e vendute come acido silicico.

1.3 Biomassa vegetale

Notevoli sono le quantità di biomassa, provenienti dall'agricoltura e dall'industria forestale, che possono essere utilizzate e convertite per la produzione di energia. Oggi sono disponibili tecnologie affidabili e sperimentate che consentono uno sfruttamento intensivo, diffuso e distribuito del potenziale energetico delle biomasse, sia di quelle appositamente coltivate per uso energetico che di quelle derivanti dai sottoprodotti delle attività agroindustriali e forestali.

La ***biomassa agricola*** comprende un'ampia gamma di prodotti con caratteristiche molto differenti dal punto di vista chimico e fisico. L'impiego energetico dei sottoprodotti dell'attività agricola è favorito da una buona attitudine alla combustione ma è gravato dalle problematiche legate alla raccolta, al trasporto e alla conservazione del materiale.

Per quanto concerne la valutazione della qualità delle biomasse vegetali che sono state destinate alla combustione, è fondamentale valutare tre parametri primari[12]:

- Contenuto in acqua mediante essiccazione delle biomasse raccolte. La biomassa destinata alla stazione di trasformazione deve essere allo stato secco il più possibile poiché una eccessiva concentrazione di acqua impedisce l'ignizione del materiale e ne diminuisce il potere calorifico. Aumenta anche il volume del gas di combustione, il che comporta una diminuzione dell'efficienza di combustione. Inoltre l'emissione di componenti (carboidrati, CO) del combustibile non bruciato aumentano all'aumentare della concentrazione di acqua, dovuto alla diminuzione della temperatura di combustione causata dall'effetto di raffreddamento del vapore.
- concentrazione di elementi minerali (es. azoto, cloro, potassio e calcio): La presenza di elementi minerali influenza la combustione in due modi: provocando corrosioni all'impianto operativo e producendo emissioni di NO_x, SO_2, HCl e diossine che aumentano all'aumentare del contenuto minerale nella biomassa.

[12] *F. Rapparini - Descrizione delle analisi chimico-fisiche per caratterizzare la qualità delle biomasse destinate alla produzione di energia tramite combustione - IBIMET-CNR*

- Contenuto in ceneri: Un alto contenuto di ceneri diminuisce il potere calorifico e inoltre porta a perdite di calore. Entrambi implicano una minore efficienza del processo di combustione. Inoltre le ceneri derivate dalle biomasse, diversamente dalle ceneri del carbone, hanno un punto di fusione relativamente basso, con conseguenti problematiche per il sistema di combustione.
- potere calorifico: è definito come il contenuto energetico (in Joules) di 1 Kg di sostanza di un materiale nella sua combustione completa con ossigeno in un calorimetro normalizzato e in condizioni rigorosamente specificate, e si esprime sulla sostanza secca. Il valore superiore del potere calorifico descrive il valore misurato dove il vapore condensa. Il valore inferiore (PCI) descrive il valore energetico che può essere realmente usato per la combustione.
- Analisi della frazione fibrosa: Il potere calorifico è influenzato anche dal contenuto in ossigeno dei componenti della biomassa. Tra questi, la lignina, che contiene una minore concentrazione di ossigeno rispetto alla cellulosa ed emicellulosa, ha valori di potere calorifico più elevati rispetto agli altri due componenti. Ne consegue che maggiore è il contenuto di lignina e migliore è il potere calorifico della biomassa.

L'attitudine della biomassa a fini energetici viene stabilita dal Potere Calorifico Inferiore (PCI) e dalla percentuale di umidità. Il contenuto d'acqua dei sottoprodotti colturali al momento della raccolta dipende dalle caratteristiche fisiologiche della coltura da cui derivano, dal tempo di permanenza in campo e dall'andamento climatico in tale periodo.

Il combustibile utilizzato nell'impianto selezionato per la sperimentazione è costituito da glumelle di riso (comunemente denominate "lolla") che costituiscono l'involucro esterno del chicco.
La lolla di riso, o anche pulone è il cascame derivante dalla sbramatura del risone, il riso grezzo dopo la trebbiatura. La percentuale della lolla sul risone cambia a seconda della varietà, ed è compresa tra il 17 e il 23 %.
La lolla si presenta di colore marrone-beige, di consistenza dura, molto più resistente di quella di grano (fig. 1.5). È leggera e voluminosa, la sua densità oscilla tra i 132 e i 140 Kg/m^3, ed è praticamente imputrescibile e inattaccabile dagli insetti. Il contenuto in nutrienti è scarso (3,3% di proteine e 1,1% di grassi) mentre la cellulosa rappresenta il 45% della massa. Le ceneri, costituite quasi interamente da ossido di silicio, si aggirano intorno al 18-19%[13]. L'umidità della lolla è sempre molto contenuta (10-15%) poiché viene scartata a valle del processo di essiccazione del risone; tale aspetto ne facilita lo stoccaggio in sili, mentre per via della ridotta densità (120-130 Kg/m^3) si rende scon-

[13] *V. Villavecchia; G. Eigenmann, Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata - Vol 4°, Hoepli*

veniente, per motivi economici, il trasporto lontano dai luoghi di produzione[14].

Fig. 1.5 - Glumelle di riso

In generale, il potere calorifico della biomassa dipende dalla tipologia, ovvero dalla percentuale di carbonio in essa presente e dal contenuto di umidità. In generale è comunque decisamente inferiore ai combustibili tradizionali. Il potere calorifico delle glumelle di riso risulta molto variabile in base alla regione di provenienza, alla varietà agronomica e al grado di umidità che contiene. Si assume un potere calorifico medio pari a circa 14 MJ/Kg[15].

Si riportano in tabella 1.5 le caratteristiche (umidità, contenuti in cenere, PCI) delle biomasse più comuni. A titolo di esempio, in tabella 1.5 sono riportate anche le caratteristiche di tre tipologie differenti di lolla di riso utilizzate all'interno dell'impianto Curti Srl, come si evincono dai certificati analitici corrispondenti.

[14] *K. G. Mansaray; A. E. Ghaly "Physical and Thermochemical Properties of Rice Husk" Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 1556-7230, Volume 19, Issue 9, 1997, Pages 989 - 1004*

[15] *Ing. Franco Barosso: L'esperienza dell'impianto di cogenerazione a lolla di riso - http://www.giornaleingegnere.it/inserti_speciali_articoli/inserto24_13.htm*

Materiale	Umidità (% t.q.)	Cenere (% s.s.)	PCI (MJ/Kg s.s.)
Paglia di frumento	10-20	11-12	16,4
Paglia d'orzo	10-20	9-10	16,2
Stocchi di mais	50-60	6-7	16,5
Residui potatura della vite	45-55	2-3	17,8
Residui potatura della frutta	35-45	1-3	18,0-18,5
Legna di pioppo	40-50	1-2	18,7
Legna di faggio	40-50	0,5-1	18.6
Gusci di noce	10-20	0,5-1	19.0
Noccioli	15-20	1-2	19.6
Sansa esausta	10-15	12-13	15.5
Vinacce esauste	55-65	5-7	7.0-8.5
Lolla di riso	10-15	18-19	14.0
Riso Ticino	7.4	15.8	16.1
Riso Grana Tonda	9.5	13.6	16.2
Riso Volano	8.8	19.2	15.0

Tab. 1.5 - Sottoprodotti colturali e scarti di lavorazione: proprietà chimico fisiche

Si riporta anche la composizione chimica della lolla, con i componenti principali (fig. 1.6):

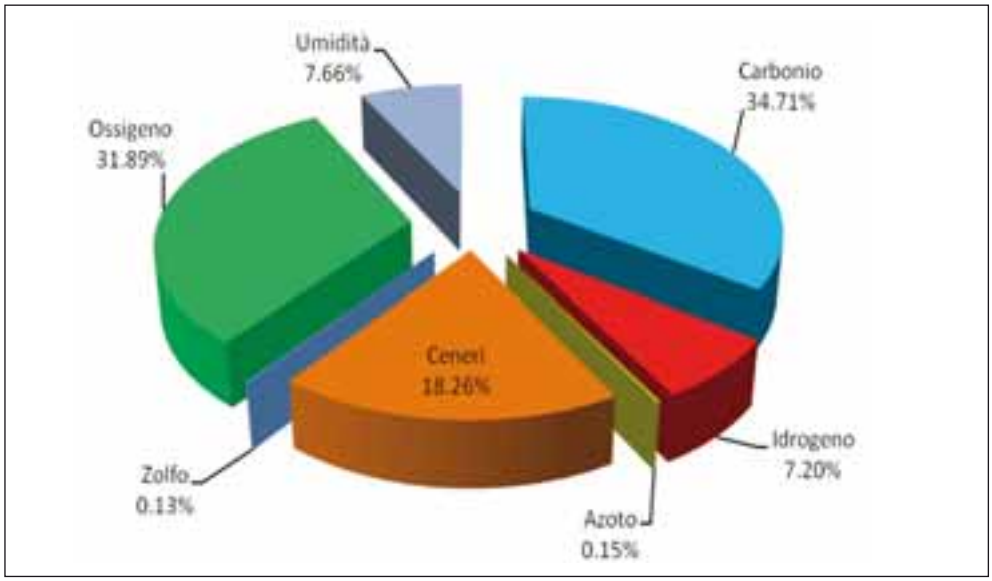


Fig. 1.6 - Composizione chimica della lolla di riso

La cenere di lolla di riso ha un valore elevato e viene venduta confezionata all'industria siderurgica anche di altri Paesi dell'Unione europea come termoregolatore delle colate. Questa destinazione della cenere di lolla è tanto apprezzata da aver giustificato in

passato la combustione della lolla anche senza produzione di energia. La lolla contiene tra il 15 e il 20% di materia minerale la maggioranza del quale è la silice amorfa. Vi è una crescente richiesta di silice amorfa nella produzione di cementi ad alta resistenza e a bassa permeabilità, per l'uso in ponti, ambienti marini, e centrali nucleari[16].
Criticamente legate alle proprietà delle biomasse sono le emissioni inquinanti generate dalla combustione. Gli inquinanti primari formati sono: materiale particolato (PM), CO, idrocarburi, ossidi di azoto (NO_x, principalmente NO e NO_2) e ossidi di zolfo (principalmente SO_2).
Anche gas acidi come per esempio l'HCl possono essere emessi. CO e idrocarburi, comprendenti composti organici volatili (VOC) e idrocarburi aromatici policiclici (IPA) sono prodotti di combustione incompleta. Queste specie sono largamente controllate dalla stechiometria e dall'umidità del combustibile vero e proprio[17].

1.4 Il polietilene

Da un recente studio della Commissione Europea[18], si evidenzia (fig. 1.7) come la produzione mondiale di materie plastiche sia cresciuta notevolmente più velocemente della produzione europea, molto probabilmente a causa della crescita della produzione di materie plastiche in Asia, che rappresentava, con il 93,1 Mt il 38% della produzione mondiale nel 2008. La produzione mondiale, stimata da PlasticsEurope, è sceso dalle 245 Mt nel 2008 a circa 230 Mt nel 2009.

[16] *http://www.torftech.com/pdf/Application%20Description%20-%20Rice%20Hulls.pdf*

[17] *B.M. Jenkins, L.L. Baxter, T.R. Miles Jr., T.R. Miles "Combustion properties of biomass" Fuel Processing Technology 54 1998 17-46*

[18] *European Commission (DG Environment) Plastic waste in the environment - Final Report - October 2010*

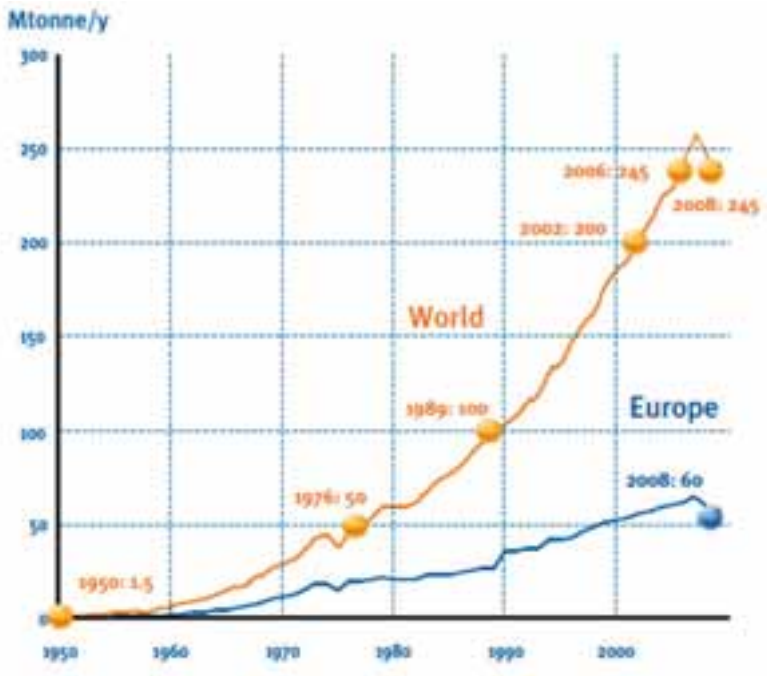


Fig. 1.7 - Produzione mondiale di materie plastiche (Fonte: PlasticsEurope, EuPC, EuPR, EPRO and Consultic (2009) The Compelling Facts about Plastics - An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2008)

A livello mondiale, il PE ha la più alta quota di produzione totale di ogni tipo di polimero (Figura 1.8). È seguito dal polietilene tereftalato (PET), che rappresenta il 20% della produzione delle resine termoplastiche; seguono poi il PP con il 18%, il PVC e polistirene/ polistirene espanso (PS/EPS).

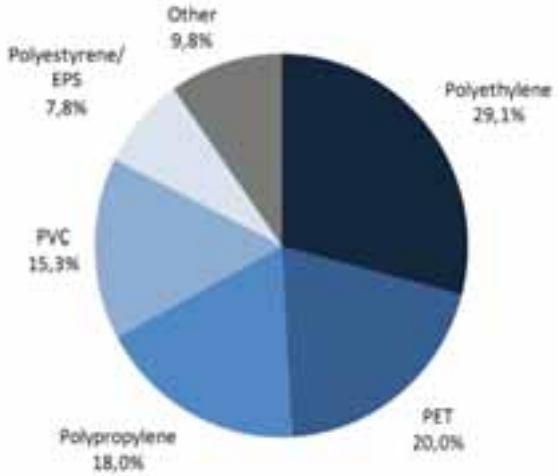


Fig. 1.8 - Distribuzione della produzione mondiale di polimeri (Fonte: http://plasticsnews.com)

Il polietilene (PE), la classe massima di materie prime di polimeri cresce generalmente in linea con la crescita del PIL. Il 2008 è stato un'eccezione, dal momento che il PE è diminuito di quasi il 4%. Il consumo nel 2008 è stato di 67 mln di tonnellate rispetto ai 71 mln di tonnellate del 2007. Il rallentamento dell'economia mondiale ha portato alla riduzione dei consumi in Cina, in altri Paesi dell'Asia, Nord America, Europa occidentale e Giappone.

Il polietilene rappresenta circa il 50% della domanda totale di polimeri. Storicamente, i principali produttori e consumatori di polietilene sono stati il Nord America e l'Europa, soddisfacendo il 40% della domanda globale. Tuttavia, due ampie tendenze sono emerse nel corso dell'ultimo decennio nell'industria del polietilene a livello mondiale: l'emergere della Cina come principale motore di crescita per la richiesta globale e il Medio Oriente in ripresa, desideroso di sfruttare il vantaggio delle materie prime a basso prezzo nei mercati globali.

La produzione mondiale di polietilene nel 2008 è stata di circa 94 milioni di tonnellate; si prevede un aumento a circa 128 milioni di tonnellate nel 2015, con un tasso annuo di crescita pari al 4.5%. Una consistente parte della produzione (46%) è per il polietilene ad alta densità (HDPE) e si ipotizza un aumento del 44% entro il 2015.[19]

Quantità crescenti di rifiuti plastici sono prodotti ogni anno, e anche la loro frazione nei rifiuti solidi urbani (RSU) è in aumento. Nel 2008, i rifiuti plastici contribuivano per circa il 40-50% nei RSU nella UE-27[20]. Nei RSU, tutte le materie plastiche (imballaggi, giocattoli di plastica, mobili, ecc) si trovano mescolate con altri tipi di rifiuti (materiale organico, metallo, carta, ecc.) La frazione plastica dei RSU può variare da un paese all'altro e dipende anche dalla stagione[21]. Ad esempio, nel 2007, la produzione di plastica nei RSU nell'Europa centrale variava dal 9,6% in inverno al 10,5% in estate. In Europa orientale, i rifiuti di plastica hanno rappresentato il 5% dei RSU in inverno e il 13% in estate.

La maggior parte delle materie plastiche dopo il consumo è messa in discarica, (~72% in peso)[22]; il resto è incenerito o riciclato. Anche se negli ultimi anni c'è stato uno sforzo crescente per riciclare i rifiuti plastici, solo il 2% in peso è effettivamente riutilizzato per produrre prodotti polimerici a basso grado, come sacchi di plastica, tubi, recinzioni,

---

[19] *http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1407*

[20] *JRC IPTS (2009) Study on the selection of waste streams for End of Waste assessment and PlasticsEurope, EuPC, EuPR, EPRO and Consultic (2009) The Compelling Facts about Plastics - An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2008.*

[21] *Council of Europe (2007) Management of municipal solid waste in Europe; nations included in Central Europe and Western Europe not indicated*

[22] *Faravelli, T. Bozzano, G. Scassa, M. Perego, M. Fabini, S. Ranzi, E. Dente, M. J. Anal. Appl. Pyrolysis 1999, 52, 87-103*

mobili da giardino[23]. Perciò, anche quando le materie plastiche sono in parte raccolte nei comuni che sostengono programmi di riciclaggio, spesso non sono riutilizzati a causa di una serie di aspetti, soprattutto economici.

Il PE, sia ad alta densità (HDPE) che a bassa densità (LDPE), inizia a decomporre a 290°C per scissione dei legami deboli prima e progressivamente dei legami di carbonio terziario[24]. Non si osserva una grande perdita di peso fino a 370°C. I principali prodotti della sua decomposizione sono un olio/cera dominato da alcheni, alchini, e alcadieni, ed un gas composto prevalentemente da alcani e alcheni, e un residuo carbonioso trascurabile[19].

È stato osservato che con l'aumentare della temperatura di pirolisi, i prodotti gassosi sono favoriti. Uno studio di Conesa et al.[25] ha esaminato gli effetti del tipo di polietilene, della ramificazione e del lotto rispetto al funzionamento in continuo, così come l'influenza della velocità di riscaldamento sui rendimenti di decomposizione. Sono state trovate variazioni sia nelle rese che nella composizione del residuo carbonioso. In particolare, con il PE ramificato un rendimento pari al 91,8% di gas con un alto contenuto aromatico e con il PE meno ramificato un 97,5% di gas con un basso contenuto di aromatici, entrambi a 800°C. Questi risultati sono in buon accordo con quelli di altri studi[26],[27].

Il riciclo del polietilene comporta la produzione di notevoli quantità di sottovaglio, al quale viene attualmente attribuito lo status giuridico di "*rifiuto*" (ex art.181 D.Lgs. 152/06).

I cascami di polietilene presentano un potere calorifico medio di 5500 Kcal/kg (= 19071 kJ/kg) e pertanto non possono essere smaltiti in discarica ai sensi dell'art. 6 del D. Lgs.13 gennaio 2003, n. 36[28]: "Non sono ammessi in discarica […] rifiuti con PCI (Potere calorifico inferiore) >13.000 kJ/kg a partire dal 31 dicembre 2009", ma devono necessariamente essere avviati a recupero energetico o di materia.

Il Consiglio dei Ministri ha approvato il 18 novembre 2010 lo schema di decreto legislativo che recepisce la nuova Direttiva europea sui rifiuti (n. 98/2008), che introduce significative novità volte a rafforzare i principi della precauzione e prevenzione nella gestione dei rifiuti, a massimizzare il riciclaggio/recupero ed a garantire che tutte le operazioni di gestione dei rifiuti, a partire dalla raccolta, avvengano nel rispetto di rigorosi standard ambientali.

Nello schema di decreto legislativo di recepimento della Direttiva comunitaria, si in-

---

[23] *DoE PETC review publication, 1996*

[24] *Bayler, G. In Handbook of Fire Protection Engineering; National Fire Protection Association, Eds.; Society of Fire Protection Engineers: Quincy, MA, 1988; pp 165-187.*

[25] *Conesa, J. A.; Font, R.; Marcilla, A. Energy Fuels 1997, 11, 126-136.*

[26] *Scott, D. S.; Czernik, S. R.; Piskorz, J.; Radlein, A. G. Energy Fuels 1990, 4, 407-411*

[27] *Kaminsky, W. Resour. RecoVery ConserV. 1980, 5, 205-216*

[28] *Decreto legislativo 13 gennaio 2003, n. 36 "Attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti"*

troduce la definizione di Sottoprodotto (art. 184bis) e la cessazione della qualifica di rifiuto (art. 184ter):

Art. 184bis

1. È un sottoprodotto e non un rifiuto ai sensi dell'articolo 183, comma 1, lettera a), qualsiasi sostanza od oggetto che soddisfa tutte le seguenti condizioni:

a) la sostanza o l'oggetto è originato da un processo di produzione, di cui costituisce parte integrante, e il cui scopo primario non è la produzione di tale sostanza od oggetto;

b) è certo che la sostanza o l'oggetto sarà utilizzato, nel corso dello stesso o di un successivo processo di produzione o di utilizzazione, da parte del produttore o di terzi;

c) la sostanza o l'oggetto può essere utilizzato direttamente senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale;

d) l'ulteriore utilizzo è legale, ossia la sostanza o l'oggetto soddisfa, per l'utilizzo specifico, tutti i requisiti pertinenti riguardanti i prodotti e la protezione della salute e dell'ambiente e non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o la salute umana.

2. Sulla base delle condizioni previste al comma 1, possono essere adottate misure per stabilire criteri qualitativi o quantitativi da soddisfare affinché una sostanza o un oggetto specifico sia considerato sottoprodotto e non rifiuto specifiche tipologie di sostanze o oggetti siano considerati sottoprodotti e non rifiuti. All'adozione di tali criteri si provvede con uno o più decreti del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, ai sensi dell'art. 17, comma 3, della legge 23 agosto 1988, n. 400, in conformità con quanto previsto dalla disciplina comunitaria.

Articolo 184-ter

1. Un rifiuto cessa di essere tale, quando è stato sottoposto a un'operazione di recupero, incluso il riciclaggio e la preparazione per il riutilizzo, e soddisfi i criteri specifici, da adottare nel rispetto delle seguenti condizioni:

a) la sostanza o l'oggetto è comunemente utilizzato per scopi specifici;

b) esiste un mercato o una domanda per tale sostanza od oggetto;

c) la sostanza o l'oggetto soddisfa i requisiti tecnici per gli scopi specifici e rispetta la normativa e gli standard esistenti applicabili ai prodotti;

d) l'utilizzo della sostanza o dell'oggetto non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o sulla salute umana.

2. L'operazione di recupero può consistere semplicemente nel controllare i rifiuti per verificare se soddisfano i criteri elaborati conformemente alle predette condizioni. I criteri di cui al comma 1 sono adottati in conformità con quanto stabilito dalla disciplina comunitaria ovvero, in mancanza di criteri comunitari, caso per caso per specifiche tipologie di rifiuto attraverso uno o più decreti del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, ai sensi dell'art. 17, comma 3, della legge 23 agosto 1988, n. 400. I criteri includono, se necessario, valori limite per le sostanze inquinanti e tengono conto di tutti

i possibili effetti negativi sull'ambiente della sostanza o dell'oggetto.

La combustione di cascami di polietilene presenta un profilo di sostenibilità ambientale superiore a quella di altri composti plastici (ad es PVC), in quanto tali materiali sono costituiti da idrocarburi a catena lineare privi degli alogeni. Il PE ha formula chimica $(-C_2H_4-)_n$ dove *n* può arrivare fino ad alcuni milioni. Le catene possono essere di lunghezza variabile e più o meno ramificate.

1.4.1 POLIGEN®

Le caratteristiche chimiche e chimico-fisiche del materiale, rispondenti alle specifiche PoliGen 1, 2 o 3 sono definite dal Consorzio PolieCo:

Le caratteristiche chimico fisiche sono identificate dalla norma UNI 9903-1:2004 "Combustibili solidi non minerali ricavati da rifiuti". La rispondenza del combustibile alle specifiche introdotte deve essere verificata con riferimento al lotto di produzione e secondo le metodiche di campionamento definite dalla UNI 9903-3.
Relativamente alle caratteristiche chimico/fisiche, la norma UNI 9903-1 classifica il combustibile derivante da rifiuti (CDR) in 2 tipologie, in base al contenuto in materiali inerti ed inquinanti:
• CDR di qualità normale: ricalca le specifiche definite dal DM 05/02/98[29], quindi quelle comunemente utilizzate dai produttori di CDR per ottemperare alla legislazione vigente;
• CDR-Q, di qualità elevata: caratterizzato da specifiche più stringenti di quelle previste dalla legislazione vigente, sia per il contenuto di sostanze potenzialmente dannose per l'ambiente (metalli pesanti, ecc), sia per quanto riguarda parametri di interesse tecnologico (potere calorifico, umidità, ecc.). Si può osservare (si veda Tab 1-3 in allegato 2) che le caratteristiche sono, rispettivamente, analoghe a quelle del PoliGen 3 e 2.

[29] *"Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22"*

Caratteristiche Generali		CRD Qualità Elevata Norma UNI 9903 (tab. 2)	CRD Qualità Elevata Norma UNI 9903 (tab. 1) e DM 5-2-98
Aspetto Fisico	mm	-	-
Pezzatura	KJ/ kg t.q. (tal quale)	-	-
P.C.I.	t.q.	>20.000	>15.000
Umidità	s.s. (sostanza secca)	<18%	<25%
Cloro	s.s.	<0,7%	<0,9%*
Zolfo	s.s.	<0,3%	<0,6%*
Ceneri	mg/kg s.s.	<15%	<20%
Cromo	mg/kg s.s.	<70	<100
Rame	mg/kg s.s.	<50	<300
Manganese	mg/kg s.s.	<200	<400
Nichel	mg/kg s.s.	<30	<40
Arsenico	mg/kg s.s.	<5	<9
Cadmio	mg/kg s.s.	<3	<7
Mercurio	mg/kg s.s.	<1	
Piombo Volatile	mg/kg s.s.	<100	<200

* Valore % Sul Materiale Tal Quale

Tab. 1.6 - Caratteristiche del CDR e del CDR-Q

Tenuto conto della classificazione come rifiuto speciale del CDR, e dell'analogia con PoliGen 3 (utilizzato in questa sperimentazione), le sue condizioni di utilizzo sono quelle caratteristiche per tale tipologia di rifiuto. In particolare nel caso di utilizzo in impianti di incenerimento o coincenerimento, deve essere garantito il rispetto delle condizioni tecniche stabilite dal D.Lgs. 133/05.

Il D.Lgs. 387/2003[30] all'art. 17 (*Inclusione dei rifiuti tra le fonti energetiche ammesse a beneficiare del regime riservato alle fonti rinnovabili)* prevede che *"*sono ammessi a beneficiare del regime riservato alle fonti energetiche rinnovabili i rifiuti, ivi compresa, anche tramite il ricorso a misure promozionali, la frazione non biodegradabile ed i combustibili derivati dai rifiuti, di cui ai decreti previsti dagli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 92 e alle norme tecniche UNI 9903-1. Pertanto, agli impianti, ivi incluse le centrali ibride, alimentati dai suddetti rifiuti e combustibili, si applicano le disposizioni del presente decreto". Il D.Lgs. 152/06 all'art. 183 definisce il CDR e CDR-Q come combustibili corrispondenti rispettivamente alle definizioni date dalla norma UNI 9903-1 per CDR di qualità normale e CDR di qualità elevata, derivanti dal trattamento dei rifiuti urbani e speciali non pericolosi. All'art. 229 lo stesso decreto disciplina le modalità per l'utilizzo del CDR-Q escludendolo dalla parte quarta del Decreto stesso. In particolare al comma 6 si stabilisce che il CDR e il CDR-Q beneficiano del regime di incentivazione di cui all'art. 17, comma 1, del D.Lgs. 387/03. Le moda-

[30] *Attuazione della direttiva 2001/77/CE relativa alla promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti energetiche rinnovabili nel mercato interno dell'elettricità"*

lità di utilizzo del CDR-Q per la produzione di energia ai sensi di quanto previsto dal citato D.Lgs. 152/06, sono individuate e descritte dal D.M. del 02/05/06 che modifica i contenuti dell'art. 12 c. 3 del Decreto del 24 Ottobre 2005 dello stesso Ministero.
Il Decreto Ambiente 2 maggio 2006[31], che ha modificato l'elenco dei codici europei attribuibili ai rifiuti, ha confermato anche che il CER è il 19.12.10 e corrisponde a "rifiuti combustibili (CDR: combustibile derivato da rifiuti)". Il capitolo 19 corrisponde a rifiuti prodotti da impianti di trattamento dei rifiuti, impianti di trattamento delle acque reflue fuori sito, nonché dalla potabilizzazione dell'acqua e dalla sua preparazione per uso industriale.

[31] Istituzione dell'elenco dei rifiuti,in conformita' all'articolo 1, comma 1, lettera A), della direttiva 75/442/CE ed all'articolo 1, paragrafo 4, della direttiva 91/689/CE, di cui alla decisione della Commissione 2000/532/CE del 3 maggio 2000.

2. Esecuzione delle campagne di misura

Ai fini della caratterizzazione e della valutazione delle emissioni della Centrale Curti Srl derivanti dall'impiego di biomassa e polietilene in diverse percentuali , si è deciso di disegnare per ogni campagna sperimentale di misure, finalizzate alla ricerca di macro e microinquinanti, quanto previsto dalla normativa vigente sulla base dei seguenti criteri:

- Prelievi in triplo per tutti i parametri misurati in discontinuo con metodi manuali di riferimento (PCDD/F, dl-PCB, IPA, PTS, Portata, Metalli pesanti)
- Misurazione dei macroinquinanti in continuo durante il campionamento dei parametri misurati in discontinuo.

Realizzazione dei campionamenti

La campagna sperimentale di campionamento ha avuto inizio il 13 maggio 2010 e si è conclusa il 2 dicembre 2010, con campionamenti di durata settimanale nel periodo di prova. Per ogni campagna di misura, l'impianto è stato messo a regime per alcuni giorni prima di effettuare i prelievi.

Viene di seguito proposto uno schema riassuntivo dei campionamenti realizzati (tab. 2.1):

			ASSETTO DI CONDUZIONE		
campagna	**dal**	**al**	**% PE***	**Portata media PE [kg/h]**	**Portata media biomassa [kg/h]**
I	13-05-10	15-05-10	0	0	6500
II	13-07-10	16-07-10	5	140	6175
III	06-09-10	08-09-10	10	260	5850
IV	04-10-10	06-10-10	15	430	5525
V	08-11-10	10-11-10	10	270	5850
VI	29-11-10	02-12-10	5	140	6175

**La percentuale è riferita all'apporto energetico, con riferimento al PCI del materiale t.q., e non al peso*

Tab. 2.1 - Schema riassuntivo dei campionamenti

2.1 Parametri investigati e metodiche utilizzate

Di seguito sono riportati i parametri investigati in emissione e le relative norme tecniche e/o metodi utilizzati:

- Campionamento PCDD/PCDF: UNI EN 1948-1:2006[32];

[32] *UNI EN 1948-1:2006 "Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili - Parte 1: Campionamento di PCDD/ PCDF"*

- Estrazione, purificazione e quantificazione PCDD/F: UNI EN 1948-2,3:2006[33];
- Campionamento, estrazione, purificazione e quantificazione dl-PCB: UNI EN 1948-4:2007[34]
- Campionamento IPA: adattamento ISO 11338-1:2003[35];
- Analisi IPA: adattamento ISO 11338-2:2003[36];
- Determinazione metalli: UNI EN 14385:2004[37]
- Misure di polveri: UNI EN 13284-1:2003[38].

Inoltre, sono stati effettuati anche prelievi ed analisi degli stessi microinquinanti organici su campioni di ceneri (*fly-ash* e *bottom-ash*) al fine di avere una valutazione orientativa dell'efficienza di rimozione dei microinquinanti da parte dei sistemi di abbattimento.

I campioni di emissione raccolti e destinati ad analisi sono risultati così composti:

- Microinquinanti organici: filtro + condensa + resina + lavaggi linea di campionamento
- Metalli totali: filtro + condensa + 3 gorgogliatori + lavaggi linea di campionamento

[33] *UNI EN 1948-2,3:2006 "Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili - Parte 2: Estrazione e purificazione di PCDD/PCDF Parte 3: Identificazione e quantificazione di PCDD/PCDF"*

[34] *UNI EN 1948-4:2007 "Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili - Parte 4: Campionamento e analisi di PCB diossina simili"*

[35] *ISO 11338-1:2003 "Stationary source emissions - Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 1: Sampling"*

[36] *ISO 11338-2:2003 Stationary source emissions - Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons -- Part 2: Sample preparation, clean-up and determination*

[37] *UNI EN 14385:2004 "Emissioni da sorgente fissa - Determinazione dell'emissione totale di As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e V"*

[38] *UNI EN 13284-1:2003 "Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Metodo manuale gravimetrico."*

3. Verifica in campo dello SME

Prima del campionamento dei fumi alle emissioni, si è proceduto a verificare la bontà del sistema di monitoraggio in continuo presente all'impianto in esame effettuando la verifica della linearità, per i seguenti parametri:

- Anidride Carbonica (CO_2)
- Monossido di Carbonio (CO)
- Ossigeno (O_2)
- Anidride Solforosa (SO_2)
- Ossido di Azoto (NO)
- Diossido di Azoto (NO_2)
- Acido Cloridrico (HCl)
- Carbonio Organico Totale (COT)

Il Sistema di Monitoraggio delle Emissioni, installato presso lo stabilimento CURTI S.r.l. di Valle Lomellina è fornito da ABB PS & S S.p.A..
È costituito dai seguenti componenti:

Ubicazione	**Componente**
Sul camino	- sonda di prelievo con filtro e linea di trasporto campione riscaldata; - misuratore di polveri (in situ) con metodo diffrattometrico; - misuratore di portata, pressione e temperatura dei fumi
In cabina di analisi	- analizzatore multiparametrico (FTIR) per la misura di H2O, CO, HCl, NO, NO_2, SO_2, CH_4, NH_3, CO_2; - analizzatore (FID) per la misura di COT; - analizzatore all'ossido di zirconio per la misura di O_2; - PC di acquisizione dati
In sala controllo	- Sistema di acquisizione ed elaborazione dati

La verifica della linearità, indicata dall'allegato VI Parte V del D.Lgs. 152/06 come "*risposta strumentale su tutto il campo di misura*", è stata eseguita in conformità alla noma UNI EN 14181:2005[39], riproducendo, tramite diluitore e bombole di gas di riferimento certificate, 5 livelli di concentrazione (tipicamente 0, 20, 40, 60, 80% del valore di fondo scala impostato per lo strumento). Per ogni livello di concentrazione sono state eseguite una serie di ripetizioni (il cui numero dipende dalle tempistiche di acquisizione e dalle modalità di registrazione dell'analizzatore). Sulla base dei dati sopra rilevati, è stata in seguito determinata la retta di taratura teorica ed è stata valutata la deviazione dei valori letti dallo strumento dalla suddetta retta (residui). La risposta strumentale viene considerata lineare nel caso in cui le deviazioni non superino il 5% del valore di fondo scala impostato.

[39] *UNI EN 14181:2005 Emissioni da sorgente fissa - Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici*

3.1 Linee di prelievo

Il campione aspirato dal camino viene convogliato dalla sonda di prelievo alla relativa cabina di analisi mediante una linea riscaldata (T=180 °C, Ø=4-6 mm) fino all'armadio FTIR, dove avviene l'analisi. Il campione uscente dall'armadio è inviato all'analizzatore FID e all'analizzatore di O_2, con principio di misura all'Ossido di Zirconio, attraverso una "T" riscaldata, per poi essere scaricato.

3.3 Metodiche utilizzate

Segue una breve descrizione delle metodiche di campionamento e analisi utilizzate nel corso della verifica dello SME.

3.3.1 Umidità (H_2O)

La percentuale di acqua nell'effluente gassoso è stata valutata aspirando un flusso noto di effluente gassoso, fatto passare attraverso un gruppo di condensazione e un raccoglitore di condensa, come previsto dalla norma UNI EN 14790:2006[40].
Il rapporto tra il volume di acqua condensato (espresso come equivalente gassoso) e il volume totale campionato fornisce la frazione volumetrica di acqua nell'effluente gassoso.
Il campionamento è stato effettuato mediante apparecchiatura di misura in discontinuo.

3.3.2 Portata, temperatura e pressione

La portata è stata determinata calcolando, con l'ausilio del tubo di Pitot e di una sonda termometrica, la velocità lineare dell'effluente gassoso nel camino, essendo nota la sezione del condotto nel punto di misura, come previsto dal metodo UNI 10169:2001[41].
Relativamente ai parametri temperatura e pressione, i valori medi relativi agli intervalli di tempo investigati, sono forniti direttamente dallo strumento di misura della velocità.

---

[40] *UNI EN 14790:2006 Emissioni da sorgente fissa - Determinazione del vapore acqueo in condotti*

[41] *UNI 10169:2001 Misure alle emissioni - Determinazione della velocità e della portata di flussi gassosi convogliati per mezzo del tubo di Pitot*

3.3.3 Ossigeno (O_2)

La determinazione di questo parametro è stata effettuata impiegando il Sistema di Monitoraggio in continuo alle Emissioni presente sull'impianto che è conforme a quanto previsto dalla norma ISO 12039:2001[42]; l'ossigeno è determinato con strumentazione automatica continua con principio all'Ossido di Zirconio.

[42] *ISO 12039:2001 Stationary source emissions -- Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen -- Performance characteristics and calibration of automated measuring systems*

4. Determinazione delle polveri totali

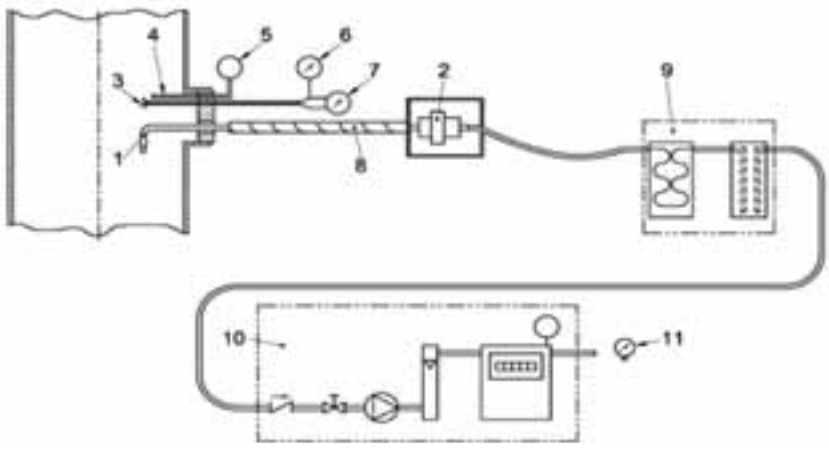
4.1 Campionamento

Il principio del metodo di campionamento[38] consiste nell'aspirare aria ad un flusso costante attraverso un sistema di ingresso dotato di portafiltro e relativi filtri, in cui il materiale particellare sospeso (le polveri) vengono raccolte su filtri, condizionati e pesati precedentemente.

Per la raccolta di campioni destinati alla determinazione delle polveri totali, si è scelto di adottare una linea di campionamento riscaldata per microinquinanti corredata di ditale per campionamento delle polveri, con il sistema filtrante posizionato all'esterno del condotto.

La linea è risultata così configurata (schema in fig. 4.1):

- Sonda riscaldata con anima in titanio corredata di condensatore in vetro per la raccolta della condensa e raccordo in vetro per l'utilizzo di gel di silice per la cattura dell'umidità residua dal condensatore
- Pompa isocinetica per garantire il flusso di aspirazione richiesto
- Gruppo frigorifero per il raffreddamento dei fumi a valle della sonda riscaldata per la raccolta della condensa



Legenda:
1. Ugello di ingresso; 2. Portafiltro; 3. Tubo di Pitot; 4. Sensore di temperatura; 5. Indicatore di temperatura; 6. Misurazione statica della pressione; 7. Misurazione dinamica della pressione; 8. Tubo di aspirazione; 9. Sistema di raffreddamento ed essicazione; 10. Unità di aspirazione e dispositivo di misurazione del gas; 11.Manometro

Fig. 4.1 - Schema della linea di campionamento delle polveri totali

4.2 Analisi

Il valore della concentrazione di polveri è dato dalla determinazione della massa gravimetrica, ricavata dalla differenza tra il peso iniziale del filtro bianco e di quello campionato, divisa per il volume normalizzato.
Si è utilizzata una bilancia analitica Gibertini con sensibilità di 10µg.
I mezzi filtranti in quarzo, impiegati per il campionamento, sono stati condizionati e pesati in laboratorio prima e dopo il campionamento, pertanto il principio si basa sulla differenza di pesata in condizioni controllate.

5. Determinazione dei microinquinanti organici

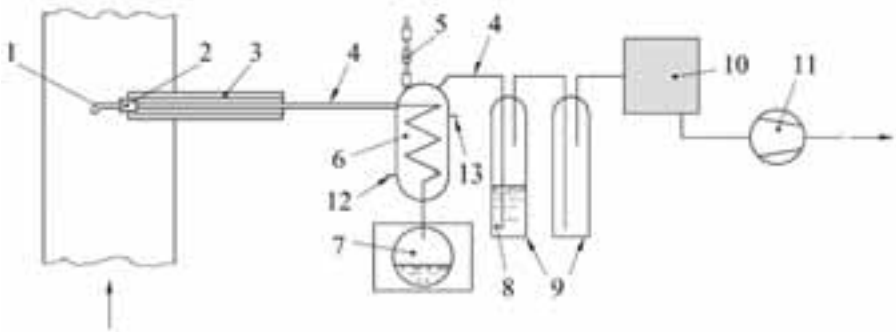
I microinquinanti organici (PCDD/F, dl-PCB ed IPA) sono stati ricercati sia sui campioni di emissioni che su campioni di ceneri.

5.1 Emissioni

5.1.1 Campionamento

Il campionamento è stato effettuato secondo una metodica interna unica, che prevede l'adattamento delle norme tecniche UNI EN 1948-1:2006[32] (per diossine e furani), UNI EN 1948-4:2007[34] (per PCB diossina simili) e ISO 11338-1:2003[35] (per IPA) secondo il metodo del filtro/condensatore.
La linea di campionamento (fig. 5.1) è costituita da:

- una sonda riscaldata in titanio;
- un apparato di filtrazione riscaldato (ditale riempito con lana di quarzo),
- un sistema di condensazione dell'acqua
- un sistema di raccolta dei vapori incondensabili (resina XAD-2).



Legenda:
1. Ugello; 2. Filtro a ditale; 3. Sonda riscaldata; 4. Collegamenti in vetro; 5. Controllo della temperatura; 6. Condensatore; 7. Pallone di condensa; 8. Glicole di etilenico; 9. Adsorbente solido; 10. Torre di essiccamento; 11. Dispositivo di aspirazione; 12. Entrata acqua raffreddata; 13. Uscita acqua raffreddata

Fig. 5.1 - Schema della linea di campionamento dei microinquinanti organici

Prima del campionamento ciascun filtro è marcato con le soluzioni di riferimento per il campionamento per la verifica dell'efficienza di campionamento.
Il campionamento non ha mai superato le 8 ore.

Prima di effettuare i campionamenti è stata calcolata la densità dei fumi e studiato il profilo di velocità dei fumi stessi del condotto per valutare i parametri occorrenti al sistema di campionamento per ottenere una raccolta isocinetica del particolato. Successivamente a ciascun campionamento si è provveduto al lavaggio della sonda mediante solventi polari ed apolari (acetone e diclorometano). Si è quindi proceduto ad effettuare la prova di tenuta inserendo la sonda all'interno del camino ed attendendo il raggiungimento delle temperature di esercizio. Finita la prova di tenuta, il filtro, la XAD-2 ed i lavaggi della sonda sono stati raccolti e nominati come "bianco di campo" ed analizzati come i campioni.

5.1.2 Analisi

La determinazione analitica dei campioni è stata condotta secondo una metodica interna basata sulle norme tecniche UNI EN 1948:2006[33] parte 2 (estrazione e purificazione di PCDD/F), parte 3 (identificazione e quantificazione di PCDD/F) e parte 4 (estrazione, purificazione, identificazione e quantificazione di dl-PCB), UNI EN 1948-4:2007[34] e ISO 11338-2:2003[35] (analisi di IPA).

5.1.2.1 Estrazione

Prima di dare inizio alla fase di estrazione, a ciascun campione è stata aggiunta una miscela di standard marcati di PCDD/F e dl-PCB, idonei alla quantificazione ed alla determinazione isomerospecifica, nonché al calcolo del recupero durante le fasi di estrazione, purificazione e arricchimento.
I microinquinanti organici sono stati estratti mediante Soxhlet con toluene in presenza di solfato di sodio per 36 h. Per le condense si è proceduto ad estrazione liquido-liquido con cloruro di metilene; l'estratto concentrato e le soluzioni di lavaggio sono state aggiunte in testa alla frazione solida prima dell'estrazione con Soxhlet. L'estratto è stato portato a piccolo volume (circa 10 ml) ed utilizzato per la determinazione dei microinquinanti organici.

5.1.2.2 Purificazione dell'estratto

L'estratto è stato quindi suddiviso: un'aliquota è destinata all'analisi degli IPA (1/10) e la rimanente alla determinazione di PCDD/PCDF e dl-PCB.

IPA

L'aliquota è stata marcata con una quantità opportuna di standard di IPA perdeuterati e concentrata fino ad un volume finale di circa 100 µl sotto flusso di azoto. L'estratto è trasferito su una colonnina Pasteur riempita di silice attivata, precedentemente lavata con una miscela esano:diclorometano (1:1 v/v) e successivamente con n-esano. Il campione è eluito dapprima con 10 mL di n-esano e poi con 10 mL di esano:diclorometano (1:1 v/v), raccogliendo quest'ultima frazione contenente gli IPA.

La frazione contenente gli IPA è stata analizzata in GC/MS, come descritto nel paragrafo successivo.

PCDD/F, dl-PCB

L'aliquota è stata trasferita quantitativamente su colonna cromatografica multistrato (impaccata dal basso verso l'alto con: Na_2SO_4 anidro, silice, silice acida e silice contenente $AgNO_3$: dopo aver attivato la colonna con esano il campione è stato eluito con esano) e successivamente concentrato.

L'eluato è stato trasferito su microcolonna in vetro riempita di allumina. Si è eluito con una miscela di esano al 4% di cloruro di metilene per raccogliere dl-PCB, successivamente con una miscela esano-cloruro di metilene (1:1) per raccogliere diossine (PCDD) e furani (PCDF).

Le soluzioni eluite contenenti PCDD/PCDF e dl-PCB sono state concentrate e riprese con miscele di standard interni per il calcolo del recupero, prima di essere sottoposte ad analisi mediante due distinte analisi gascromatografiche, come descritto nel paragrafo successivo.

5.1.2.3 Analisi strumentale

La determinazione delle singole classi di inquinanti è stata effettuata mediante GC/MS utilizzando il metodo della diluizione isotopica.

IPA

La determinazione degli IPA è stata effettuata mediante HRGC/MS (Thermo Trace GC accoppiato ad uno spettrometro di massa Thermo Quadrupole Ion Trap) operando in

modalità SIM (Single Ion Monitoring).
Si è impiegata una colonna di silice fusa J&W DB-5ms 60 m x 0.25 mm i.d. con spessore del film 0,25 μm. Il programma di temperatura utilizzato è il seguente: 90°C (1 min), 30°C/min a 250°C (10 min), 15°C/min a 300°C (10 min), 15°C/min a 320°C (3 min). Il carrier gas è elio ad un flusso costante di 1.1 ml/min.

PCDD/F, dl-PCB

Gli analiti sono stati determinati mediante analisi HRGC/HRMS (Carlo Erba GC 8000 accoppiato ad uno spettrometro di massa ad alta risoluzione VG Autospec) operando in modalità SIM (Single Ion Monitoring).
Si è impiegata una colonna di silice fusa Varian FactorFour VF-Xms 60 m x 0,25 mm i.d. con spessore del film 0,25 μm.
Il programma di temperatura utilizzato per PCDD e PCDF è il seguente: 140°C (0.5 min), 25°C/min a 205°C, 1.9°C/min a 235°C (1 min), 2.6°C/min a 250°C (1 min), 15°C/min a 300°C (8 min), 35°C/min a 310°C (2 min). Il carrier gas è elio ad un flusso costante di 1.0 ml/min.
Il programma di temperatura utilizzato per dl-PCB e HCB è il seguente: 100°C (1.5 min), 17°C/min a 180°C, 1.2°C/min a 210°C, 2.2°C/min a 250°C, 12°C/min a 320°C (3 min). Il carrier gas è elio ad un flusso costante di 1.5 ml/min.

5.2 Ceneri

Contemporaneamente ad ogni campionamento dei microinquinanti organici alle emissioni, gli operatori della Curti Srl hanno provveduto a campionare le ceneri residue della combustione: disperse nei fumi (*fly-ash*) e nel fondo della caldaia (*bottom-ash*).
Per quanto riguarda l'analisi dei microinquinanti, una aliquota di ciascun campione è stata analizzata applicando delle metodiche EPA: 1613B[43] per la determinazione di PCDD/F, 1668A[44] per i PCB e 3540C[45] + 8270D[46] per gli IPA.
I campioni hanno subito la stessa procedura di purificazione ed analisi strumentale dei campioni di emissione, come descritto in §5.1.2.2 e 5.1.2.3.

---

[43] *US EPA Method 1613, Revision B, 1994 - Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS*

[44] *Method 1668, Revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS (EPA 821-R-00-002)*

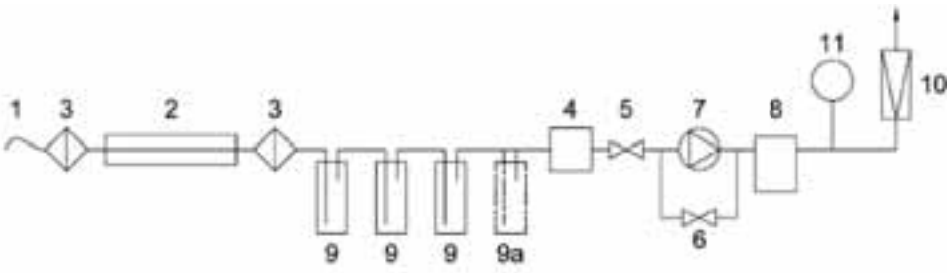
[45] *EPA 3540C:1996 - Soxhlet Extraction*

[46] *EPA 8270d:2007: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*

6. Determinazione dei metalli

6.1 Campionamento

Il campionamento dei metalli in emissione è condotto secondo metodica è UNI EN 13485:2004.
Un volume noto di effluente gassoso è estratto isocineticamente e rappresentativamente dal camino in un determinato periodo di tempo, con portata controllata secondo la EN 13284-1:2001. In breve, la polvere contenuta nel volume di gas campionato è raccolta su un filtro o un ditale. Successivamente, la corrente gassosa passa attraverso una serie di assorbitori contenenti soluzioni di assorbimento (acido nitrico e perossido di idrogeno) e le frazioni degli elementi specifici che attraversano il filtro sono raccolte all'interno di queste soluzioni. Il filtro, la soluzione di assorbimento e le soluzioni di lavaggio sono recuperati per l'analisi. In fig. 6.1 è risportato uno schema della linea di campionamento. Tutto il treno di campionamento è controllato da microprocessore per effettuare il campionamento isocinetico



Legenda:

1. Ugello; 2. Sonda; 3. Filtro esterno al camino; 4. Essiccatore; 5. Valvola di controllo del flusso; 6. Valvola by-pass; 7. Pompa; 8. Misuratore del volume di gas; 9. Assorbitori; 10. Misuratore del flusso di gas; 11. Misuratore di Temperatura e Pressione.

Fig. 6.1 - Schema della linea di campionamento dei metalli

6.2 Analisi

Il campione è costituito da filtro + soluzioni di assorbimento + soluzioni di lavaggio.
Si analizzano separatamente il filtro, le soluzioni degli assorbitori (A+B e C) e le soluzioni di lavaggio. Se la concentrazione in massa dell'elemento del terzo assorbitore è maggiore del 10% della concentrazione totale nel gas campionato per uno o più elementi, il risultato generale deve essere rifiutato.

Il particolato presente sul filtro in teflon viene mineralizzato in un sistema di digestione a microonde dove si impiega l'acido nitrico e il perossido di idrogeno. La soluzione acida proveniente dalla mineralizzazione viene analizzata mediante ICP/MS.
In dettaglio, il filtro in teflon viene trasferito in un contenitore in PTFE, all'interno del quale viene aggiunta una soluzione di HNO_3 al 65% e di H_2O_2 al 30%.
Il sistema a microonde utilizzato è un FKV Ethos 1 con contenitori a pressione in PTFE e con una sonda di temperatura interna, utile a controllare l'evoluzione del processo di mineralizzazione. La soluzione risultante è stata recuperata in contenitori sterili e portata a volume noto.
Le soluzioni di assorbimento vengono analizzate tal quali, dopo aver opportunamente misurato e registrato il volume, mediante ICP/MS.
Per quanto riguarda le soluzioni di lavaggio, infine, nel caso in cui il pH del campione sia minore o uguale a 2, vengono addizionate di HNO_3 concentrato prima dell'analisi in ICP/MS.
Lo strumento impiegato è un THERMO ICP-MS Element II X-series dotato di cella di reazione. La calibrazione dello strumento è stata eseguita preparando, in matrice nitrica, appositi set di standard a concentrazione nota. Gli standard sono stati preparati a concentrazioni di 1, 5, 10, 50 e 100 ppb. Al fine di verificare eventuali fenomeni di deriva sono state ripetute le letture relativamente allo standard più basso e più alto.
Il dato finale è stato calcolato tenendo conto dei fattori di diluizione e del volume di campionamento praticato durante il prelievo in campo.

7. Risultati

Le campagne di misura hanno avuto una durata settimanale e sono state condotte con diversi assetti di marcia dell'impianto stesso, variando la composizione dell'alimentazione lolla di riso/scarti plastici.
Per la definizione della quantità di scarti plastici da introdurre nell'alimentazione in ciascuna campagna, la soc. Curti ha fornito una stima basata sui PCI dei due combustibili interessati (in considerazione anche dell'umidità del materiale), sulla base di dati analitici storici per la lolla (all. 2) e, per il PoliGen, in base alle analisi del lotto utilizzato durante la sperimentazione,fornite dal Consorzio PolieCo (all. 3):

Dati caratteristici combustibile*

Lolla di riso	PCI medio sul tal quale [kJ/kg]	14363
	Umidità [%]	8.5
PoliGen	PCI medio sul tal quale [kJ/kg]	32856
	Umidità [%]	23.2

** Dati forniti dalla Curti Srl*

In considerazione del fatto che l'energia giornaliera introdotta con l'impianto alimentato a sola lolla di riso (portata: 6.5 t/h) è di 2240628000 kJ, e che la percentuale di PoliGen si riferisce all'apporto in potere calorifico, si è potuta costruire una tabella (tab. 7.1) con le portate stimate dei due combustibili, secondo la formula:

$$\frac{E \times_{\%combustibile}}{PCI_{combustibile}} \times \frac{1}{24h}$$

dove il combustibile è la lolla o il PoliGen, per ogni assetto di conduzione mista.

ASSETTI DI CONDUZIONE MISTA LOLLA/POLIGEN	
% PoliGen	**Portata PoliGen (kg/h)**
5	142
10	284
15	426

Tab. 7.1 - Portata di PoliGen stimata negli assetti di conduzione mista

La Società Curti ha fornito i dati effettivi di consumo degli scarti plastici nei giorni

di campionamento della sperimentazione, ed è stato possibile calcolare le portate effettive di PoliGen. In più, nota la produzione elettrica media giornaliera durante la sperimentazione, nonché la potenza termica dai dati SME, è stato possibile calcolare, con la stessa formula anche la portata effettiva di lolla (tab. 7.2):

% PoliGen	Data di campionamento	Portata effettiva di PoliGen (kg/h)	Portata effettiva di lolla (kg/h)
5	13-07	144	4221
	14-07	140	4308
	15-07	136	4091
10	6-09	264	4163
	7-09	258	4142
	8-09	254	4112
15	4-10	416	3767
	5-10	440	3912
	6-10	430	3903
10	8-11	274	4122
	9-11	272	4173
	10-11	273	4173
5	29-11	140	4286
	30-11	139	4383
	1-12	137	4394

Tab. 7.2 - Portata di PoliGen effettiva durante le campagne sperimentali ad assetto di conduzione mista

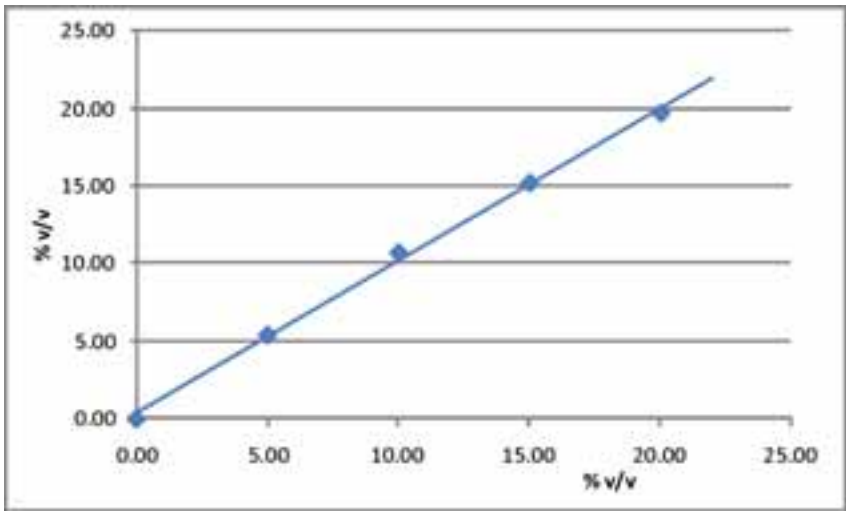
7.1 Verifica di linearità dello SME

Si riportano di seguito i risultati relativi alla verifica di linearità dello SME, con le rette di taratura corrispondenti. La risposta strumentale si è considerata lineare se, per tutti i livelli di concentrazione investigati, il residuo relativo risulta <5%.
Sono stati verificati i seguenti parametri:

- ossigeno, O_2 (tab. 7.3)
- anidride carbonica, CO_2 (tab. 7.4)
- monossido di carbonio, CO (tab. 7.5)
- monossido di azoto, NO (tab. 7.6)
- anidride solforosa, SO_2 (tab. 7.7)
- Carbonio organico totale, COT (tab. 7.8)
- Acido cloridrico, HCl (tab. 7.9)

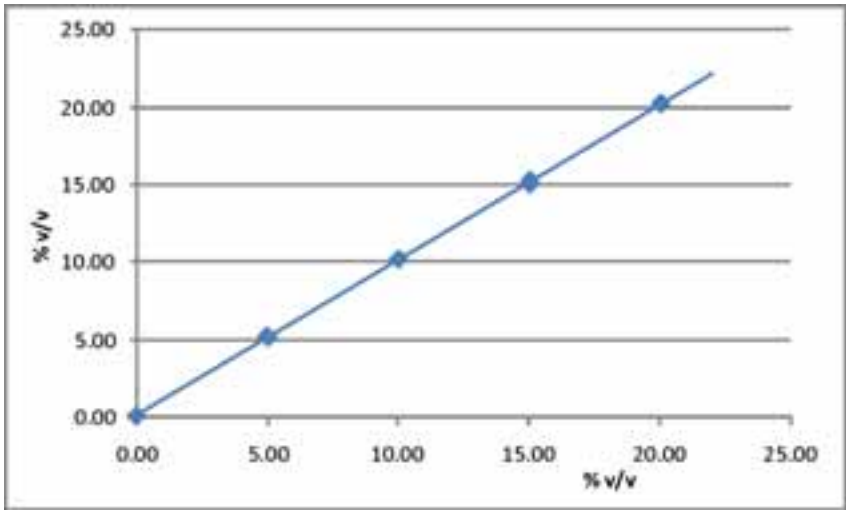
Gli strumenti investigati hanno mostrato una risposta lineare su tutto il campo di misura. I dati forniti sono stati considerati attendibili e usati ai fini delle sperimentazioni

O_2					
Data di esecuzione:	**05.11.2010**				
Bombola:	**SIAD**				
Composizione:	**20.15% (v/v)**				
Fondo scala:	**25 (% v/v)**				
Valore di riferimento	**Ripetizioni**		**Y_i**	**Residuo[1]**	**Residuo relativo[2]**
0.000	0.000	0.000	0.000	-0.982	-3.93
5.000	5.380	5.390	5.385	0.205	0.82
10.000	10.660	10.690	10.675	0.539	2.16
15.000	15.180	15.200	15.190	0.098	0.39
20.000	19.650	19.660	19.655	-0.394	-1.57
Replica 0	0.000	0.000	0.000	-0.224	-0.90
[1] Differenza tra il valore medio effettivo Y_i e il valore atteso sulla base dell'equazione di regressione *[2] Valore di residuo riferito in termini percentuali al valore di fondo scala impostato per lo strumento*					
Equazione della retta di taratura:	y = 0.9913 x + 0.2238				
Coefficiente di correlazione (R^2):	0.9982				



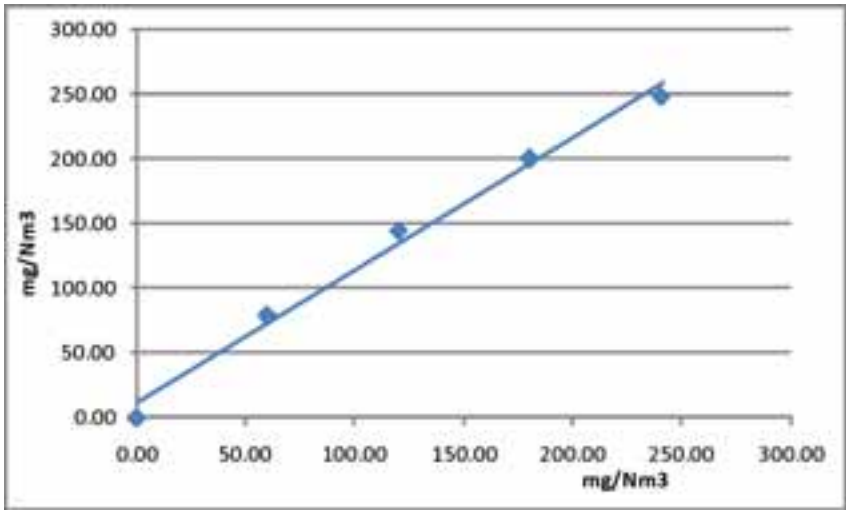
Tab. 7.3 - Verifica di linearità dello SME per l'ossigeno

CO_2					
Data di esecuzione:	**05.11.2010**				
Bombola:	**SIAD**				
Composizione:	**23.85% (v/v)**				
Fondo scala:	**25 (% v/v)**				
Valore di riferimento	**Ripetizioni**		**Y_i**	**Residuo[1]**	**Residuo relativo[2]**
0.000	0.010	0.010	0.010	-0.023	-0.093
5.000	5.160	5.150	5.155	0.069	0.277
10.000	10.160	10.180	10.170	0.032	0.127
15.000	15.250	15.040	15.145	-0.046	-0.184
20.000	20.240	20.250	20.245	0.001	0.006
Replica 0	0.000	0.000	0.000	-0.033	-0.133
1 Differenza tra il valore medio effettivo Yi e il valore atteso sulla base dell'equazione di regressione *2 Valore di residuo riferito in termini percentuali al valore di fondo scala impostato per lo strumento*					
Equazione della retta di taratura: y = 1.011 x + 0.033					
Coefficiente di correlazione (R^2): 0.9999					



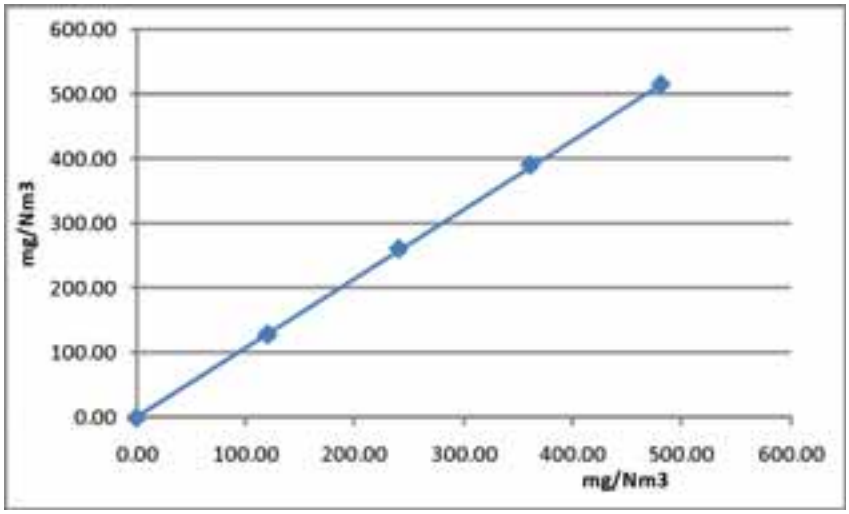
Tab. 7.4 - Verifica di linearità dello SME per la CO_2

CO					
Data di esecuzione:	**05.11.2010**				
Bombola:	**SIAD**				
Composizione:	**202 ppm**				
Fondo scala:	**300 mg/Nm³**				
Valore di riferimento	**Ripetizioni**		**Y_i**	**Residuo[1]**	**Residuo relativo[2]**
0.000	0.000	0.000	0.000	-6.688	-2.229
60.000	78.400	78.800	78.600	8.830	2.943
120.000	144.000	144.500	144.250	11.398	3.799
180.000	200.500	199.800	200.150	4.215	1.405
240.000	248.000	247.900	247.950	-11.068	-3.689
Replica 0	0.000	0.000	0.000	-6.688	-2.229
[1] Differenza tra il valore medio effettivo Y_i e il valore atteso sulla base dell'equazione di regressione					
[2] Valore di residuo riferito in termini percentuali al valore di fondo scala impostato per lo strumento					
Equazione della retta di taratura:	y = 1.051 x + 6.688				
Coefficiente di correlazione (R^2):	0.9918				



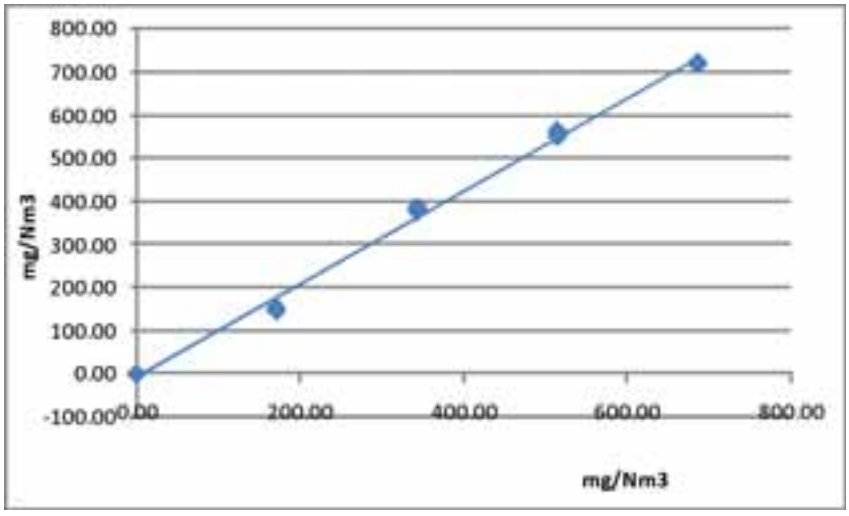
Tab. 7.5 - Verifica di linearità dello SME per la CO

NO					
Data di esecuzione:	**05.11.2010**				
Bombola:	**SIAD**				
Composizione:	**892 ppm**				
Fondo scala:	**600 mg/Nm³**				
Valore di riferimento	**Ripetizioni**		**Y_i**	**Residuo[1]**	**Residuo relativo[2]**
0.000	0.000	0.000	0.000	-0.281	-0.047
120.000	127.600	5.390	127.950	-1.288	-0.215
240.000	260.000	10.690	260.050	1.856	0.309
360.000	389.400	15.200	389.550	2.400	0.400
480.000	513.600	19.660	513.700	-2.406	-0.401
Replica 0	0.000	0.000	0.000	-0.281	-0.047
1 Differenza tra il valore medio effettivo Yi e il valore atteso sulla base dell'equazione di regressione *2 Valore di residuo riferito in termini percentuali al valore di fondo scala impostato per lo strumento*					
Equazione della retta di taratura:	y = 1.075 x + 0.281				
Coefficiente di correlazione (R^2):	0.9999				



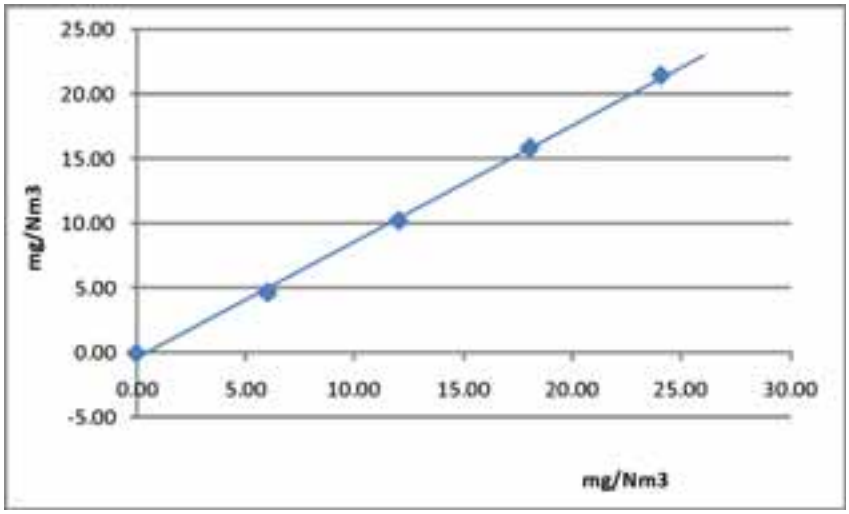
Tab. 7.6 - Verifica di linearità dello SME per NO

SO_2					
Data di esecuzione:	**05.11.2010**				
Bombola:	**SIAD**				
Composizione:	**670 ppm**				
Fondo scala:	**857.14 mg/Nm³**				
Valore di riferimento	**Ripetizioni**		**Y_i**	**Residuo[1]**	**Residuo relativo[2]**
0.000	0.000	0.000	0.000	41.054	4.790
171.428	151.400	102.000	102.200	-32.556	-3.798
342.856	378.200	285.300	331.750	21.185	2.472
514.284	552.500	362.340	457.420	-28.954	-3.378
685.712	719.400	521.400	620.400	-41.783	-4.875
Replica 0	0.000	0.000	0.000	41.054	4.790
[1] Differenza tra il valore medio effettivo Y_i e il valore atteso sulla base dell'equazione di regressione *[2] Valore di residuo riferito in termini percentuali al valore di fondo scala impostato per lo strumento*					
Equazione della retta di taratura:	y = 1.026 x - 41.054				
Coefficiente di correlazione (R^2):	0.9891				



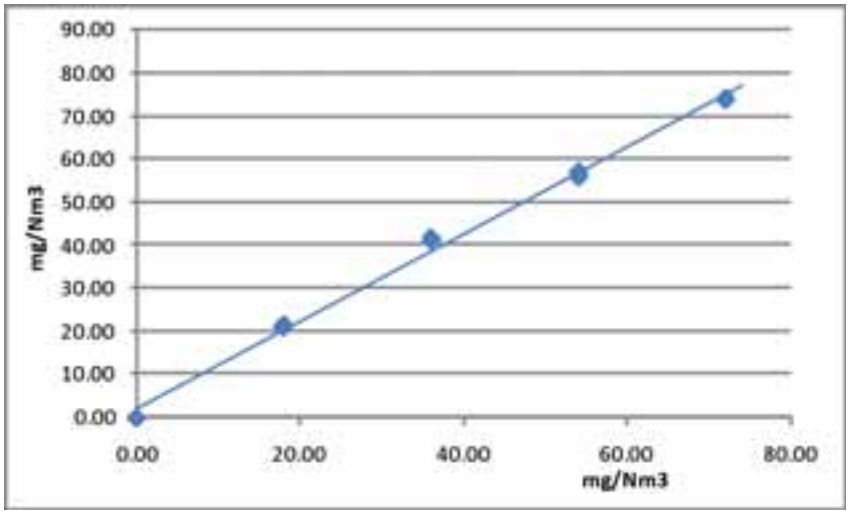
Tab. 7.7 - Verifica di linearità dello SME per SO_2

COT					
Data di esecuzione:	**05.11.2010**				
Bombola:	**SIAD**				
Composizione:	**50.9 ppm**				
Fondo scala:	**30 mg/Nm³**				
Valore di riferimento	**Ripetizioni**		**Y_i**	**Residuo[1]**	**Residuo relativo[2]**
0.000	0.000	0.000	0.000	0.235	0.783
5.000	4.670	4.630	4.650	-0.461	-1.537
10.000	10.220	10.180	10.200	-0.257	-0.857
15.000	15.840	15.800	15.820	0.017	0.057
20.000	21.380	21.380	21.380	0.231	0.770
Replica 0	0.000	0.000	0.000	0.235	0.783
[1] Differenza tra il valore medio effettivo Y_i e il valore atteso sulla base dell'equazione di regressione *[2] Valore di residuo riferito in termini percentuali al valore di fondo scala impostato per lo strumento*					
Equazione della retta di taratura:	y = 0.891 x - 0.235				
Coefficiente di correlazione (R^2):	0.9988				



Tab. 7.8 - Verifica di linearità dello SME per COT

HCl					
Data di esecuzione:	**05.11.2010**				
Bombola:	**SIAD**				
Composizione:	**62.7 ppm**				
Fondo scala:	**90 mg/Nm³**				
Valore di riferimento	**Ripetizioni**		**Y_i**	**Residuo[1]**	**Residuo relativo[2]**
0.000	0.000	0.000	0.000	-1.226	-1.362
5.000	4.670	4.630	21.105	1.335	1.484
10.000	10.220	10.180	41.405	3.091	3.435
15.000	15.840	15.800	56.475	-0.383	-0.426
20.000	21.380	21.380	73.810	-1.592	-1.769
Replica 0	0.000	0.000	0.000	-1.226	-1.362
[1] Differenza tra il valore medio effettivo Y_i e il valore atteso sulla base dell'equazione di regressione *[2] Valore di residuo riferito in termini percentuali al valore di fondo scala impostato per lo strumento*					
Equazione della retta di taratura:	y = 1.030 x + 1.226				
Coefficiente di correlazione (R^2):	0.9962				



Tab. 7.9 - Verifica di linearità dello SME per HCl

7.2 Polveri totali

Vengono di seguito riportati i risultati medi riferiti alle tre misure per ciascuna campagna delle analisi gravimetriche, nonché i dati in concentrazione, riferiti all' 11% di ossigeno, ed il confronto con il limite di legge (tab. 7.10 e fig. 7.1). In tabella è riportata anche la quantità di scarti plastici aggiunti, in percentuale riferita all'apporto energetico.
Sono tabulati i valori medi delle tre misure; i singoli dati sono riportati nei certificati analitici allegati alla presente relazione.

Campioni del	% PE	Dato gravimetrico medio [mg]	Dato medio in concentrazione [mg/Nm^3] rif. 11% O_2
13/05/10	0	20.2	16
13/07/10	5	24.0	11
06/09/10	10	37.2	24
04-05/10/10	15	20.8	12
08-10/11/10	10	24.7	15
30/11/10	5	43.5	29
Limite D.Lgs. 133/05			**30**

Tab. 7.10 - Risultati medi delle polveri totali per ogni campagna sperimentale

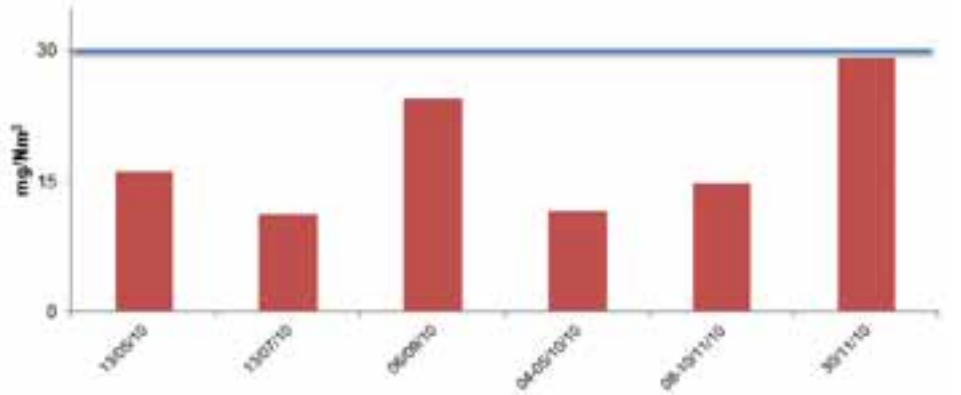


Fig. 7.1 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni medie delle polveri totali per ogni campagna sperimentale

I valori si attestano sempre al di sotto del valore limite di legge, e sono indipendenti dalla composizione dell'alimentazione.

7.3 Metalli

Nella tabella che segue (tab. 7.11) sono riportati i risultati medi di concentrazione (tre misure), riferita all'11% di ossigeno, per ogni campagna di misura e la quantità di scarti plastici aggiunti, in percentuale riferita all'apporto energetico.

I valori dei singoli elementi di ciascuna misura sono riportati nei certificati analitici allegati. È proposto un confronto con i limiti di emissione medi così come presentati nel D.Lgs. 133/05:

Campioni del	% PE	Pb+altri* [µg/Nm³ rif 11% O_2]	Cd+Tl [µg/Nm³ rif 11% O_2]
14/05/2010	0	21	0.31
13/07/2010	5	24	0.13
08/09/2010	10	37	0.27
05/10/2010	15	42	0.20
10/11/2010	10	40	0.26
30/11/2010	5	22	0.13
limite D.Lgs. 133/05		**500**	**50**

** Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V*

Tab. 7.11 - Risultati medi di concentrazione dei metalli per ogni campagna sperimentale

Si può osservare dalla tabella 7.11 che le concentrazioni medie dei metalli rispettano ampiamente il limite di legge nel corso di tutte le campagne sperimentali. L'utilizzo di una certa quantità di cascami di polietilene in aggiunta alla biomassa non modifica sostanzialmente le concentrazioni dei metalli; con una aggiunta del 15% di combustibile alternativo il valore medio delle concentrazioni del Pb+altri è raddoppiato, pur mantenendosi inferiore al limite di legge di un fattore 10.

È interessante osservare il contributo percentuale di ciascun elemento considerato nelle singole misure effettuata durante le campagne sperimentali di monitoraggio (fig. 7.2).

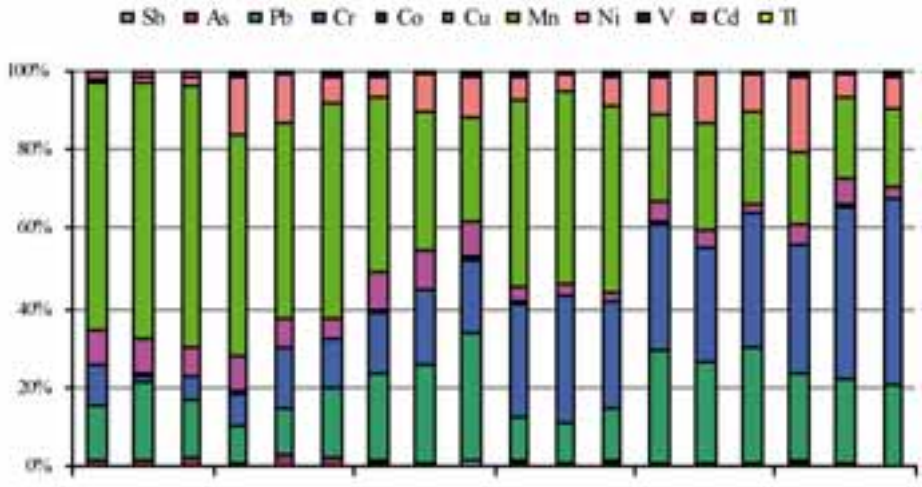


Fig. 7.2 - Contributo percentuale di ciascun elemento per ogni misura dei metalli in emissione

Come risulta evidente dalla figura 7.2, il Manganese è predominante nelle prime quattro campagne, per cedere il posto al Cromo, la cui percentuale aumenta nelle ultime due campagne. Per quanto riguarda gli altri elementi analizzati, il loro contributo percentuale alle concentrazioni totali è pressoché costante.
Altra annotazione è la presenza del Cadmio, seppur in minima concentrazione, in tutte le campagne di misura.

Il cadmio è ampiamente utilizzato nell'industria come additivo nelle vernici, stabilizzatore per materie plastiche, essenzialmente PVC contro l'invecchiamento e l'effetto del calore o per la placcatura di superfici metalliche prevenendo così la corrosione
Il trattamento termico a cui sono sottoposti i materiali polimerici in "generici" inceneritori non può eliminare i metalli presenti nei rifiuti stessi ma l'incenerimento, a causa delle complesse reazioni che avvengono durante la combustione dei rifiuti, può trasformarli in forma chimica più tossica o più facilmente biodisponibile per organismi viventi che ne venissero a contatto.
Ad esempio i metalli[47] possono essere presenti sotto forma di solfuri, ossidi o a stato di ossidazione zero. In queste forme la tossicità dei metalli è molto ridotta, in quanto i solfuri e gli ossidi dei metalli sono poco solubili in acqua e quindi, se inalati o ingeriti, difficilmente entrano in circolo nell'organismo ospite.
Tuttavia, nei fumi di un "generico" inceneritore sono sempre presenti elevate quantità di acido cloridrico. L'acido cloridrico, reagendo con ossidi o solfuri metallici trasforma queste classi di composti in cloruri che spesso sono volatili[48]. e molto solubili in acqua e quindi potenzialmente più tossici delle classi di partenza, anche perché spesso gli alogenuri dei metalli e in particolar modo i cloruri portano a fenomeni di bioaccumulo lungo la catena alimentare. Nella combustione della biomassa con il PoliGen, diversamente all'incenerimento di polimeri non selezionati, si ha una concentrazione di cloro relativamente bassa. Questo probabilmente comporta una minore estrazione dalla fase particellare alla fase gassosa dei metalli e quindi si ha una maggiore efficienza nell'abbattimento dei metalli pesanti da parte del sistema di filtrazione a maniche presente sull'impianto.

[47] *Liu F, Liu JG, Yu QF, Nie YF. Chemical speciation and mobility of heavy metals in municipal solid waste incinerator fly ash. J Environ Sci (China) 2004;16:885-8)*

[48] *Verbulst D, Buekens, A., Spencer, P.J., Eriksson, G. Thermodinamic behavior of metal chlorides and sulfates under conditions of incineration furnaces. Environ Sci Technol 1996;30:50-56*

7.4 Microinquinanti organici

Nelle matrici ambientali, i composti diossina-simili sono generalmente presenti come miscele complesse: questo rende molto difficoltosa la valutazione del rischio per l'ambiente e per la salute umana. L'introduzione della scala TEF è estremamente importante perché permette di esprimere la tossicità totale (e, quindi, il potenziale di rischio totale) di una miscela complessa sotto forma di un singolo numero, detto Tossicità Equivalente (Toxic Equivalents, TEQ).

Per un campione di gas/vapori, la concentrazione di un congenere ottenuta dall'analisi chimica è generalmente espressa come massa (picogrammi, pg) per unità di volume (Nm^3) di campione, ossia pg/Nm^3; per un campione solido, è espressa come massa (picogrammi, pg) per unità di massa (g) di campione, ossia pg/g. Il prodotto della concentrazione di un congenere per il suo TEF è detto tossicità equivalente ed è espresso, rispettivamente, in pg TEQ/Nm^3 o in pg TEQ/g.

Ciascun congenere delle diossine presenta un diverso livello di tossicità. Per poter sommare la tossicità dei diversi congeneri è stato introdotto il concetto dei fattori di tossicità equivalente ("I-TEF") per agevolare la valutazione del rischio e il controllo legislativo. Ciò significa che i risultati analitici relativi a tutti e 17 i singoli congeneri della diossina 2,3,7,8-cloro sostituite sono espressi nei termini di un'unica unità quantificabile: "concentrazione di tossicità equivalente di TCDD" ("TEQ").

Al composto più tossico, la 2,3,7,8-TCDD, viene assegnato un valore di TEF pari ad 1 e agli altri congeneri sono assegnati dei TEF che riflettono la potenzialità tossica relativamente alla TCDD (tab. 7.12).

Congeneri	I-TEF	Congeneri	I-TEF
2,3,7,8-TeCDD	1	**2,3,7,8-TeCDF**	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	**2,3,4,7,8-PeCDF**	0,5
		1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	**1,2,3,4,7,8-HxCDF**	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	**1,2,3,7.8.9-HxCDF**	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	**1,2,3,6,7,8-HxCDF**	0,1
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	**1,2,3,4,6,7,8-HpCDF**	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDD	0,001	**OCDF**	0,001

Tab. 7.12 - Fattori di tossicità equivalente per PCDD/F

I valori dei TEF, combinati con le rispettive concentrazioni possono essere usati per il calcolo della concentrazione totale di TCDD in equivalenti tossici, TEQ, usando la seguente equazione e assumendo l'additività della dose, poiché la maggior parte degli studi in cui le miscele di congeneri interagiscono, causando tossicità, non deviano significativamente dall'additività della dose:

$$TEQ = \sum (PCDD_i \cdot TEF_i) + \sum (PCDF_i \cdot TEF_i)$$

La tossicità dei PCB è legata alla posizione degli atomi di cloro sostituenti sui due anelli benzenici. Tra tutti i possibili congeneri, solo 12 composti, contenenti atomi di cloro in posizione non-orto (i cosiddetti PCB coplanari) o con un unico atomo di cloro in una delle quattro posizioni orto (PCB mono-orto), presentano un grado di tossicità comparabile a quello delle diossine e sono denominati PCB *dioxin-like*, dl-PCB. I congeneri di questo tipo, assumendo una struttura planare, formano anch'essi il complesso con il recettore biologico AhR anche a causa delle dimensioni molecolari equiparabili a quelle dei PCDD/F. Dato che gli effetti tossicologici dei dl-PCB sono analoghi alle diossine, nel '98 la WHO ha deciso di inserirli nel calcolo del TEQ introducendo specifici TEF (tab. 7.13).

Congeneri	Nome IUPAC	WHO-TEF
Non-orto PCB		
3,4,4',5-TCB	81	0.0001
3,3',4,4'-TCB	77	0.0001
3,3',4,4',5-PeCB	126	0.1
3,3',4,4',5,5'-HxPCB	169	0.01
Mono-orto PCB		
2,3,3',4,4'-PeCB	105	0.0001
2,3,4,4',5-PeCB	114	0.0005
2,3',4,4',5-PeCB	118	0.0001
2',3,4,4',5-PeCB	123	0.0001
2,3,3',4,4',5-HxCB	156	0.0005
2,3,3',4,4',5'-HxCB	157	0.0005
2,3',4,4',5,5'-HxCB	167	0.00001
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189	0.0001

Tab. 7.13 - Fattori di tossicità equivalente per dl:PCB

Noti i TEF, è possibile aggiungere il contributo dei PCB nel computo del TEQ totale citato precedentemente per le diossine:

$$TEQ = \sum(PCDD_i \cdot TEF_i) + \sum(PCDF_i \cdot TEF_i) + \sum(PCB_i \cdot TEF_i)$$

7.4.1 Emissioni

I risultati di seguito riportati, divisi per famiglie di analiti ricercati, sono espressi in concentrazione riferita all'11% di ossigeno. Sono tabulati i valori medi delle tre misure e la quantità di scarti plastici aggiunti, in percentuale riferita all'apporto energetico; i singoli dati sono riportati nei certificati analitici allegati alla presente relazione.

7.4.1.1 PCDD/F e dl-PCB

Si riportano di seguito i risultati medi per ciascuna campagna delle analisi di diossine e furani (Tab. 7.14) e dl-PCB (Tab. 7.15) espressi come concentrazione "tossica equivalente", come previsto dal D.Lgs. 133/2005.

PCDD/F

Campioni del	% PE	pg TEQ/Nm³ rif. 11% O_2
13-15/05/10	0	0.614
13-15/07/10	5	0.882
06-08/09/10	10	1.242
04-06/10/10	15	0.747
08-10/11/10	10	0.759
30/11-01/12/10	5	0.765
Limite D.Lgs. 133/05		**100**

Tab. 7.14 - Concentrazioni medie di PCDD/F per ogni campagna sperimentale di misura

In figura 7.3 si può osservare la distribuzione dei singoli congeneri per ogni campionamento effettuato: non ci sono grandi variazioni, e il fingerprint mostra una prevalenza dei furani rispetto alle diossine, con maggioranza dei congeneri tetra e penta.
Per diossine e furani, i risultati nelle analisi effettuate sia su filtri che su condensa e materiale incondensabile dimostrano che i valori riguardanti le somme delle specie molecolari analizzate, espresse come tossicità equivalente, sono pari a qualche centesimo del limite normativo.

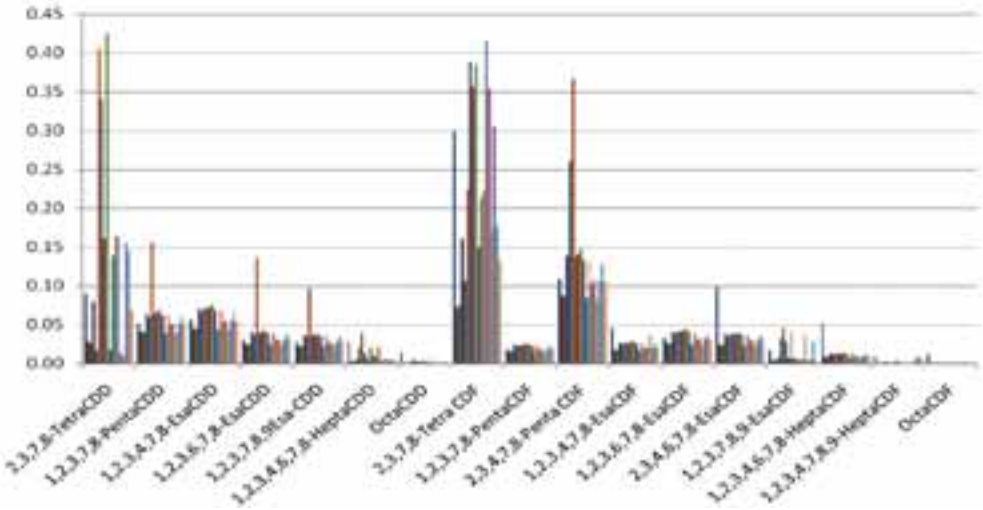


Fig. 7.3 - Distribuzione dei singoli congeneri di PCDD/F per ogni campionamento dl-PCB

Per i policlorobifenili dioxine-like (dl-PCB) non esiste riferimento normativo alle emissioni; si riportano solo i valori di concentrazione determinati nelle campagne di misura sperimentali.

Campioni del	% PE	pgTEQ/Nm³ rif. 11% O_2
13-15/05/10	0	0.174
13-15/07/10	5	0.427
06-08/09/10	10	0.122
04-06/10/10	15	0.645
08-10/11/10	10	0.235
30/11-01/12/10	5	0.225

Tab. 7.15 - Concentrazioni medie di dl-PCB per ogni campagna sperimentale di misura

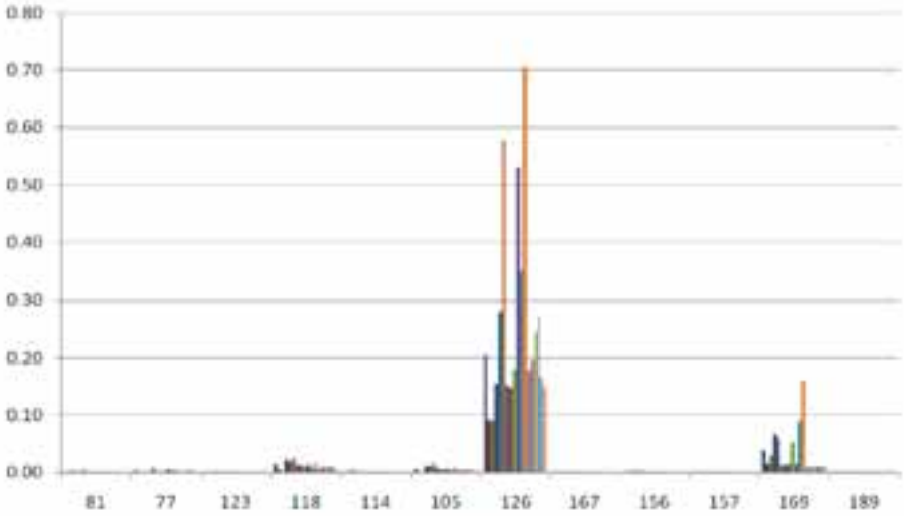


Fig. 7.4 - Distribuzione dei singoli congeneri di dl-PCB per ogni campionamento

Dalla distribuzione dei congeneri per ogni campionamento (fig. 7.4), si può notare una netta predominanza del PCB 126 (circa 80%), seguito dal congenere PCB 169 (11%).

Per quanto concerne le cause che possono svolgere un ruolo attivo sulla sintesi dei microinquinanti organici clorurati, sono stati chiaramente individuati i seguenti parametri[49]:

- temperatura di combustione;
- percentuale di ossigeno in eccesso nei gas di scarico e conseguentemente gestione del processo di combustione;
- percentuale di CO nei gas di scarico;
- presenza di metalli che possono svolgere un'azione catalitica.

Per quanto attiene al cloro, pur essendo evidente che la sua presenza è una condizione necessaria per la sintesi di questi composti, non è ad oggi possibile correlare la concentrazione di PCDD e di PCDF nei gas di scarto con il contenuto di cloro presente nel "combustibile".

Attualmente, un'interpretazione della presenza di PCDD e di PCDF nei gas di scarico derivanti da processi di combustione, prima del loro trattamento, è basata su di un modello che prevede due distinti momenti di sintesi/distruzione di tali prodotti:

- formazione/distruzione all'interno della camera di combustione;
- formazione "de novo" di PCDD/PCDF a valle della camera di combustione.

Per quanto riguarda il primo aspetto, i principali precursori che sono stati identificati sono: clorobenzeni, clorofenoli e PCB; a loro volta questi composti possono derivare dall'ossidazione/ciclizzazione di strutture clorurate quali ad esempio il PVC.

Secondo diversi autori non può comunque essere esclusa la possibilità di formazione di PCDD/PCDF a partire da molecole organiche complesse non alogenate e da cloro (alogenazione di molecole insature) o da acido cloridrico (idroclorurazione di molecole insature)[49].

Durante la combustione, a seguito di ossidazione, si formano, infatti, strutture ad anello con sei atomi di carbonio che sono dei potenziali intermedi per la produzione di diossine; in presenza di cloro, queste specie possono reagire con questo elemento per formare PCDD e PCDF.

Diversi studi hanno, infatti, messo in evidenza la presenza di correlazioni tra concentrazione di PCDD/PCDF e il cloro totale presente nel "combustibile".

In ogni caso la sintesi di PCDD/PCDF è assai più correlata alle modalità di gestione della combustione. PCDD/PCDF sono, ad esempio, formate in gran quantità a fronte di una cattiva miscelazione dell'aria con il combustibile. È stato, infatti, possibile definire

[49] *Vehlow, Jürgen; "Dioxin in Waste Combustion - Conclusions from 20 Years of Research"; proceedings, Bioenergy Australia; Melbourne, Australia; 12/2005*

una correlazione elevata tra presenza di CO e PCDD/PCDF. Come è ben noto elevati valori di CO sono un indice di combustione povera e/o insufficiente miscelazione comburente/combustibile. Da questo la necessità di operare in notevole eccesso di ossigeno. Risultati ottimali per quanto concerne il rilascio di PCDD/PCDF si ottengono gestendo il combustore in modo tale da minimizzare la emissione di CO.
L'effetto della temperatura sulla formazione di PCDD e PCDF è ben assodato, al punto che è stata proposta una relazione matematica tra questo parametro e la concentrazione delle diossine.
Un altro parametro che deve essere controllato per ridurre la concentrazione di microinquinanti organo clorurati è la presenza di metalli che possano catalizzare le reazioni di clorurazione delle specie organiche.

La presenza di cloro e di metalli nel materiale di rifiuto pone le due principali condizioni per la formazione delle diossine. Il cloro, nella forma di acido cloridrico gassoso viene liberato durante la combustione del rifiuto dalla dereticolazione dei polimeri clorurati a circa 300°C, quindi forma cloro gassoso se l'acido viene a reagire con l'ossido di un metallo di transizione in forma bivalente, quale ferro o meglio il rame, secondo la cosiddetta reazione di Deacon[50]:

$Cu + ½\ O_2 \rightarrow CuO$

$CuO + 2\ HCl \rightarrow Cu + H_2O + Cl_2$

$2\ HCl + ½\ O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$

Il cloro risultante si lega agli anelli benzenici durante la fase di combustione secondo la reazione di sostituzione:

$2\ CuCl_2 + R\text{-}H \rightarrow 2\ CuCl + HCl + R\text{-}Cl$

Altri metalli possono catalizzare questa reazione ma in modo meno efficiente del rame. Tra questi metalli si possono citare lo zinco, il cadmio e anche lo stesso ferro, sempre presente nelle combustioni perche anche gli stessi impianti sono costituiti da questo metallo.
Per ridurre la formazione di PCDD/F, ma anche degli altri composti organo clorurati, è spesso iniettata l'ammoniaca o prodotti che la generano in camera di combustione[51]. La Curti Srl, impiegando l'urea ai fini della riduzione degli ossidi di azoto ha sicuramente indotto un'ulteriore riduzione delle eventuali tracce dei microinquinanti organo clo-

[50] Vogg, H., Metzger, M., and Stieglitz, L. (1987). Recent findings on the formation and decomposition of PCDD, PCDF in municipal solid waste incineration. Waste Manage. Res. 5, 285.

[51] E. Guerriero, M. Bianchini, P. F. Gigliucci, A. Guarnieri, S. Mosca, G. Rossetti, M. Vardè and M. Rotatori, "Influence of process changes on PCDD/Fs produced in an iron ore sintering plant" - Environ. Eng. Sci. 26(1) (2009) 71-80

rurati. Si ipotizza anche che nell'impianto sotto osservazione l'impiego di urea venga incrementato all'aumentare della temperatura in camera di combustione. Infatti spesso l'aumento degli ossidi di azoto è coerente con l'aumento delle temperature di combustione (aumento di temperature di fiamma). Quindi l'aumento della portata di urea coincida con l'aumento di polietilene in alimentazione ed un eventuale incremento di materiale organico generato dal polietilene è difficilmente clorurabile in microinquinanti organo clorurati per la complessazione dei metalli catalitici da parte dell'urea.

Per completezza, è stato calcolato anche il rapporto tra le quantità di polveri totali ed i microinquinanti organici clorurati (PCDD/F, dl-PCB) campionati nella stessa giornata, con la seguente formula:

$$Q[pgTE/mg] = \frac{C_{m.i.}[pgTE/Nm^3]}{C_{PTS}[mg/Nm^3]}$$

ottenendo i seguenti risultati, espressi come media delle tre misure per ogni campagna sperimentale (tab. 7.16):

Campioni del	% PE	PCDD/F		dl- PCB	
		pgTEQ/mg	%	pgTEQ/mg	%
13-15/05/10	0	0.037	78	0.011	22
13-15/07/10	5	0.118	71	0.047	29
06-08/09/10	10	0.053	85	0.009	15
04-06/10/10	15	0.066	54	0.057	46
08-10/11/10	10	0.052	75	0.016	25
30/11-01/12/10	5	0.027	77	0.008	23

Tab. 7.16 - Concentrazione di PCDD/F e dl-PCB sulle polveri totali

Alla massima percentuale di PoliGen utilizzata (riferita all'apporto energetico) anche le quantità di microinquinanti organici sono maggiori. Il dato del campionamento di ottobre 2010 è anomalo, in quanto l'impianto ha avuto dei problemi tecnici.
Sono stati calcolati anche i contributi percentuali di PCDD/F e PCB rispetto alle concentrazioni di polveri totali, riportati nella tab. 7.16; riportati in grafico insieme alla percentuale di PoliGen utilizzata in alimentazione (fig. 7.5), si può osservare che al 15% di scarti plastici il contributo percentuale di dl-PCB è confrontabile con quello delle diossine

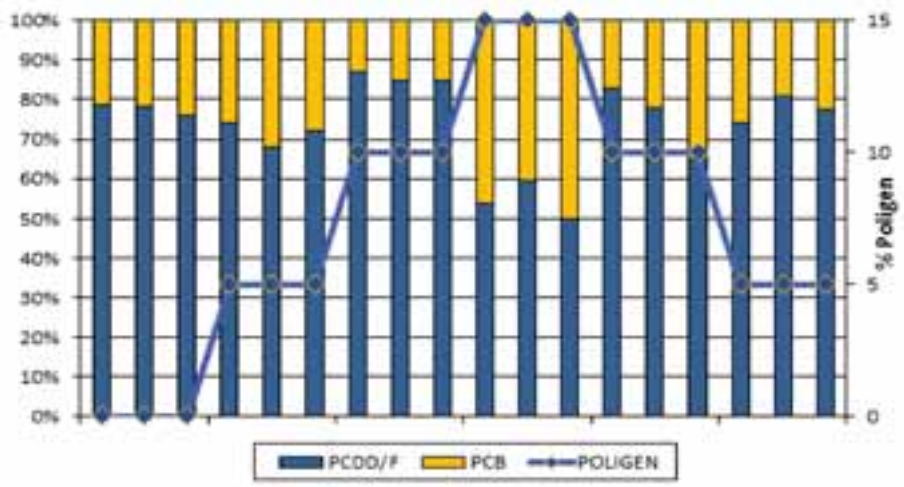


Fig. 7.5 - Rappresentazione grafica del contributo percentuale dei microinquinanti organici PCDD/F e dl-PCB sulle polveri totali

7.4.1.2 IPA

Nella tabella seguente (tab. 7.17) sono riportate le concentrazioni medie delle tre misure e la quantità di scarti plastici aggiunti, in percentuale riferita all'apporto energetico e il loro confronto con il limite normativo:

Campioni del	% PE	ng/Nm^3 rif. 11% O_2
13-15/05/10	0	410
13-15/07/10	5	589
06-08/09/10	10	814
04-06/10/10	15	825
08-10/11/10	10	760
30/11-01/12/10	5	613
Limite D.Lgs. 133/05		**10000**

Tab. 7.17 - Concentrazioni medie di IPA per ogni campagna sperimentale di misura

I valori ottenuti per gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) mostrano concentrazioni nettamente inferiori al limite consentito.
Anche per questa classe di composti, è stato calcolato il rapporto con le polveri totali. In tab. 7.18 ed in fig. 7.6 sono presentati i risultati, espressi come media delle tre misure per ogni campagna sperimentale.

Campioni del	% PE	IPA
		ng/mg
13-15/05/10	0	25
13-15/07/10	5	60
06-08/09/10	10	34
04-06/10/10	15	73
08-10/11/10	10	52
30/11-01/12/10	5	21

Tab. 7.18 - Concentrazione media di IPA sulle polveri totali

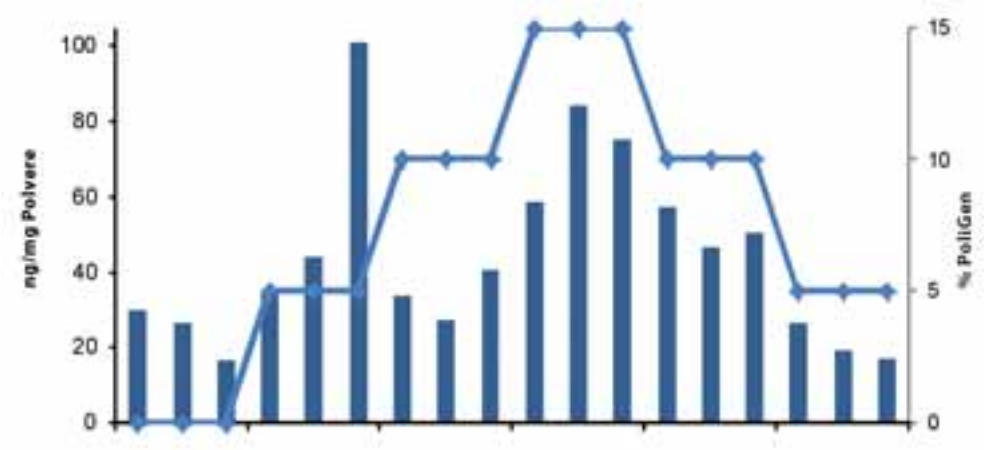


Fig. 7.6 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni di IPA sulle polveri

Si può osservare che, escludendo un valore della II campagna particolarmente elevato, attribuibile sempre ai problemi impiantistici, le concentrazioni di IPA seguono un andamento proporzionale alla percentuale di scarti plastici aggiunti all'alimentazione.

7.4.2 Ceneri

Durante le singole campagne sperimentali, in concomitanza con il campionamenti alle emissioni dei microinquinanti organici, sono stati raccolti anche campioni di bottom ash e fly ash.

Su questi campioni sono state effettuate le analisi per i microinquinanti organici, al fine di valutare l'impatto dell'utilizzo dell'alimentazione mista lolla di riso/PE anche sui residui della combustione.

7.4.2.1 PCDD/F e dl-PCB

Vengono presentati nelle tabelle e nei grafici seguenti (tab. 7.19 e fig. 7.7 per PCDD/F, e tab. 7.20 e fig. 7.8 per dl-PCB) i valori medi ottenuti per i tre campionamenti di ceneri effettuate per ogni campagna sperimentale durante la misura degli stessi microinquinanti organici al camino.

PCDD/F

Campioni del	% PE	Bottom ash pgTEQ/g	Fly ash pgTEQ/g
		pgTEQ/g	
13-15/05/10	0	0.40	1.35
13-15/07/10	5	0.30	1.03
06-08/09/10	10	0.36	1.63
04-06/10/10	15	0.34	2.19
08-10/11/10	10	0.81	1.48
30/11-01/12/10	5	0.35	0.83

Tab. 7.19 - Concentrazioni medie di PCDD/F nelle ceneri per ogni campagna sperimentale di misura

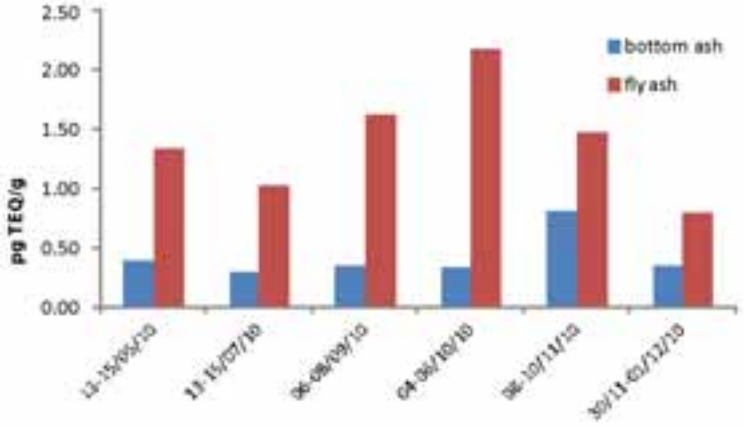


Fig. 7.7 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni medie di PCDD/F nelle ceneri

PCB

Campioni del	% PE	Bottom ash pgTEQ/g	Fly ash pgTEQ/g
		pgTEQ/g	
13-15/05/10	0	0.03	0.04
13-15/07/10	5	0.03	0.06
06-08/09/10	10	0.04	0.09
04-06/10/10	15	0.08	0.10
08-10/11/10	10	0.06	0.08
30/11-01/12/10	5	0.04	0.05

Tab. 7.20 - Concentrazioni medie di dl-PCB nelle ceneri per ogni campagna sperimentale di misura

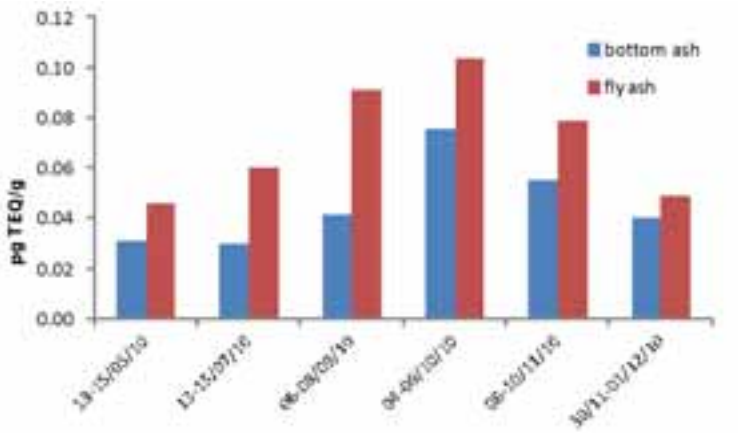


Fig. 7.8 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni medie di dl-PCB nelle ceneri

Le concentrazioni di PCDD/F e dl-PCB, come riportate nelle tabelle 7.19 e 7.20, risultano essere molto bassi.

In particolare, se si considerano i valori limite di concentrazione massima relativo agli inquinanti persistenti nei rifiuti da processi termici[52], che prevede un valore di 50mg/kg per i PCB totali (secondo il sopracitato Regolamento CE 172/2007, "i dati disponibili sui bifenili policlorurati (PCB) diossina-simili non sono sufficienti per includere questi composti nei TEQ") e 5 mgTE/kg per i PCDD/F, le concentrazioni trovate per le diossine sono dell'ordine dei pg/kg, ovvero almeno tre ordini di grandezza inferiori.

7.4.2.2 IPA

Vengono presentati in tabella e nel grafico seguenti (tab. 7.21 e fig. 7.9) i valori medi ottenuti per i tre campionamenti di ceneri effettuate per ogni campagna sperimentale durante la misura degli stessi microinquinanti organici al camino.

	%PE	Bottom ash	Fly ash
Campioni del		**ng/g**	**ng/g**
13-15/05/10	0	95	136
13-15/07/10	5	127	142
06-08/09/10	10	189	196
04-06/10/10	15	185	245
08-10/11/10	10	206	203
30/11-01/12/10	5	177	159

Tab. 7.21 - Concentrazioni medie di IPA nelle ceneri per ogni campagna sperimentale di misura

[52] *REGOLAMENTO (CE) N. 172/2007 DEL CONSIGLIO del 16 febbraio 2007 recante modifica dell'allegato V del regolamento (CE) n. 850/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo agli inquinanti organici persistenti*

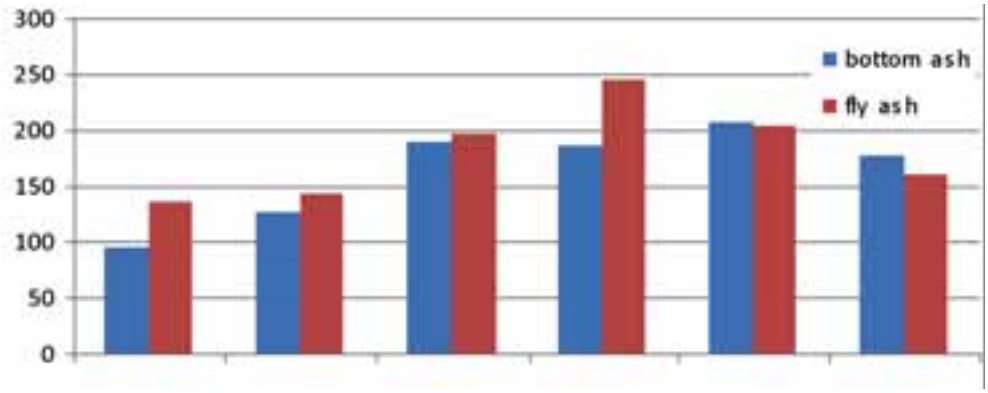


Fig. 7.9 - Rappresentazione grafica delle concentrazioni medie di IPA nelle ceneri

Per tutte e tre le classi di microinquinanti organici, dai rispettivi grafici si può osservare un andamento di concentrazione proporzionale alle percentuali di PE presente nell'alimentazione, e una concentrazione maggiore nelle fly ash. Quest'ultimo aspetto è molto più evidente nel caso delle diossine piuttosto che nelle altre classi di inquinanti.

7.5 Fattori di emissione

Per valutare l'impatto ambientale di una fonte emissiva, è possibile operare secondo diverse metodologie:

- ✓ concentrazione alle emissioni
- ✓ flusso di massa
- ✓ fattori di emissione.

Quando queste grandezze sono riferite alle PCDD/PCDF ed ai dl-PCB i valori di concentrazione sono calcolati in base alla tossicità equivalente tenendo conto della diversi dei singoli congeneri e quindi espresse come tossicità equivalente (TEQ). L'espressione delle concentrazioni alle emissioni non permettono di confrontare i diversi settori produttivi e l'impatto sull'ambiente causato dall'emissione. Infatti è bene accompagnare il dato delle concentrazioni di inquinanti con le portate al camino insieme alla durata del processo emissivo oppure per quantità di bene prodotto. La refertazione delle diverse fonti di emissione, sia diffuse sia convogliate, di inquinanti da un ciclo tecnologico possono essere correlate a fattori indice di produzione stimando un "fattore di emissione", definibile come (D.Lgs 152/06): "La quantità di inquinante emessa riferita al processo produttivo considerato nella sua globalità e nelle sue fasi tecnologiche; si esprime in termini di massa inquinante emessa, rapportata alla massa di prodotto o materia prima impiegata, o comunque ad altri parametri idonei a rappresentare il

settore produttivo in esame". Nella fattispecie, dei microinquinanti organici, si sono riportati i fattori di emissione (EFs), riferiti alla quantità di polietilene combusto. Infatti la Curti Srl ha fornito anche i dati relativi ai dati effettivi di consumo di scarti plastici (kg complessivi sulle 24h) nei giorni in cui sono stati effettuati i campionamenti.
Si è quindi pensato di calcolare anche i fattori di emissione dei microinquinanti organici per ogni kg di scarti plastici, tenendo conto della portata dei fumi, come da dati SME.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Data del prelievo	0	IPA	PCB	PCDD/F
	%PE	ng/kg PE	pgTEQ/kg PE	pgTEQ/kg PE
13/07/2010	5	0.14	4.06	11.69
14/07/2010	5	0.27	9.30	19.66
15/07/2010	5	0.64	28.22	48.02
06-07/09/2010	10	0.12	1.79	11.93
07/09/2010	10	0.13	1.82	10.05
07-08/09/2010	10	0.15	2.51	13.88
05/10/2010	15	0.07	3.03	3.54
05-06/10/2010	15	0.08	2.55	3.73
06/10/2010	15	0.08	4.94	4.91
09/11/2010	10	0.09	1.79	8.65
09/11/2010	10	0.14	2.03	7.10
10/11/2010	10	0.11	2.44	4.51
29-30/11/2010	5	0.23	5.69	16.14
01/12/2010	5	0.24	3.68	15.75
01-02/12/2010	5	0.22	3.26	11.15

Tab. 7.22 - Fattori di emissione di IPA, dl-PCB e PCDD/F per kg di scarto plastico usato

I dati del 14 e del 15 luglio 2010 sono parzialmente attendibili, dal momento che per problemi all'impianto si è avuto un fermo con successivi transitori e la portata degli scarti plastici non è stata costante nell'arco delle 24h (a causa di un intasamento della griglia mobile, l'impianto è stato fermo dalle 16 del 14/07 alle 13 del 15/07)
Per completezza, nelle figure 7.10, 7.11 e 7.12, si riportano in grafico i fattori di emissione dei microinquinanti organici rispetto alla quantità di PoliGen usata nella sperimentazione.
Si può osservare come alla percentuale massima di PoliGen, i valori siano inferiori; ciò è particolarmente evidente nel caso delle diossine

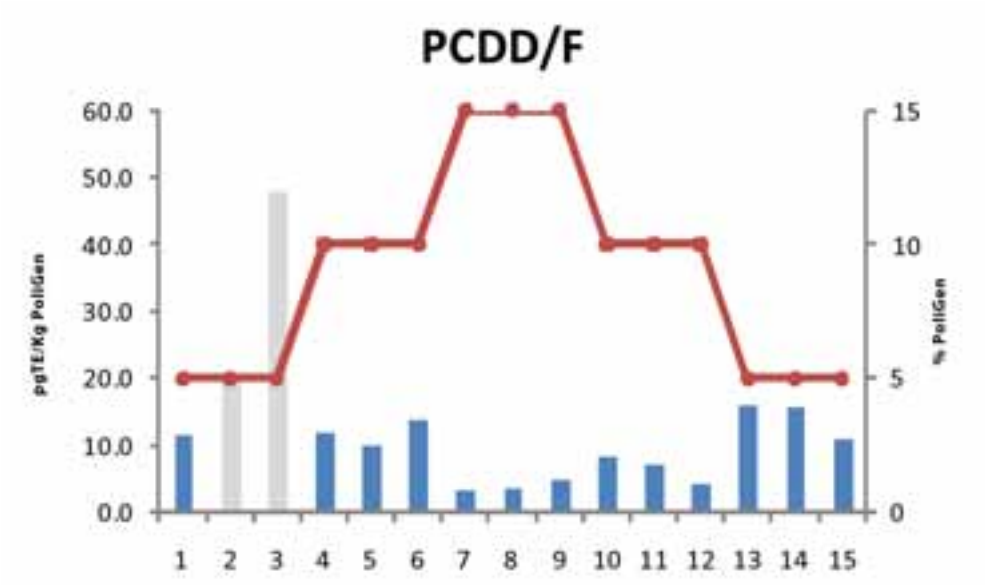


Fig. 7.10 - Rappresentazione grafica dei fattori di emissione di IPA

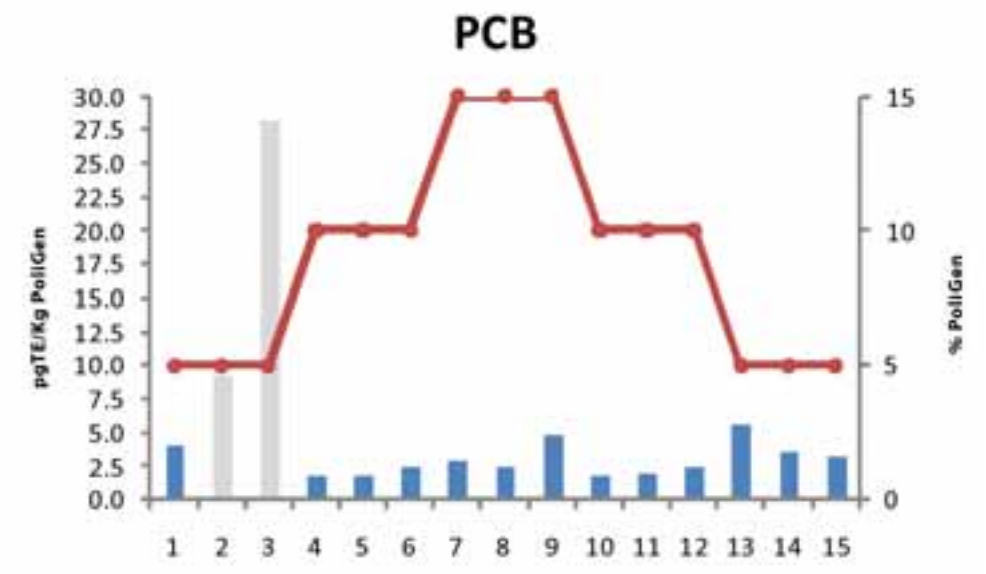


Fig. 7.11 - Rappresentazione grafica dei fattori di emissione di PCDD/F

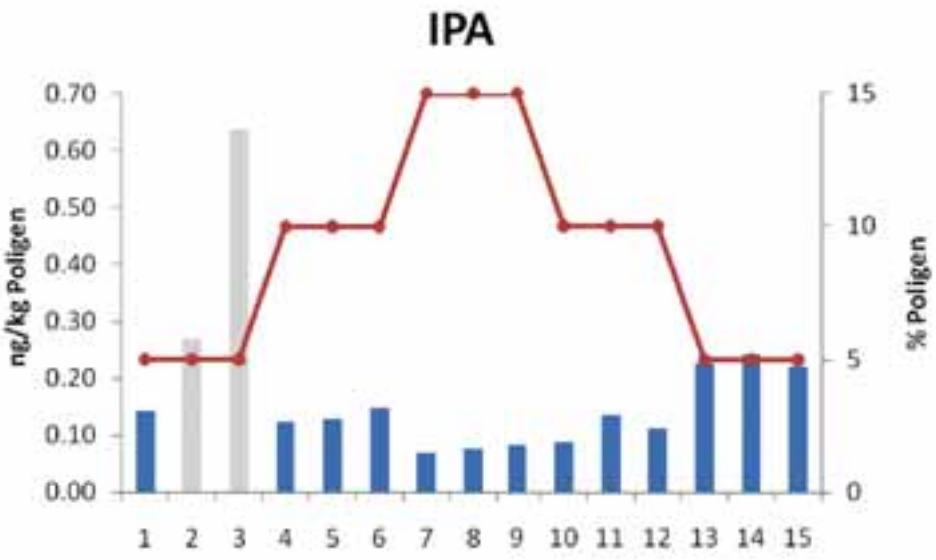


Fig. 7.12 - Rappresentazione grafica dei fattori di emissione di dl-PCB

8. Conclusioni

Lo studio ha consentito di comparare l'impatto gestionale ed ambientale derivante dall'utilizzo dei cascami di PoliGen in alternativa all'uso di combustibili tradizionali, nella fattispecie il metano, in un impianto a biomasse finalizzato al recupero energetico da lolla di riso in regime di filiera corta.
La sperimentazione è partita dalla considerazione di consolidare l'utilizzo del PoliGen come combustibile solido da promuovere in impianti di combustione tradizionali, conseguendo l'obbiettivo di recupero energetico di un materiale risultante dalla attività di recupero di materia. Conseguentemente, attraverso la sperimentazione, si è posta una base tecnico-scientifica per disporre uno strumento di definizione normativa nell'ambito del regime giuridico dei combustibili.
Dall'indagine si evince che l'impiego di materiale recuperato da cascami di polietilene non ha apportato incrementi dei livelli emissivi sia per i macroinquinanti che i microinquinanti indagati. Si pensa che le concentrazioni di inquinanti alle emissioni non siano incrementate con l'aumentare della percentuale di PoliGen in alimentazione poiché questo combustibile, derivato da scarti di lavorazione, possiede basse concentrazioni in alogenuri e metalli.
Inoltre la combustione del polietilene ha sicuramente aumentato le temperature di fiamma diminuendo la possibilità di produrre incombusti.
D'altro canto, l'incremento degli ossidi di azoto, dovuto ad incrementi puntuali di temperature, è ben gestito dall'impianto attraverso l'iniezione di urea. Questa procedura, attuata in concomitanza con l'incremento del combustibile alternativo, ha come ulteriore effetto la riduzione della disponibilità dei metalli con funzione catalitica nella formazione dei microinquinanti organici alogenati.
Questo rende superfluo il sistema di abbattimento a carboni attivi predisposto nell'impianto. Dall'attività consolidata, si può affermare che:

- le concentrazioni di PCDD, PCDF, dl-PCB ed IPA risultano ampiamente al di sotto dei limiti normati e autorizzati;
- la concentrazione totale di PCDD e PCDF risulta sostanzialmente costante nelle diverse campagne di misura, ed è indipendente dall'addizione di combustibile alternativo alla lolla;
- l'impianto testato di configurazione convenzionale per la combustione di combustibili solidi, ha dimostrato la fattibilità di utilizzo del PoliGen senza modificare l'assetto standard.

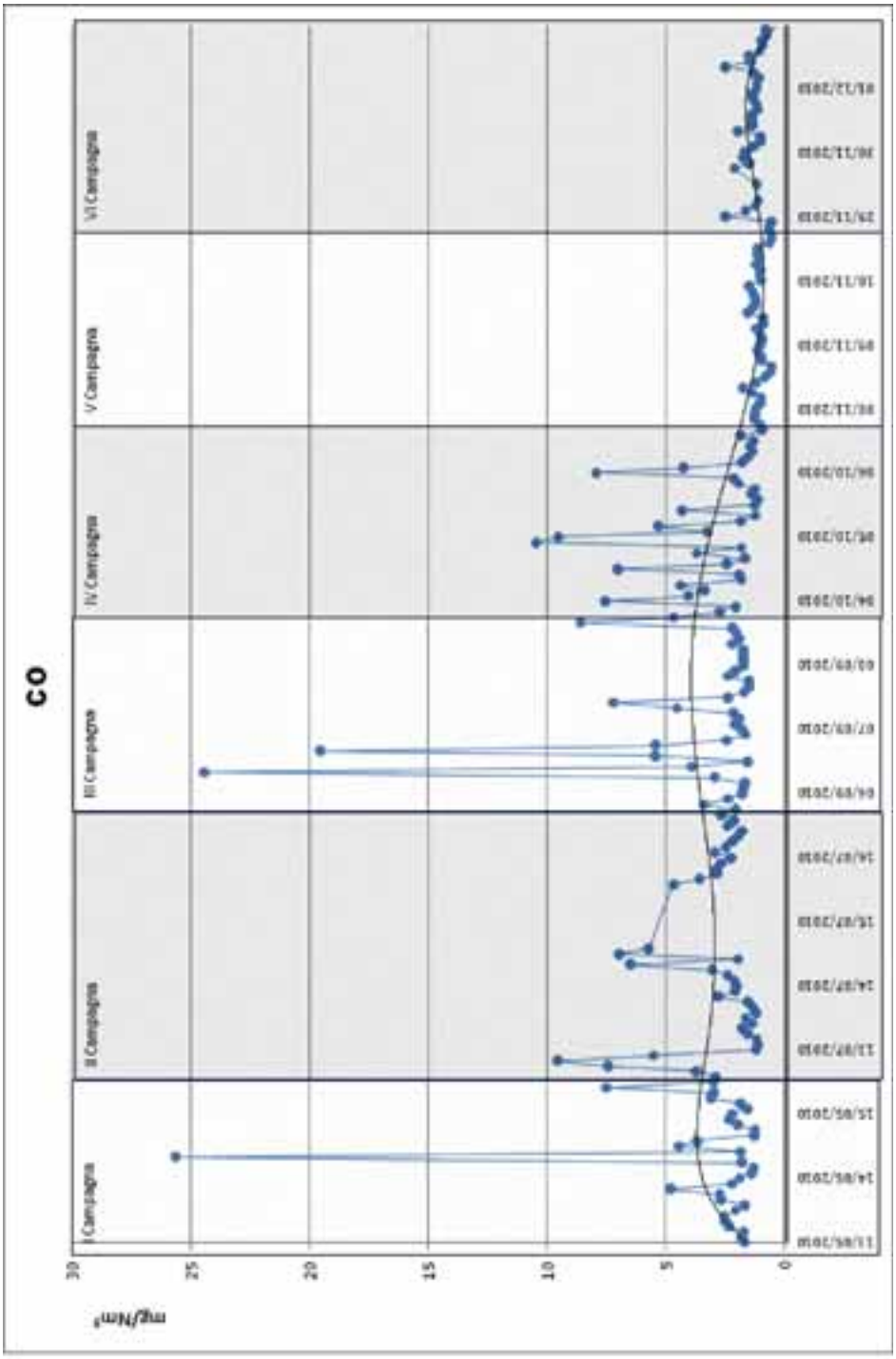
L'impianto Curti Srl è stato autorizzato ad un utilizzo fino al 40% di scarti plastici in

alimentazione, riferito alla capacità nominale di 4 t/h, in considerazione della capacità termica complessiva al focolare; le prove sperimentali sono state condotte fino a circa il 10% di PoliGen in peso rispetto alla lolla di riso (equivalente al 15% di apporto energetico).
Non è stato possibile condurre la sperimentazione con quantità maggiori di scarti plastici (nonostante l'impianto sia autorizzato ad utilizzarne fino al 40%) per motivi impiantistici (la camera di combustione a griglia mobile dell'impianto è di dimensioni ridotte).

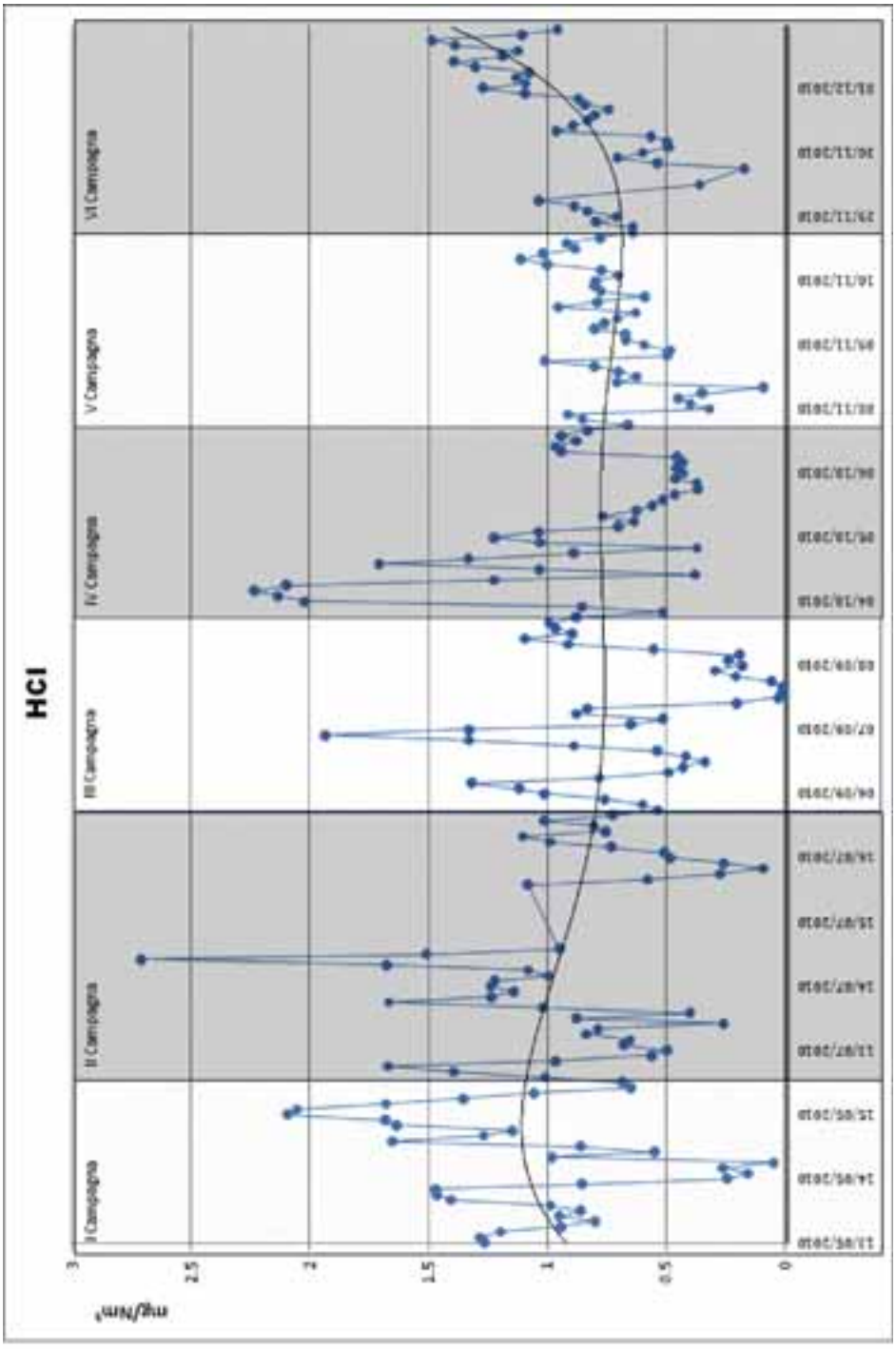
Le caratteristiche chimico-fisiche del PoliGen sono pertanto tali da poterne consentire l'impiego come combustibile ausiliario in un impianto a biomasse.

ALLEGATO 1
DATI SME

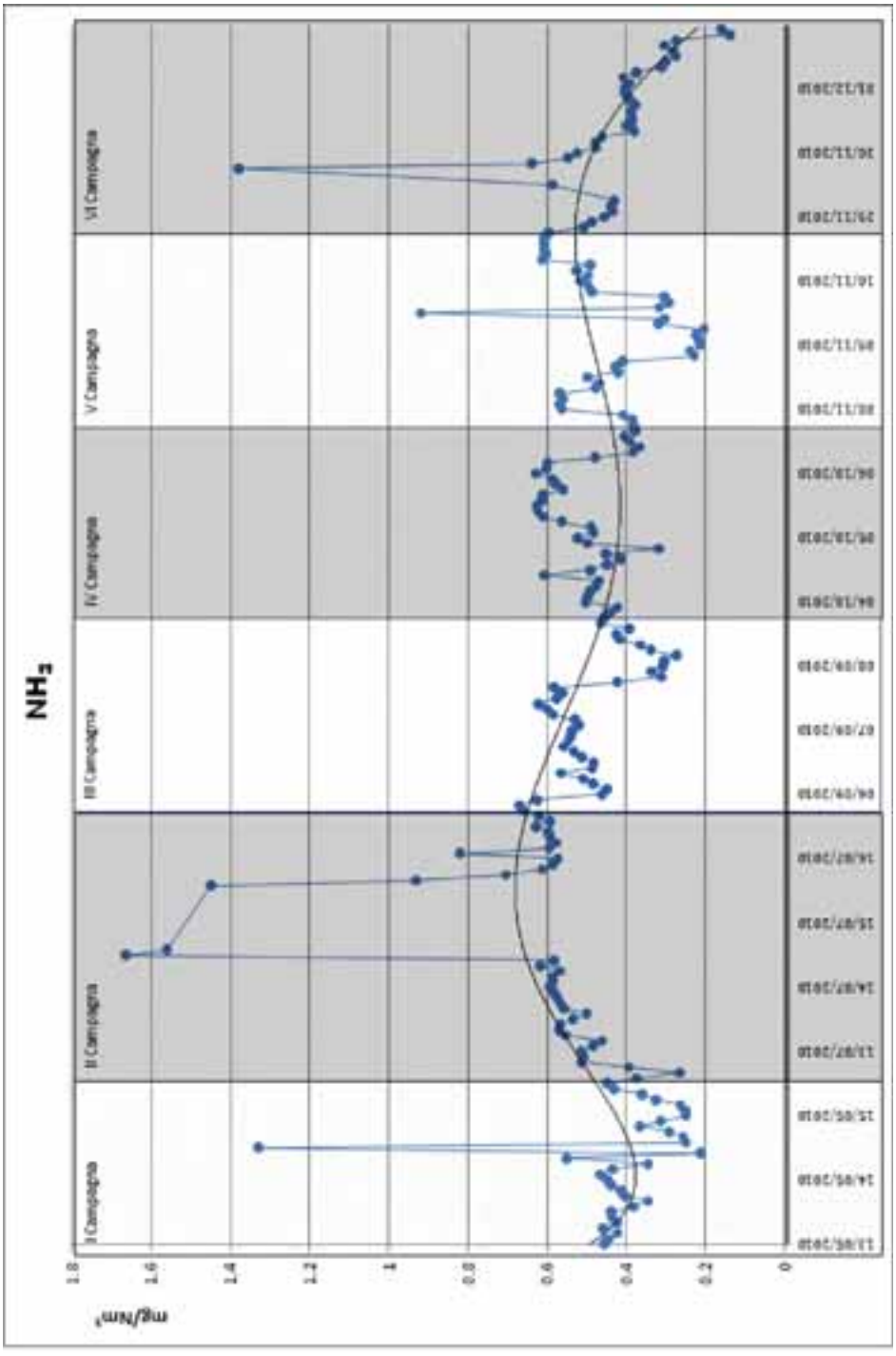
Nel presente allegato vengono riportati i grafici relativi ai valori dello SME forniti dal gestore dell'impianto. I dati sono forniti come medie semiorarie, per rendere i grafici più chiari si è proceduto eseguendo medie biorarie, che rendono i grafici meno dipendenti dalle piccole variazioni imputabili all'impianto.
Per ogni grafico vengono indicate le varie campagne di misura e l'andamento dei valori viene evidenziata grazie ad una linea di tendenza effettuata con una polinomiale che approssima al meglio l'andamento dei valori.
I componenti presi in considerazione sono CO, CO_2, O_2, NO_x, SO_x, NH_3, HCl, TOC, per completezza vengono riportati anche la portata dei fumi, la potenza termica e quella elettrica prodotta, nonché la temperatura del post-combustore.



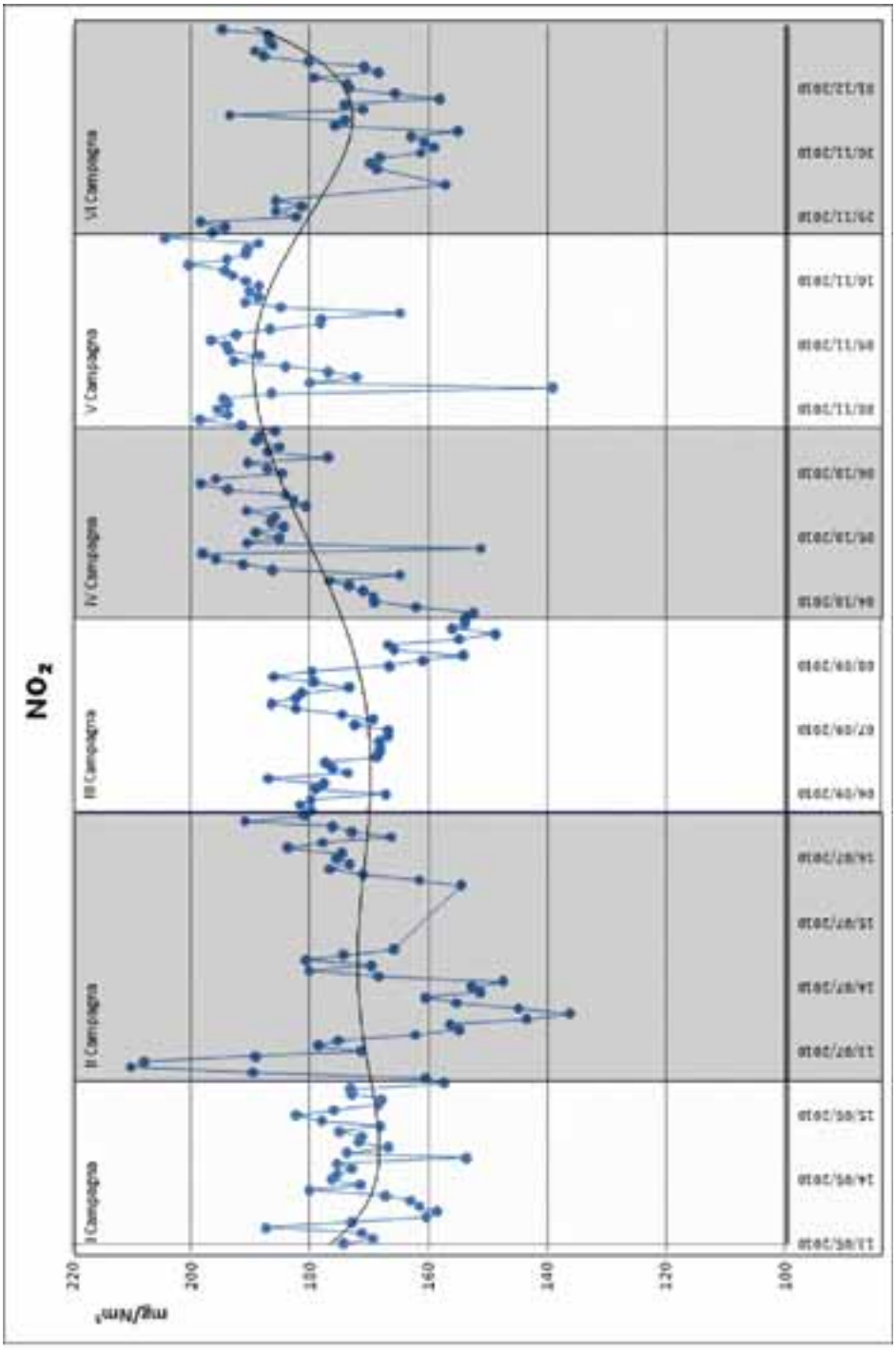
L'andamento del grafico non sembra evidenziare correlazioni particolari con le variazioni di combustibile utilizzato, si evidenziano variazioni tra le varie campagne con andamento che non sembra legato al combustibile utilizzato.



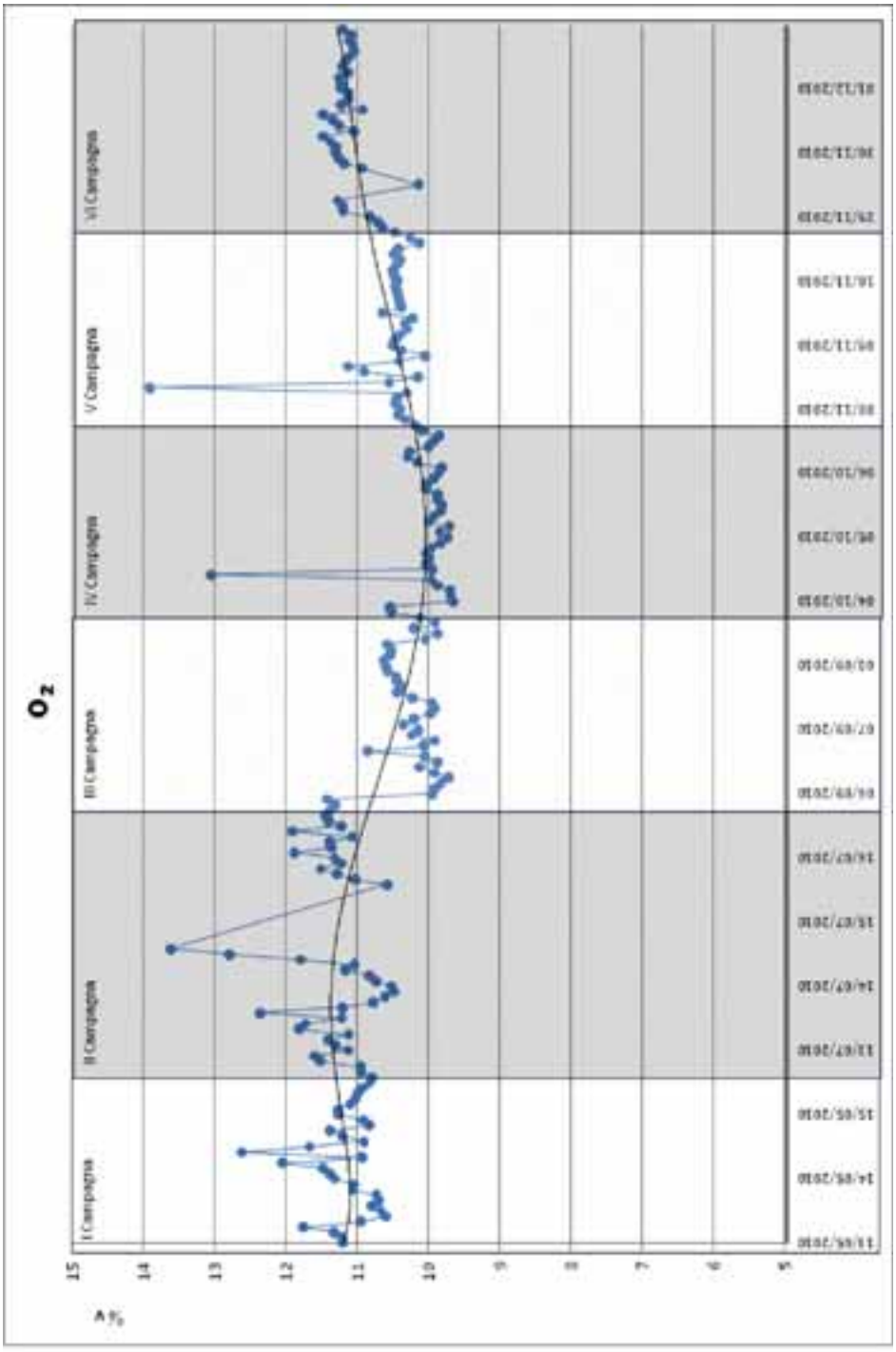
L'andamento del grafico non sembra indicare un abbassamento dell'HCl all'aumentare della percentuale di plastiche utilizzate per poi aumentare nuovamente quando queste diminuiscono. Questo denota che il cloro è superiore nella lolla che nel PoliGen a parità di P.C.I.



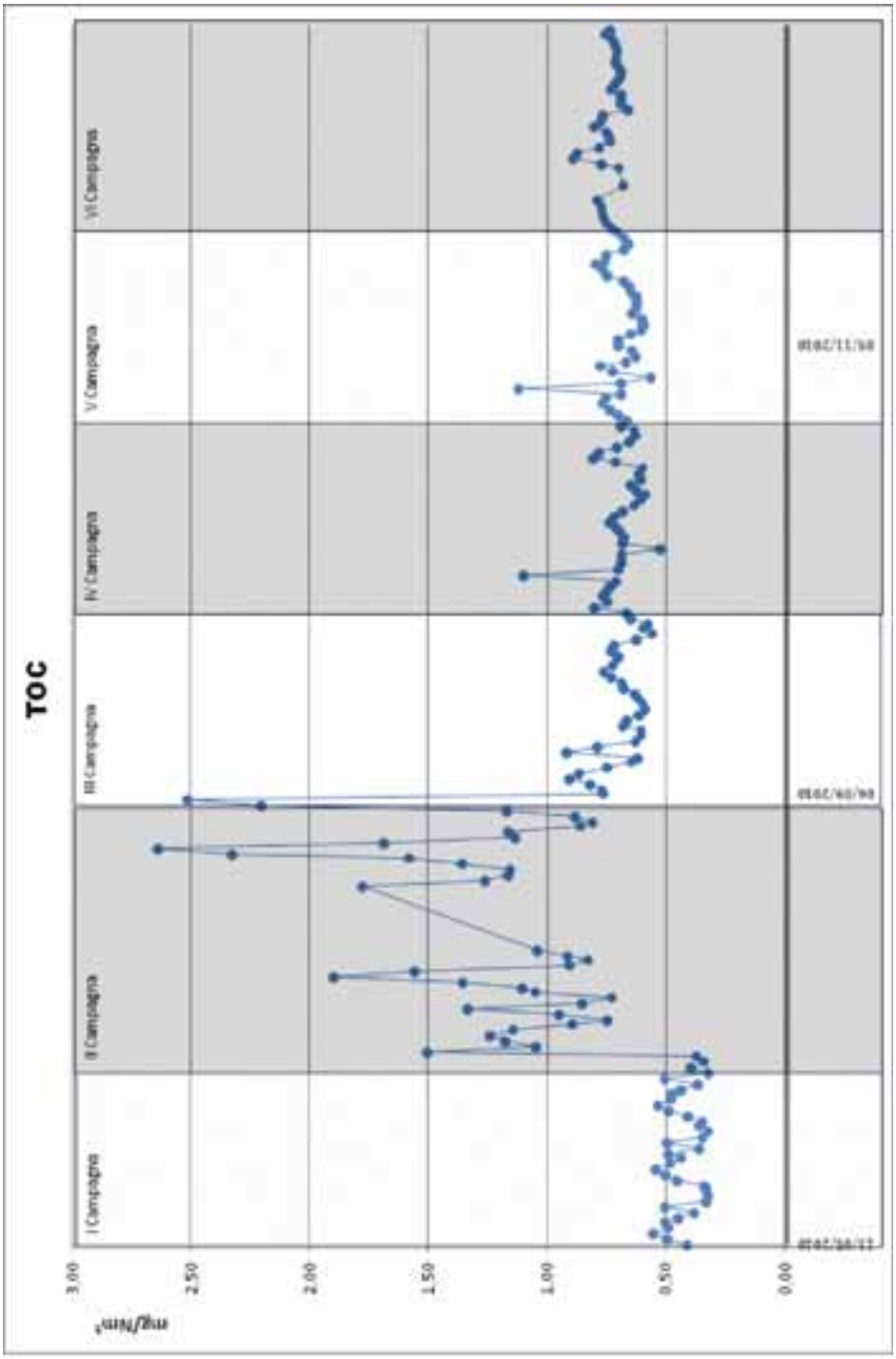
L'ammoniaca ha un andamento molto variabile ma non sembra avere nessuna relazione con la variazione di combustibile.



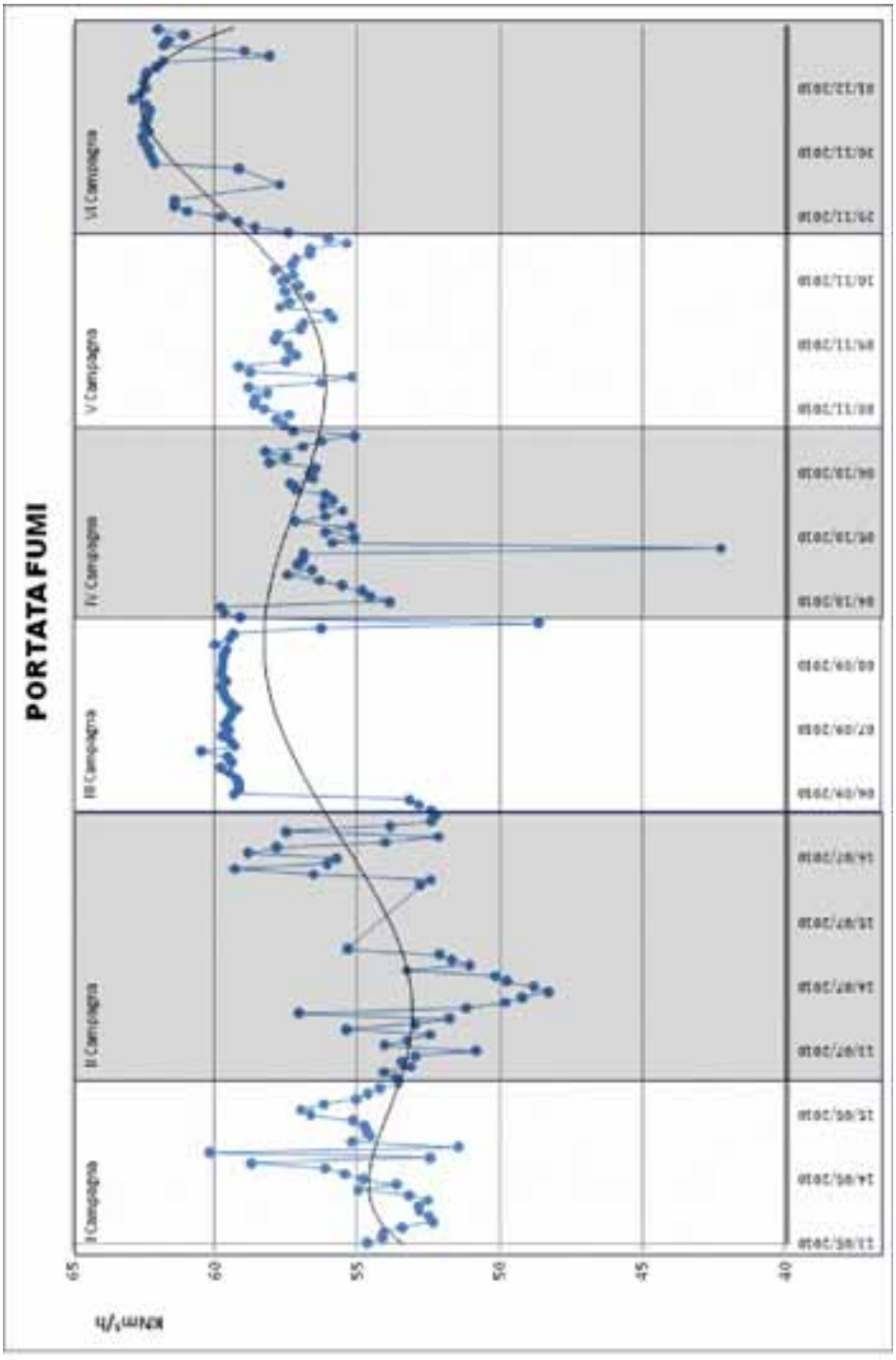
Anche l'andamento degli Ossidi di Azoto ha un andamento non lineare ma non sembra avere una relazione diretta con la percentuale di plastiche utilizzate. Infatti la concentrazione degli NOX è legata anche all'uso dell'urea per l'abbattimento.



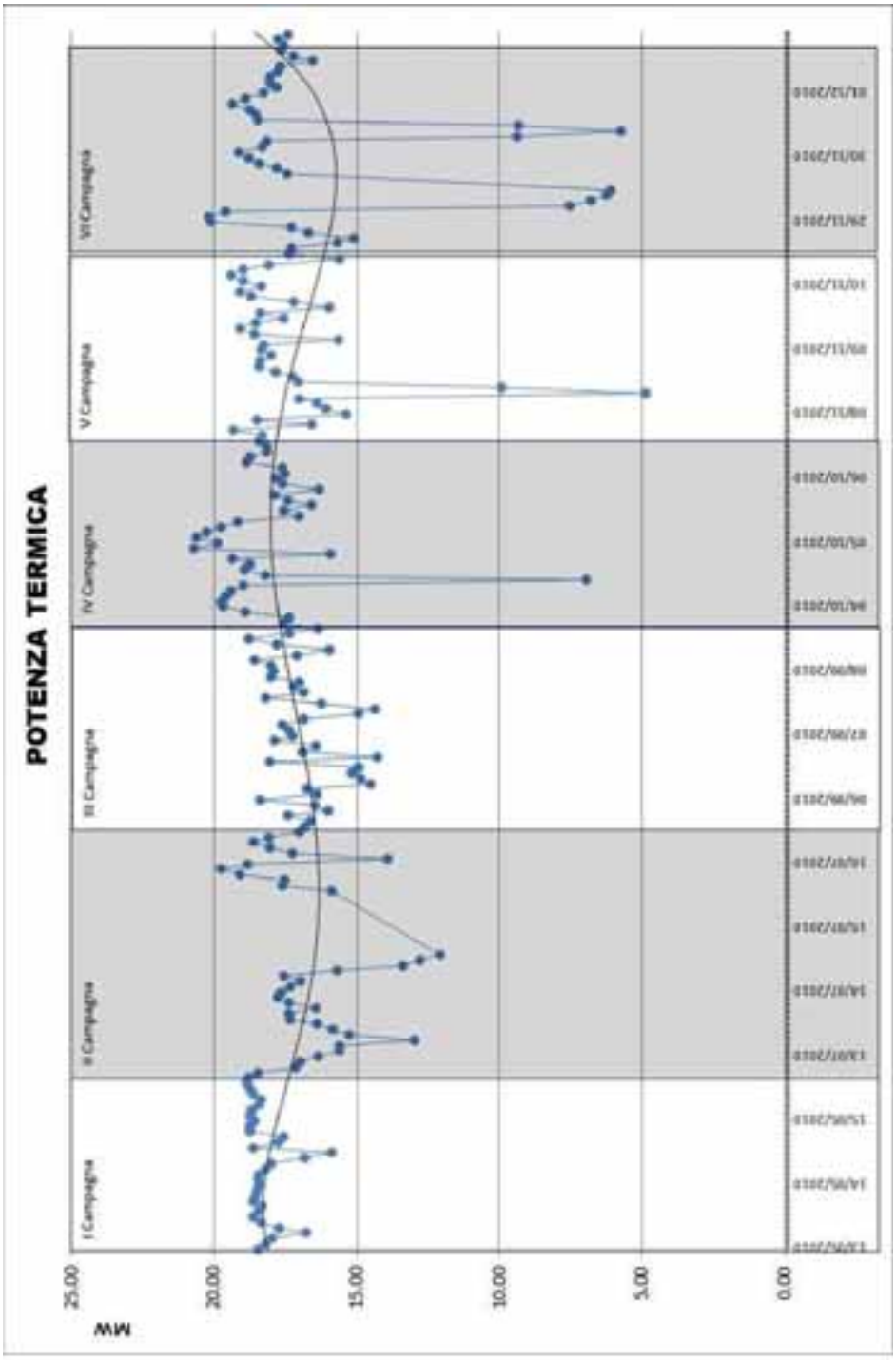
Il grafico dell'ossigeno presenta una evidente diminuzione della percentuale di O_2 all'aumentare della plastica utilizzata



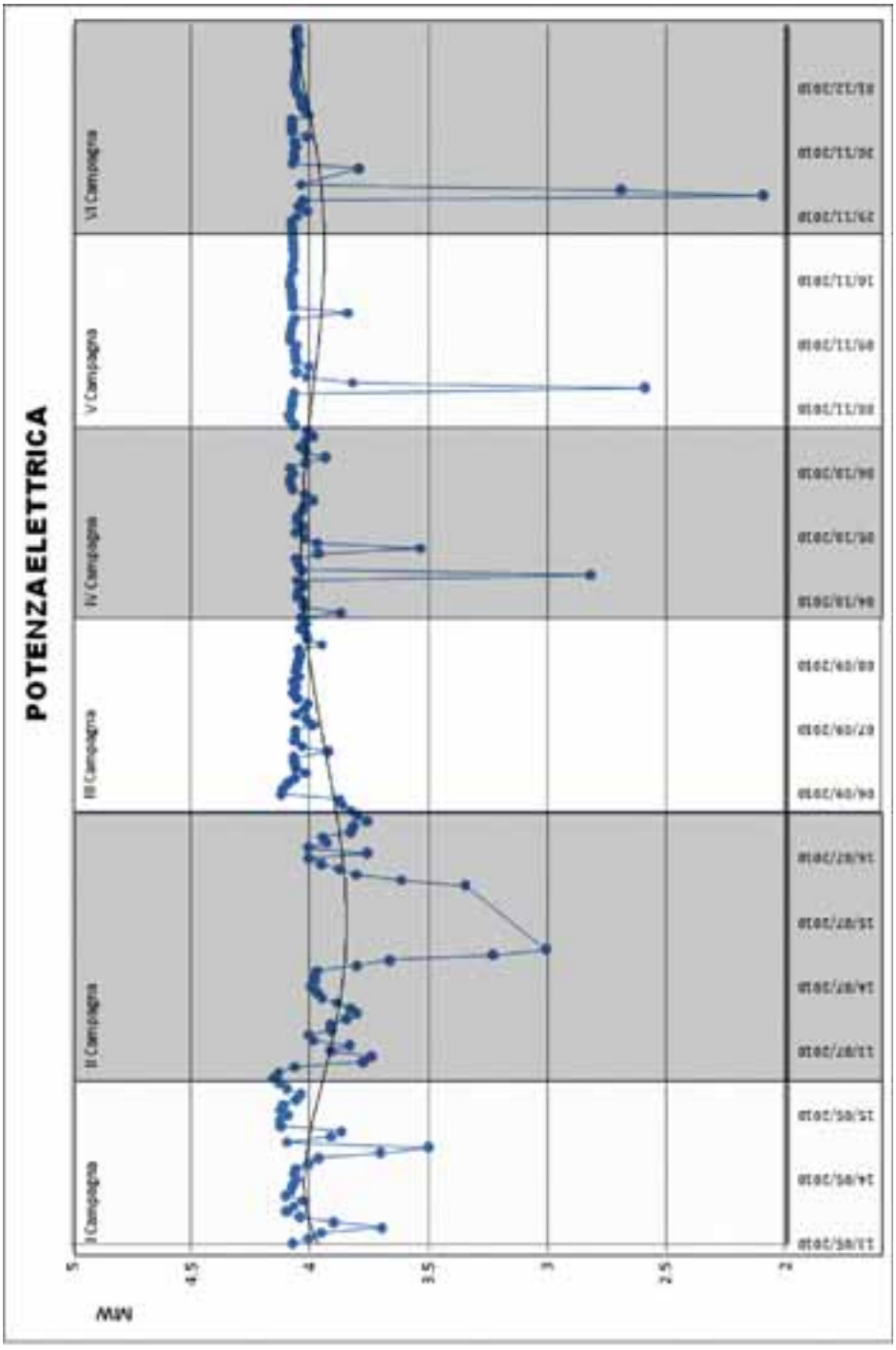
Il TOC ha un andamento del tutto lineare e purtroppo nella prima campagna si è avuto un mal funzionamento dello SME. Si può comunque affermare che l'emissione dei composti organici volatili nella combustione del Polietilene e simile all'emissione dovuta alla combustione di biomassa in termini quantitativi



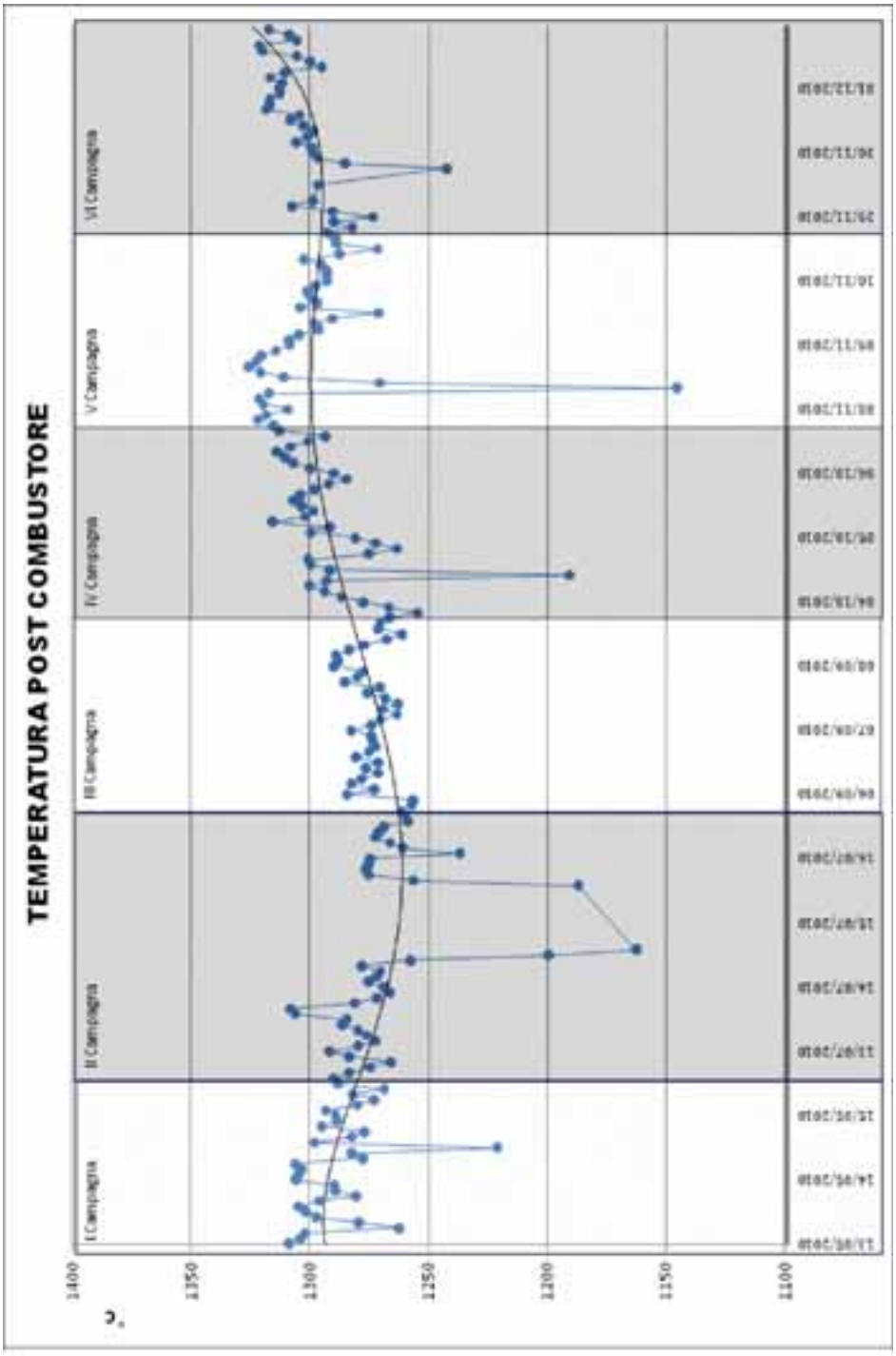
L'andamento dei fumi sembra avere un trend crescente ma sicuramente non dipendente dalle variazioni di combustibile bruciato in caldaia.



Il grafico riferito alla potenza termica mostra un andamento pressocchè costante con una media di 18 MW.; dalla linea di tendenza si può osservare un andamento in cui i valori sono un po' più alti nel corso della IV campagna (sperimentazione effettuata con il 15% di PoliGen in potere calorifico)



Il grafico relativo alla potenza elettrica mostra un andamento costante, che si mantiene intorno ai 4 MW. Il valore è in accordo con il rendimento del 22% dell'impianto, come da allegato all'A.I.A.


TEMPERATURA POST COMBUSTORE
°C
1400
1350
1300
1250
1200
1150
1100
I Campagna
II Campagna
III Campagna
IV Campagna
V Campagna
VI Campagna

ALLEGATO 2
Studio POLIGEN
(a cura della PolieCo)

COMBUSTIBILE DA RIFIUTI CIRCUITO POLIECO

Sperimentazione, Studi di fattibilità, metodologie di pre-condizionamento, tipicizzazione ed elaborazione marchio PoliGen.

Relazione del lavoro svolto nel periodo ottobre 2003 > maggio 2004 finalizzato ad individuare e sperimentare tutti i parametri necessari tali da arrivare ad una "tipicizzazione" delle possibilità di utilizzo di rifiuti a prevalenza di polietilene (e riconducibili al circuito PolieCo, quindi, ad es. SENZA contribuzione degli scarti da imballaggi).
Conseguente attivazione su scala reale della fornitura costante ad impianto non sperimentale di recupero energetico.

Indice generale

1. Premesse
2. Tipologia/Reperibilità
3. Pre-condizionamento
4. Sicurezza ambientale
5. Economia e Mercato di qualità/PoliGen
6. Conclusioni
7. Risorse impiegate/Tempo

1. Premesse

1.a Rifiuto PolieCo/Principali vincoli

- L'ambito di raccolta del rifiuto e, quindi, la fonte di tutte le operazioni a valle del medesimo, è logicamente limitata a quei rifiuti per i quali è certa la prevalenza di polietilene e, contemporaneamente è altrettanto certa la NON provenienza dagli scarti di imballaggio;
- Questo fattore delinea immediatamente una minoranza di piattaforme di raccolta private, poiché le municipalizzate gestiscono tipicamente RSU ed assimilati;
- Altro vincolo è costituito dal verificare e valutare prima, e da ideare un criterio operativo poi, che dia garanzia che non vengano avviate a recupero energetico tipologie di scarti (ad es. monopoli mero) che, viceversa, devono essere inviate ad impianti di riciclo;
- Impianto di recupero energetico da utilizzare come riferimento per la sperimentazione: Curti Srl, Valle Lomellina (PV). Tutte le considerazioni che seguono sono quindi relative a situazioni merceologiche riconducibili alle Regioni Lombardia e Piemonte.

1.b Presunte reperibilità > risultati sul campo

Si è avuta da PolieCo come indicazione portante per svolgere il lavoro quella per la quale buona parte del rifiuto da avviare a recupero energetico sarebbe stato reperibile "a valle" della sezione fatta dagli impianti di riciclo. L'esperienza sul campo (avendo contattato oltre 20 impianti di riciclo) ha dimostrato che cosi non è: di fatto all'impianto di riciclo arriva in buona parte già selezionato il materiale necessario alle lavorazioni di riciclo e gli scarti a valle sono sostanzialmente insignificanti quantitativamente.
PRECISIAMO ancora una volta: SEMPRE per quanto riguarda il materiale PolieCo; il

sovvallo della selezione del materiale Corepla è invece abbondante data la scarsa omogeneità con la quale giunge in genere il materiale da "raccolta differenziata". (Come in questo caso l'esperienza diretta ha dimostrato che delle affermazioni sui flussi lavorativi fatti in PolieCo dai riciclatori siano di fatto riconducibili alla loro attività prevalente evidentemente - e anche logicamente - non con PolieCo ma con Corepla. I dati in materia sono disponibili se di interesse).

1.c Attese economiche

La situazione Italiana è gravata da mancanza di sbocchi in recupero energetico (circa il 12% del totale) con la ben nota conseguenza che oltre l' 80% dei rifiuti viene tutt'ora avviato a smaltimento in discarica. In questa situazione di mercato, chi gestisce impianti di recupero energetico normalmente si fa pagare un importo dal 50 all' 80% del costo di discarica di zona.

In premessa uno dei parametri richiesti da PolieCo è stato quello di individuare una via che consentisse a particolari impianti che avessero necessità tecniche "di punta" (visto l'elevato potere calorifero teorico dello scarto PolieCo) di essere gestiti con costi più bassi. Abbiamo condiviso con PolieCo questa impostazione nella sua legittimità concettuale di aver un minor costo di smaltimento per quello che, in sostanza, è un combustibile migliore rispetto ad es. al tradizionale CDR, ma ciò non toglie che abbiamo dovuto ideare un percorso condivisibile dalle parti (raccoglitori>recuperatori di energie) attuato in questi termini per la prima volta in Italia.

In numerose riunioni lavorative in Roma presso il PolieCo, sono stati presi in considerazione i reali dati "di ritorno" dagli impianti di recupero energetico. Progressivamente è maturata la convinzione congiunta che esistesse una tipologia "di sbocco" in recupero energetico che necessitasse di "combustibile da rifiuti" di alta qualità. Conseguentemente questa "domanda" particolare avrebbe consentito di offrire il "combustibile da rifiuti" a costi di cessione più bassi rispetto ai normali inceneritori.

Un minor costo di smaltimento in recupero energetico, alternativo alla discarica, avrà comunque una ricaduta generale (diretta o indiretta) positiva su tutto il circuito PolieCo.

1.d Attese i termini di recupero energetico

Appare evidente come - per valorizzare al meglio il potere calorifico dei "rifiuti PolieCo" - si debba simmetricamente tener conto delle caratteristiche/vincoli tecnici degli impianti che possono trarre vantaggio da questo maggior potenziale: tali impianti hanno, di contro, maggiori specificità progettuali rispetto ad es. a quelli per incenerimento di rifiuti urbani, quindi per ottenere il risultato atteso in promessa di uno sbocco a minor costo si deve però realizzare una "filiera" raccolta/selezione pretrattamento di particolare qualità.

2. Tipologia/reperibilità

Considerando i vincoli giuridici di "influenza" dei rifiuti di competenza PolieCo, la reperibilità di questi scarti da avviare a recupero energetico è effettivamente molto complessa.

Anche nel caso delle piattaforme di raccolta e selezione (cosi come avvenuto - vedi sopra per quelle di riciclo) molte aziende che abbiamo visitato ritenevano (o dichiaravano) di avere disponibilità di materiali di competenza PolieCo quando invece essi

erano riconducibili a Corepla (diciamo tra l'altro che in quei casi in cui è stata riscontrata effettiva attinenza a PolieCo le Aziende si sono subito iscritte al Consorzio).
Abbiamo quindi toccato con mano - e puntualmente riferito a PolieCo - come, in sostanza, sia per quanto attiene la raccolta e selezione, sia per il riciclo, gli operatori hanno estrema difficoltà a distinguere tra ciò che è competenza PolieCo o Corepla o, attualmente, di "nessuno". Questa complessità genera ulteriori negatività: è facile pretesto, per alcuni operatori, per operare consapevolmente in maniera "confusa".
Senza entrare nei dettagli (peraltro a disposizione) delle varie situazioni tecniche, giuridiche e merceologiche, possiamo affermare che nelle zone oggetto di questa approfondita indagine sono intercettabili rifiuti PolieCo - non adatti al riciclo - tali da alimentare 2/3 impianti di recupero energetico di medie dimensioni.

3. Pre-condizionamento

Ricapitoliamo gli elementi sin qui brevemente relazionati (emersi con chiarezza nei mesi ottobre > febbraio, dedicati soprattutto alle verifiche sul campo):

- Combustibile con elevato potere calorifico;
- Difficile da intercettare nei circuiti di raccolta prima che venga mischiato ad altri;
- Non disponibilità a valle degli impianti di riciclo;
- Non sovrapponibilità con gli scarti da avviare a riciclo;
- Non disponibilità di un contributo PolieCo a coprire in modo sistematico le spese di pre-condizionamento.

Ne consegue che la "prospettiva naturale" era quella di cercare di fare del combustibile da rifiuti PolieCo un "prodotto di qualità".
Riportati questi elementi in PolieCo, abbiamo congiuntamente deciso di svolgere una campagna lavorativa improntata sui 2 seguenti fattori:

a. Severa selezione e verifica dei processi di pre-trattamento effettuati dalle piattaforme in grado di svolgere questo tipo di lavoro;
b. Costante monitoraggio dei risultati analitici in stretta collaborazione con Curti; sia per quanto riguarda l'analisi dei materiali a valle del pre-trattamento sia per quanto concerne l'analisi del risultato a valle del recupero energetico.

4. Sicurezza ambientale

Contrariamente a quanto avviene normalmente, pur partendo da un know-how di settore precostituito, non ci siamo limitati a verificare le attese "di progetto" con una semplice serie di analisi di laboratorio: queste non sarebbero state sufficienti per la finalità posta in premessa di lavoro (vale a dire, ricordiamo ancora una volta, quella di dotare PolieCo di una sua distinguibile alternativa sistematica di combustione da rifiuto).
Pertanto la fase di prova e conseguenti analisi sul campo ha riguardato non una serie di campioni ma quantità rilevanti sotto il profilo impiantistico (circa 2.200 tonnellate).
Tutti i casi analizzati (alleghiamo ad esemplificazione una serie di analisi effettuate su diversi materiali, diverse piattaforme e che progressivamente nel tempo indicano il raggiungimento degli obbiettivi prefissati).
In termini di sicurezza ambientale e di resa di impianto (ergo di "valorizzazione" del combustibile) si è progressivamente raggiunto l'eccellenza per quanto riguarda i fattori rilevanti vale a dire:

- Elevato potere calorifico;
- Bassa umidità;
- Basso risultato in ceneri;
- Basso contenuto in Cloro e Zolfo.

Il lavoro cosi svolto e documentato, dota il PolieCo di uno strumento analitico inattaccabile in qualsiasi sede e certamente inusuale per quanto concerne il settore dei rifiuti in genere.

5. Economia e Mercato di Qualità (POLIGEN)

Senza entrare in eccessivi dettagli tecnici, possiamo dire che il tipo di rifiuto da circuito PolieCo e le principali tecniche esistenti sul campo di selezione e pre-trattamento, portano a delle possibilità di differenziazione assai netta in prospettiva di utilizzo come combustibile alternativo in processi di recupero energetico.

Pertanto: il rifiuto del circuito PolieCo può dar luogo, se opportunamente pre-trattato, a 3 combustibili (PoliGen 1, 2 e 3 vedere schede tecniche allegate) realizzando cosi le seguenti condizioni:

- PoliGen 1 è combustibile conferibile ad un costo di mercato 0>5 euro;
- PoliGen 2 è combustibile conferibile ad un costo di mercato 15>20 euro;
- PoliGen 3 è combustibile conferibile ad un costo di mercato di circa 30 euro;

La via del mercato di qualità a bassissimo costo di conferimento è pertanto stata raggiunta.

Desideriamo inoltre evidenziare quanto segue:

a) finché i beni di competenza PolieCo (e quindi i loro rifiuti) rimarranno quelli di adesso è assai improbabile che ne "venga fuori" PoliGen 3 per le maggiori qualità intrinseche dei beni stessi;
b) gli elementi di eccellenza sono raggiunti: i non adetti ai lavori notino infatti come PoliGen 1 sia un combustibile di qualità ben superiore a quanto descritto in termini di norme UNI per il CDR (vedere allegato

Abbiamo elaborato (ritenendo di ben interpretare le indicazioni di PolieCo) la proposta di denominazione "POLIGEN": tale denominazione ci è sembrata sia semplice che efficace; cosi come abbiamo elaborato la semplice veste grafica che riprende lo stesso marchio PolieCo e attendiamo disposizioni per l'eventuale deposito del marchio stesso.

Non c'è alcuna possibilità - nel lavoro cosi impostato - (teniamo a ribadirlo ancora una volta, avendo ben presente le finalità del Consorzio stesso) che i flussi destinati al riciclo vadano a confluire nel recupero:

- La selezione finissima da noi parametrizzata con le varie piattaforme evidenzierebbe eventuali frazioni di materiali riciclabili che , qualora ci fossero, troverebbero un miglior ritorno economico nell' essere offerte ai riciclatori, anziché pre-condizionate per il recupero energetico;
- Il combustibile PoliGen - al contrario - può "assorbire" tutti i sovvalli arrivassero ipoteticamente dagli impianti di riciclo.

La via perseguita ci è sembrata anche la più "lusinghiera" in termini di immagine e di affettiva attenzione alle problematiche ambientali per il PolieCo: infatti, il mercato del combustibile da rifiuto è oggi in Italia poco più che una semplice alternativa allo smaltimento in discarica, quindi quanto di più "indifferenziato" ed approssimativo sotto il profilo della individuazione analitica si possa immaginare.

Il fatto che un Consorzio Nazionale come PolieCo abbia sviluppato un lavoro tale da accompagnare i propi rifiuti da elementi analitici di certezza di provenienza, certezza di parametri e che solo a questi associ il proprio marchio riteniamo sia una operazione di "marketing istituzionale" di assoluto rilievo.
Vorremmo anche indicare come gli aspetti normativi di settore riconducibili a questo insieme di operazioni non siano irrilevanti: per il tramite dei permessi effettivamente concessi all' impianto preso in considerazione, dei ripetuti controlli di ARPA etc. c'è oggi applicazione reale delle tesi che si va sostenendo sin dal 2000 (anno in cui fu fatto il protocollo intesa PolieCo/Elettroambiente/BluWatt) vale a dire che i rifiuti di competenza PolieCo - non destinati al riciclo - possono essere avviati a recupero energetico (fatto questo non cosi evidente e facile per tutta una serie di altri rifiuti).
In buona sostanza l'implementazione delle operazioni di riciclo e di recupero energetico consentirebbero a PolieCo di potersi dichiarare sostanzialmente esente da smaltimento in discarica (fatte salve quelle frazioni non intercettate dalla raccolta).

6. Conclusione

a) Siamo partiti da un'ipotesi iniziale della necessità di un contributo PolieCo a sostegno delle operazioni di raccolta /selezione / pre-trattamento / recupero energetico; l' individuazione di "sbocchi di qualità" adeguati allo scarto da circuito PolieCo consente a PolieCo stesso di non dover dare contributi per questo smaltimento alternativo alla discarica;
b) Vista la fluttuazione del mercato del riciclo un "contributo di scorta" andrà previsto; ma ben diverso da contributi sistematici e solo per alcune operazioni; facciamo un esempio: i riciclatori "il nero" (sacchi, ecc.) non lo vogliono e , quindi, troverebbe solo lo sbocco in discarica. Per pre-condizionarlo per il recupero energtico, un contributo PolieCo sarebbe necessario; ma tale eventuale contributo, oltre che essere subordinato alle politiche del PolieCo ed alle fluttuazioni di ciò che è effettivamente interessante per le industrie del riciclo NON è di per sé stesso ascrivibile ad una necessità di sostegno di ciò che dovrebbe essere mandato a recupero energetico (quindi scarti peggiori, non monopoli mero ecc.).
c) Cosi come in allegato, nella ipotesi di marchio PoliGen, il combustibile da rifiuti di competenza PolieCo può dar certamente luogo a delle operazioni ulteriori in termini di "riconoscimento" e "sicurezza d'uso":
   - Deposito marchio;
   - Certificazione (all' interno di una filiera PolieCo) di processo e prodotto;
   - Riconoscimenti vari (marchio) in termini di qualità ambientale;
d) Infine, considerando che al momento attuale, una elevata percentuale dei rifiuti PolieCo proviene dal mondo agricolo (e sempre fatta salva la percentuale interessante per il riciclo) questi sono assai pesantemente associati alla presenza di terre. La maggiore percentuale di terre non andrebbe ad influire comunque sul reimpiego in recupero energetico; questo per due fattori principali:
   - Gli interventi tecnici di pre-condizionamento ne eliminano automaticamente la maggior parte;
   - Se eventualmente ancora presenti, aumenterebbero la percentuale nelle ceneri e, quindi, al peggio, ricadrebbero nella "tipologia 3" di PoliGen.

ANCHE in questo caso è una precisazione che è doveroso fare sotto il profilo tecnico:

MA sarebbe assai auspicabile che l' industria del riciclaggio assordisse TUTTO lo scarto del mondo agricolo che è monopoli mero. L' intervento sui materiali di provenienza agricola dovrebbe essere solo strumentale ai sovvalli delle industrie del riciclo ed ai materiali da esse scartate.

e) I quantitativi definiti a regime per l' impianto Curti sono circa 15.000 tonn/anno; è previsto per il 2005 un ampliamento della linea e l' apertura di un' altra per un totale di 45/50.000 tonn/anno.

Nel centro/nord esistono come detto sopra quantità di materiale di scarto da avviare a recupero che giustificherebbero l' approvvigionamento di altri 2 impianti di dimensioni simili

7. Risorse impegnate/tempistiche

Per lo svolgimento nei mesi ottobre 2003 > maggio 2004 di tutto quanto sopra brevemente relazionato possiamo evidenziare alcuni elementi:

- messa a disposizione di tutto il ns.know-how di settore;
- Km percorsi: circa 32.000;
- giorni/lavoro personale qualificato: circa 120 gg/uomo.

TABELLE

1. Combustibile PoliGen 1

Caratteristica	Unità di misura	Limite di accettazione
Umidità	% t. q.	max. 10
PCI	KJ/Kg s.s.	> 28.000
Contenuto di ceneri	% s.s.	< 5
As	mg/Kg s.s.	max. 5
Cd	mg/Kg s.s.	max. 3
Hg	mg/Kg s.s.	max. 1
CI totale	% s.s.	max. 0,7
Cr	mg/Kg s.s.	max. 70
Cu solubile	mg/Kg s.s.	max. 50
Mn	mg/Kg s.s.	max. 200
Ni	mg/Kg s.s.	max. 30
Pb volatile	mg/Kg s.s.	max. 100
S	% s.s.	max. 0,3
Contenuto di vetro	% s.s.	*
Fe	% s.s.	*
Fluoro	% s.s.	*
Al	% s.s.	*
Sn	% s.s.	*
Zn	% s.s.	*
Aspetto esteriore		*
Pezzatura	Mm	*
Rammollimento ceneri	°C	*

Per questi parametri non è richiesto limite di accettazione, tuttavia se ne raccomanda l'indicazione

2. Combustibile PoliGen 2

Caratteristica	Unità di misura	Limite di accettazione
Umidità	% t. q.	max. 18
PCI	KJ/Kg s.s.	min. 20.000
Contenuto di ceneri	% s.s.	max. 15
As	mg/Kg s.s.	max. 5
Cd	mg/Kg s.s.	max. 3
Hg	mg/Kg s.s.	max. 1
CI totale	% s.s.	max. 0,7
Cr	mg/Kg s.s.	max. 70
Cu solubile	mg/Kg s.s.	max. 50
Mn	mg/Kg s.s.	max. 200
Ni	mg/Kg s.s.	max. 30
Pb volatile	mg/Kg s.s.	max. 100
S	% s.s.	max. 0,3
Contenuto di vetro	% s.s.	*
Fe	% s.s.	*
Fluoro	% s.s.	*
Al	% s.s.	*
Sn	% s.s.	*
Zn	% s.s.	*
Aspetto esteriore		*
Pezzatura	Mm	*
Rammollimento ceneri	°C	*

Per questi parametri non è richiesto limite di accettazione, tuttavia se ne raccomanda l'indicazione

3. Combustibile PoliGen 3

Caratteristica	Unità di misura	Limite di accettazione
Umidità	% t. q.	max. 25
PCI	KJ/Kg s.s.	min. 15.000
Contenuto di ceneri	% s.s.	max. 20
As	mg/Kg s.s.	max. 9
Cd + Hg	mg/Kg s.s.	max. 7
CI totale	% s.s.	max. 0,9
Cr	mg/Kg s.s.	max. 100
Cu solubile	mg/Kg s.s.	max. 300
Mn	mg/Kg s.s.	max. 400
Ni	mg/Kg s.s.	max. 40
Pb volatile	mg/Kg s.s.	max. 200
S	% s.s.	max. 0,6

Contenuto di vetro	% s.s.	*
Fe	% s.s.	*
Fluoro	% s.s.	*
Al	% s.s.	*
Sn	% s.s.	*
Zn	% s.s.	*
Aspetto esteriore		*
Pezzatura	Mm	*
Rammollimento ceneri	°C	*

Per questi parametri non è richiesto limite di accettazione, tuttavia se ne raccomanda l'indicazione