

Padova, 15/10/2013



CAMPIONAMENTO E ANALISI DEL C.S.S.



Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

AssoArpa

Dott. Tiziano Bonato
tizianobonato7@gmail.com

INDICE

- Definizioni
- Il contesto
- Prescrizioni normative
- Programma di valutazione CSS
- Piano di campionamento
- Caso studio
- La definizione del lotto
- Determinazione n° incrementi e massa minima incremento
- Riduzione volumetrica
- Conservazione del campione
- Analisi di laboratorio
- La variabilità dei dati analitici
- Confronto dei limiti tra CDR, CSS e CSS-Combustibile
- L'incertezza di misura
- Il confronto con i limiti di conformità

DEFINIZIONI

- **CSS:** combustibile solido secondario definito ai sensi dell'art. 183, comma 5, lettera cc) del D.Lgs. 152/2006, combustibile solido ottenuto da rifiuti non pericolosi preparato per essere avviato a recupero di energia in impianti di incenerimento o co-incenerimento, rispondente alle specifiche e alla classificazione fornite dalla norma UNI EN 15359. → rifiuto es: CER: 19.12.10.
- **CSS-Combustibile:** il sottolotto di combustibile solido secondario (CSS) per il quale risulta emessa una dichiarazione di conformità nel rispetto di quanto disposto all'articolo 8, comma 2 del D.M. n° 22/2013 → **NO rifiuto!**
- **LOTTO:** quantità definita di CSS per la quale si vuole determinare la qualità. Il lotto deve essere definito in base al processo produttivo e/o a come questo viene messo a disposizione per il campionamento. La massa del lotto (o del sub-lotto) non deve mai superare le **1500 t**. Se il peso riscontrato dovesse essere maggiore, è necessario suddividere tale materiale in due o più lotti separati.
- **SOTTOLOTTO:** la quantità di combustibile solido secondario (CSS) prodotta, su base giornaliera, in conformità alle norme di cui al Titolo II del presente regolamento.

DEFINIZIONI

- ❑ **PIANO DI CAMPIONAMENTO:** procedura predeterminata per la selezione, il prelievo, la preservazione il trasporto e la preparazione delle porzioni da rimuovere dal lotto per formare un campione.
- ❑ **INCREMENTO:** porzione di materiale estratta in una singola operazione del dispositivo di campionamento
- ❑ **CAMPIONE COMBINATO:** campione consistente nell'insieme di tutti gli incrementi presi da un lotto o da un sub-lotto
- ❑ **CAMPIONE:** porzione di materiale rappresentativa di una più grande quantità di cui deve essere determinata la qualità
- ❑ **CAMPIONE DI LABORATORIO:** campione inviato al o ricevuto dal laboratorio
- ❑ **CLASSIFICAZIONE:** raggruppamento in classi dei CSS. Le classi sono definite da valori limite che individuano le caratteristiche del combustibile utilizzate sia per la sua commercializzazione sia per informare le autorità competenti e altri soggetti interessati.

Parametro/Proprietà	CDR (DM 5 febbraio 98)	CSS-combustibile (DM 22/2013)				
		Cl. 1	Cl. 2	Cl. 3	Cl. 4	Cl. 5
PCI (media) MJ/kg	≥15	≥25	≥20	≥15	≥10	≥3
Cloro (media) % s.s.	≤0,9	≤0,2	≤0,6	≤1,0	≤1,5	≤3
Mercurio (mediana) mg/MJ t.q.	--	≤0,02	≤0,03	≤0,08	≤0,15	≤0,50
Mercurio (80° percentile) mg/MJ t.q.	--	≤0,04	≤0,06	≤0,16	≤0,30	≤1,00
Mercurio + Cadmio mg/kg s.s.	≤7	--				
Ceneri % s.s.	≤20	No limiti - solo accordi tra produttore e destinatario				
Umidità % t.q.	≤25	No limiti - solo accordi tra produttore e destinatario				
Antimonio mg/kg s.s.	--	≤50 (mediana)				
Arsenico mg/kg s.s.	≤9	≤5 (mediana)				
Cadmio mg/kg s.s.	--	≤4 (mediana)				
Cromo mg/kg s.s.	≤100	≤100 (mediana)				
Cobalto mg/kg s.s.	--	≤18 (mediana)				
Manganese mg/kg s.s.	≤400	≤250 (mediana)				
Nichel mg/kg s.s.	≤40	≤30 (mediana)				
Piombo mg/kg s.s.	≤200 (Pb volatile)	≤240 (mediana)				
Rame mg/kg s.s.	≤300 (composti solubili)	≤500 (mediana)				
Tallio mg/kg s.s.	--	≤5 (mediana)				
Vanadio mg/kg s.s.	--	≤10 (mediana)				
Metalli (somma)	--	Da indicare (mediana)				
Zolfo % t.q.	≤0,6	--				

Sufficienti per
CSS rifiuto

NOTA: secondo la norma UNI 9903-1 la caratterizzazione avviene ogni 5 sub-lotti settimanali (valore medio), mentre secondo la UNI EN 15442:11 avviene ogni 10 lotti di max 1.500 t.

Il contesto: Analisi di un combustibile da rifiuti che dovrà, pertanto, essere bruciato.



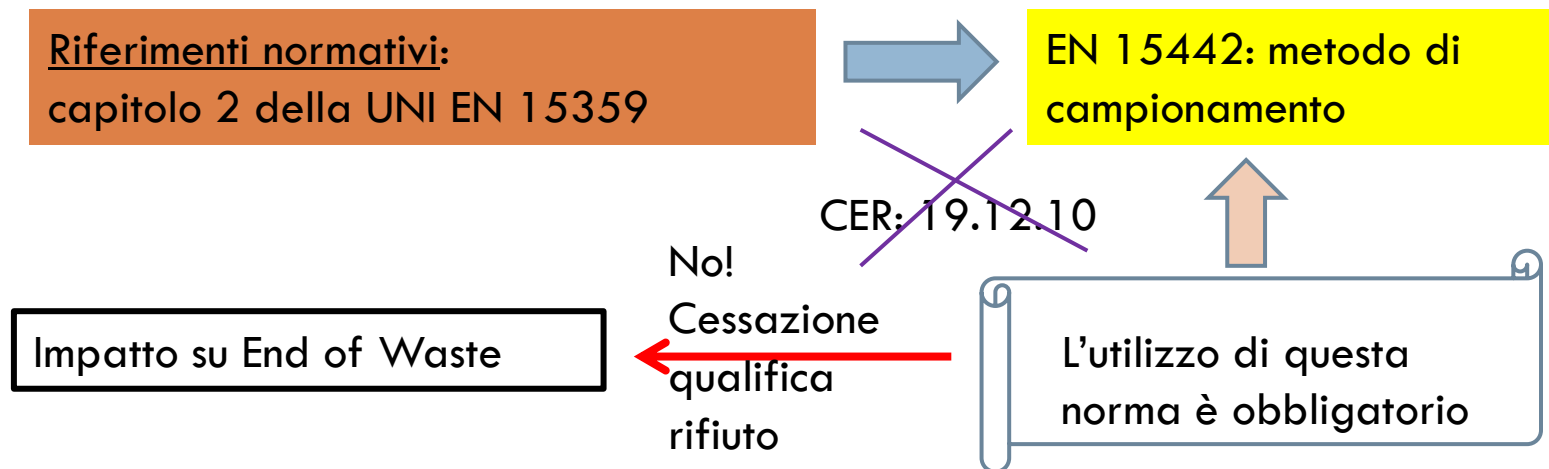
DLgs.
133/2005



- | | | |
|--|---|------------------------------------|
| a) Cadmio e i suoi composti, espressi come cadmio (Cd) | } | 0,05 mg/m ³ |
| b) Tallio e i suoi composti, espressi come tallio (Tl) | | in totale |
| c) Mercurio e i suoi composti, espressi come mercurio (Hg) | } | 0,05 mg/m ³ |
| d) Antimonio e suoi composti, espressi come antimonio (Sb) | | |
| e) Arsenico e suoi composti, espressi come arsenico (As) | } | 0,5 mg/m ³
in totale |
| f) Piombo e suoi composti, espressi come piombo (Pb) | | |
| g) Cromo e suoi composti, espressi come cromo (Cr) | | |
| h) Cobalto e suoi composti, espressi come cobalto (Co) | | |
| i) Rame e suoi composti, espressi come rame (Cu) | | |
| j) Manganese e suoi composti, espressi come manganese (Mn) | | |
| k) Nichel e suoi composti, espressi come nichel (Ni) | | |
| l) Vanadio e suoi composti, espressi come vanadio (V) | | |

Prescrizioni:

CSS: combustibile solido secondario definito ai sensi dell'art. 183, comma 5, lettera cc) del D.Lgs. 152/2006, combustibile solido ottenuto da rifiuti non pericolosi preparato per essere avviato a recupero di energia in impianti di incenerimento o co-incenerimento, rispondente alle specifiche e alla classificazione fornite dalla norma UNI EN 15359.

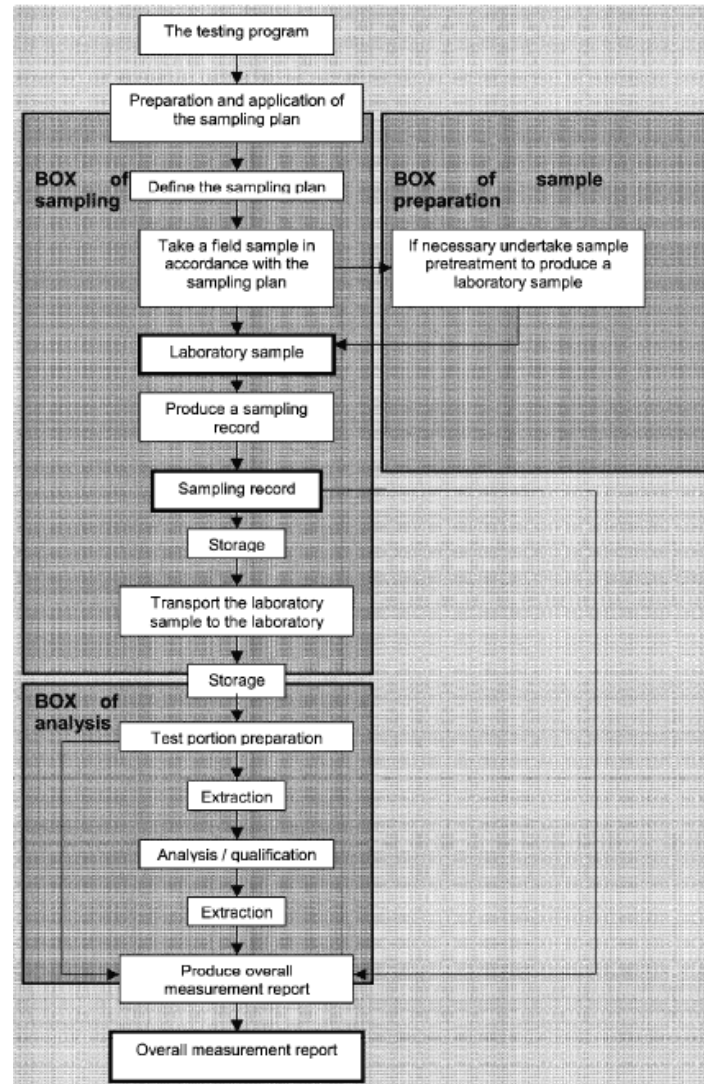


Il programma di valutazione CSS

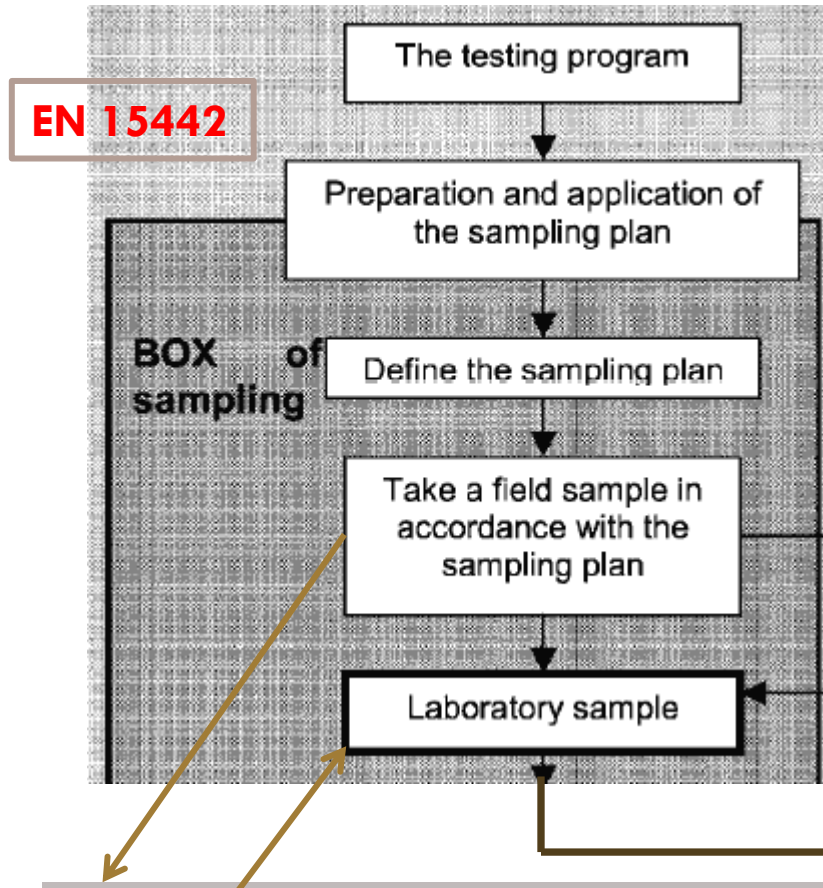
EN 15442

Box campionamento

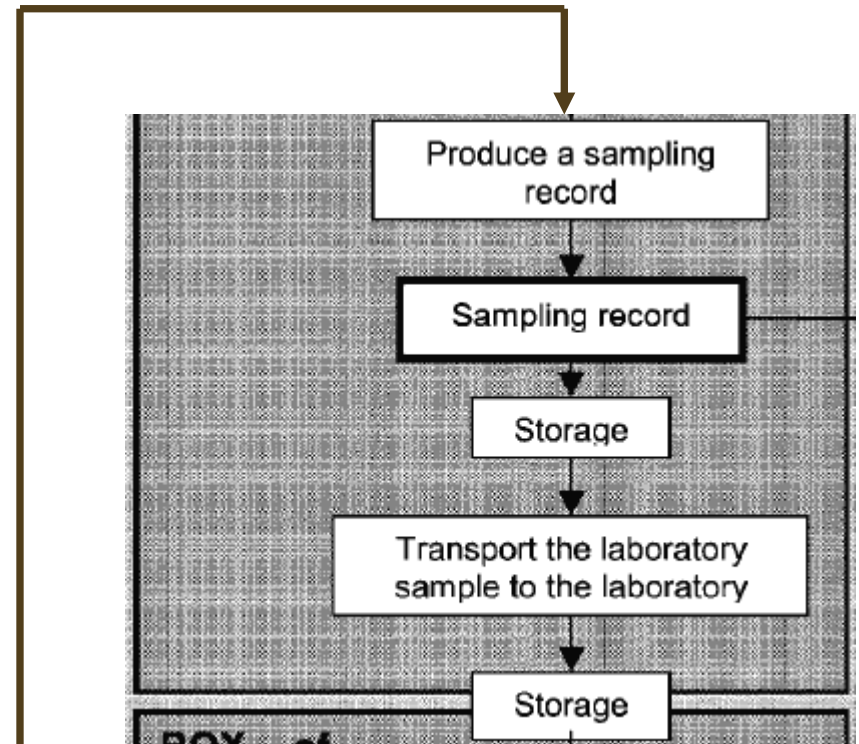
Box analisi



Il campionamento

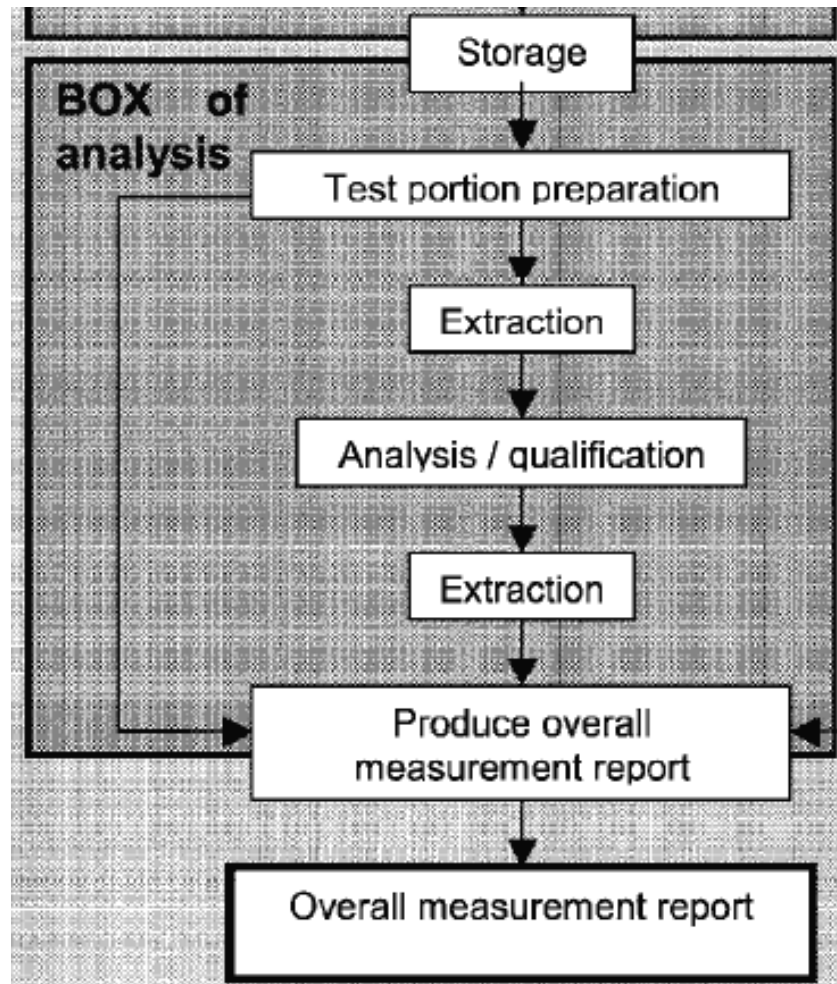


Se necessario trattamento per preparare campione di laboratorio



EN 15443

L'analisi



EN 15413

PIANO DI CAMPIONAMENTO

Il campionamento dei CSS

UNI EN 15442:2011



→ Realtà impiantistiche molto diversificate ed eterogenee

↓
Pratica complessa e caratterizzata da numerose variabili

↓
Deve essere predisposto di volta in volta un **piano di campionamento** modellato ad hoc a seconda delle necessità specifiche riguardanti il campionamento in questione

PIANO DI CAMPIONAMENTO

Come deve essere strutturato?

- PARTE 1 – Definizione del lotto e della grandezza del lotto
- PARTE 2 – Raccolta di informazioni sulla localizzazione del campionamento e sulla possibile procedura di campionamento
- PARTE 3 – Raccolta di informazioni sul CSS
- PARTE 4 – Determinazione della grandezza degli incrementi e del campione
- PARTE 5 – Determinazione del numero degli incrementi
- PARTE 6 – Campionamento da flusso di materiale*
- PARTE 7 – Campionamento da veicolo*
- PARTE 8 – Campionamento da cumulo statico*
- PARTE 9 – Conservazione del campione

*solo una di queste parti

Caso Studio



Arrivo dei camion di rifiuti

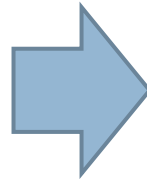


Prelievo dell'incremento

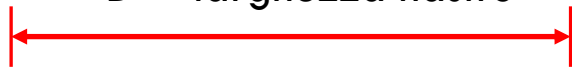


**Campionamento manuale da
flusso in caduta libera**

Prelievo dell'incremento



D = larghezza nastro



**L'incremento ottenuto
è di circa 5-7 kg**

[Per campionamento meccanico: $D=3 \times d_{95}$ e $v=0,6$ m/s]

Riduzione granulometrica

Entro 24 ore dal prelievo e prima di eseguire la riduzione di massa (tramite quartatura) è necessario ridurre la granulometria dell'incremento



Riduzione granulometrica: contaminazione

Cartone

È fondamentale verificare che il mulino/trituratore non contami il materiale trattato rilasciando, ad esempio, metalli.

A questo scopo è opportuno quindi eseguire delle analisi su un materiale di riferimento **non contaminato** (ad es. cartone) **prima e dopo** le operazioni di riduzione granulometrica, per sincerarsi che l'apparecchiatura utilizzata non infici la qualità del materiale trattato.

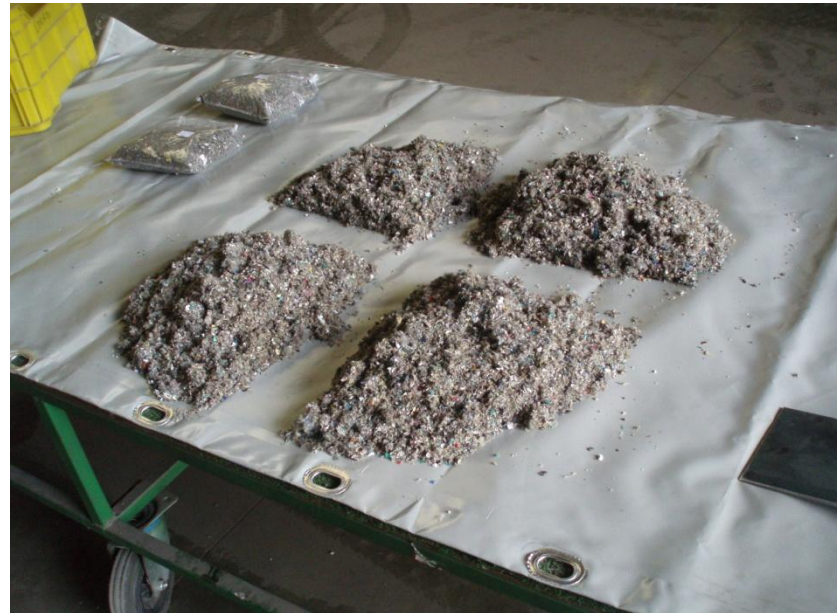
Descrizione parametro	Unità Mis.	tal quale	molinato
		Valore riscontrato	Valore riscontrato
Alluminio	mg/kg tq Al	2500	3200
Arsenico	mg/kg tq As	<5	<5
Boro	mg/kg tq B	40	50
Bario	mg/kg tq Ba	40	120
Berillio	mg/kg tq Be	<0,5	<0,5
Cadmio	mg/kg tq Cd	<0,5	<0,5
Cobalto	mg/kg tq Co	<1	<10
Cromo	mg/kg tq Cr	<5	50
Rame	mg/kg tq Cu	30	200
Ferro	mg/kg tq Fe	440	32000
Potassio	mg/kg tq K	120	1100
Magnesio	mg/kg tq Mg	1000	1500
Manganese	mg/kg tq Mn	30	150
Molibdeno	mg/kg tq Mo	<1	5
Sodio	mg/kg tq Na	900	2990
Nichel	mg/kg tq Ni	<10	34
Fosforo	mg/kg tq P	120	730
Piombo	mg/kg tq Pb	<10	26
Zolfo	mg/kg tq S	350	1460
Stagno	mg/kg tq Sn	<5	12
Tellurio	mg/kg tq Te	<1	7
Zinco	mg/kg tq Zn	42	350

**Collaudo e verifiche
periodiche del mulino**

Riduzione di massa



Prima



Problematiche:

Influenza della granulometria

	Unità Mis.	campione tal quale Valore	frazione > 2mm Valore
P.C.I. - Potere Calorifico Inferiore	MJ/Kg tq	13,5	15

Tempistica

			dopo 48h	
Umidità	%.	12,6	14,3	UNI EN 15414-3:2011

	Cl. 1	Cl. 2	Cl. 3	Cl. 4	Cl. 5
PCI (media) MJ/kg	≥25	≥20	≥15	≥10	≥3

CSS-Combustibile

Formazione delle aliquote



L'**incremento** viene suddiviso in 2 aliquote da circa 500 g ciascuna: una per verifiche interne ed una che andrà a comporre il campione da consegnare al laboratorio. Raggiunti i 24 incrementi per il campione composito, si effettua una ulteriore riduzione volumetrica in modo da ottenere un campione di laboratorio di circa 3 kg.

Conservazione degli incrementi e dei campioni

Tutti i **24 incrementi**, in attesa di essere uniti per formare il campione composito vengono conservati in un frigorifero alla temperatura di 4 ± 3 °C.

Anche il campione di laboratorio in attesa del trasporto in laboratorio viene conservato nel frigorifero.



1



2



3

.....



24

DEFINIZIONE DEL LOTTO E DELLA GRANDEZZA DEL LOTTO

Il lotto deve essere definito in base al processo produttivo e/o a come questo viene messo a disposizione per il campionamento. La massa del lotto non deve mai superare le 1.500 t. Se il peso

Differenza con DM 22/2013: è il sottolotto (produzione giornaliera) che va classificato (PCI, Cl, Hg)

È il lotto che va caratterizzato!



Lotti più piccoli = n° analisi maggiori

Problema stoccaggio
in impianto

DEFINIZIONE DI LOTTO IN CASO DI CAMPIONAMENTO DA FLUSSO DI MATERIALE

Il lotto deve essere definito o su **base temporale** o sulla **base della quantità prodotta**. Ad esempio, il lotto potrebbe essere la quantità concordata sulla base della produzione settimanale. Se tale produzione supera le 1.500 t allora, ai fini del campionamento, il lotto deve essere suddiviso in maniera adeguata. In caso di produzione continua, tale suddivisione deve essere fatta stimando la quantità trasportata per unità di tempo (che dipende da diversi fattori come la velocità del nastro, il carico del nastro, la densità del materiale, etc.)

DEFINIZIONE DEL LOTTO E DELLA GRANDEZZA DEL LOTTO

Ai fini della classificazione (per la quale occorre un gruppo di 10 lotti) è necessario caratterizzare il materiale prodotto su base annuale, secondo quanto indicato in tabella

Quantità prodotta all'anno (t)	Periodo produzione (mesi)	Dimensioni lotto (t)	n. lotti
$x \leq 15.000$	12	$x/10$	10
$x > 15.000$	12	Max 1.500	$x/\text{dim. lotto}$

DEFINIZIONE DEL LOTTO E DELLA GRANDEZZA DEL LOTTO

Esempi

Quantità prodotta all'anno (t)	Dimensioni lotto (t)	n. lotti	n. classificazioni
12.000	1.200	10	1
30.000	1.500	20	2
120.000	1.500	80	8
33.000	1.500	22 (i 2 lotti oltre i 20 vengono aggiunti a quelli dell'anno successivo)	2
42.000	1.500	28 + 2 anno precedente = 30	2 + 1

RACCOLTA DI INFORMAZIONI

PER DETERMINARE IL NUMERO DEGLI INCREMENTI:

- operatività impianto (ore/giorno, giorni/settimana)

PER DETERMINARE MASSA MINIMA CAMPIONE:

- tramite formula:

- d_{95} , d_{05} (dimensioni massima e minima nominali) → EN 15415-1
- f (fattore di forma)
- λ (densità delle particelle) → CEN/TS 15401:2010
- p (frazione delle particelle con una specifica caratteristica)*
- CV (coefficiente di variazione)*

* parametri assumibili se non si conosce il valore reale

- tramite tabella:

- d_{95} (dimensione massima nominale)

oppure

- λ_b (densità volumica del CSS)

RACCOLTA DI INFORMAZIONI

PER DETERMINARE MASSA MINIMA INCREMENTI:

□ campionamento meccanico:

- d_{95} (dimensione massima nominale)
- ϕ_d (flusso del materiale trasportato)

□ campionamento manuale:

- ϕ_d (flusso del materiale trasportato)
- b_s (larghezza del flusso)
- v_c (velocità con cui viene spostato il contenitore)

DETERMINAZIONE MASSA MINIMA CAMPIONE

DUE METODI

□ Formula:

$$m_m = \frac{\pi}{6 \times 10^9} \times d_{95}^3 \times f \times \lambda \times g \times \frac{(1-p)}{(cv)^2 \times p}$$

d_{95}/d_{05}

V_{95}/d_{95}

Dove:

- m_m è la massa minima del campione, in kg
- d_{95} è la pezzatura massima nominale della particella, in mm
- f è il fattore di forma (shape factor)
- λ è la densità media delle particelle del CSS, in kg/m^3
- g è il fattore di correzione per la distribuzione dimensionale delle particelle
- p è la frazione delle particelle con una specifica caratteristica (come ad esempio uno specifico contaminante), in kg/kg [0,1]
- cv è il coefficiente di variazione

DETERMINAZIONE MASSA MINIMA CAMPIONE

□ Tabella D.2:

DETERMINAZIONE SEMPLIFICATA PER CSS DI TIPO FLUFF

d_{951} (mm)	Minimum sample size (kg)	Minimum sample size (l)					
		Bulk density kg/m ³					
		50	60	75	80	90	100
50	0,8	15	13	10	10	9	8
75	2,5	50	42	34	32	28	25
100	5,9	120	100	80	74	66	59
150	20	400	340	270	250	230	200
200	48	950	790	630	590	530	480
250	92	1 000	1 600	1 300	1 200	1 100	920
300	159	3 000	2 700	2 200	1 500	1 800	1 600

NOTA: la tabella può essere utilizzata per CSS di tipo fluff con una densità delle particelle pari a 1000 kg/m³, uno shape factor f di 0,05, un fattore di distribuzione g pari a 0,25, un fattore p uguale a 0,1 ed un coefficiente di variazione cv di 0,1. Se le proprietà del CSS variano marcatamente dai valori usati per questa tabella, la massa minima del campione deve essere calcolata.

DETERMINAZIONE MASSA MINIMA CAMPIONE

□ Tabella D.3:

DETERMINAZIONE SEMPLIFICATA PER CSS DI TIPO GRANULARE

d_{95}^b (mm)	Minimum sample size (kg)	Minimum sample size (l)									
		Bulk density (kg/m ³)									
		100	200	250	300	400	500	600	700	800	
10	0,5	5	3	2	2	2	1	1	1	1	
20	4	38	19	16	13	10	8	7	6	5	
30	13	130	64	51	42	32	25	21	18	16	
40	30	310	160	130	110	75	60	50	43	38	
50	59	590	300	240	200	150	120	98	84	74	

NOTA: la tabella può essere utilizzata per CSS di tipo granulare con una densità delle particelle pari a 1000 kg/m³, uno shape factor f e un fattore di distribuzione g pari a 1,0, un fattore p ed un coefficiente di variazione cv uguale a 0,1. Se le proprietà del CSS variano marcatamente dai valori usati per questa tabella, la massa minima del campione deve essere calcolata.

^b Questo può riguardare sia il d_{95} delle particelle nei pellets e sia il d_{95} dei pellets stessi.

DETERMINAZIONE NUMERO INCREMENTI

- Il numero minimo di incrementi deve essere 24. È possibile aumentare tale numero qualora fosse necessaria una maggiore quantità di materiale o per semplificare operazioni di campionamento.



Es.: lotto = 1320 t



1 Incremento ogni

51 t

DETERMINAZIONE MASSA MINIMA INCREMENTO

Campionamento da flusso di materiale in caduta libera

□ Campionamento meccanico

La massa minima dell'incremento viene calcolata attraverso la seguente equazione:

$$m_m = 5\phi_d \times \frac{d_{95}}{1000}$$

Dove:

- m_i è la massa dell'incremento, espressa in kg
- ϕ_d è il flusso del materiale, espresso in kg/s
- d_{95} è la pezzatura massima nominale, espressa in mm



NOTA: la determinazione della massa minima degli incrementi dipende dal tipo di processo produttivo e di campionamento

DETERMINAZIONE MASSA MINIMA INCREMENTO

Campionamento da flusso di materiale in caduta libera

□ Campionamento manuale

Se si assume che il tempo in cui il flusso in caduta finisce solo in parte nel contenitore di raccolta (mentre esso si muove dentro e fuori dal flusso) sia trascurabile se comparato al tempo in cui il materiale cade interamente nel contenitore, la massa dell'incremento è data da:

$$m_i = \phi_d \frac{b_s}{v_c}$$

Dove:

- m_i è la massa dell'incremento, espressa in kg
- ϕ_d è il flusso del materiale, espresso in kg/s
- b_s è la larghezza del flusso nella direzione in cui viene mosso il contenitore, espressa in m
- v_c è la velocità con cui viene mosso il contenitore lungo il flusso, espressa in m/s

VERIFICA DELLE MASSE CALCOLATE

A questo punto bisogna verificare che la **massa minima del campione calcolata non sia minore della somma di tutte le masse minime calcolate dei singoli incrementi** (massa effettiva del campione). Parimenti può essere verificata anche la massa effettiva dell'incremento (la quale non deve risultare minore della massa minima dell'incremento) con un ragionamento inverso, ossia dividendo la massa minima del campione per il numero degli incrementi.



ESEMPIO

Determinazione massa minima del campione

□ Dati:

□ $d_{95} = 120 \text{ mm}$


□ $f = 0,05$

□ $\lambda = 1.300 \text{ kg/m}^3$

□ $g = 0,25$

□ $p = 0,1$

□ $c_v = 0,1$


$$m_m = \frac{\pi}{6 \times 10^9} \times d_{95}^3 \times f \times \lambda \times g \times \frac{(1-p)}{(c_v)^2 \times p}$$

La massa minima del campione risulta di 13 kg

ESEMPIO

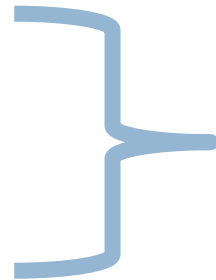
Determinazione massa minima dell'incremento

□ Dati:

□ $\phi_d = 2,5 \text{ kg/s}$

□ $b_s = 1 \text{ m}$

□ $v_c = 1 \text{ m/s}$



$$m_i = \phi_d \frac{b_s}{v_c}$$

La massa minima dell'incremento risulta di 2,5 kg

ESEMPIO

Verifica delle masse calcolate

2,5 kg/incremento x

24 incrementi = 60 kg



Massa effettiva
campione

Massa effettiva campione \geq Massa minima del campione?

$$60 \geq 13$$

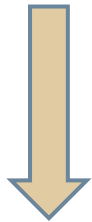
OK

RIDUZIONE VOLUMETRICA E CONSERVAZIONE

Dalla formazione del campione combinato è necessario ricavare il campione di laboratorio che, in accordo con la norma UNI EN 15443, deve essere di almeno 1 kg (consigliati 3kg).

Per raggiungere tale scopo, il campione di partenza deve essere adeguatamente ridotto sia in termini di massa che di granulometria: qualsiasi riduzione di massa deve essere preceduta da una riduzione granulometrica, fermo restando che **il campione di laboratorio deve avere una granulometria < ai 10 mm**

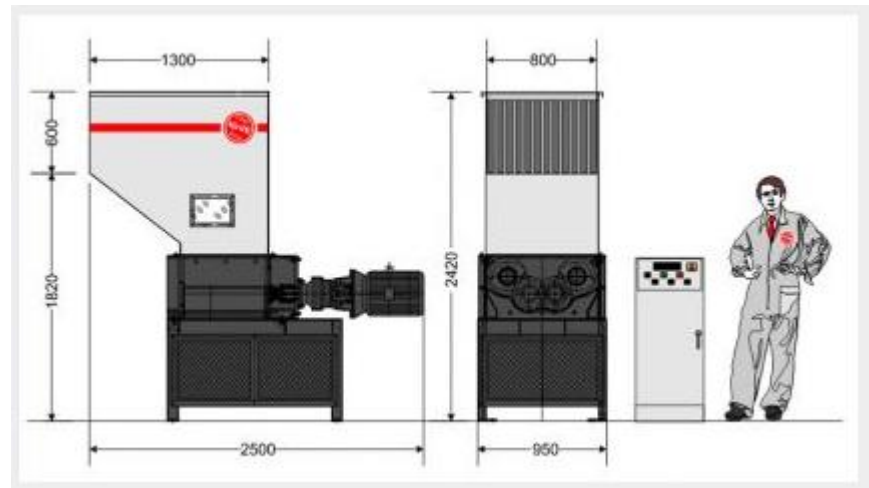
60 kg



3 kg

Da
incrementi

Campione
laboratorio



RIDUZIONE VOLUMETRICA E CONSERVAZIONE

METODI DI RIDUZIONE VOLUMETRICA

□ MISCELAZIONE A STRISCIA

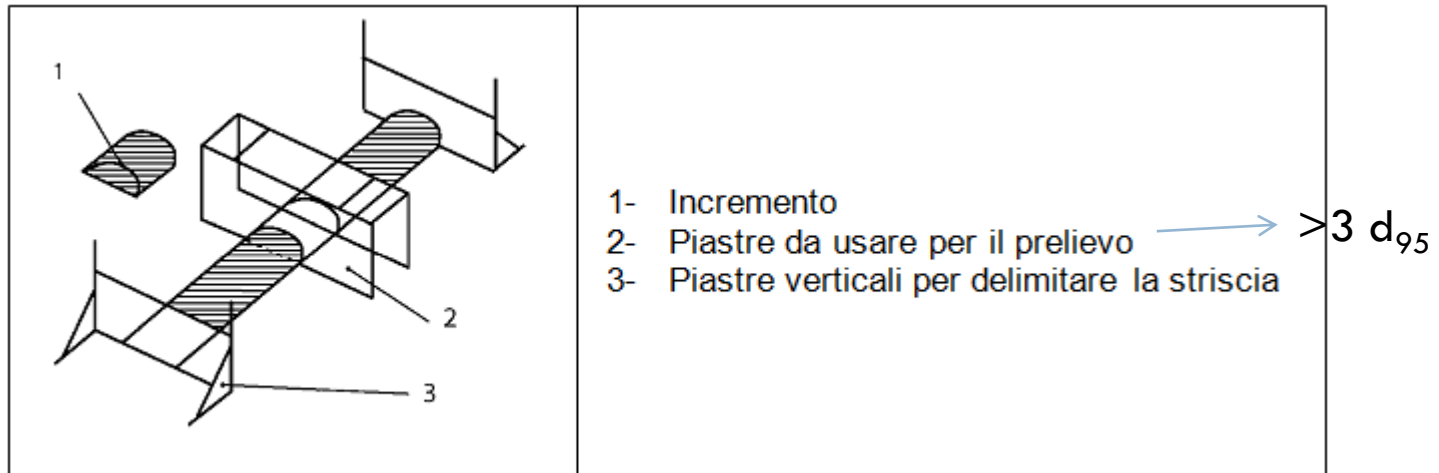
Questo metodo può essere usato con tutti i tipi di materiale (granulare o fluff), e presenta particolari vantaggi nel caso in cui si vogliono ottenere un certo numero di campioni di laboratorio dal campione di partenza.

Come prima cosa occorre sistemare il campione su un piano rigido, pulito e preferibilmente liscio per omogeneizzarlo miscelandolo con una pala. Durante tale operazione si deve cercare di sistemare il materiale in modo che questo formi una striscia, lunga almeno 10 volte la sua larghezza. Devono quindi essere posizionate alle due estremità di tale striscia due pale verticali. Sempre con l'ausilio della pala si deve rimescolare il materiale avendo cura di distribuirlo omogeneamente lungo tutta la lunghezza della striscia operando da un estremo all'altro e su entrambi i lati.

Per ottenere il campione di laboratorio, occorre prelevare almeno 20 incrementi da punti equamente distribuiti sulla striscia: a tal fine si devono inserire due piastre nella striscia (come mostrato nella figura seguente) e rimuovere tutto il materiale all'interno di esse. La distanza tra le due piastre deve rimanere sempre la stessa nel corso del prelievo di tutti gli incrementi. Tale distanza deve essere scelta in modo da ottenere la quantità desiderata al termine delle operazioni.

RIDUZIONE VOLUMETRICA E CONSERVAZIONE

□ MISCELAZIONE A STRISCIA



RIDUZIONE VOLUMETRICA E CONSERVAZIONE

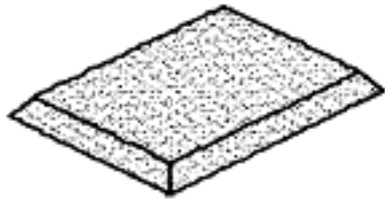
□ DIVISIONE IN INCREMENTI MANUALE

Questo metodo è indicato per materiali tipo pellets o comunque con una granulometria non troppo elevata e che possono essere maneggiati con una paletta.

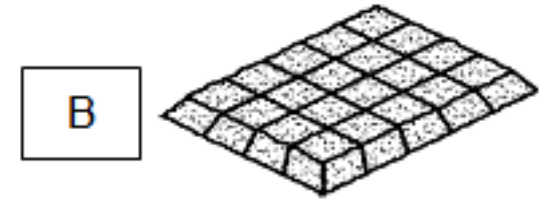
Come prima cosa occorre sistemare il campione su un piano rigido, pulito e preferibilmente liscio per omogeneizzarlo miscelandolo con una paletta. Successivamente occorre distendere tale materiale in modo da formare un rettangolo che abbia un'altezza non superiore a 3 volte le d_{95} (A). Tale rettangolo deve essere suddiviso in almeno 20 ulteriori rettangoli (incidendo lievemente la sua superficie con la paletta) di ugual dimensione (B). Servendosi poi della paletta ed aiutandosi con una piastra (nella figura che segue indicata col numero 1), si deve prendere un incremento per ognuna delle 20 parti, inserendo di volta in volta la paletta fino al fondo del rettangolo (C e D). Gli incrementi vanno quindi uniti per formare il campione di laboratorio.

RIDUZIONE VOLUMETRICA E CONSERVAZIONE

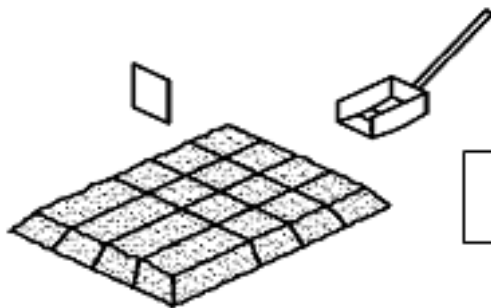
□ DIVISIONE IN INCREMENTI MANUALE



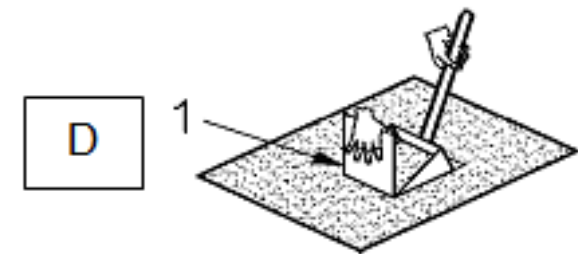
A



B



C



D

RIDUZIONE VOLUMETRICA E CONSERVAZIONE

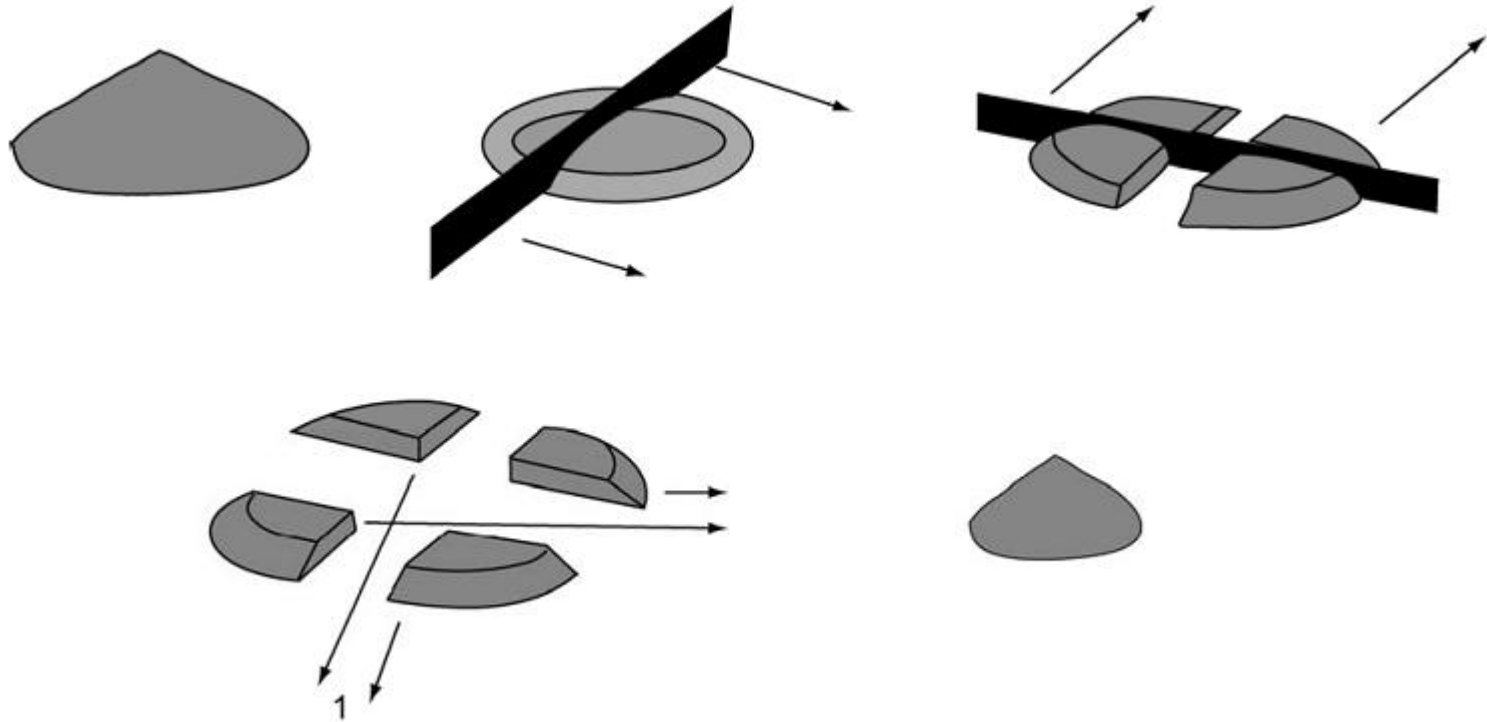
□ MISCELAZIONE A CONO E QUARTATURA

Questo metodo può essere usato con tutti i tipi di materiale (granulare o fluff) che possono essere maneggiati con una pala. Esso è indicato nel caso in cui si vogliono ottenere campioni di laboratorio di circa 1 kg o più.

Per cominciare occorre sistemare il campione su un piano rigido, pulito e preferibilmente liscio. Aiutandosi con la pala, disporre quindi tale materiale su un cumulo di forma conica, mettendo di volta in volta il contenuto di ogni palata in cima a tale cumulo, in modo che il materiale scivoli giù e si distribuisca uniformemente su tutta la sua superficie laterale. Ripetere questo procedimento per tre volte, formando un nuovo cono ad ogni ripetizione. Alla fine si deve appiattire il cumulo fino a formare un cumulo di base rotonda la cui altezza non sia maggiore di quella della lama della pala. Fatto ciò, occorre suddividere tale cumulo in quattro porzioni uguali, due delle quali (tra di loro opposte) verranno scartate (ad esempio quelle indicate con il numero 1 nella figura seguente), mentre le altre due verranno utilizzate per la formazione del campione di laboratorio. Se necessario, ripetere la miscelazione a cono e la quartatura fino al raggiungimento delle quantità desiderate.

RIDUZIONE VOLUMETRICA E CONSERVAZIONE

□ MISCELAZIONE A CONO E QUARTATURA



RIDUZIONE VOLUMETRICA E CONSERVAZIONE

CONSERVAZIONE DEL CAMPIONE

Il campione (di laboratorio) ottenuto deve essere riposto in due contenitori:

- un contenitore di VETRO da almeno 100 g per le analisi del mercurio;
- un contenitore di PLASTICA (non PVC) per le restanti analisi.

Entrambi devono essere a tenuta ermetica per evitare possibili alterazioni del campione contenuto.

- Conservazione a breve termine (entro 24 h): deve avvenire nelle stesse condizioni ambientali in cui viene prodotto il CSS, lontano dall'esposizione della luce solare;
- Conservazione a lungo termine (entro 3 giorni): deve avvenire in ambiente refrigerato a 4 °C;
- Conservazione per un periodo maggiore di 3 giorni: occorre pre-essiccare il campione nel caso in cui dovesse avere un contenuto di umidità maggiore del 15%.

RIDUZIONE VOLUMETRICA E CONSERVAZIONE

CONSERVAZIONE DEL CAMPIONE

NOTA: a differenza del campionamento effettuato secondo la normativa UNI 9903-3:2004, non deve essere prelevato un campione per la determinazione per l'umidità a parte.

ANALISI DI LABORATORIO

Parametro	Metodo analitico
Dimensione delle particelle	UNI CEN/TS 15415:2007
Contenuto in ceneri	UNI EN 15403:2011
Umidità	UNI EN 15414-3:2011
PCI	UNI EN 15400:2011
Cloro	UNI EN 15408:2011 UNI EN ISO 10304-1:2009
Metalli pesanti (Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Tl, V)	UNI EN 15411:2011
Contenuto di Biomassa	UNI EN 15440:2011
Preparativa campione	UNI EN 15413:2011

I parametri del CSS da eseguire in doppio sono:

- Umidità,
- Ceneri,
- PCI

Per cloro e lo zolfo è da eseguire il controllo del recupero e del CV% su 3 pastiglie contenenti i MR.

Criteri accettabilità: CV% = 10; Recupero 90÷110%

Fasi di preparazione del campione

norma UNI EN 15413:2011

1. omogeneizzazione del campione di laboratorio “test sample” (UNI EN 15413:2011 Annex A punto A.2);
2. preparazione di sotto-campioni “sub-samples” (UNI EN 15413:2011 Annex A punto A.6), se necessario;
3. riduzione delle dimensioni del campione di laboratorio o del sotto-campione (UNI EN 15413:2011 Annex A punto A.5)
4. omogeneizzazione del campione di prova “test portion” (UNI EN 15413:2011 Annex A punto A.2).

Riduzione delle dimensioni del campione di laboratorio per campione test

UNI EN 15413:2011 Annex A punto A.5

Retsch heavy duty cutting mill with hardmetal cutting inserts

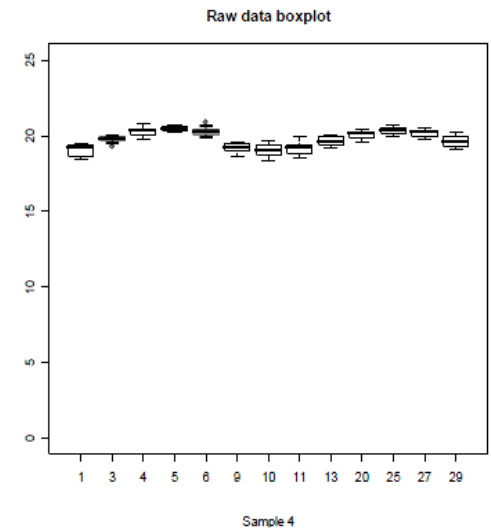


La riduzione del campione viene eseguita con un mulino a coltelli e setacciato a **1 mm** (in riferimento a quanto previsto dalla norma UNI EN 15408:2011 punto 9.2).

VARIABILITA' DEI RISULTATI STUDIO QUOVADIS

PCI
(MJ/kg)

Retained raw data after statistical treatment

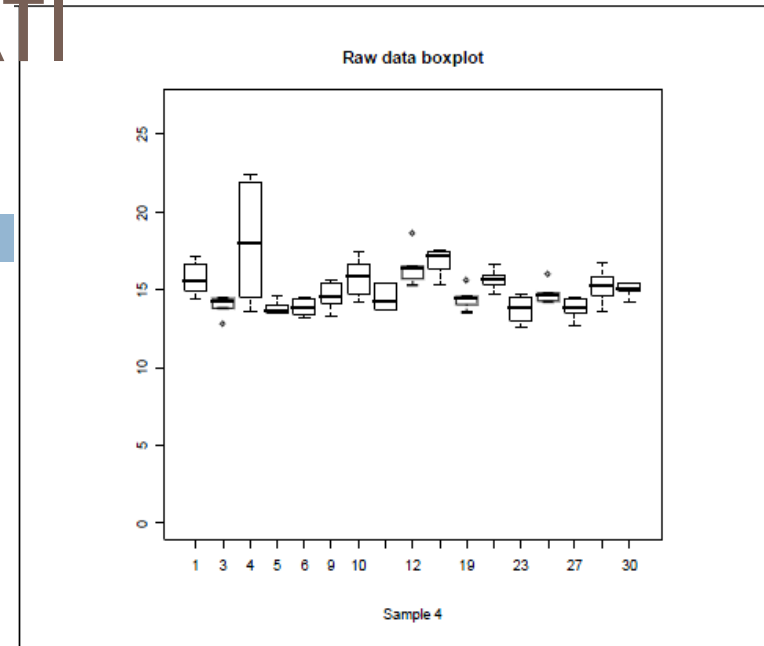


CVr=1,4%

Level	m_j	Number of valid results	s_{rj}	r	s_{RJ}	R
1	31.55	174	1.05	2.94	1.57	4.396
2	18.07	172	0.2	0.56	1.53	4.284
3	11.88	138	0.06	0.168	0.19	0.532
4	19.82	168	0.27	0.756	0.58	1.624
5	19.38	180	0.56	1.568	1.03	2.884

VARIABILITA' DEI RISULTATI STUDIO QUOVADIS

CENERI [% s.s.]



$CV_r = 5\%$

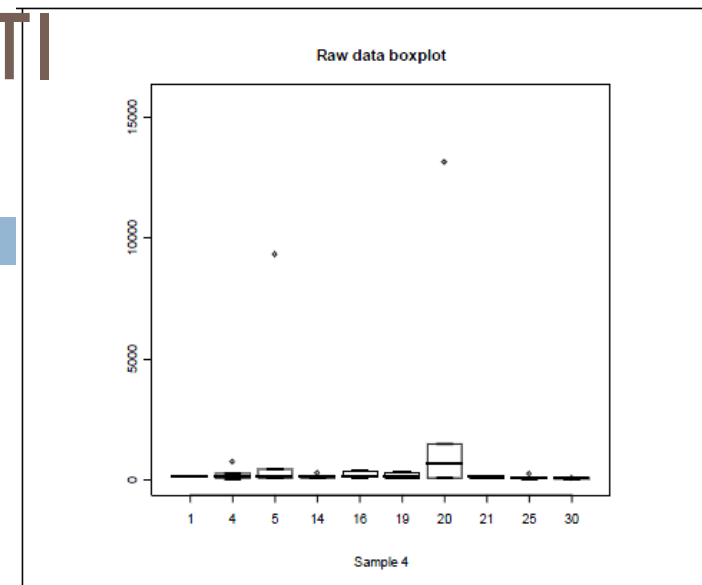
$CV_R = 8\%$

<i>Level</i>	m_j	<i>Number results</i>	s_{rj}	r	s_{Rj}	R
1	20.98	96	3.04	8.512	3.15	8.82
2	3.38	102	0.24	0.672	0.33	0.924
3	60.80	90	0.27	0.756	0.78	2.184
4	14.89	96	0.76	2.128	1.16	3.248
5	23.39	102	1.51	4.228	1.81	5.068

VARIABILITA' DEI RISULTATI STUDIO QUOVADIS

Rame [mg/kg s.s.]

$$\text{Incertezza} = S_{Ri} \times 2$$



$CV_r = 370\%$

564 ± 4154 mg/kg s.s.

Incertezza % = 730%

Level	m_j	Number of valid results	s_{ij}	r	S_{Rj}	R
1	255	60	77	215.6	77	215.6
2	58	54	51.8	145.04	51.8	145.04
3	183	54	6.8	19.04	6.8	19.04
4	564	57	2067.2	5788.16	2077.1	5815.88
5	748	60	1736.2	4861.36	1736.2	4861.36



Differenza CSS e CSS-Combustibile

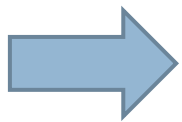
- CSS (per 10 lotti)
 - obbligo: classificazione e specificazione
 - definire contrattualmente i limiti dei parametri allegato A (compresi metalli)
- CSS-Combustibile (per ogni sotto lotto = giorno)
 - Obbligo: classificare → conservo per 1 mese campione
 - Obbligo: specificazione (metalli) ogni lotto e cfr. limiti (mediana dei valori dei sotto lotti) → conservo per 1 anno campione

Esempio

Produzione di un lotto di 1 400 t in una settimana di 5 gg lavorativi (25 incrementi) → 5 incrementi/g
1 incremento/ 56t

Per **CSS**, dopo 10 lotti (=10 settimane) →
classificazione/specificazione

Per **CSS-Combustibile**, ogni giorno classificazione,
ogni settimana specificazione (mediana di 5 sotto
lotti)



I dati analitici del CSS non sono
gli stessi per CSS-Combustibile

Esempio 1: Cr (vale solo per CSS)

CSS		CDR					
n° lotto	mg/kg s.s. Cr	n° lotto		mg/kg s.s. Cr			
lotto 1	447	Lotto 1	sub.1	447			limite
lotto 2	26		sub.2	26			
lotto 3	140		sub.3	140	media	172	100
lotto 4	35		sub.4	35			
lotto 5	210		sub.5	210			
lotto 6	26	Lotto 2	sub.1	26			limite
lotto 7	43		sub.2	43			
lotto 8	16		sub.3	16	media	43	100
lotto 9	59		sub.4	59			
lotto 10	73		sub.5	73			
							limite
media	108						x
mediana	51						100
dev. std.	134						
CV%	125						

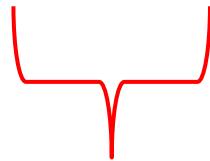
La Mediana

lotto 1	lotto 2	lotto 3	lotto 4	lotto 5	lotto 6	lotto 7	lotto 8	lotto 9	lotto 10
447	26	140	35	210	26	43	16	59	73

Ordine crescente



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
16	26	26	35	43	59	73	140	210	447



Valore medio = 51 mg/kg s.s.

Esempio 2: Cu

CSS		non confrontabile con CDR>	rame solubile			
n° lotto	mg/kg s.s. Cu	limite	500			
lotto 1	90					
lotto 2	580					
lotto 3	68					
lotto 4	200			media	dev. std.	CV%
lotto 5	120			516	883,87	171,4
lotto 6	325					
lotto 7	95			mediana		
lotto 8	2978			190		
lotto 9	180					
lotto 10	522					

Incertezza di misura

I risultati analitici vanno espressi con l'incertezza di misura!

L'incertezza comprende i seguenti contributi principali:

- Fase analitica
- Fase di campionamento

Secondo il paragrafo 9 della EN 15442:2011 i dati dell'incertezza di campionamento non sono utilizzabili per il confronto con limiti normativi o contrattuali

Calcolo della incertezza analitica per la determinazione del Cloro

Metodo analitico: UNI EN 15408:2011+UNI EN ISO 10304-1:2009

PRINCIPIO DEL METODO: Viene descritta la fase di combustione in atmosfera satura di ossigeno del campione sottoposto ad analisi.

Il cloro presente nel campione dopo combustione in atmosfera satura di ossigeno viene trasformato in cloruri.

La determinazione degli anioni (Cl^-) viene eseguita in cromatografia ionica, in conformità a quanto previsto dalla norma **UNI EN 10304-1:2009**.

FORMULA DI CALCOLO DEL RISULTATO

$$\% = \frac{(mg / L_{retta}) \cdot V}{10000 \cdot P}$$

dove:

mg / L_{retta} è la concentrazione ricavata dalla retta di taratura (già corretta per l'eventuale diluizione);

V è il volume finale del campione in mL;

P è il peso del campione in grammi.

Materiale di prova

Per valutare l'accuratezza sono state eseguite delle fortificazioni con MR di I linea a campioni di CSS.

Le concentrazioni teoriche espresse in mg/L sono le seguenti:

	Cloro	Zolfo
ID MR I°linea	1884	1888
Concentrazione teorica	15 mg/L Cl	34 mg/L SO ₄ ⁼

Approccio:

Lo studio della ripetibilità e dell'incertezza è stato svolto utilizzando il metodo dell'**ANOVA** (approccio misto).

Per ogni livello di interesse si è proceduto come di seguito descritto.

Il campione di laboratorio di circa 3 Kg (con pezzatura iniziale inferiore a 10 mm) è stato suddiviso in 5 sotto-campioni da circa 0.4 Kg.

Ogni singolo sotto-campione è stato **macinato con mulino a coltelli e setacciato a 1 mm** al fine di diventare campione di prova.

Per la preparazione dei 5 campioni di prova è stata utilizzata la norma **UNI EN 15413:2011**:

omogeneizzazione del campione di laboratorio (UNI EN 15413:2011 Annex A punto A.2);

preparazione di sotto-campioni (UNI EN 15413:2011 Annex A punto A.6);

riduzione delle dimensioni del sotto-campione (UNI EN 15413:2011 Annex A punto A.5)

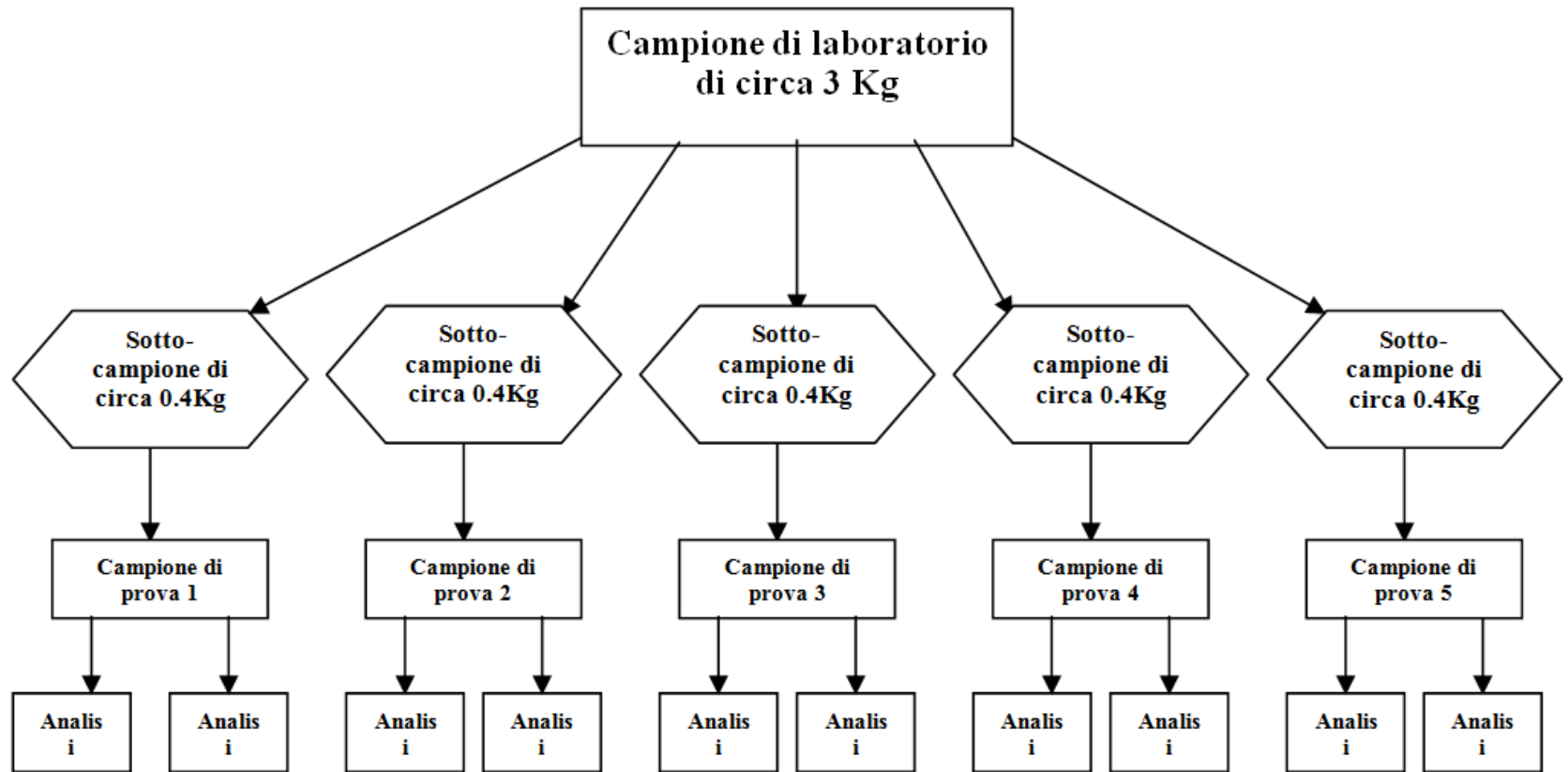
omogeneizzazione del campione di prova (UNI EN 15413:2011 Annex A punto A.2).

ANOVA

Partendo da 5 campioni di prova preparati indipendentemente, nel calcolo dell'incertezza con il metodo dell'ANOVA, è stato possibile includere le possibili variazioni che può subire un campione durante la fase preparativa.

I campioni di prova preparati sono stati analizzati in giorni diversi.

Schema di lavoro



Elaborazione dati con ANOVA

Prova	Conc 1	Conc 2	media
1	1,115	0,954	1,0345
2	0,954	0,911	0,9325
3	0,998	1,029	1,0135
4	0,94	0,976	0,958
5	1,078	1,003	1,0405
Media=		0,99580	
varianza tra gruppi MQ=		0,00462	
ripetibilità intermedia=		0,0679882	
varianza in gruppi MQ=		0,0035652	
ripetibilità stretta=		0,059709296	
CV %=		6,00	
t di student (N-1_ 95%) =		2,57	
Lim. Rip.=		0,217	

Calcolo dei vari contributi

Contributo di tipo A

Media	0,99580
Dev. STD=	0,067988

$(\text{stand.dev./media})^2=$	4,66E-03
--------------------------------	----------

Contributi di tipo B

INCERTEZZA DOVUTA ALLA TARATURA

Sc=	1,994687
Media=	15,26960

$(\text{Sc/media})^2 =$	1,71E-02
-------------------------	----------

CALCOLO DELL'INCERTEZZA COMPOSTA

$$U^2 = 2,17E-02$$

$$U = 0,14678$$

CALCOLO DELL'INCERTEZZA ESTESA

Veff. = infiniti

t di student_{95%} = 2,00

Uestesa = 0,294

Risultato = 0,996

% 29

Dati di precisione del CI

	Concentrazione media	Ripetibilità stretta	Ripetibilità intermedia	CV %	Limite di ripetibilità
<u>1° livello</u>	0.57650	0.06227	0.06591	11	0.22
<u>2° livello</u>	0.99580	0.05971	0.06798	6.0	0.22

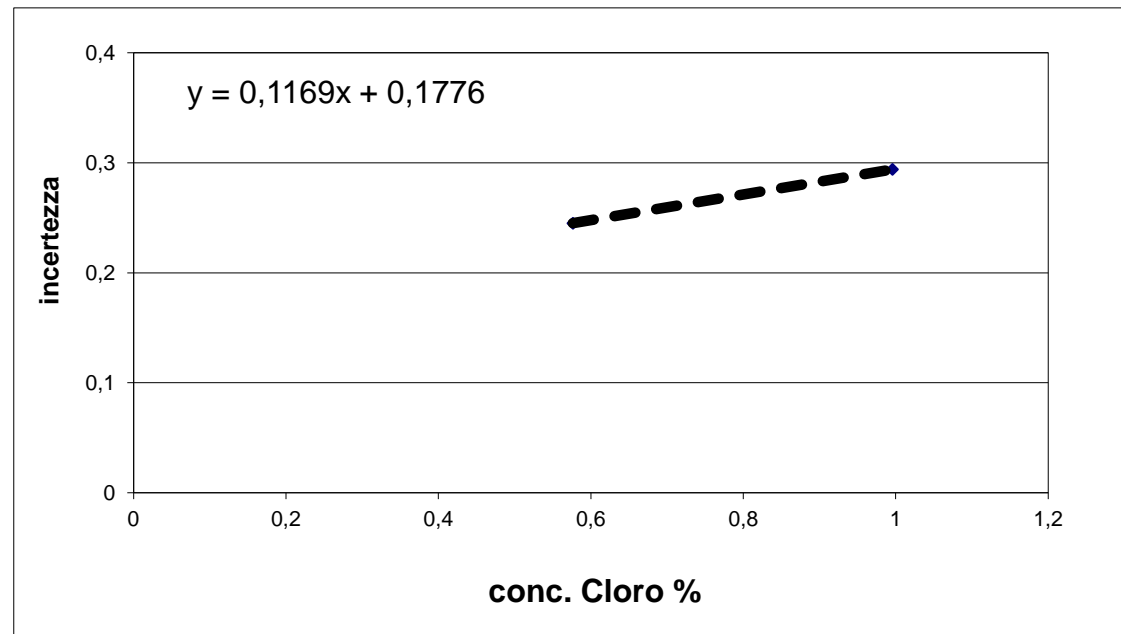
Dati in % t.q.

Incertezza vs Concentrazione



	Concentrazione media	Inc. estesa	Inc. estesa %
<u>1° livello</u>	0.57650	0.245	43
<u>2° livello</u>	0.99580	0.294	29

Cloro



Verifica della precisione

Si è proceduti al confronto dei dati ottenuti (ripetibilità e riproducibilità) con quelli presenti nel progetto QUOVADIS utilizzando questi valori come valori massimi accettabili per i parametri ripetibilità e riproducibilità.

La matrice presa in considerazione per il confronto è la seguente:

- *Sample type D – SRF produced from Municipal waste*

Confronto

Dati **QUOVADIS** per CI

	Valore medio % CI	CV _r %	CV _R %
<i>Sample type D</i>	0.57	17.9	26.8

È un obbligo del laboratorio!

Dati di **laboratorio** per CI

Valore %	CV _r %	CV _R %
0.58	11	21.5

$$F_{0.95; v(\sigma_r); v(s_r)} \leq (s_r / \sigma_r) \leq F_{0.95; v(s_r); v(\sigma_r)}$$

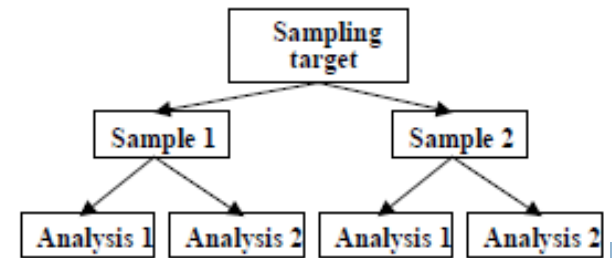
Espressione del risultato

	$[\text{Cl}]_m \%$	Incertezza estesa
1° livello	0.58 ± 0.23	
2° livello	0.99 ± 0.22	

Stima del recupero

Cloro	Concentrazione letta mg/L Cl	Fortificazione mg/L Cl	Concentrazione trovata mg/L Cl (differenza)	Recupero (%)
Prova 1	31,9889	15	16,9889	113
Prova 2	31,0765	15	16,0765	107
Prova 3	31,3409	15	16,3409	109
Prova 4	31,0552	15	16,0552	107
Prova 5	31,8463	15	16,8463	112
			media	110

Incertezza di campionamento



C1A1 Cr mg/kg	C1A2 Cr mg/kg	C2A1 Cr mg/kg	C2A2 Cr mg/kg
465,00	472,00	489,00	465,000
392,00	434,00	151,00	167,000
36,00	25,00	68,00	73,000
201,00	206,00	397,00	350,000
119,000	121,000	108,000	102,000
38,000	37,000	52,000	76,000
174,000	177,000	126,000	123,000
135,000	130,000	122,000	130,000
210	231	318,000	316,000
197	195	47,000	44,000
10	10	10	10
media generale		192,98	mg/kg

Manuale UNICHIM 202:2009

	Target	Campionamento	Analisi
	472,75	8,5	312,5
	286,00	254	1010
	50,50	40	73
	288,50	170	1117
	112,50	15	20
	50,75	26,5	288,5
	150,00	51	9
	129,25	6,5	44,5
	268,75	96,5	222,5
	120,75	150,5	6,5
Gradi libertà	9	10	20
Somma quadrati (mg/kg) ²	$4 * \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	$\sum_{i=1}^n (d_{i,C1,C2})^2$	$\sum_{i=1}^n (d_{i,C1,C2})^2 + \sum_{i=1}^n (d_{i,C1,C2})^2$
	639688	130621	3104
Medio quadratico Q (mg/kg) ²	71076	13062	155
	$Q_{target} = 4s^2_{target} + 2s^2_{camp} + s^2_{an}$	$Q_{camp} = 2s^2_{camp} + s^2_{an}$	$Q_{an} = s^2_{an}$
Varianza (mg/kg) ²	14504	6453,48	155
Scarto tipo mg/kg	120,4	80,3	12,5
Fsp	5,44	84,2	
Fteor (95%)	3,02	2,35	

ANOVA A
CASCATA

Incertezza di campionamento
estesa relativa % =

83 % (k = 2, P = 95%)

Tabella 1, Annex K EN 15442

Chromium	Relative repeatability	48 %	150 %
	Relative reproducibility	46 %	140 %

Cifre significative, decimali e limite

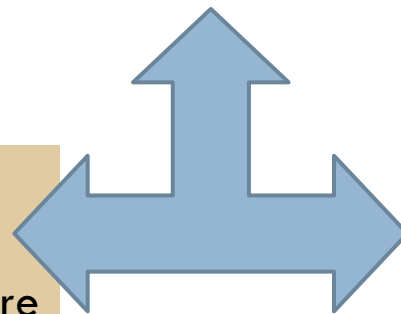
Cromo limite: 100 mg/kg s.s.

Il fuori limite è per concentrazioni > 100 , quindi il materiale è conforme per concentrazioni ≤ 100 (uguale compreso).

Esempio: Mediana = 100,23 mg/kg s.s.

È conforme?

Per effettuare il confronto, il risultato deve essere espresso con le stesse modalità del limite: si deve arrotondare



Mediana = 100

Stabilire la classe per CI (CSS)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NCV MJ/kg (ar)	8,5	9,9	9,9	10,0	10,1	10,5	10,9	11,1	11,5	12,0
CI % (d)	0,66	0,85	0,85	0,87	0,95	0,96	0,97	1,02	1,11	1,21
Hg mg/MJ (ar)	0,018	0,020	0,020	0,020	0,023	0,025	0,027	0,030	0,032	0,051

Valore medio = 0,94% d \longrightarrow 0,9% d

s = 0,14% d

Upper limit (95%) = 1,03% d

1,0% d

$$\bar{X} = \bar{X} \pm 1,96 \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Paragrafo 8,
EN 15359:2011

Codice di classe = 3

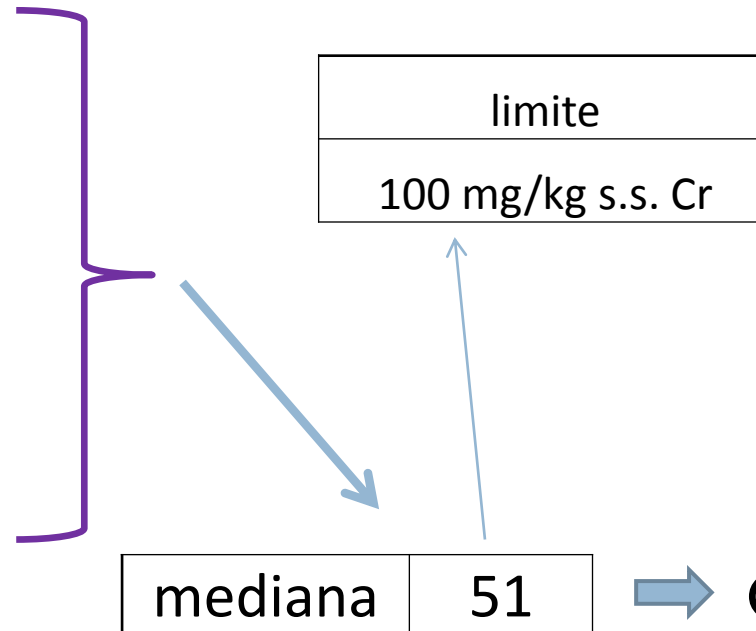
Confronto con limite di riferimento

EN 15359 non dà regole!

CSS

Vale solo
per CSS

n° lotto	mg/kg s.s. Cr
lotto 1	447
lotto 2	26
lotto 3	140
lotto 4	35
lotto 5	210
lotto 6	26
lotto 7	43
lotto 8	16
lotto 9	59
lotto 10	73



Ragionevole certezza



Esempio:

Cromo: (125 ± 42) mg/kg s.s. È fuori limite?

$$\begin{array}{ccc} & \downarrow /2 (=k) & \\ & 21 & \\ & \xrightarrow{\times 1,67} & 34 \\ & \downarrow & \\ 125 - 34 = 91 & < 100 & \end{array}$$

(100 mg/kg s.s.)

***“L’analisi di conformità con i valori limite di legge: il ruolo dell’incertezza associata a risultati di misura”
ISPRA: Manuali e linee guida 52/2009***

Non c’è la ragionevole certezza che sia fuori limite!