

RECUPERO DI RIFIUTI PERICOLOSI NELLA PRODUZIONE CERAMICA: UN ESEMPIO DI ECONOMIA CIRCOLARE

Rossella Arletti¹, Sonia Conte², Chiara Zanelli², Matteo De Iuliis¹,
Dario di Giuseppe¹, Valentina Scognamiglio¹, Daniele Malferrari¹,
Michele Dondi², Alessandro F. Gualtieri¹

¹ Dipartimento di Scienze Chimiche Geologiche, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Modena, Italy

² CNR-ISSMC, Istituto di Scienza, Tecnologia e Sostenibilità per lo Sviluppo dei Materiali Ceramici, Faenza, Italy



UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA



Materie Prime Critiche (EU)



- **Alto rischio di interruzione dell'approvvigionamento**
(l'offerta potrebbe non essere adeguata a soddisfare la domanda)
- **Elevata importanza economica**
(la materia prima è fondamentale nei settori industriali per creare valore aggiunto e posti di lavoro, che andrebbero perduti se la materia prima non fosse disponibile e non si potessero invece utilizzare adeguati sostituti)

Materie prime ceramiche

Produzione in costante crescita



**Consumo
materie prime
~300 Mt/anno**



**Produzione Italiana
2022 540M di mq,
(+2.6 % del 2021)**



UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

Rossella Arletti

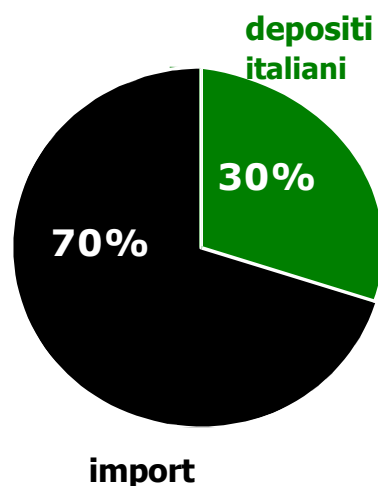
Recupero di rifiuti pericolosi nella produzione ceramica:
un esempio di economia circolare

**Materie Prime per
Piastrelle Ceramiche
16 febbraio 2023**

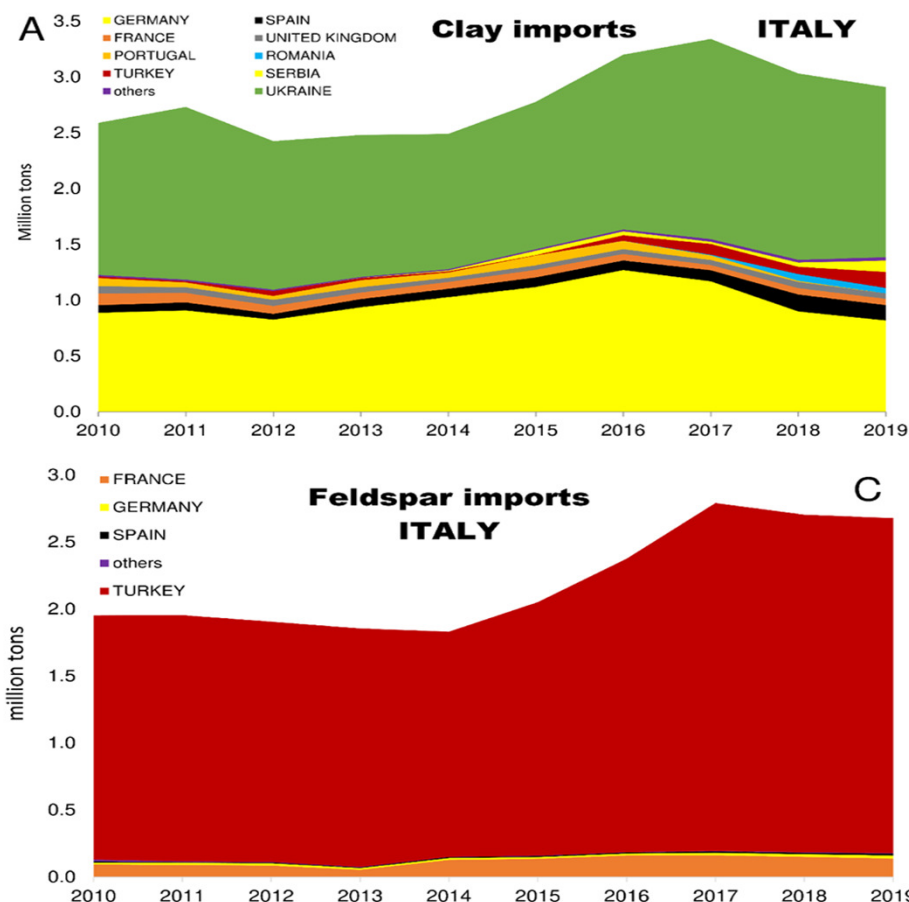
I.Cer.S.
Società Ceramica Italiana
Italian Ceramic Society

Import Materie prime

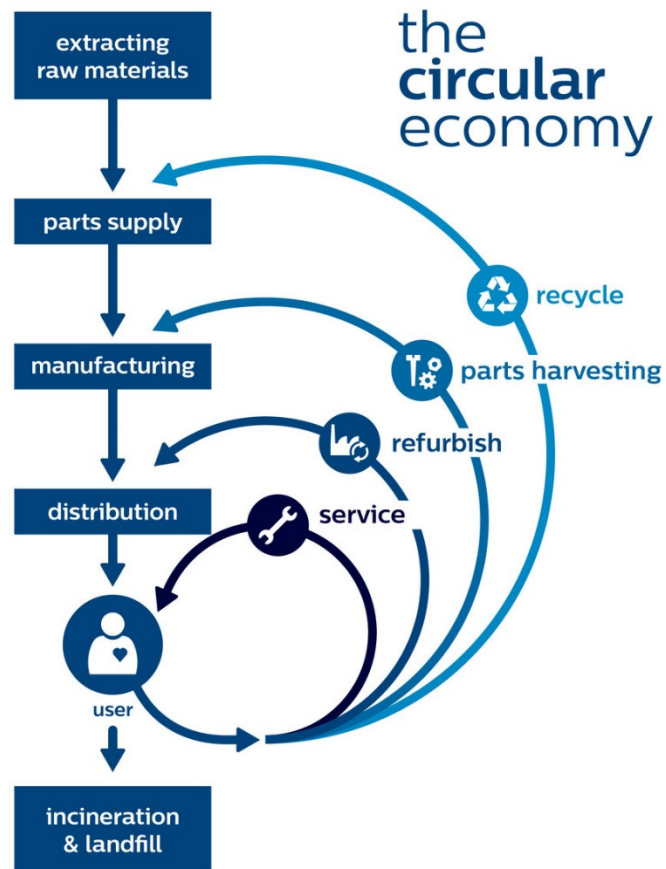
**Produzione Italiana:
70% delle materie prime è
importato**



Dondi et al., *Resources, Conservation, Recycling*, 168 (2021) 105271

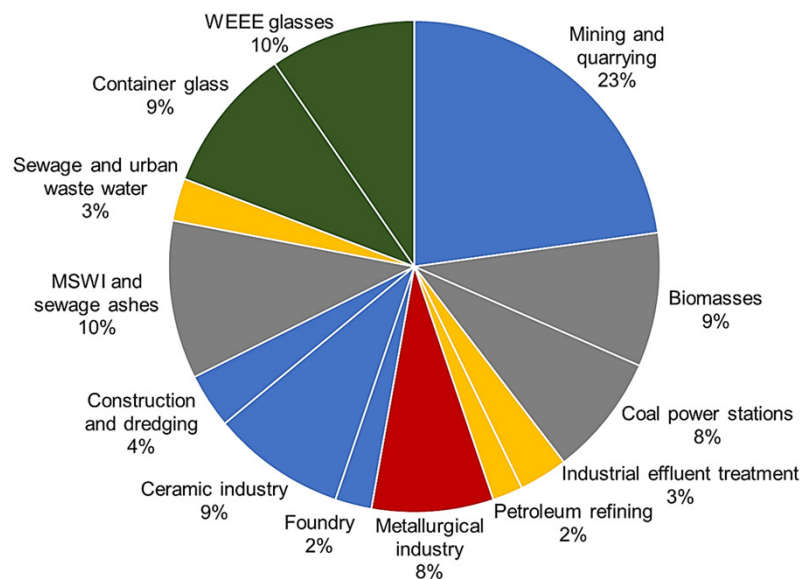


Economia circolare



Rifiuti «intra» ed «extra-muros»

- ❖ A differenza di altri settori produttivi, l'industria ceramica è in grado di riutilizzare al proprio interno la maggior parte dei residui, limitando così la produzione di rifiuti.
- ❖ Ricerca focalizzata sul recupero degli scarti «extra-muros»



Zanelli et al., *Resources, Conservation & Recycling* 168 (2021) 105289

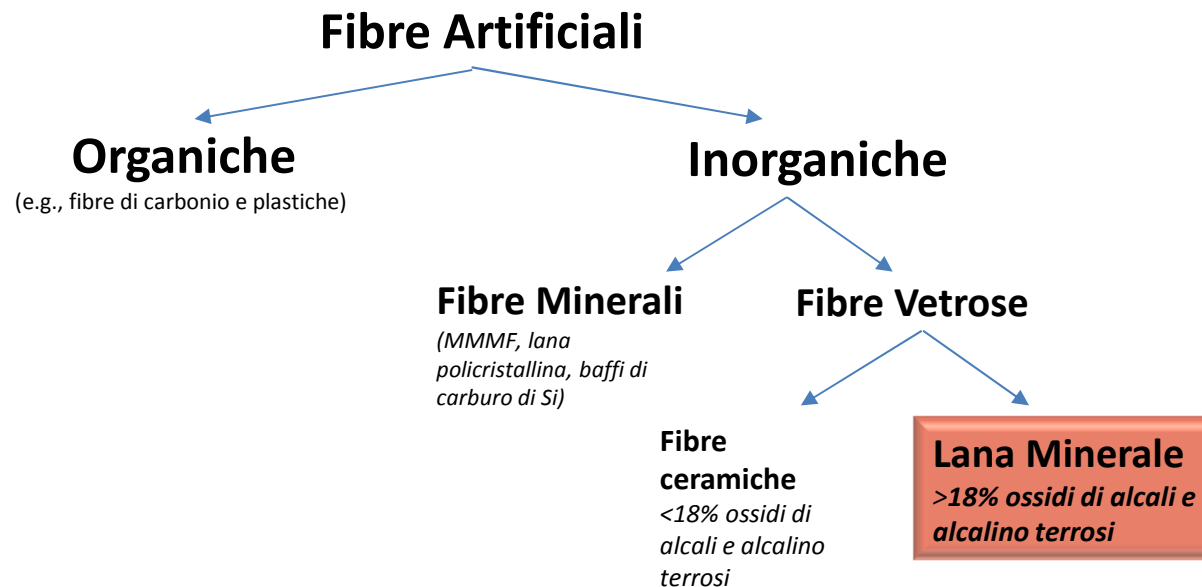
Target

- Favorire il recupero e il riciclo di un materiale destinato a conferimento in discarica.
- Favorire l'impiego di materie prime seconde in ambiente ceramico incentivando un uso efficiente delle risorse sia da un punto di vista ecologico che economico.



Fibre artificiali vetrose (FAV)

Sono utilizzate in un'ampia gamma di prodotti di consumo e industriali, inclusi tessuti, arredamento, materiali per isolamento termico e acustico per edifici



- Possono contenere una frazione significativa di fibre respirabili
- Possono essere bio persistenti



“possibili carcinogeni per l’uomo”

Regulation (EC) No 1272/2008 European Parliament

Lana di Vetro e Lana di Roccia

	Lana di Roccia (wt.%)	Lana di Vetro (wt.%)
SiO ₂	41.4	61.7
Al ₂ O ₃	23.4	0.97
Fe ₂ O ₃	5	0.11
CaO	12	7.15
MgO	4.3	2.94
BaO	0.39	-
Na ₂ O	7.4	16.06
K ₂ O	4.6	0.59
P ₂ O ₅	0.11	1.05
TiO ₂	0.28	0.02
B ₂ O ₃	-	9.2
SO ₃	-	0.2
MnO	-	0.01

(Dika Nguea et al. 2008)

Nella categoria 'lana minerale' rientrano le lane di vetro e di roccia

Fusione di materie prime di varia natura intorno a 1400-1600 °C.

Sono le FAV più utilizzate per le applicazioni di isolamento termico convenzionali in base alle loro proprietà

- alta stabilità chimica e fisica (resistenza e inestensibilità)
- ininfiammabili
- scarsamente attaccabili dall'umidità
- alta qualità di isolamento acustico e termico

Scopi



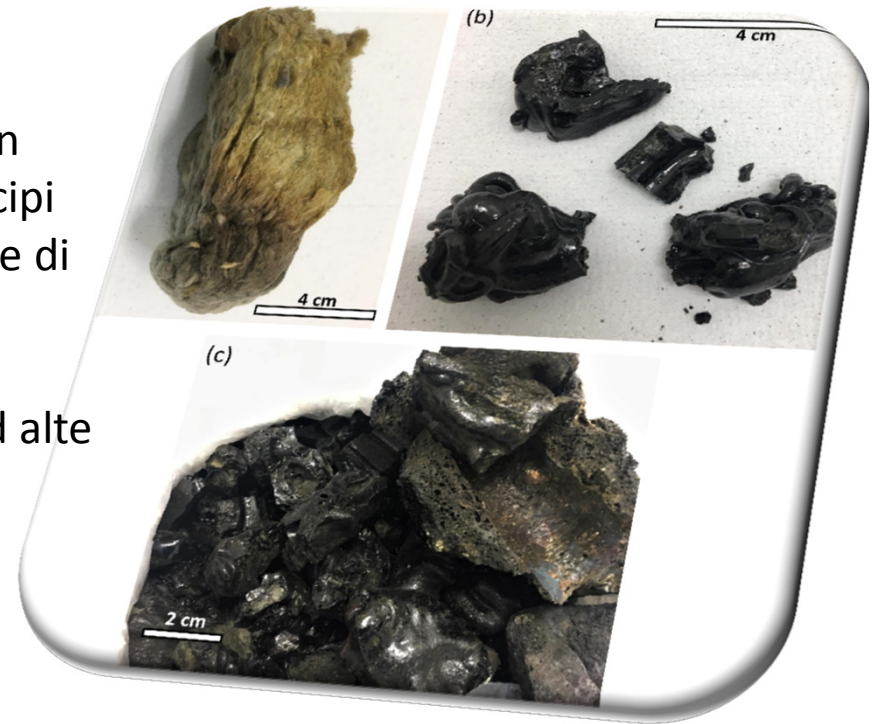
- Valutare l'efficienza del processo di inertizzazione della lana roccia
- Trovare un alternativa al conferimento in discarica (ovviamente non sostenibile nel lungo periodo);
- Riciclare il materiale nell'industria ceramica

Processo di inertizzazione

Inertizzazione attraverso processo Brevettato (Zanatto and Gualtieri, 2021: Italian Patent N. 102021000002246).

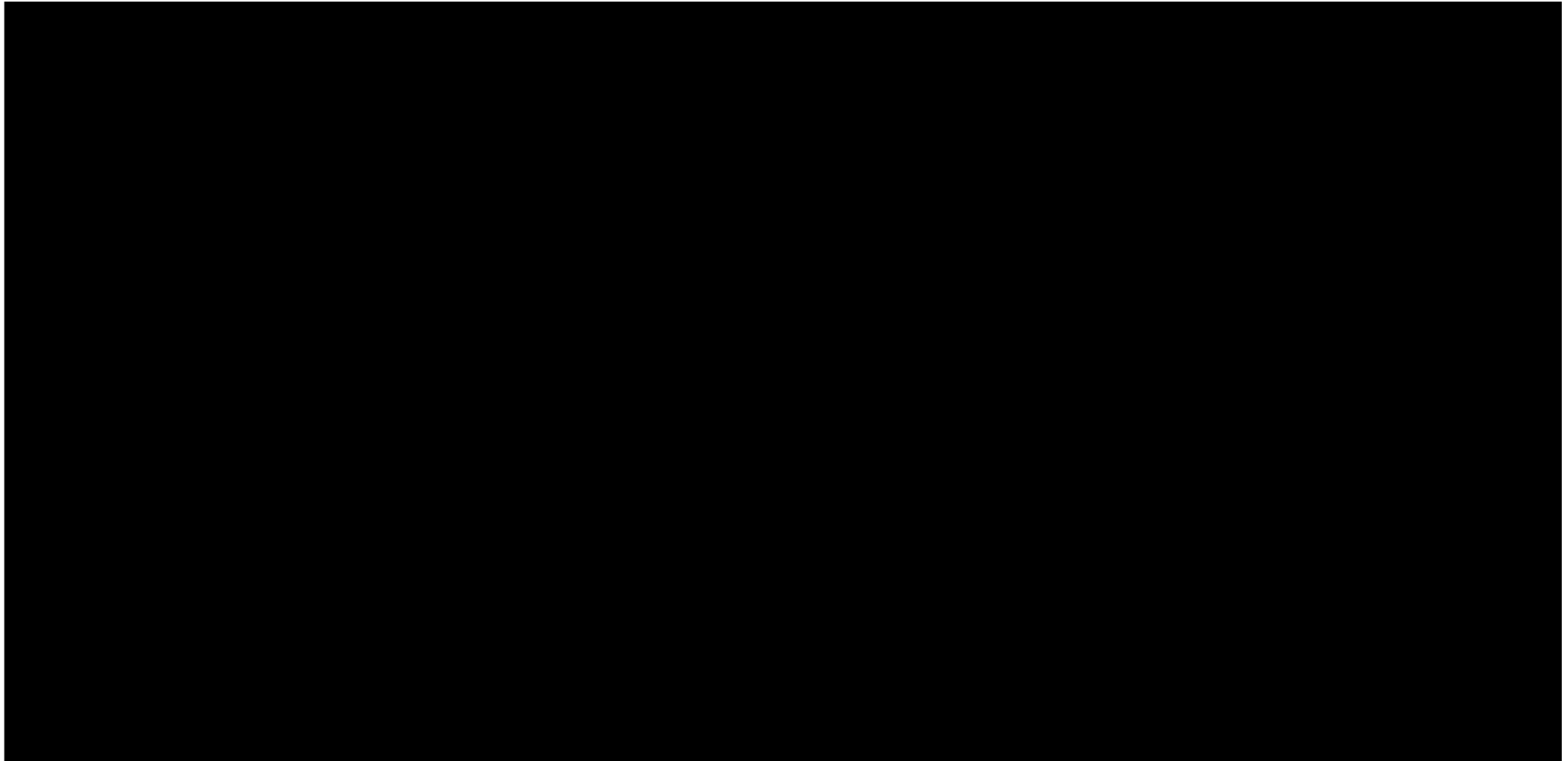
La tecnologia si basa sull'utilizzo di un forno fusorio in regime di ossicombustione che opera secondo i principi tecnologici già ampiamente utilizzati nella produzione di fritte vetrose.

- 1) sacchi di lana minerale sigillate vengono portati ad alte temperature (1250 °C);
- 2) il materiale fuso subisce un processo di quenching
- 3) Il materiale viene essiccato e macinato (1 -5 cm)



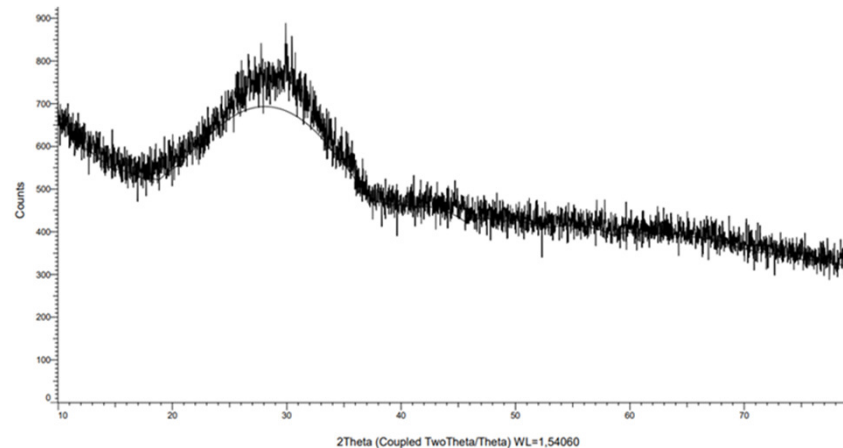
Il processo di fusione distrugge la forma fibrosa della lana e produce un vetro massiccio inerte non pericoloso che è adatto ad essere riciclato.

Processo di inertizzazione



Proprietà del materiale

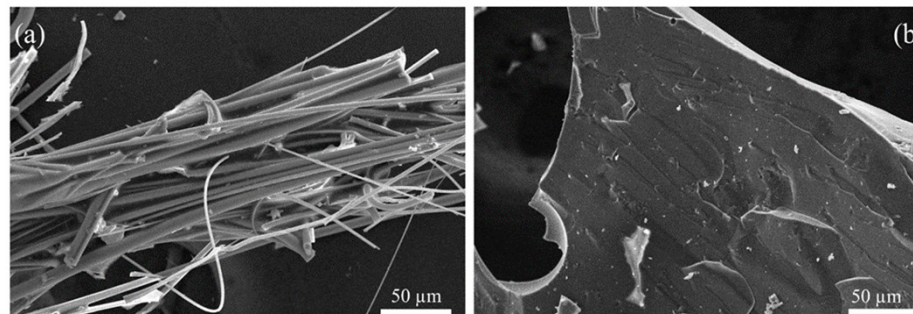
SiO ₂	43.66
Al ₂ O ₃	13.45
TiO ₂	1.18
Fe ₂ O ₃	8.52
CaO	19.89
MgO	10.78
K ₂ O	0.57
Na ₂ O	1.57
ZrO ₂	-
P ₂ O ₅	0.07
MnO	0.31
Totale	100



**Materiale
Amorfo**

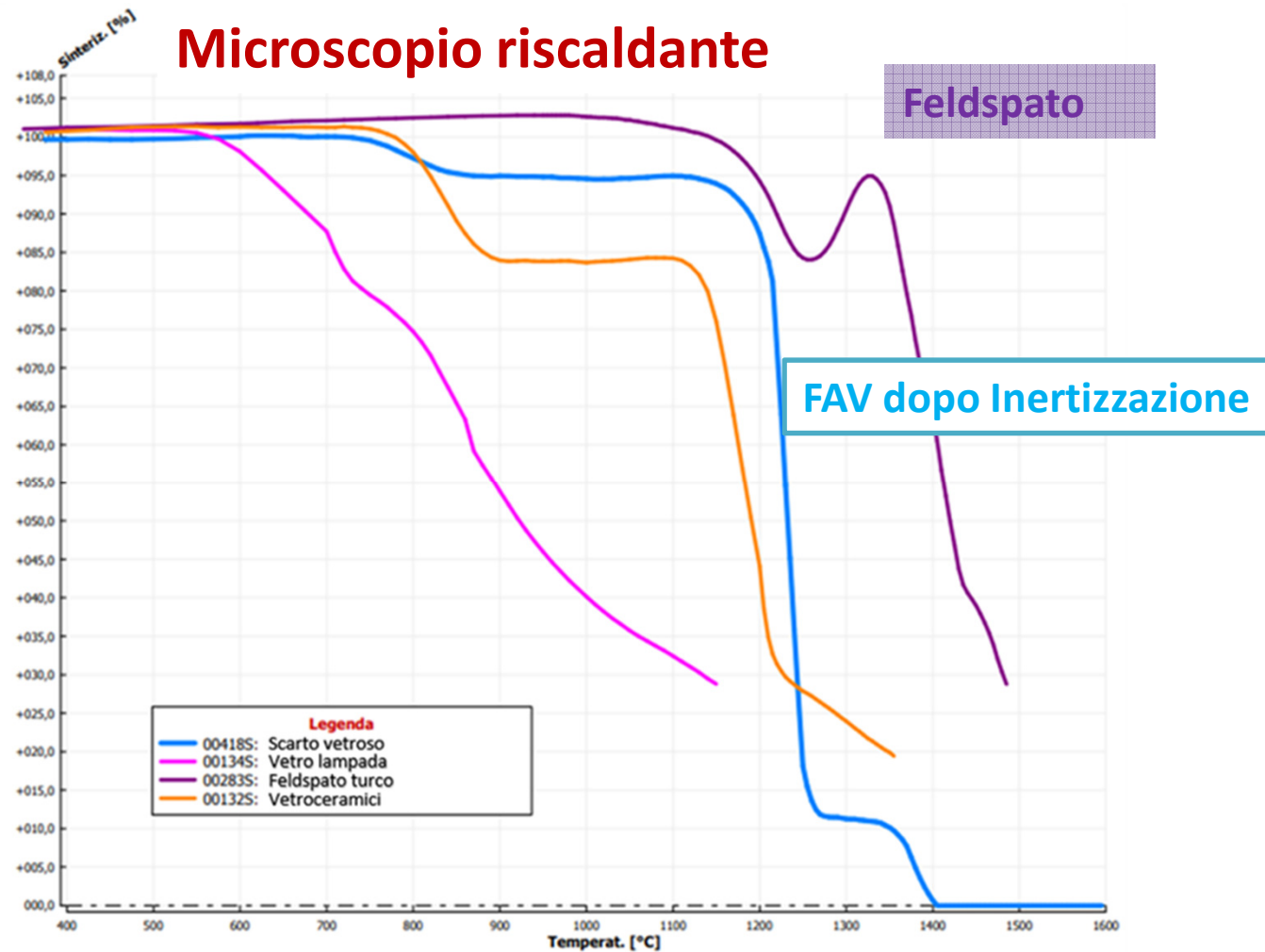
Prima

Dopo

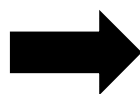


Dopo il processo di inertizzazione il materiale non presenta morfologia fibrosa

Proprietà del materiale



Batches design



Batches				
	V0	V3	V6	V9
Clays	40	40	40	40
Feldspar	45	42	39	36
Sands	15	15	15	15
Vitreous waste	0	3	6	9
Total	100	100	100	100

BENCHMARK

%	Scarto vetroso	Feldspato
SiO ₂	43.66	70.21
Al ₂ O ₃	13.45	17.80
TiO ₂	1.18	0.33
Fe ₂ O ₃	8.52	0.13
CaO	19.89	0.75
MgO	10.78	0.13
K ₂ O	0.57	0.34
Na ₂ O	1.57	9.75
P ₂ O ₅	0.07	0.21
MnO	0.31	0.00
Totale	100	100

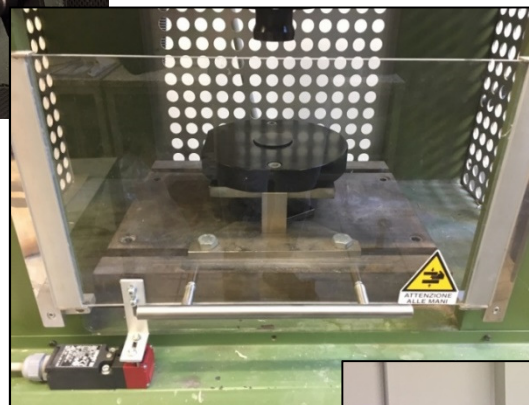
Il processo industriale è stato simulato a scala di laboratorio

Simulazione processo industriale



*Giara di porcellana
(Al_2O_3 corpi macinanti)*

*Pressa
uniassiale*



Forno a rulli



Campione \ T°C max	1160°C	1180°C	1200°C	1220°C	1240°C
V0		X	X	X	X
V3	X	X	X	X	
V6	X	X	X	X	
V9	X	X	X	X	

Proprietà tecnologiche: crudi

La valutazione della proprietà tecnologiche dei semilavorati è stata fondamentale per identificare eventuali colli di bottiglia nel ciclo produttivo.

• BARBOTTINA

BARBOTTINA	unit.	V0	V3	V6	V9
Contenuto d'acqua	%	40.49	40.8	40.5	40.6
Densità	g/cm ³	1.569	1.563	1.577	1.571

• CAMPIONI VERDI

VERDI	unit.	V0	DS	V3	DS	V6	DS	V9	DS
Espansione post-press	cm/m	0.43	0.02	0.45	0.03	0.46	0.01	0.46	0.03
Resistenza a flessione	MPa	0.92	0.05	0.94	0.07	0.93	0.08	0.94	0.07
Densità apparente	g/cm ³	2.173	0.02	2.177	0.01	2.157	0.02	2.130	0.03

• CAMPIONI ESSICCATI

SECCHI	unit.	V0	DS	V3	DS	V6	DS	V9	DS
Ritiro in essiccamento	cm/m	0.10	0.06	0.11	0.05	0.09	0.04	0.08	0.06
Resistenza a flessione	MPa	2.79	0.30	2.97	0.22	2.91	0.26	3.33	0.22
Densità apparente	g/cm ³	2.016	0.01	2.001	0.03	2.015	0.01	2.016	0.03
Umidità	%	7.75		8.12		7.89		7.89	

La presenza dello scarto non influenza i parametri

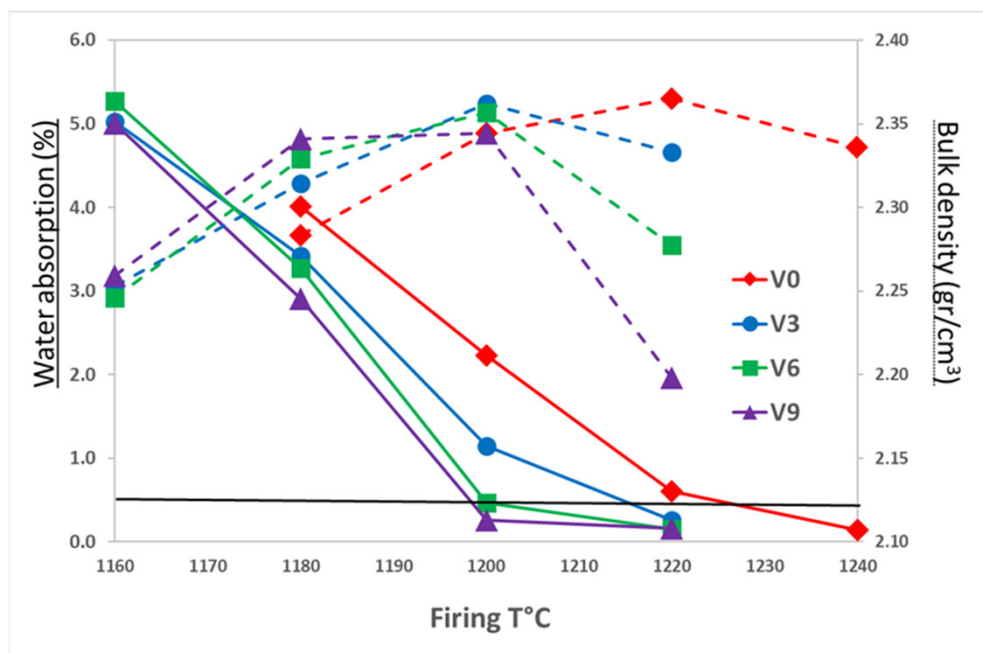
I valori si mantengono all'interno di un range accettabile per un ciclo industriale



Proprietà tecnologiche: cotti

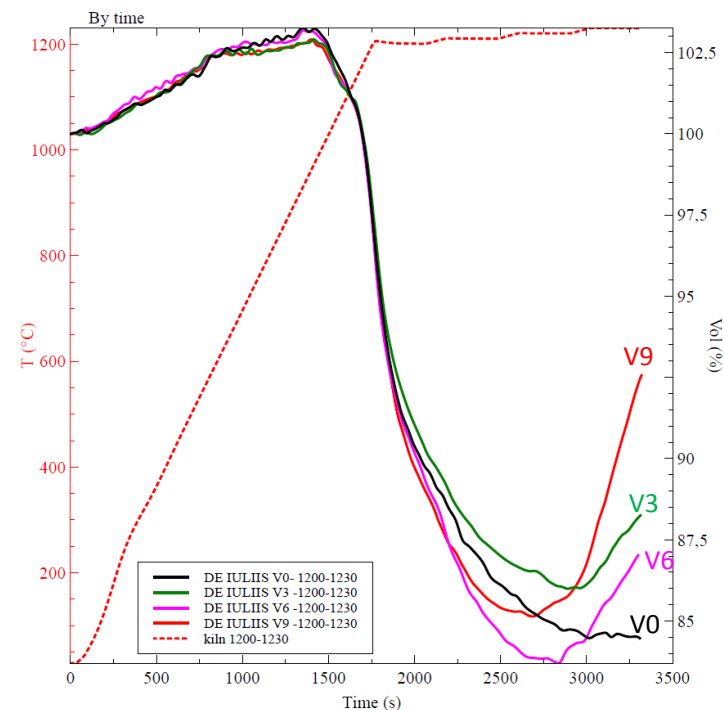
AGGIUNTA DELLO SCARTO → Abbassamento $T^{\circ}\text{C}$ per raggiungere valore assorbimento acqua richiesto ($<0.5\%$)
1240°C V0 (benchmark) – 1220°C V3 – 1200°C V6-V9

ATTENZIONE: a T maggiori assistiamo a perdita di densità
 → espansione del corpo ceramico per V9 e V6

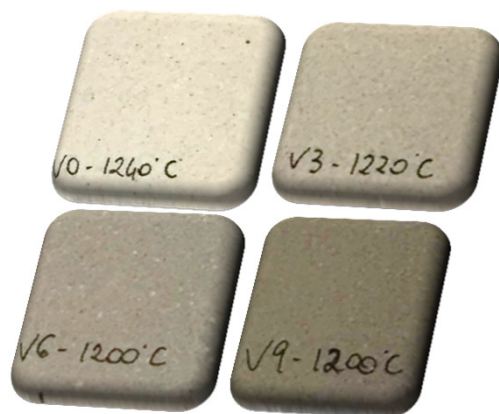


ESPANSIONE DEL CORPO CERAMICO CONFERMATA DA HSM

Una volta raggiunto il massimo ritiro si assiste a un aumento di volume (molto evidente in V9)



Colore dei prodotti (cotti a T_{md})



La presenza dello scarto vetroso induce una marcata variazione sul colore

T°C		1160°C		1180°C	1200°C	1220°C	1240°C
V0	L*	-	-	78.57 ± 0.00	74.86 ± 0.00	73.73 ± 0.01	74.13 ± 0.01
	a*	-	-	2.18 ± 0.01	1.75 ± 0.01	1.57 ± 0.02	1.41 ± 0.02
	b*	-	-	11.56 ± 0.03	11.03 ± 0.02	11.36 ± 0.03	11.18 ± 0.02
V3	L*	71.77 ± 0.00	68.80 ± 0.02	67.17 ± 0.00	67.19 ± 0.01	-	-
	a*	3.44 ± 0.02	2.40 ± 0.01	1.98 ± 0.02	2.04 ± 0.02	-	-
	b*	10.46 ± 0.02	10.33 ± 0.04	10.77 ± 0.03	11.97 ± 0.03	-	-
V6	L*	65.20 ± 0.01	62.28 ± 0.00	61.17 ± 0.07	62.41 ± 0.02	-	-
	a*	3.98 ± 0.02	2.69 ± 0.03	2.30 ± 0.05	2.54 ± 0.03	-	-
	b*	10.17 ± 0.03	10.38 ± 0.06	10.75 ± 0.04	12.33 ± 0.03	-	-
V9	L*	61.31 ± 0.01	57.19 ± 0.01	56.67 ± 0.00	58.51 ± 0.00	-	-
	a*	4.43 ± 0.03	2.88 ± 0.04	2.78 ± 0.01	3.13 ± 0.02	-	-
	b*	10.14 ± 0.06	10.03 ± 0.04	11.15 ± 0.03	12.72 ± 0.03	-	-

Microstruttura

CONFRONTO DEI PROVINI ALLA T_{max} d → *Tutti gli impasti mostrano una microstruttura compatta con pori regolari isolati e relitti di quarzo e feldspato*

V0 mostra una matrice più omogenea chimicamente
(priva di zone a alto contrasto)

V9 e V6 Maggiore porosità

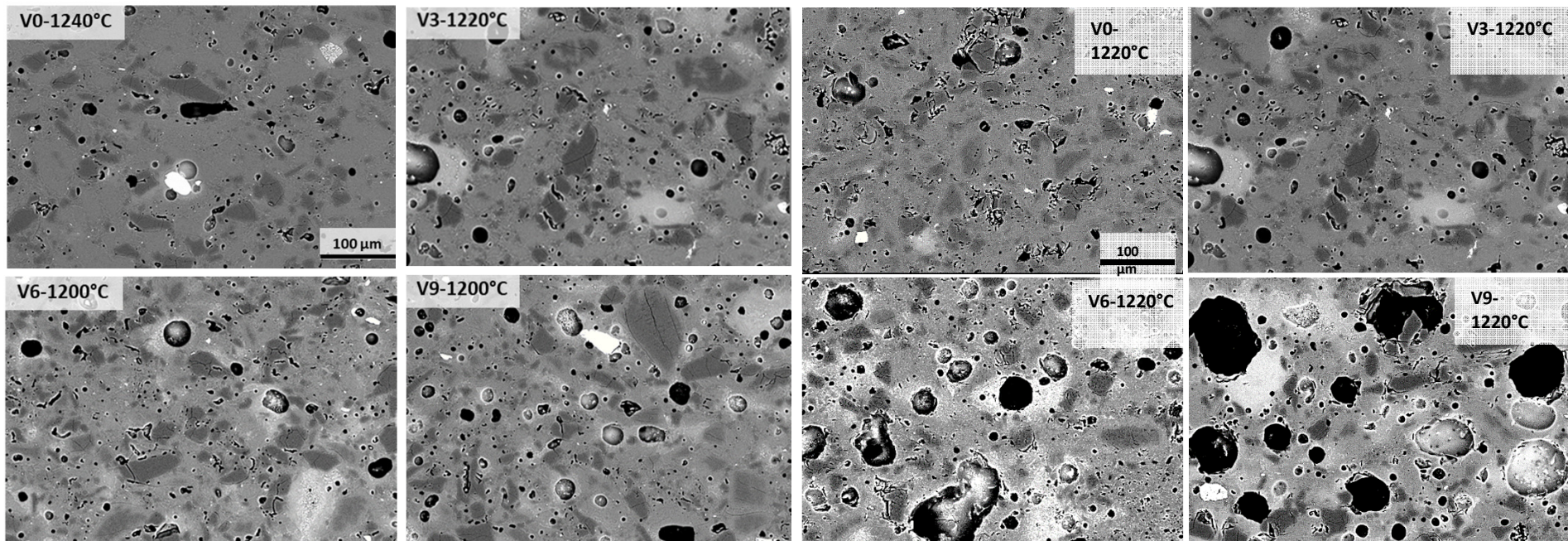
CONFRONTO A 1220°C

I campioni mostrano diversi gradi di sinterizzazione

V0 porosità aperta

V3 massima densificazione

V9 e V6 sovracottura e pori espansi



Immagini di elettroni retrodiffusi al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM-BSE)



UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

Rossella Arletti

Recupero di rifiuti pericolosi nella produzione ceramica:
un esempio di economia circolare

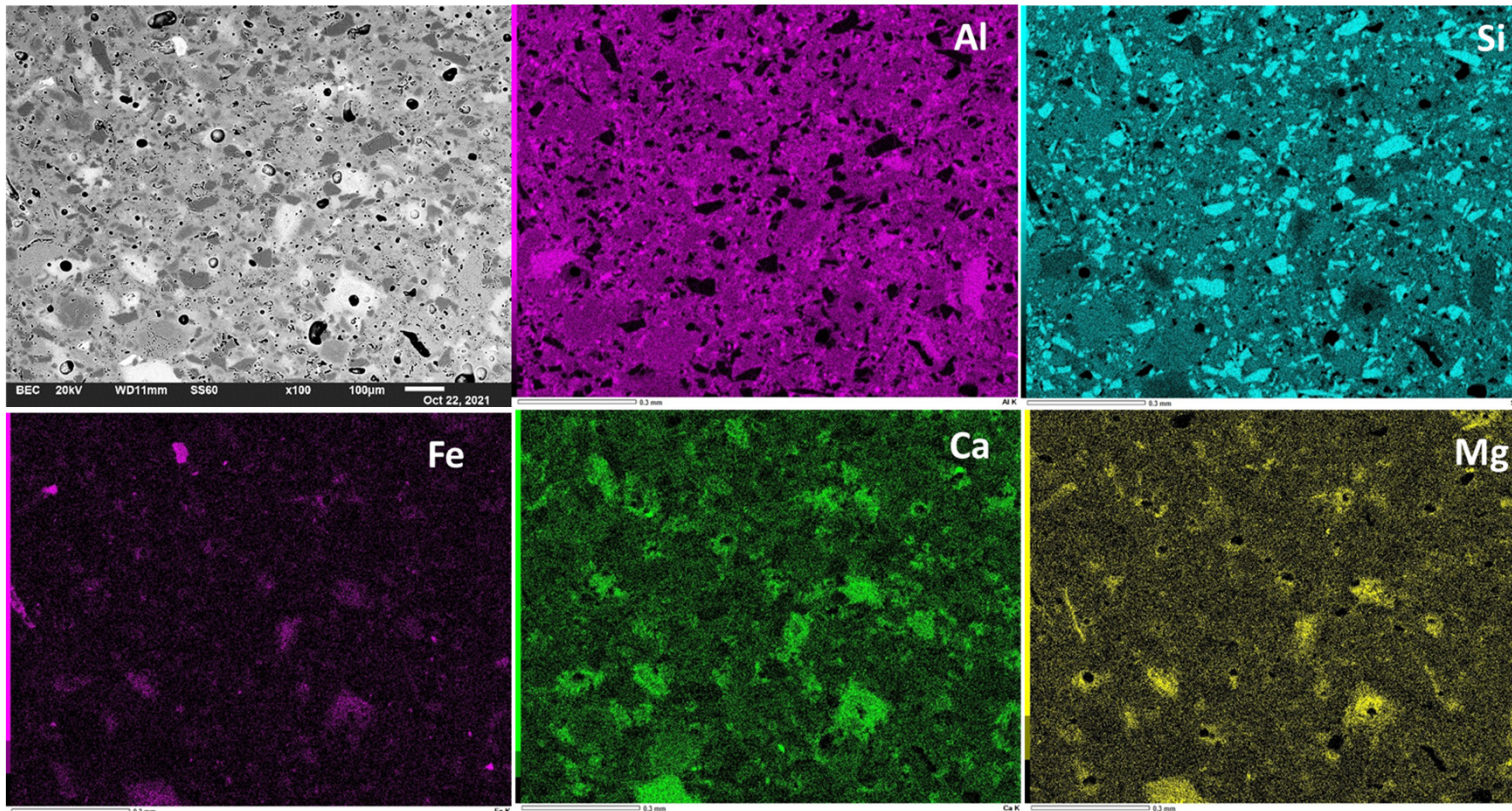
**Materie Prime per
Piastrelle Ceramiche**
16 febbraio 2023



Microstruttura

V6- @1200°C Tmd

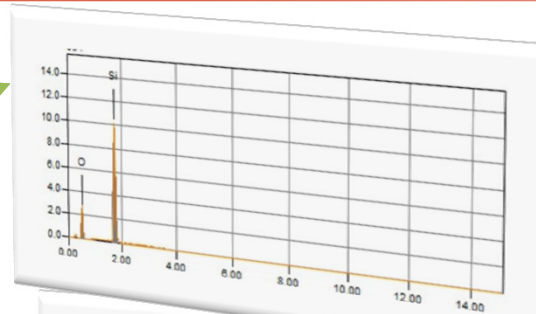
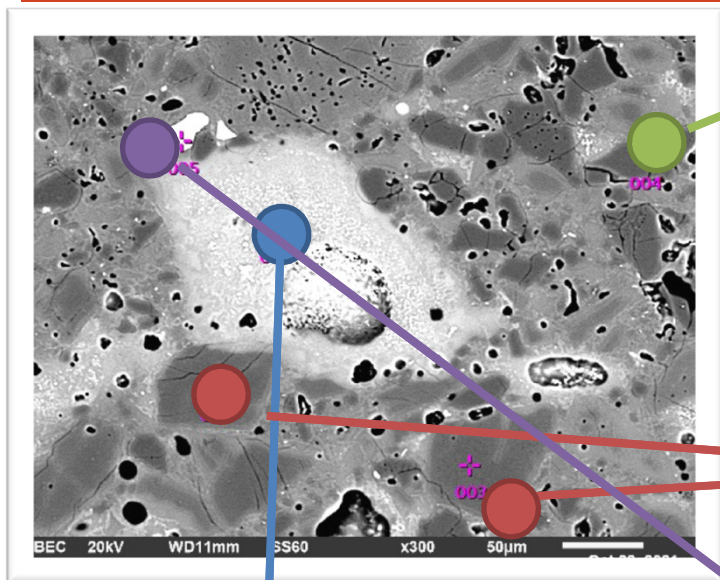
Aree ad alto contrasto: vetro di scarto in fusione



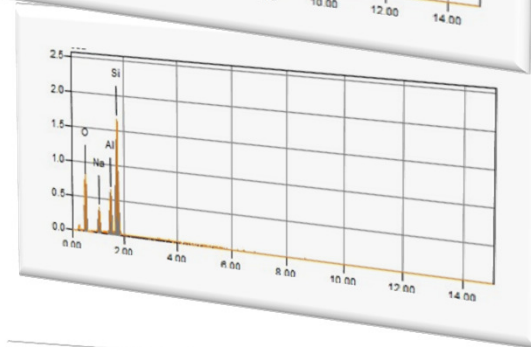
Composizione
chimica del
vetro di scarto

SiO ₂	43.66
Al ₂ O ₃	13.45
TiO ₂	1.18
Fe ₂ O ₃	8.52
CaO	19.89
MgO	10.78
K ₂ O	0.57
Na ₂ O	1.57
ZrO ₂	-
P ₂ O ₅	0.07
MnO	0.31
Totale	100

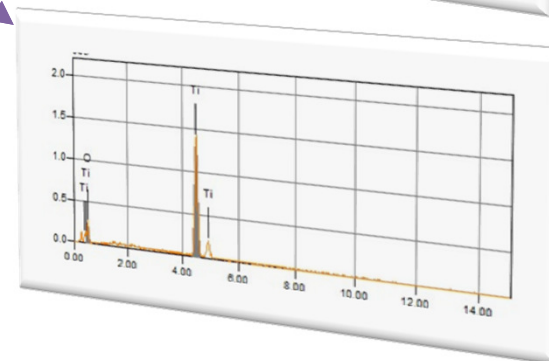
Microstruttura



4 = Quarzo

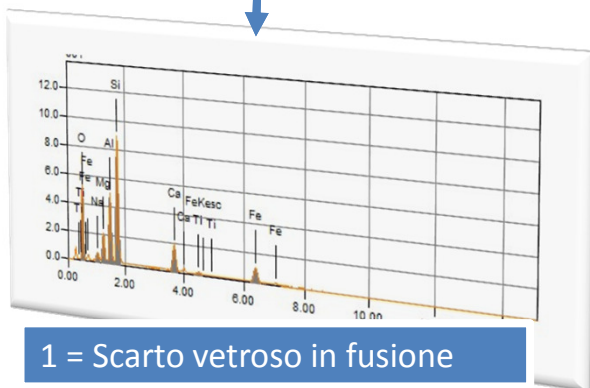


2-3 = Albite residuale



5 = cristallo di rutilo

V6 1200°C



1 = Scarto vetroso in fusione



UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

Rossella Arletti

Recupero di rifiuti pericolosi nella produzione ceramica:
un esempio di economia circolare

**Materie Prime per
Piastrelle Ceramiche**
16 febbraio 2023

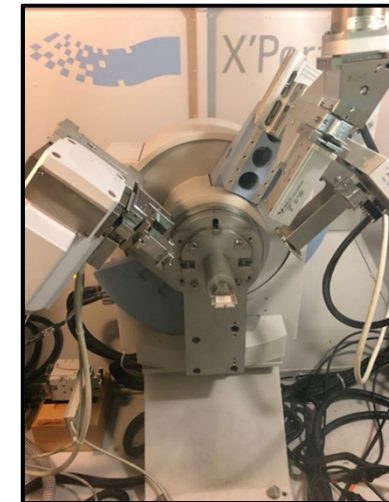


Analisi Mineralogica Quantitativa

Samples fired at T max densification

	V0		V3		V6		V9	
	Tmd 1240	Dev.Std	Tmd 1220	Dev.Std	Tmd 1200	Dev.Std	Tmd 1200	Dev.Std
Quarzo	17.5	0.1	18.5	0.1	17.2	0.1	14.7	0.1
Mullite	10.7	0.3	10.3	0.1	9.3	0.2	8.3	0.3
Plagioclasio	1.4	0.1	4.6	0.1	11.7	0.2	15.2	0.1
K-Feldspato	2.3	0.1	2.2	0.2	4.9	0.2	5.4	0.2
Fase Amorfa	68.1	0.4	64.3	0.3	56.9	0.3	56.4	0.4

- ❖ > Plagioclasio < Fase Amorfa all'aumentare della quantità di scarto vetroso aggiunto.
- ❖ Vetro fonde in sostituzione al feldspato → feldspato rimane fino a T>



Conclusioni

I risultati ottenuti a scala di laboratorio del processo industriale hanno mostrato che l'aggiunta del prodotto di inertizzazione di FAV in sostituzione ai fondenti tradizionali:

- ❖ Non richiede variazioni nel processo di produzione
- ❖ Non altera le proprietà tecnologiche dei semilavorati e dei cotti
- ❖ Abbassa la temperatura di greificazione
- ❖ Permette di mantenere i livelli di densificazione desiderati

Tuttavia:

- ❖ I provini prodotti con elevate aggiunte di materiale hanno mostrato una bassa stabilità alle alte T
- ❖ La colorazione finale è fortemente influenzata dalle aggiunte.

Produzione prevista impianto 6Kton/anno: miscelato a altra MP

Questi risultati, se validati su scale maggiori, possono avere un impatto ambientale positivo, infatti eviterebbero la necessità di conferire in discarica prodotti pericolosi e favorirebbero il loro utilizzo.

Grazie dell'attenzione



FONDAZIONE
Cassa di Risparmio di Modena

Progetto FAR-UNIMORE FOMO

“From waste to resource: exhausted
man-made vitreous fibers
valorization for green ceramic”



UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

