
PROPOSTA DI

LINEA GUIDA

Trattamento e recupero del vetro CRT e da sorgenti luminose

Requisiti tecnici e caratteristiche delle Materie Prime ottenute

a cura di

LORENA FRANZ E ANTONIO MONTAGNER
ARPAV – SERVIZIO OSSERVATORIO RIFIUTI

LUGLIO 2013

<i>Premessa</i>	3
<i>Inquadramento normativo</i>	3
<i>Cenni storici</i>	3
<i>la bonifica e il trattamento dei tubi catodici</i>	4
<i>Il vetro pannello: TRATTAMENTI e possibili utilizzi</i>	9
<i>il vetro cono: TRATTAMENTI e possibili utilizzi</i>	11
<i>Teoria Della Misura Dei Colori</i>	12
<i>Misure ottiche sperimentali sui vetri</i>	13
<i>Parametri analitici di misura</i>	17
Vetro pannello: Parametri valutativi e procedimento.	17
Vetro funnel: Parametri valutativi e procedimento.	18
Vetro funnel con rimozione del coating: Parametri valutativi e procedimento.....	18
Vetro funnel con coating o vetro misto funnel/panel : Parametri valutativi e procedimento.	20
<i>Conclusioni</i>	21
Vetro Panel	21
Vetro funnel privo del coating.....	22
Vetro funnel senza rimozione del coating.....	23
<i>Criteri applicabili ai prodotti ottenuti da attività di recupero di vetri di sorgenti luminose</i>	25
<i>Specifiche per il campionamento ed analisi delle materie prime ottenute</i>	28
<i>Bibliografia:</i>	29
<i>Riferimenti</i>	29

PREMESSA

La presente relazione tecnica ha lo scopo di definire parametri oggettivi per definire l'avvenuta bonifica e trattamento dei vetri CRT con lo scopo del successivo avvio alla valorizzazione in settori industriali quali sostitutivi di materie prime vergini.

Nello spirito delle normative generali, ma anche in particolare di quelle che regolano la materia dei rifiuti elettronici, vi è un forte orientamento all'avvio al recupero delle frazioni derivanti dalla bonifica e dal trattamento di queste categorie di rifiuti, per raggiungere gli obiettivi di norma e permettere una più completa e ambientalmente efficace filiera del recupero.

INQUADRAMENTO NORMATIVO

Le norme che regolamentano il settore del recupero dei rifiuti sono:

- D.Lgs. 152/06 e ss.mm.ii.
- D.M. 5/2/1998 e ss.mm.ii.
- D.M. 161/2002 e ss.mm.ii.
- D.Lgs. 151/05 e ss.mm.ii.

CENNI STORICI

Alla fine degli anni '90 con l'avvio al recupero di quelli che erano allora definiti beni durevoli, regolati dall'articolo 44 del c.d. Decreto Ronchi, ci si pose immediatamente il problema di potere dare corretto destino anche alle frazioni residuali provenienti dalla bonifica dei rifiuti elettronici.

La parte del televisore costituita da metalli trovò sul mercato italiano immediati sbocchi per il suo recupero, diversamente dalle frazioni costituite dalle plastiche, dal poliuretano proveniente dalla bonifica dei frigoriferi e dai vetri delle lampade e dei tubi catodici.

Per quanto riguarda questi ultimi, una delle filiere più importanti era rappresentata dalla presenza sul mercato di società, quali ad esempio la SCHOTT GLASS, operanti ancora oggi, nel settore delle lenti ottiche, dei cristalli e in altre applicazioni dei vetri. Inoltre, nei primi anni duemila, sul mercato europeo erano ancora presenti dei soggetti interessati al recupero dei vetri provenienti dalla bonifica del tubo catodico per produrre nuovi tubi catodici, per conto di note marche multinazionali nel settore dell'elettronica attraverso impianti dedicati sia in Germania che nella Repubblica Ceca. Alcuni operatori, erano presenti anche in altre parti del mondo, soprattutto in Asia.

Nel corso di questi ultimi anni, la diffusione di servizi televisivi avanzati (payTV, TV on demand, TV digitale) per il cliente attraverso la televisione hanno di fatto portato all'obsolescenza del televisore tradizionale CRT a favore delle tecnologie LCD o plasma, che hanno nei fatti soppiantato lo schermo a tubo catodico e hanno condotto a due situazioni opposte che si sono repentinamente affermate:

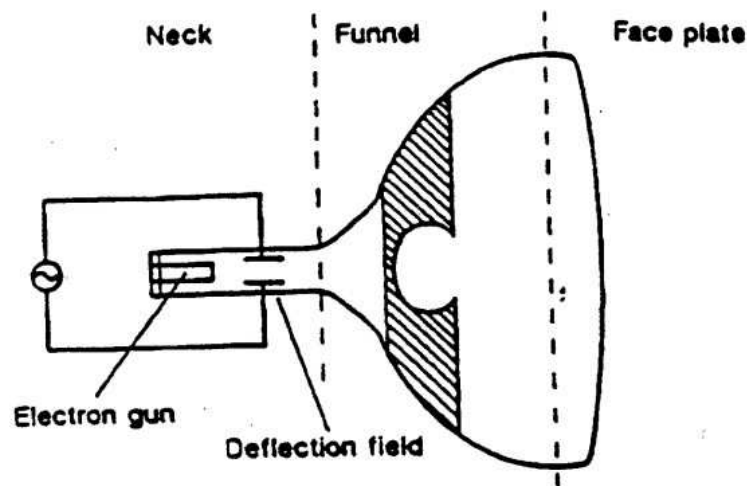
- forte incremento di schermi CRT da avviare al recupero nel corso degli ultimi due anni;
- chiusura delle fabbriche produttrici di tubi catodici, con conseguente riduzione della possibilità di conferire il vetro bonificato.

Quindi, proprio mentre si raggiungeva il picco massimo della necessità di avvio al recupero venivano meno i canali tradizionali di conferimento.

Si è pertanto resa necessaria la ricerca di canali alternativi che possano garantire lo sbocco di questa ingente quantità di materiale, che si presume possa rimanere ingente anche nei prossimi tre anni.

LA BONIFICA E IL TRATTAMENTO DEI TUBI CATODICI

Diagram of a Typical Monochrome CRT

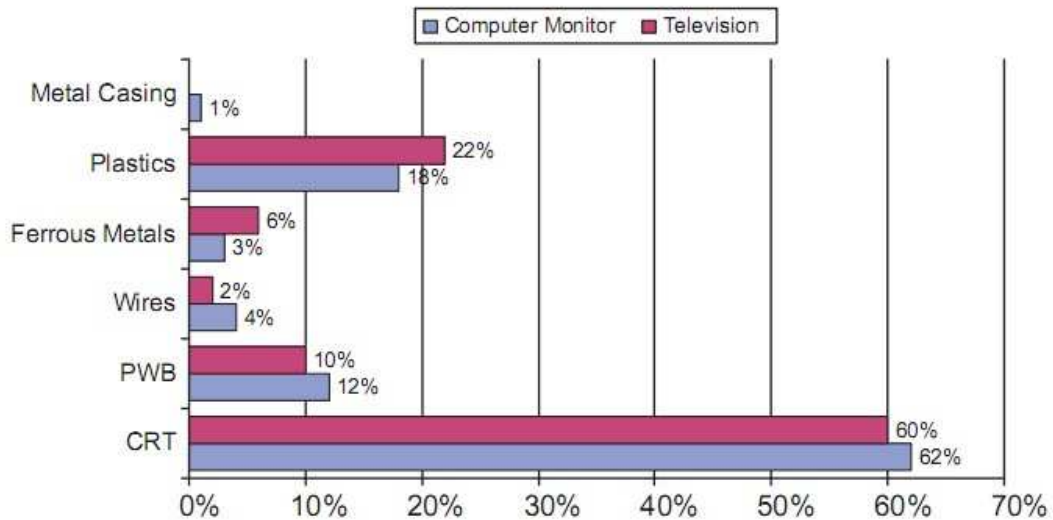


Source: Per Hedemalm, Per Carlsson, and Viveka Palm, *A Survey of the Contents of Materials and Hazardous Substances in Electric and Electronic Products*, Swedish Institute of Production Engineering Research (IVF), no date.

Le frazioni che compongono il tubo catodico sono essenzialmente :

- Vetro anteriore tipo pannello (*Panel*)
- Vetro posteriore tipo cono (*Funnel*) con *coating*
- Cintura antimplosione
- Cannone elettronico
- Elettrodi e altri materiali metallici
- Maschera ad asole interna
- Polveri fluorescenti adsorbite sullo schermo

Il trattamento dei tubi catodici è funzionale all'eliminazione delle componenti pericolose e contestualmente alla selezione dei materiali, per garantirne un corretto avvio al recupero.



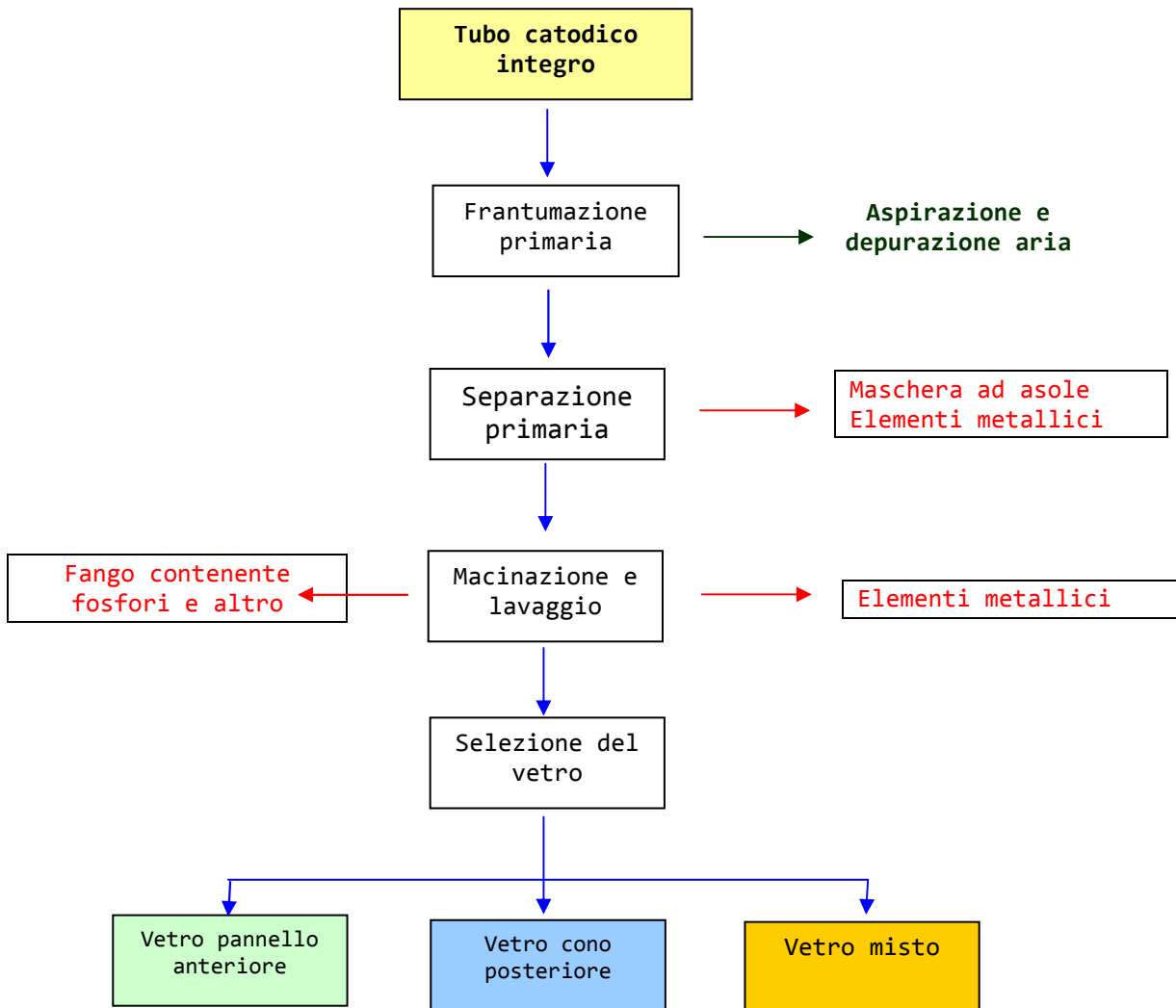
Composizione in peso di un monitor e di un televisore (Townsend et al. 2004)

La bonifica dalle sostanze inquinanti asportabili presenti nel tubo catodico riguarda in particolare la rimozione delle polveri fluorescenti, le quali contengono alte percentuali di zinco, cadmio e terre rare.

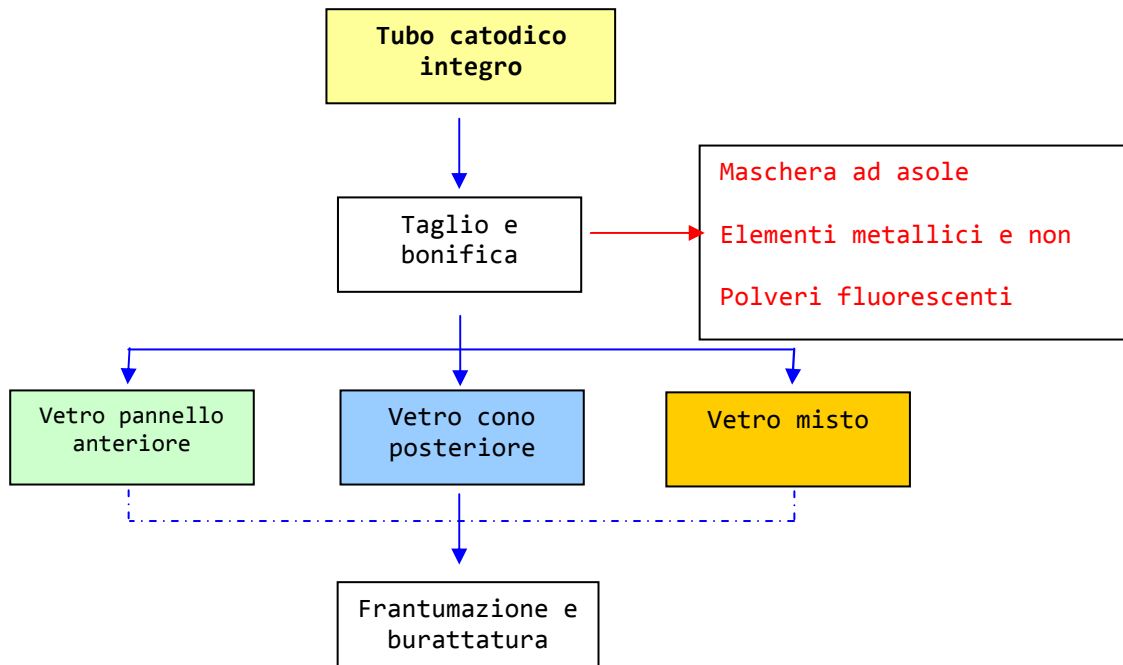
Successivamente avviene la separazione di tutte le componenti metalliche o di altre matrici che possano pregiudicare la qualità del vetro in uscita, inclusa la rimozione del *coating* dalla parte posteriore (*funnel*). Il *coating* consiste in una vernice a base di ossidi metallici e grafite, applicata al *funnel* con funzioni di schermatura per le radiazioni emesse dal cannone elettronico.

Il trattamento può avvenire con due diverse tecnologie, che sono di seguito rappresentate per mezzo di uno schema a blocchi.

Trattamento completo del tubo catodico con tecnologia di Tipo A



Trattamento completo del tubo catodico con tecnologia di Tipo B



Entrambe le tecnologie presentano vantaggi e svantaggi, dal punto di vista economico, tecnico, prestazionale, ecc., ma consentono entrambe di raggiungere l'obiettivo di eliminare la pericolosità del tubo catodico eliminando le polveri fluorescenti.

A titolo puramente indicativo nella tabella seguente sono sintetizzate le peculiarità delle due tecnologie.

	<u>Tecnologia A</u> Macinazione e bonifica	<u>Tecnologia B</u> Taglio e bonifica
Bonifica del CRT	SI	SI
Selezione vetri ¹	☺	☺
Produttività oraria	☺	☺
Investimento iniziale	☹	☹
Ulteriori lavorazioni	NO	SI

Nel caso della tecnologia B, al termine del processo di taglio e bonifica può avvenire la rimozione del *coating* di rivestimento dalla parte posteriore attraverso il processo di burattatura del vetro *funnel*, utile anche per ridurre il rischio di taglio per gli operatori grazie alla sua azione smussatrice.

¹ Si riscontrano differenze notevoli se la selezione avviene con strumenti ottici, di selezione granulometrica e/o meccanica; in ogni caso resta meno performante della tecnologia di taglio.

IL VETRO PANNELLO: TRATTAMENTI E POSSIBILI UTILIZZI

Il vetro pannello deve essere innanzitutto sottoposto a bonifica, che viene usualmente intesa come la completa rimozione dei fosfori adsorbiti sullo schermo, i cui principali componenti sono rappresentati dal cadmio e dallo zinco, presenti come solfuri.

Chemical compounds of phosphors

Red Phosphor (europium yttrium vanadate)
Green Phosphor (zinc cadmium sulfide)
Blue Phosphor (zinc sulfide)

Category	Color (JEDEC RMA Number)	Chemical Composition
Color CRT	Blue (P-22B)	ZnS:Ag
	Blue (P-22B)	ZnS:Ag+Pigment
	Green (P-22G)	ZnS:Cu,Al
	Green (P-22G)	ZnS:Cu,Au,Al
	Red (P-22R)	Y ₂ O ₂ S:Eu
	Red (P-22R)	Y ₂ O ₂ S:Eu+Pigment

Other phosphors

Phosphors are also widely used in applications such as those listed below.

Category	Color	Chemical Composition
EL Panels	Blue-Green	ZnS:Cu
	Green	ZnS:Cu
	Orange	ZnS:Cu,Mn
X-Ray Intensifying Screens		Gd ₂ O ₂ S:Tb
Printing	Blue	ZnS:Ag
	Green	ZnS:Cu
	Orange	ZnS:Mn

Composizione media dei fosfori (fonte : Phosphor handbook society, CRC Press, 1999)

Le polveri fluorescenti vengono solitamente rimosse con un aspiratore dotato di filtro assoluto in classe H13 e convogliate in emissione a camino autorizzato e/o attraverso impianti dedicati che operano un lavaggio con acqua, la quale viene successivamente trattata per separare le polveri.

Il vetro *panel*, debitamente bonificato, ha possibilità di impiego nel settore della ceramica, sia come componente dell'impasto sia come componente di frittura per la finitura superficiale. Da un punto di vista industriale e della filiera del recupero, l'utilizzo come frittura pone un problema legato alle quantità utilizzabili (poiché la produzione di ceramica smaltata è ormai marginale) e ai ridotti spessori di decoro che sono utilizzati.

Per tali motivi è di maggiore rilevanza l'impiego nell'impasto che consente di consolidare flussi quantitativi decisamente superiori a quelli della produzione della frittura.

Inoltre, la composizione del vetro pannello ne permette l'utilizzo come fondente in impasti ceramici per l'apporto di silice, ma soprattutto di bario e di stronzio, consentendo altresì la

riduzione dell'impiego di materie prime estere e di ridurre le temperature di cottura dei pavimenti in gres porcellanato.

Il vetro pannello bonificato dalle componenti pericolose è stato sottoposto ad analisi chimica per determinarne la composizione per ossidi, comunemente utilizzata nel settore delle ceramiche e dei laterizi per la classificazione delle materie prime. I risultati sono illustrati di seguito.

Ossido	Panel PC	Panel TV
SiO ₂	63,28	59,17
Al ₂ O ₃	1,99	3,13
Na ₂ O	7,67	8,86
K ₂ O	5,70	5,42
CaO	0,87	1,39
MgO	0,28	1,23
BaO	11,17	8,89
SrO	8,28	9,39
Fe ₂ O ₃	0,08	0,11
CoO	0,01	0,02
TiO ₂	0,49	0,21
ZrO ₂	0,00	1,81
ZnO	0,14	0,21
PbO	0,01	0,02
NiO	0,03	0,04
P ₂ O ₅	0,00	0,00
Totale	100	100

Tabella 1- Analisi chimica in ossidi (peso %) dei vetri CRT a colori

(fonte : Phosphor handbook society, CRC Press, 1999)

Dai dati emersi dalle analisi chimiche eseguite e dal loro confronto con le composizioni di fritte commerciali ceramiche in ossidi si può concludere che la composizione chimica presentata dai vetri pannello derivanti dal trattamento di CRT si presenta ricca in ossidi formatori di reticolo (SiO₂ e Al₂O₃) e in ossidi alcalini e risulta molto simile a quella delle fritte ceramiche utilizzate commercialmente.

Nel settore ceramico si preferisce il vetro pannello per la minore reattività alla temperatura e per il maggiore controllo del *palier* di cottura. L'inserimento del vetro *funnel*, invece, potrebbe invece comportare delle difficoltà gestionali nel processo (tenuto conto dei grandi formati prodotti) a causa del contenuto in ossido di piombo, fortemente reattivo; quest'ultimo può essere utile soltanto in quantità sufficienti a tarare il processo produttivo.

IL VETRO CONO: TRATTAMENTI E POSSIBILI UTILIZZI

Il vetro cono, diversamente dal vetro panel, non presenta depositi sulla superficie i fosfori. La composizione media del vetro funnel, risulta essere dai dati di letteratura quella sotto indicata:

%	Funnel glass		
	Min	Max	Variation
SiO₂	51.2	63.5	12.3
Al₂O₃	1.1	5.0	3.9
Na₂O	5.3	8.1	2.8
K₂O	7.2	10.3	3.2
Li₂O	-	-	-
F	-	-	-
BaO	0.0	3.0	3.0
SrO	0.2	0.7	0.5
CaO	1.6	4.5	2.9
MgO	0.9	3.0	2.1
As₂O₃	0.0	0.2	0.2
Sb₂O₃	0.0	0.4	0.3
TiO₂	-	-	-
CeO₂	-	-	-
PbO	11.6	24.6	13.0
ZrO₂	0.2	0.2	0.0
ZnO	-	-	-
Fe₂O₃	-	-	-

Composizione del Vetro Funnel (Schott, 2003)

Come precedentemente illustrato, successivamente al taglio è possibile effettuare il processo di rimozione del *coating*, che permette di eliminare il rivestimento esterno del vetro cono e di ottenere così un vetro "trasparente" da utilizzarsi nei cicli produttivi di alcuni settori di seguito descritti.

Occorre pertanto definire un set analitico in grado di verificare l'efficacia del processo di rimozione e oggettivare le caratteristiche del vetro in uscita.

L'elevata diversificazione avvenuta tra le numerose case produttrici di CRT e l'evoluzione tecnologica che ha cambiato nel tempo la composizione chimica del *coating* ha di fatto reso impossibile l'individuazione di un solo parametro chimico in grado di validare l'avvenuta rimozione del *coating*.

Un altro elemento su cui è doveroso porre l'attenzione è quello dell'individuazione di un set analitico in grado di essere trasposto in un modello di controllo a basso impatto, di facile gestione e immediata interpretazione, eventualmente utilizzabile in regime di autocontrollo dai singoli stabilimenti.

La combinazione di queste esigenze ha portato all'individuazione di un metodo di tipo colorimetrico, che si basa sul presupposto che la rimozione del *coating*, che appare come una

vernice di colore marrone – nero, attraverso la burattatura porta ad una modifica del cosiddetto “profilo colore” del vetro *funnel*, come evidenziato dalle immagini successive.

Il colorimetro viene usualmente impiegato nella determinazione del colore di pigmenti, materiali plastici, ceramiche, vetri, ecc.



Colorimetro Portatile

Teoria Della Misura Dei Colori

La colorimetria è la disciplina che si occupa di standardizzare la misurazione del colore attraverso lo studio dei modelli di colore. Il colore è una caratteristica psicofisica soggettiva, cioè esiste solo negli occhi e nel cervello dell'osservatore umano; non essendo una caratteristica propria di un oggetto, si è sentita la necessità trovare una o più grandezze che potessero renderlo misurabile in modo standardizzato, per poterlo classificare e riprodurre. Sono esistiti nel tempo diversi organismi internazionali deputati alla codifica del colore, in Europa il riferimento è il CIE “Commission Internationale de l'Eclairage”

La colorimetria moderna è nata per scopi industriali tra la fine del 1800 e l'inizio del secolo scorso ed ha avuto una forte espansione venendo applicata nel campo della cosmesi.

A questo iniziale campo applicativo si sono ora aggiunte tutte le problematiche legate alla computer graphics e alla riproduzione dei colori e sta prendendo piede anche per l'analisi e la documentazione di superfici antiche, come quadri e intarsi policromi.

L'utilizzo di tecniche colorimetriche ha portato anche all'evoluzione di strumentazione utilizzata per determinare la composizione del materiale attraverso il confronto tra i campioni e standard noti.

Il metodo impiegato è quello che utilizza il cosiddetto spazio del colore CIELAB e la scala L^*a^*b uno standard su cui si basano diversi strumenti di misura impiegati nel mondo della stampa ed in generale in tutti i settori nei quali si devono rispettare degli standard di colore compresi la produzione della ceramica e del vetro.

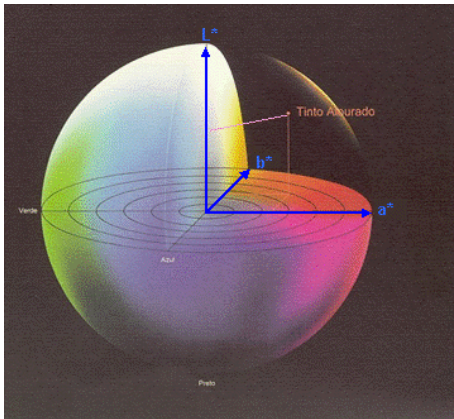


Figura 1 : esemplificazione scala L*a*b

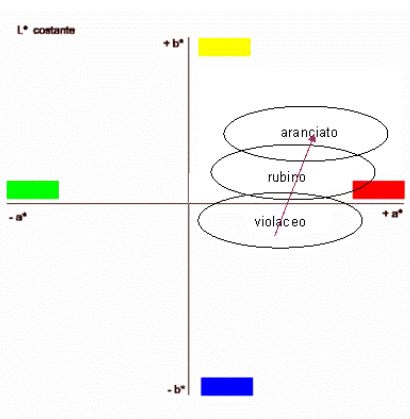


Figura 2 : correlazione colori a L costante

Questo metodo è stato sviluppato nel 1976 dal CIE attraverso l'elaborazione di un modello colorimetrico L*a*b*(anche conosciuto con il nome di CIELab), in cui un colore è individuato da tre valori:

- L, la luminance, espressa in percentuale (0 per il nero e 100 per il bianco)
- a e b due gamme di colori che vanno rispettivamente dal verde al rosso e dal blu al giallo con dei valori da -120 a +120.

La modalità L*a*b* copre l'intero spettro visibile dall'occhio umano e lo rappresenta in modo uniforme. Esso permette quindi di descrivere l'insieme dei colori visibili indipendentemente da qualsiasi tecnologia.

Basato su questo metodo vi sono strumenti di misura da laboratorio e per linee produttive di settori industriali che possono assolvere all'esigenza di definire un valore limite che descriva l'avvenuta rimozione del coating.

MISURE OTTICHE SPERIMENTALI SUI VETRI

Per determinare i parametri L*a*b* sono state effettuate tre misurazioni su tre campioni di vetro prelevati in uno stabilimento per la bonifica dotato di burattatrice, i campioni sono stati effettuati:

- dopo il taglio su porzione di funnel tal quale;
- dopo il processo di burattatura;
- a circa tre quarti del ciclo di burattatura.

Si è pertanto ritenuto di potere individuare tre fasi fondamentali del processo in osservazione utilizzando tre campioni diversi tra loro, con l'intento di associare ad ognuno di essi un valore oggettivo di lettura ed un giudizio discrezionale, basato sull'esperienza della completa o meno rimozione del coating.

L'ipotesi è quella di individuare valori limite su questo modello di confronto al fine di associarli allo standard di rimozione del coating dal vetro funnel.

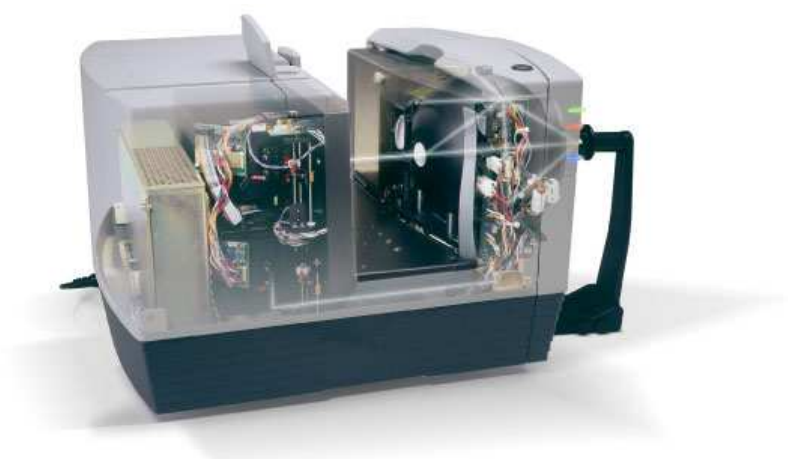


Fig.3 Immagine del percorso ottico interno allo strumento utilizzato per le misure

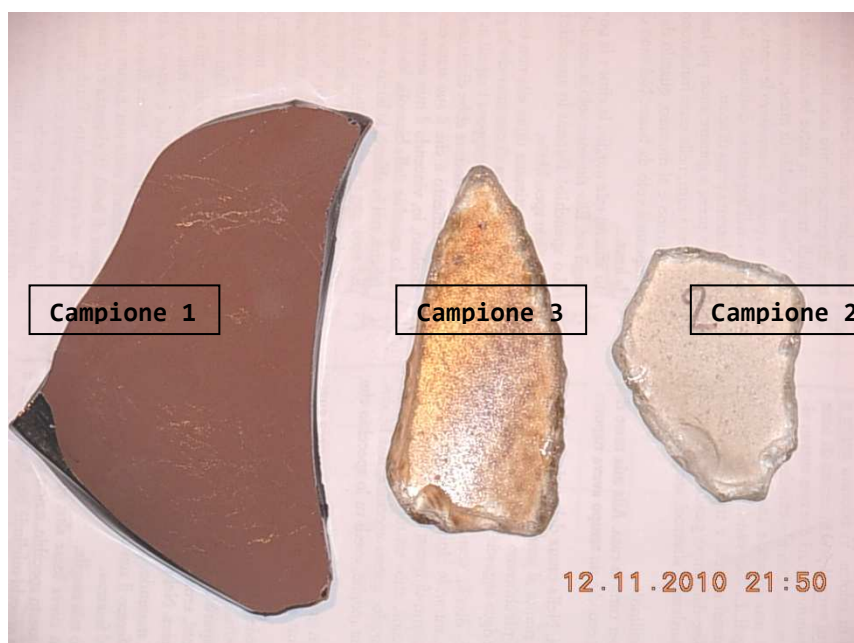



Figura 4 : Campioni sottoposti ad analisi

I campioni di cui alla figura 4 sono rappresentativi di tre fasi fondamentali: il tal quale dopo la sola fase di taglio (campione 1), il vetro in uscita pronto per l'avvio al recupero (campione 2) ed al centro una fase intermedia ritenuta non rispondente alle specifiche richieste (campione 3).

I rilievi sperimentali ha dato i seguenti riscontri:

Immagine campione	Valori misurati
	<p><u>Campione 1 – funnel TQ</u></p> <p>L 34,90 a 11,99 b 7,99</p>
	<p><u>Campione 2 – funnel clean</u></p> <p>L 72,29 a -2,21 b 6,84</p>
	<p><u>Campione 3 – funnel semi-clean</u></p> <p>L 51,04 a 6,23 b 18,39</p>

Nella figura 5 possiamo apprezzare la collocazione dei campioni rispetto alla lettura.

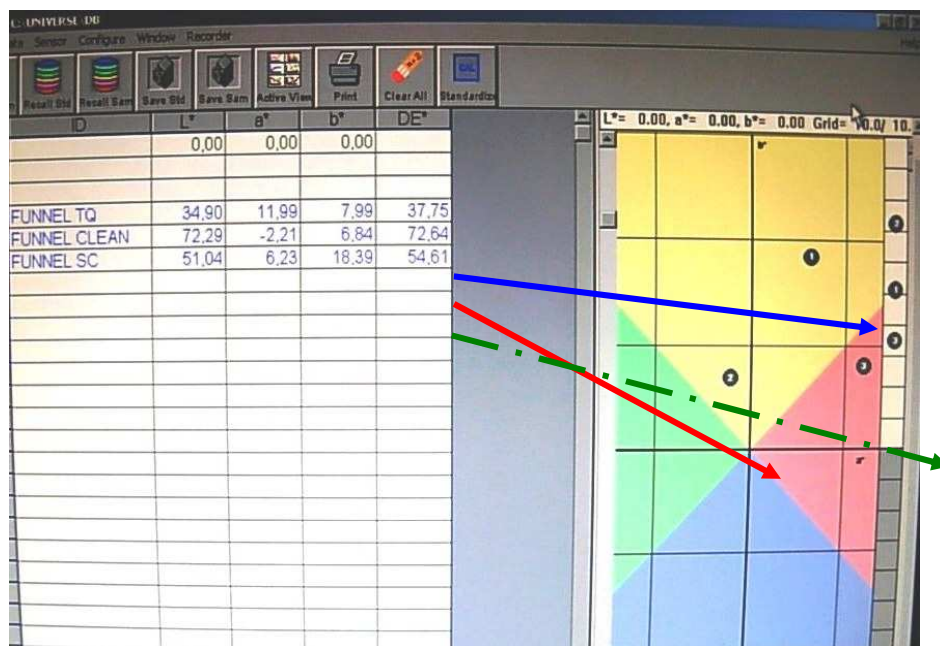


Fig. 5 Proiezione nello spazio colore dei tre campioni

Dal confronto effettuato si ritiene che in prima battuta si possa determinare un valore sull'asse L ove la distanza di lettura appare decisamente significativa per poi, eventualmente, utilizzare anche le scale a e b .

In questa fase si ipotizza un valore di $L \geq 50,00$ come limite per definire l'avvenuta completa rimozione del coating.

PARAMETRI ANALITICI DI MISURA

In questo paragrafo s'intendono definire le linee guida inerenti le verifiche da effettuare sui materiali in oggetto e soggetti a riqualifica da rifiuto a MPS. Facendo riferimento alle normative in vigore sul trattamento dei rifiuti, viste le caratteristiche tecniche, tecnologiche di materiali ed impianti di trattamento, si vogliono proporre alcuni significativi marker qualificanti, che racchiudano in se la valutazione del buon funzionamento del processo produttivo e il rispetto ambientale e di sicurezza.

Vetro pannello: Parametri valutativi e procedimento.

Il vetro panel, deve essere completamente bonificato dalle polveri fosforescenti attraverso l'uso di processi in grado di rimuoverle completamente.

La valutazione dell'inquinamento residuo provocato dalla polvere elettrostaticamente presente sul materiale è fattibile tramite la misura della concentrazione dei marker individuati sulla base della composizione dei fosfori presenti in qualsiasi CRT.

La procedura adottata per il campionamento dei vetri panel da sottoporre ad analisi deve essere eseguito con riferimento alla norma UNI EN 10802/2004 "Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi-campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati",

La stessa norma individua la procedura da utilizzarsi per il test di eluizione (UNI EN 12457/2) a seguito del quale si procede con l'analisi degli indicatori Cd e Zn

Si valuta la presenza di questi facendo riferimento ai seguenti limiti di concentrazione nell'eluato definendo che:

Marker	Limite (in mg/L)
Zn	3
Cd	0,005

Tabella 1: marker chimici e limiti vetro pannello.

I valori limite indicati sono stati ottenuti a partire dall'analisi di vetri panel sottoposti a procedimenti di bonifica. Tali valori coincidono con i valori limiti individuati alla Tabella 2 dell'Allegato 5 alla Parte IV Titolo V del D.Lgs. 152/06 e ss.mm.ii., avente per titolo "Concentrazioni soglia di contaminazione nelle acque sotterranee".

Vetro funnel: Parametri valutativi e procedimento.

La validazione della procedura di bonifica del vetro cono prevede step diversi a seconda che si sia operata la rimozione del coating o meno.

Vetro funnel con rimozione del coating: Parametri valutativi e procedimento.

Il vetro cono o funnel, bonificato dal coating attraverso burattatura o altra tecnologia, viene sottoposto a due screening:

1. test colorimetrico (determinazione del parametro L)
2. test di eluizione. (determinazione di Zn e Cd)

La determinazione colorimetrica viene effettuata ad ogni variazione significativa delle caratteristiche standard di funzionamento dell'impianto di trattamento e comunque ogni 6 mesi, come verifica di buon funzionamento dell'impianto stesso.

In questo modo è assicurata la qualità del materiale in uscita, con un test che prevede la determinazione colorimetrica CIE/Lab (L*a*b scale) per la valutazione del parametro L impostando il limite di bontà per il parametro L. Al superamento del test qualitativo-colorimetrico, si procede all'analisi chimica per la verifica dell'inquinamento residuo possibile, rifacendosi alla Tabella1 di questo paragrafo in quanto norme e leggi di riferimento. Gli steps da seguire saranno quindi:

Parametro	Limite	Azione
Colore (L)	L < 50	CQ non superato
Colore (L)	L > 50	CQ superato

Tabella 2: Limiti di colore su materiale trattato.

Al superamento del primo test, si avvia la procedura di analisi dei marker Zn e Cd per verificare l'assenza di cross-contamination da parte dei fosfori del panel. Vengono utilizzati i seguenti valori limitati di concentrazione nell'eluato.

Marker	Limite (in mg/L)
Zn	3
Cd	0,005

Tabella 3: marker chimici e limiti vetro cono.

L'analisi chimica viene effettuata ad ogni variazione significativa delle caratteristiche standard di funzionamento dell'impianto di trattamento e comunque ogni 3 mesi, come verifica di buon funzionamento dell'impianto stesso. Vengono altresì consigliati autocontrolli mensili dei lotti di produzione.

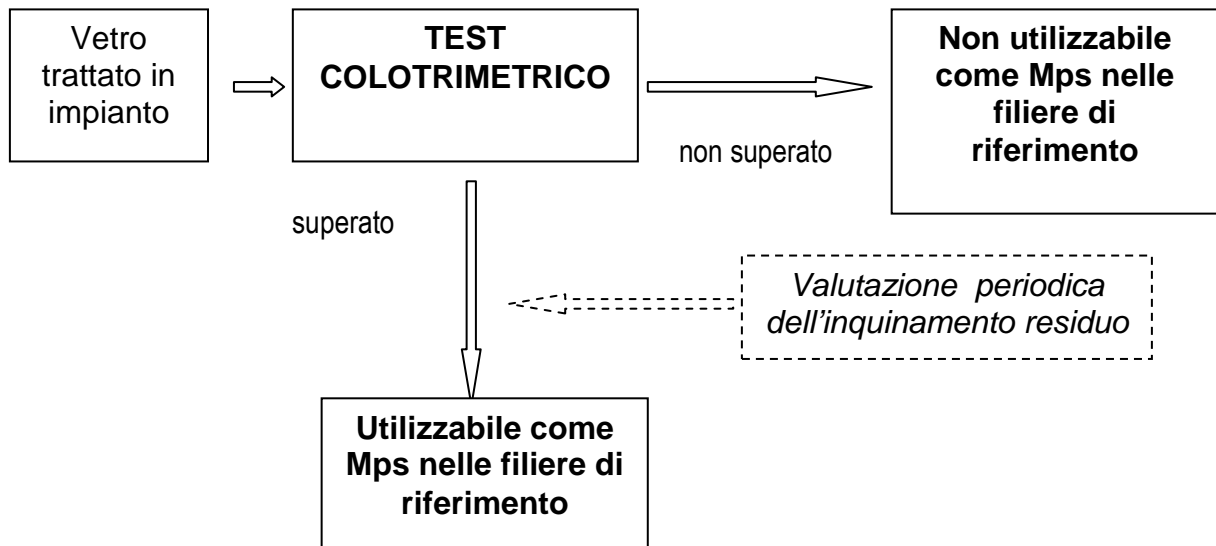


Tabella 4: Schema a flusso per l'impiego operativo del Vetro Cono.

Possibili utilizzi

I possibili utilizzi del vetro cono proveniente dal riciclaggio dei monitor e dei televisori sono i seguenti:

- Industria ceramica:
 - produzione di fritte decorative con materiale metallico inferiore a 1.0 % w/w
 - produzione di piastrelle, di piastrelle in gres porcellanato, produzione di sanitari (utilizzo del vetro nell'impasto ceramico): con materiale metallico inferiore a 1.0% w/w
- Industria del laterizio (utilizzo del vetro nell'impasto): con materiale metallico inferiore a 1.5 % w/w
- Produzione di fibra di vetro: con materiale metallico inferiore a 0.5 % w/w
- Produzione di schiuma di vetro: con materiale metallico inferiore a 0.5 % w/w
- Produzione tubi catodici

- Recupero nell'industria della rifusione di piombo ("piombifere") ottenuto dal disassemblaggio di accumulatori esausti: con materiale metallico inferiore a 1,5% w/w.

Vetro funnel con coating o vetro misto funnel/panel : Parametri valutativi e procedimento.

Per il vetro misto o per il vetro funnel nel quale non sia stato rimosso il coating si verifica il livello dei marker individuati, con i seguenti valori limite)

Marker	Limite (in mg/L)
Zn	3
Cd	0,005

Tabella 5: marker chimici e limiti vetro misto.

Possibili utilizzi

I possibili utilizzi del vetro cono proveniente dal riciclaggio dei monitor e dei televisori sono i seguenti:

- Industria del laterizio (utilizzo del vetro nell'impasto come additivo fondente): con materiale metallico inferiore a 1.5 % w/w
- Produzione tubi catodici
- Recupero nell'industria della rifusione di piombo ("piombifere") ottenuto dal disassemblaggio di accumulatori esausti: con materiale metallico inferiore a 1,5% w/w.

CONCLUSIONI

In conclusione si ritiene, sulla base delle analisi effettuate che i parametri per poter definire la cessazione della qualifica di rifiuto per il vetro ottenuto dalla lavorazione dei tubi catodici possano essere:

Vetro Panel

Tipologia: CRT di televisori e monitor. [160213*][160215*][200135*] [191211*]

Provenienza: Raccolta differenziata, selezione di RU, RAU, RS, attività industriali, artigianali, agricole, commerciali e di servizi, centri di raccolta (DM 65/2010)

Caratteristiche del rifiuto: Vetro pannello, o fronte, di monitor e televisori, prima della rimozione delle polveri fluorescenti ed eventuale riduzione volumetrica.

Caratteristiche delle materie prime:

Vetro pannello bonificato ossia con completa rimozione delle polveri fluorescenti adsorbite secondo le specifiche di cui al punto successivo, ulteriore lavorazione per ridurre la pericolosità da taglio ed eventuale riduzione volumetrica; assenza di materiali estranei quali carta, plastica, metalli; $PbO_2 < 0.25 \text{ \% w/w}$ (.2500 mg/Kg).

Test di cessione in acqua di cui alla norma UNI EN 10802/04, limiti previsti:

- $Cd \leq 0.005 \text{ mg/l}$
- $Zn \leq 3,0 \text{ mg/l}$

Impieghi industriali :

- Industria ceramica:
 - produzione di fritte decorative con materiale metallico inferiore a 1.0 % w/w
 - produzione di piastrelle, di piastrelle in gres porcellanato, produzione di sanitari (utilizzo del vetro nell'impasto ceramico): con materiale metallico inferiore a 1.0% w/w
- Industria del laterizio: con materiale metallico inferiore a 1.5 % w/w

-
- Produzione di fibra di vetro: con materiale metallico inferiore a 0.5 % w/w
 - Produzione di schiuma di vetro: con materiale metallico inferiore a 0.5 % w/w

Vetro funnel privo del coating

Tipologia: CRT di televisori e monitor.[160213*][160215*?][200135*] [191211*]

Provenienza: Raccolta differenziata, selezione di RU, RAU, RS, attività industriali, artigianali, agricole, commerciali e di servizi, centri di raccolta (DM 65/2010).

Tipologia: Vetro cono o retro o funnel, di monitor e televisori, dopo la rimozione del coating ed eventuale riduzione volumetrica.

Provenienza: Bonifica di CRT di televisori e monitor

Caratteristiche del rifiuto: Vetro cono, di monitor e televisori prima della rimozione del coating ed eventuale riduzione volumetrica.

Caratteristiche delle materie prime: Cocci di vetro ad elevato tenore di PbO₂ con completa rimozione del coating secondo le specifiche di cui al punto successivo ottenuta attraverso ulteriore lavorazione per ridurre la pericolosità da taglio ed eventuale riduzione volumetrica; assenza di materiali estranei quali carta, plastica, ecc.

Test colorimetrico per la verifica della completa rimozione del coating ai sensi della norma UNI EN 8941/87 "Misura del colore"

- $L \geq 50$

Test di cessione in acqua di cui alla norma UNI EN 10802/04, limiti previsti:

- $Cd \leq 0.005 \text{ mg/l}$
- $Zn \leq 3,0 \text{ mg/l}$

Impieghi industriali possibili:

- Industria ceramica:

-
- produzione di fritte decorative con materiale metallico inferiore a 1.0 % w/w
 - produzione di piastrelle, di piastrelle in gres porcellanato, produzione di sanitari (utilizzo del vetro nell'impasto ceramico): con materiale metallico inferiore a 1.0% w/w
 - Industria del laterizio: con materiale metallico inferiore a 1.5 % w/w
 - Produzione di fibra di vetro: con materiale metallico inferiore a 0.5 % w/w
 - Produzione di schiuma di vetro: con materiale metallico inferiore a 0.5 % w/w
 - Produzione tubi catodici
 - Recupero nell'industria della rifusione di piombo ("piombifere") ottenuto dal disassemblaggio di accumulatori esausti: con materiale metallico inferiore a 1,0% w/w.

Vetro funnel senza rimozione del coating

Tipologia: CRT di televisori e monitor. [160213*][160215*?][200135*] [191211*]

Provenienza: Raccolta differenziata, selezione di RU, RAU, RS, attività industriali, artigianali, commerciali e di servizi.

Caratteristiche del rifiuto: Vetro ad elevato tenore di PbO₂ ed eventuale riduzione volumetrica; assenza di materiali estranei quali carta, plastica, ecc.

Caratteristiche delle materie prime: Cocci di vetro ad elevato tenore di PbO₂ con presenza di coating secondo le specifiche di cui al punto successivo ottenuti attraverso riduzione volumetrica; assenza di materiali estranei quali carta, plastica, ecc.

Test di cessione in acqua di cui alla norma UNI EN 10802/04, limiti previsti:

- Cd ≤ 0.005 mg/l
- Zn ≤ 3,0 mg/l

Impieghi industriali:

- Produzione tubi catodici

-
- Industria del laterizio (utilizzo del vetro nell'impasto come additivo fondente): con materiale metallico inferiore a 1.5 % w/w.
 - Recupero nell'industria della rifusione di piombo ("piombifere") ottenuto dal disassemblaggio di accumulatori esausti: con materiale metallico inferiore a 1,0% w/w.

CRITERI APPLICABILI AI PRODOTTI OTTENUTI DA ATTIVITÀ DI RECUPERO DI VETRI DI SORGENTI LUMINOSE

<p>Provenienza, tipologia e caratteristiche dei rifiuti dai quali si propone di ottenere prodotti E.o.W</p>	<p>Provenienza: attività industriali, artigianali, agricole, commerciali e di servizi;; raccolta differenziata; impianti di selezione di rifiuti; centri di raccolta (quali Luoghi di raggruppamento DM 65/10)</p> <p>Tipologia: sorgenti luminose e tubi al neon, lampade a scarica ed a tecnologia specifica, vetro macinato da lampade e neon non bonificato [160213*- 160215* - 200121* - 191211*-]</p>
<p>Le fasi, i processi tecnologici e la dotazione impiantistica con cui, a partire dai rifiuti in ingresso all'impianto si propone di ottenere i prodotti E.o.W</p>	<p>Il processo di recupero effettuato con le tecnologie impiantistiche implementate è finalizzato a:</p> <ul style="list-style-type: none"> a) macinazione lampade; b) separazione metalli e plastiche dal vetro c) pulizia meccanica del vetro macinato d) bonifica mediante pulizia aeraulica spinta e) macinazione finale, selezione granulometrica; f) sui prodotti E.o.w. ottenuti è possibile eseguire l'eventuale preparazione di miscele ad hoc per scopi specifici da assoggettare a procedure certificate ISO UNI EN 14021 per accreditamento "LEED" <p>Il processo di recupero consente di ottenere :</p> <ul style="list-style-type: none"> - vetro lampade bonificato dai contaminanti metallici pesanti (Hg contenuto nelle polveri fluorescenti)
<p>Le caratteristiche chimico fisiche e/o merceologiche delle Eow che il proponente si prefigge di ottenere in relazione all'utilizzo previsto che devono corrispondere alle specifiche richieste dall'utilizzatore opportunamente documentata anche con riferimento agli standard correnti di prodotto</p>	<p>La composizione del vetro lampade bonificato rende il prodotto che ne deriva, adatto ad essere utilizzato tal quale come vetro sodico-calcico nella produzione di smalti e nell'industria ceramica ed è particolarmente apprezzato per il suo colore chiaro e l'alto contenuto di alcali . Il vetro lampade si sostituisce a prodotti minerali in uso tradizionale al settore ceramico e costituiti da feldspati ventilati e/o composti dello zirconio con effetto sbiancante.</p>

	Il riutilizzo come materia prima ha i medesimi benefici descritti per il vetro al bario/stronzio con la peculiarità che è esente da ossidi di piombo e quindi ha una colorazione chiara che ne privilegia la richiesta.			
Modalità, procedure e le tempistiche con cui vengono verificate le caratteristiche dei prodotti E.o.W che il proponente di prefigge di ottenere	Tipologia requisito	Requisito	Metodologia analitica	tempistiche
	Parti metalliche	<1,5% peso	IL 013 rev012008	Semestrale
	RADIOATTIVO	ESENTE		Ogni carico
	Umidità	< 5%	Cnr irsa 2 q 64 vol 2 1985	Semestrale
	Impurezze (carta, plastica, legno etc)	< 0,5%	Visivo ogni carico	Visivo Ogni carico (Verifica visiva materiale estraneo) Mensile verifica su campione x % peso/peso
	Analisi sul tal quale UNI 10802/2004			
	Metalli	Limite mg/kg	Metodologia analitica	Tempistiche
	Cu	< 3	EPA 3051:2007 + EPA 6010:2007	trimestrali
	Pb	< 10	EPA 3051:2007 + EPA 6010:2007	trimestrali
	CrVI	< 0,5	CNR IRSA 16 Q 64 VOL3 1985	trimestrali
Cd	< 1	EPA 3051:2007 + EPA 6010:2007	trimestrali	
Hg	< 2	EPA 3051:2007 + EPA 6010:2007	trimestrali	
Se	< 2	EPA 3051:2007 + EPA	trimestrali	

		6010:2007	
	Test di eluizione (All. 3 DM 5/2/98 e s.i.m.)		
	Metalli	Limite mg/l	Metodologia analitica
	Cu	0,05	UNI EN 12457/2
	CrVI	0,005	UNI EN 12457/2
	Cd	0,005	UNI EN 12457/2
	Hg	0,001	UNI EN 12457/2
	Se	0,01	UNI EN 12457/2
			Tempistiche
			trimestrali
			trimestrali
			trimestrali
			trimestrali
			trimestrali
Impianti di destinazione ed utilizzo cui vengono conferiti i prodotti E.o.W	<ul style="list-style-type: none"> - Industria ceramica: impasto e fritte con materiale metallico inferiore a 1.0 % peso - Industria del laterizio: con materiale metallico inferiore a 1.5 % peso - Produzione di fibra di vetro: con materiale metallico inferiore a 0.5 % peso - Produzione di schiuma di vetro: con materiale metallico inferiore a 0.5 % peso - Recupero nell'industria ceramica, produzione di sanitari: con materiale metallico inferiore a 1.0% peso 		

SPECIFICHE PER IL CAMPIONAMENTO ED ANALISI DELLE MATERIE PRIME
OTTENUTE

Il campionamento e l'analisi delle materie prime ottenute deve essere effettuata secondo quanto previsto dalla norma tecnica UNI 10802/06.

La frequenza delle verifiche analitica sull'eluato è trimestrale e comunque ad ogni volta che intervengano modifiche sostanziali nel processo di recupero. In caso di superamento delle suddette CL il controllo analitico dovrà essere effettuato su lotti mensili. Dopo tre controlli successivi con esito entro i limiti potrà essere ripristinata la cadenza trimestrale dei controlli.

La frequenza delle verifiche delle caratteristiche ottiche (parametro L) è semestrale e comunque ad ogni volta che intervengano modifiche sostanziali nel processo di recupero. In caso di superamento delle suddette CL il controllo ottico dovrà essere effettuato su lotti mensili. Dopo tre controlli successivi con esito entro i limiti potrà essere ripristinata la cadenza semestrale dei controlli.

BIBLIOGRAFIA:

AA.VV. *WEEELabex – Treatment – Normative Documents* – WEEE Forum - 2011

Nnorom et al. *Global disposal strategies for waste CRT*, Resource Conservation and Recycling 55 (2011)

ICER. *Material recovery from waste cathode ray tubes (CRTs)*- WRAP- 2004

ICER. *New approach to CRT Recycling* – 2003

CRT Phosphor composition http://columbiaisa.50webs.com/crt_phosphors.htm

AA.VV. *Phosphor handbook society*, CRC Press, 1999

Linea Guida – Trattamento del vetro CRT, Requisiti tecnici per scope specifici – ARPAV, 2011

RIFERIMENTI

Lorena Franz, Antonio Montagner

ARPAV – Servizio Osservatorio Rifiuti

Via Santa Barbara, 5/a
31100 TREVISO

tel. 0422 558640

fax 0422 558543

src@arpa.veneto.it