



LA DEPURAZIONE DEI REFLUI CONCIARI: problematiche ed esperienze

Arzignano, 06 Aprile 2017

Ing. D.Refosco

Sommario



- Le caratteristiche dei reflui da trattare
- Impatti ambientali e problematiche nella depurazione dei reflui
- Lo schema della depurazione delle acque e l'impianto di ARZIGNANO
- Lo schema di trattamento dei fanghi derivanti dalla depurazione e la linea fanghi dell'impianto di Arzignano
- Le esperienze gestionali e criticità
- Prospettive future



Caratteristiche dei reflui di conceria



Inquinanti contenuti:

- ❑ sostanze organiche provenienti dalla pelle (proteine, grassi...)
- ❑ sostanze provenienti dai prodotti chimici utilizzati in conceria

Consumo di Chemicals in conceria



Tipo di prodotto utilizzato	% in peso
Prodotti inorganici (acidi, basi, solfuri, composti azotati) eccetto sale per conservazione	40
Prodotti organici (acidi, basi, sali)	7
Prodotti concianti (cromo, tannini, altri)	23
Tinture e ausiliari	4
Ingrassi	8
Prodotti per finissaggio (pigmenti, leganti, resine)	10
Solventi organici	5
Tensioattivi	1
Biocidi	0,2
Enzimi	1



Caratteristiche medie reflui ingresso linea industriale (2016)

pH	8,4	
Solfuri (S⁼)	64	mg/l
Cromo (Cr³⁺)	67	mg/l
COD	6191	mg/l
BOD₅	2418	mg/l
TKN	485	mg/l
TSS	2402	mg/l
Tensioattivi tot.	93,6	mg/l
Cloruri	2440	mg/l
Solfati	1482	mg/l



Il confronto con i liquami civili:

Acque di scarico domestiche dei sette comuni della vallata del Chiampo

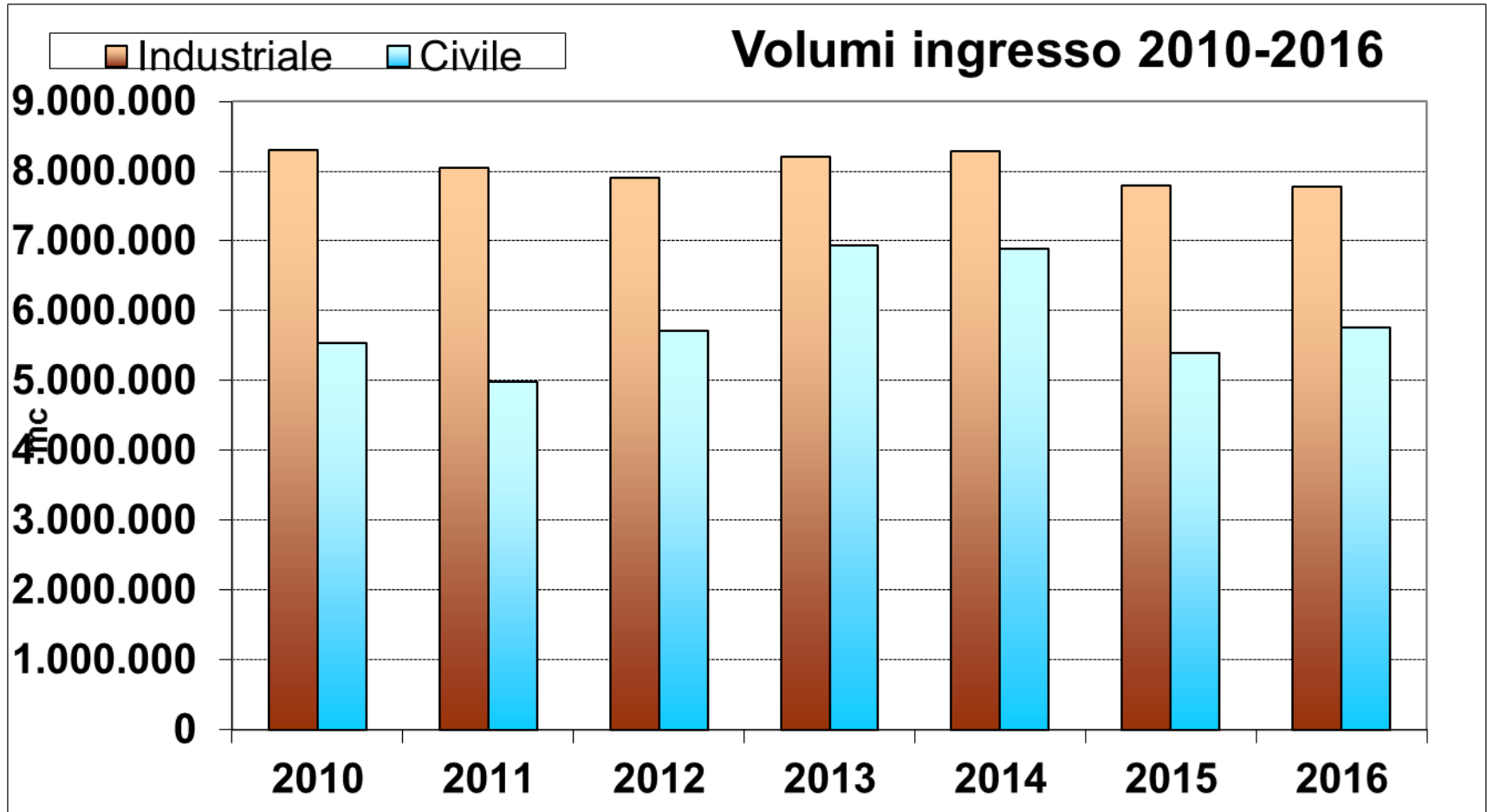
Caratteristiche medie 2016



pH	7,8	
BOD₅	111	mg/l
COD	221	mg/l
TKN	19	mg/l
SST	147	mg/l
P. tot.	3,3	mg/l
Tensioattivi	4,3	mg/l
Cloruri	91	mg/l
Solfati	56	mg/l

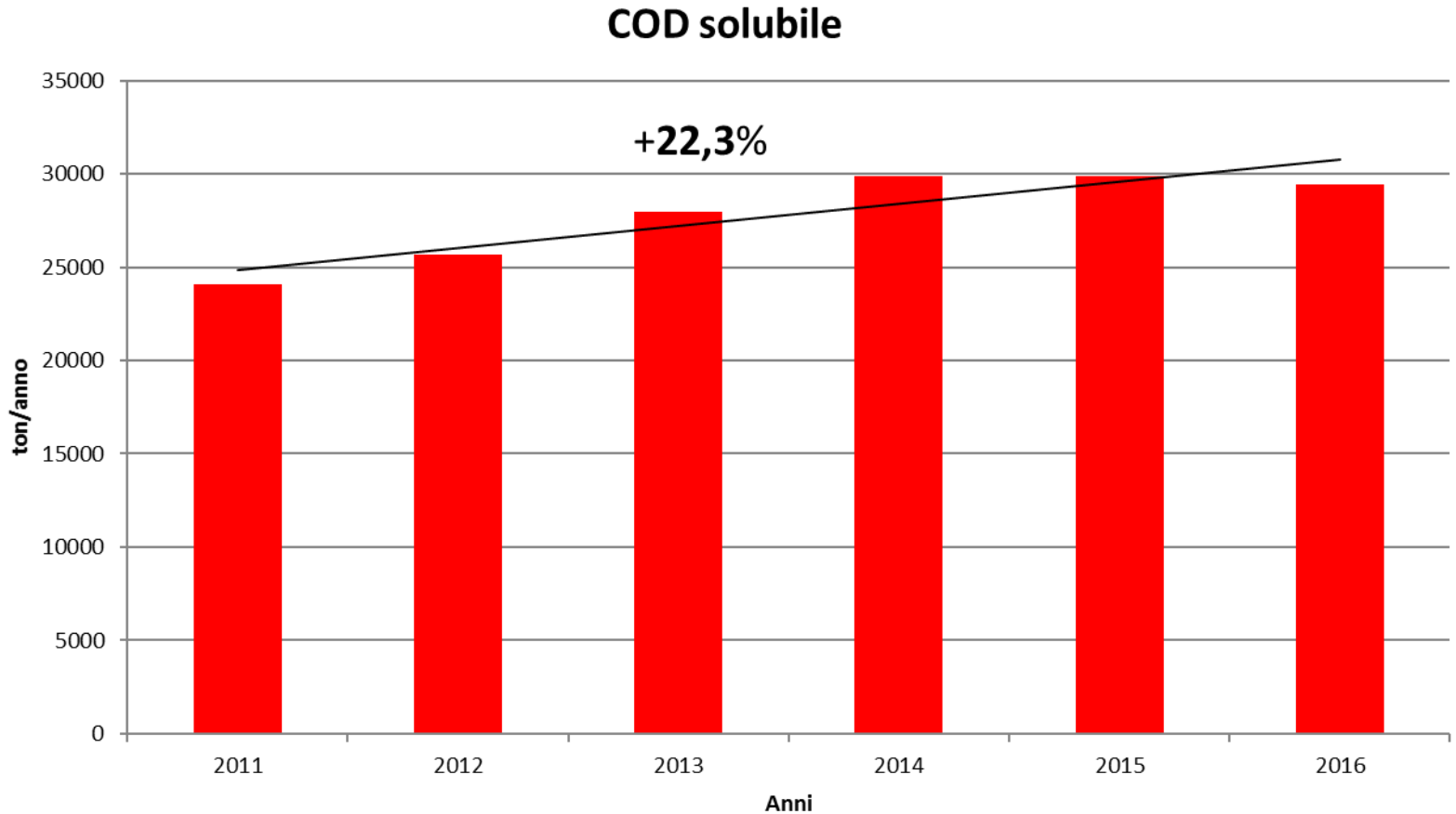


I volumi trattati





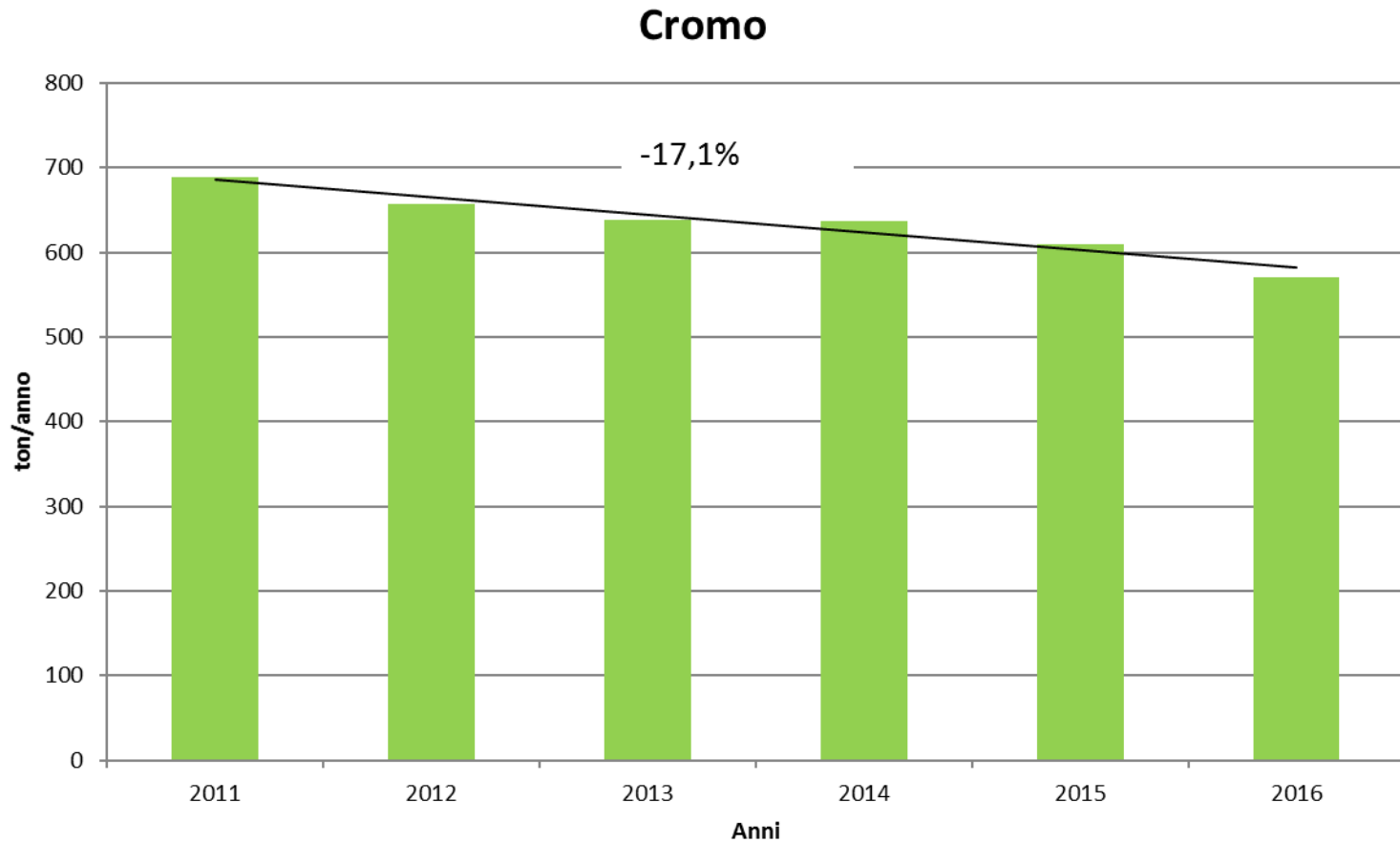
Carichi Ingresso Impianto: COD_{filt.}



AUMENTO DEL 22,3% NEGLI ULTIMI 6 ANNI



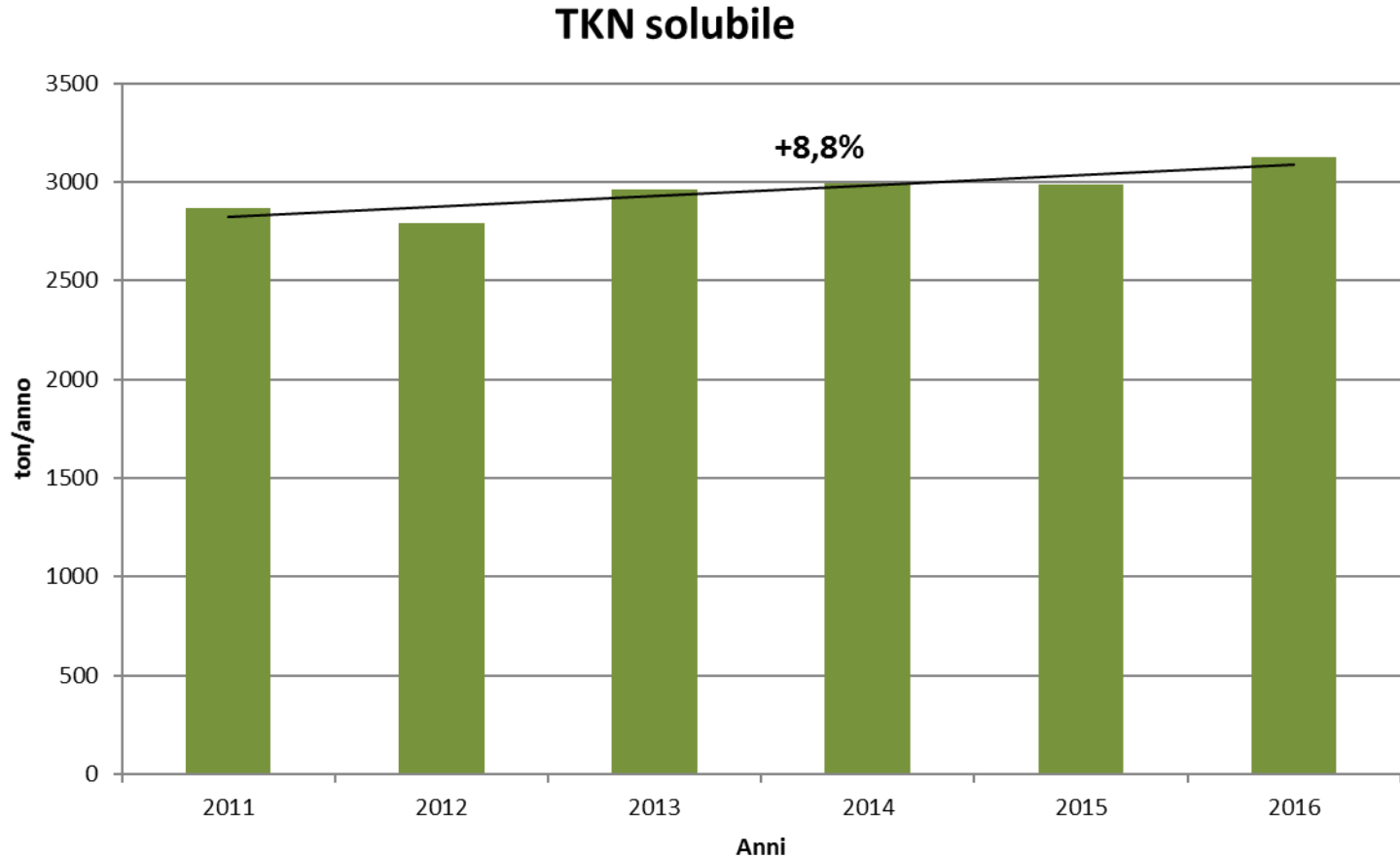
Carichi Cromo



**IL CROMO IN INGRESSO ALL'IMPIANTO CONTINUA A CALARE:
AVVENTO DEL WET WHITE!**



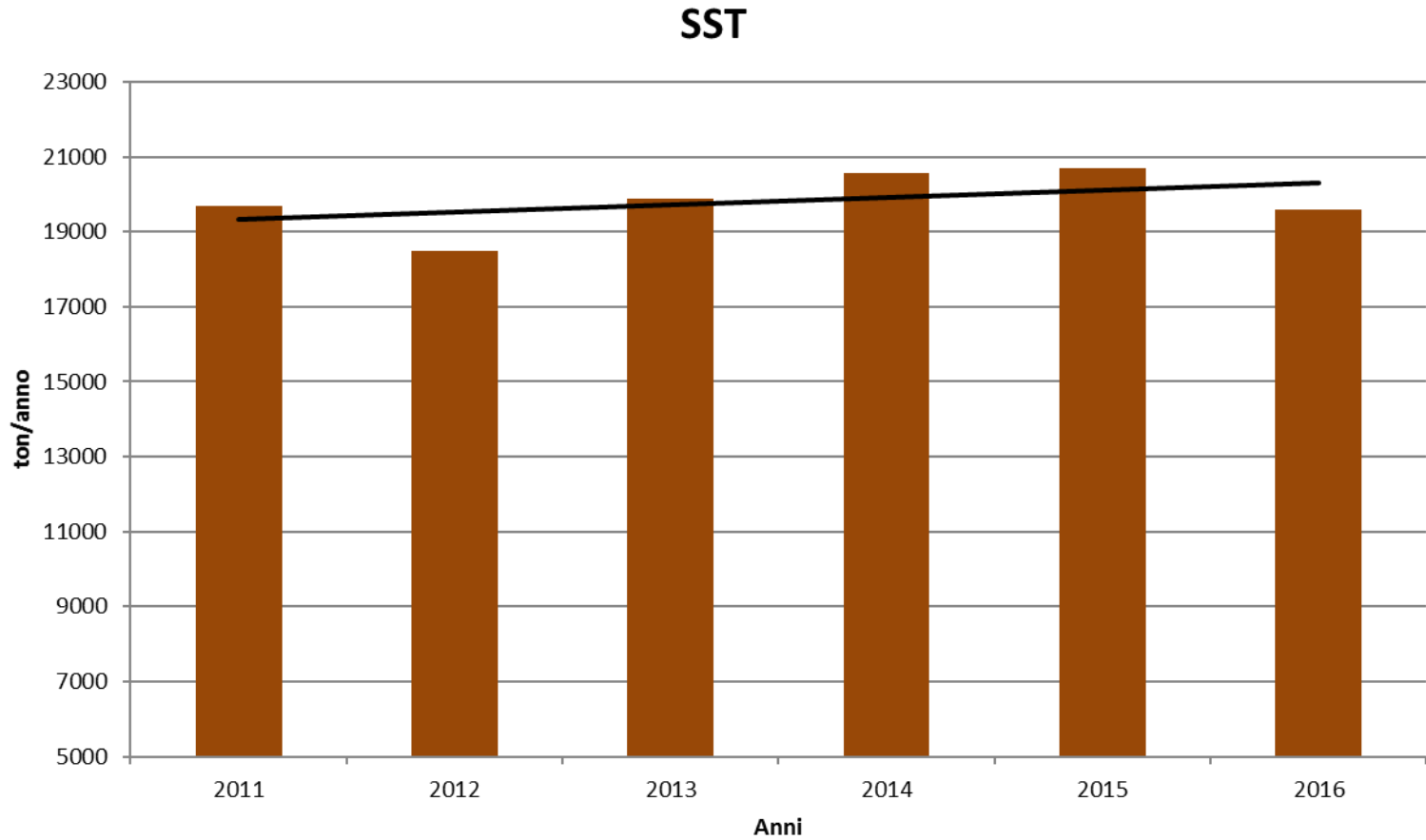
Carichi Ingresso Impianto: TKN_{filt.}



AUMENTO DEL 8,8% NEGLI ULTIMI 6 ANNI

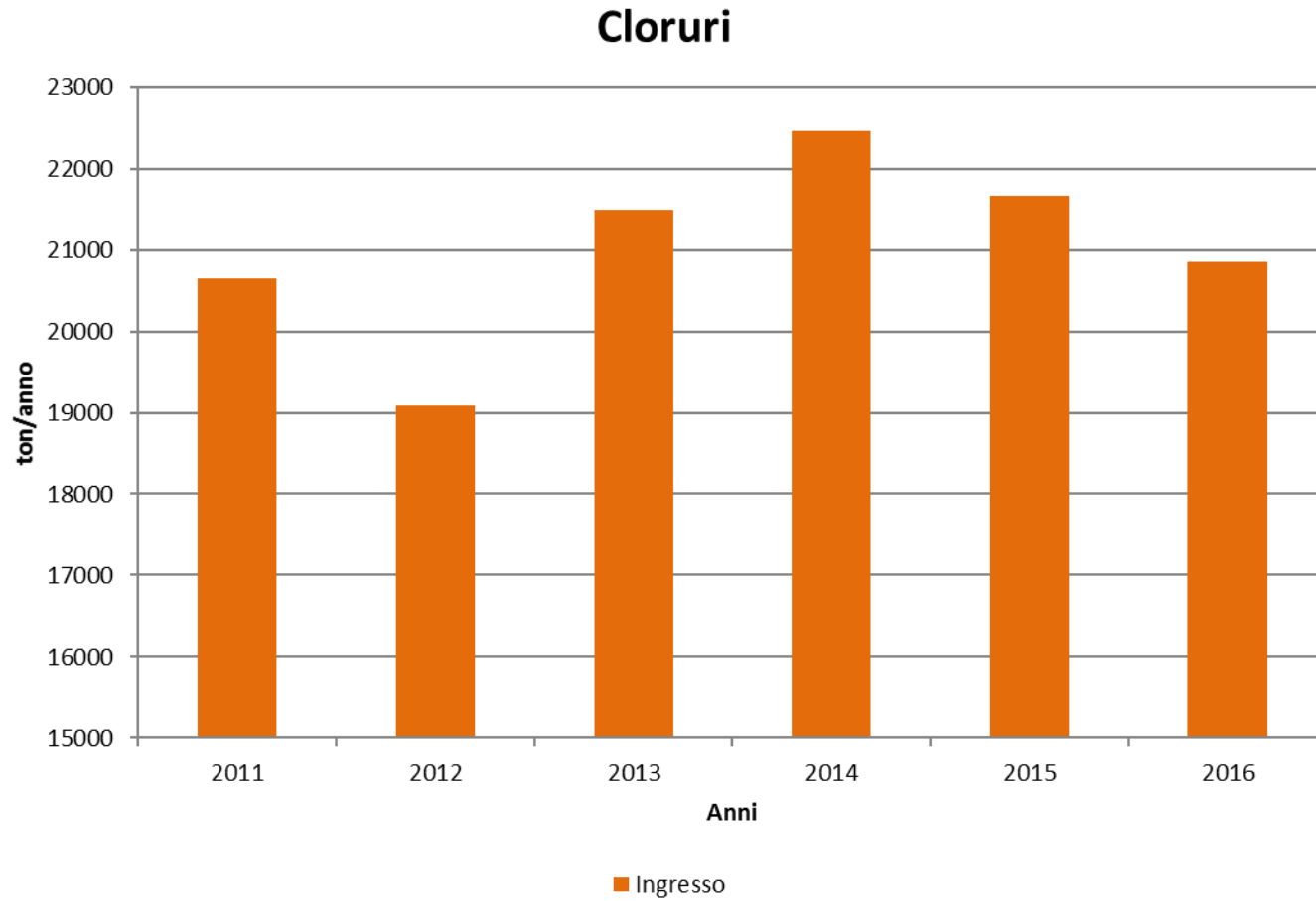


Carichi Ingresso Impianto: SST



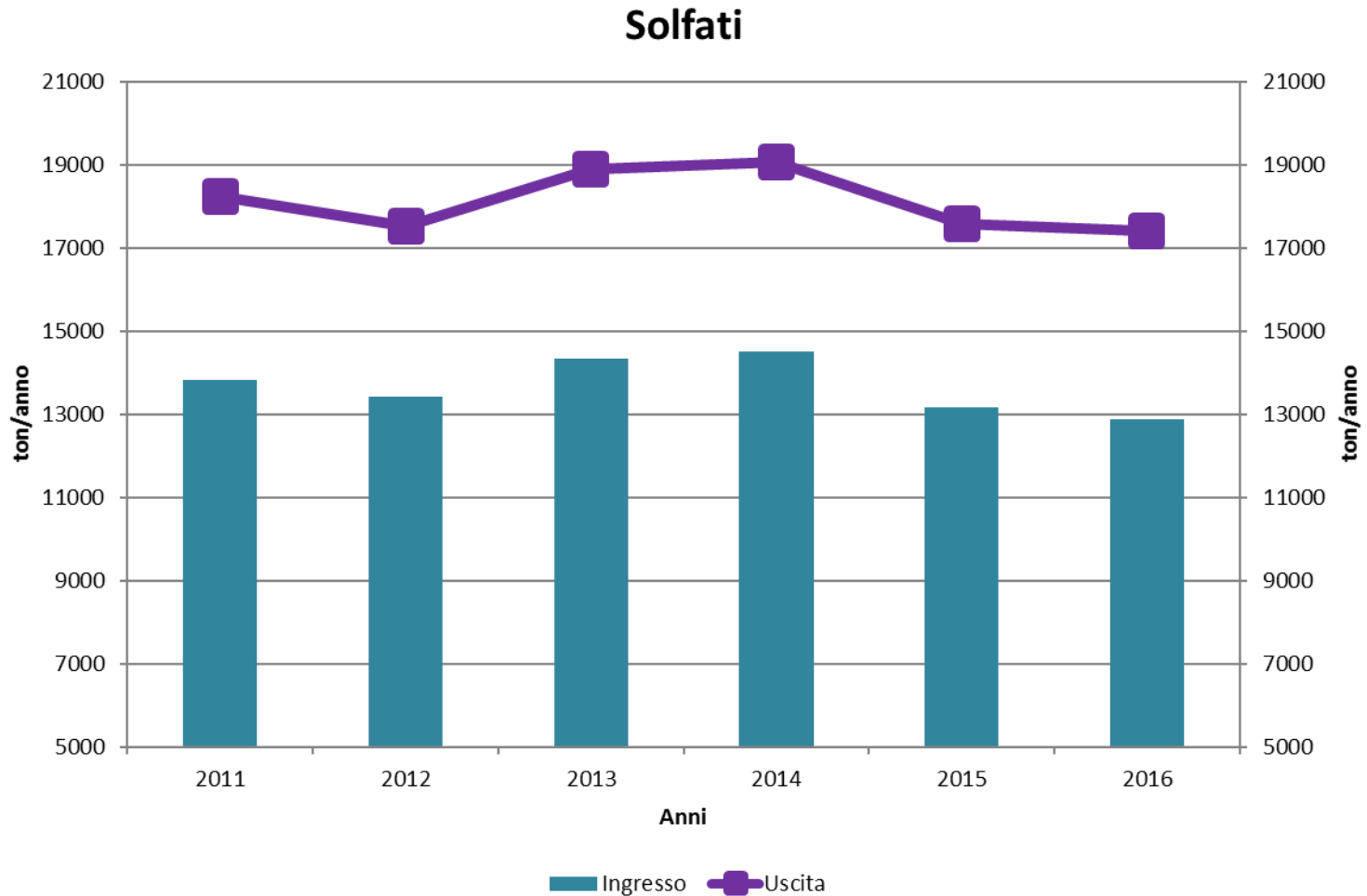


Carichi Ingresso Impianto: Cloruri





Carichi Ingresso/uscita Impianto: Solfati

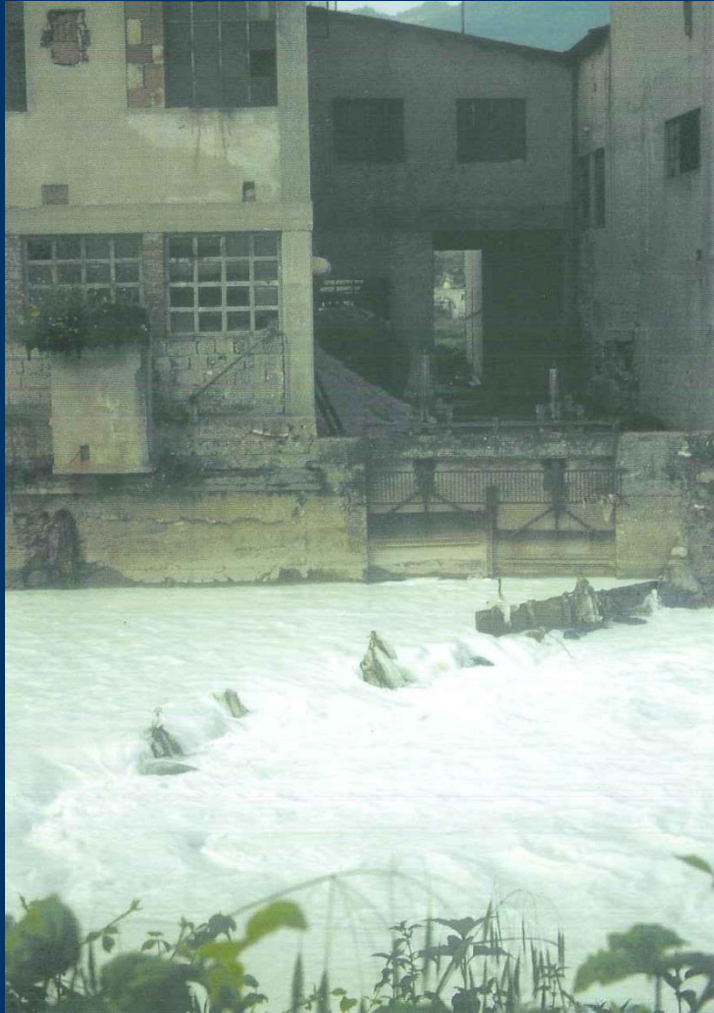




Impatti della concia perchè?

- Circa il **20 – 25 %** in peso di pelle bovina grezza (salata) è trasformato in prodotto nel processo di concia;
- **Il 15 % di materiale organico è rilasciato come solido, o disciolto nell'acqua scaricata.**
- Una tonnellata di pelle grezza genera approssimativamente 600 kg di rifiuti solidi
- 15 - 50 m³ di acqua di scarico.
- Circa 500 kg di prodotti chimici vengono aggiunti.

Impatti Ambientali: ...un tempo



Arzignano 1971- 1982

tratto da: «C'era una volta l'acqua che cambiava colore»- prof. Boscardin

Impatti Ambientali: ...adesso



Cologna Veneta marzo 2017

Impatti Ambientali: ...un tempo



Arzignano 1971

tratto da: «C'era una volta l'acqua che cambiava colore»- prof. Boscardin

Impatti Ambientali: ...adesso



Arzignano: DISCARICA 9

Problematiche connesse con la depurazione delle acque di scarico della conceria



1. Raggiungere elevati rendimenti di abbattimento fino al rispetto dei limiti imposti sull'effluente per i parametri:

- COD (presenza di sostanze difficilmente biodegradabili)
- AZOTO (presenza di sostanze tossiche)
- SALINITA': CLORURI E SOLFATI
- (MICROINQUINANTI: PFAS e prioritarie pericolose)

2. Gestire problematiche connesse con *temperatura, separazione fanghi attivi, schiume, ...*

3. Elevata produzione di fango.

4. Sviluppo di emissioni maleodoranti.



Impianto di depurazione di Arzignano



Portata reflui industriali trattati: **30.000 m³/d**
Portata reflui civili trattati: **15.000 m³/d**
Superficie coperta: **155.000 m²**

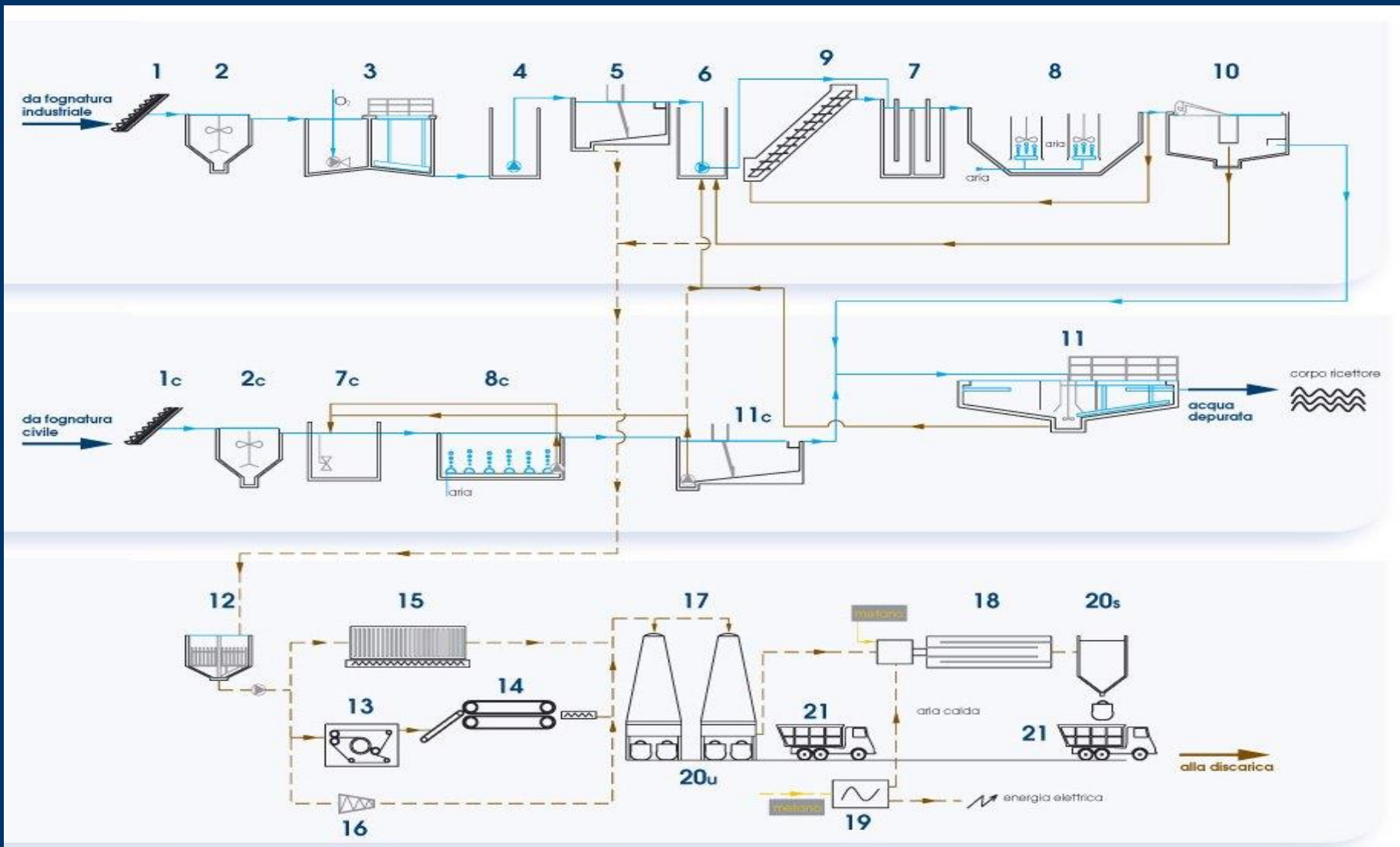




L'evoluzione dell'impianto di depurazione

- 1978-1984:** Avvio trattamento chimico-fisico su parte e poi su tutti i reflui industriali e trattamento biologico «ridotto»
Insieme con reflui civili di parte dei reflui industriali;
- 1985-1989:** Trattamento chimico-fisico e biologico separato della totalità dei reflui industriali e trattamento reflui civili separati
- 1990 ad oggi:** eliminazione del trattamento chimico fisico di precipitazione dei solfuri con solfato ferroso e trattamento biologico di nitrificazione e denitrificazione dei reflui industriali e civili separati, con una fase di chiari-flocculazione finale

Lo schema del processo depurativo



Grigliatura e dissabbiatura industriale



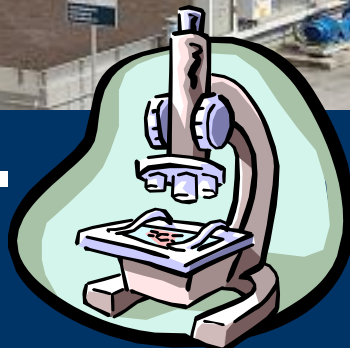
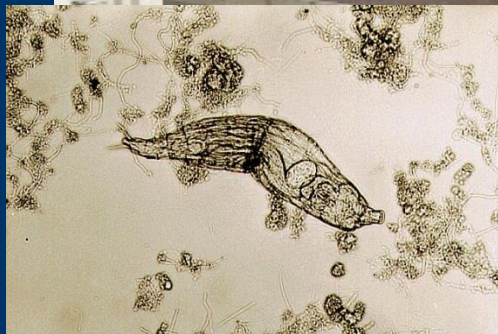
Omogeneizzazione



Sedimentazione primaria



Trattamento biologico



La nitrificazione biologica dell'azoto



- ❑ **La crescita dei microrganismi nitrificanti è molto lenta, pertanto la velocità del processo di nitrificazione è determinante per il dimensionamento dell'impianto**
- ❑ **i microrganismi nitrificanti sono molto sensibili alla presenza di sostanze tossiche, tali sostanze di conseguenza rallentano il processo (solfuri, antimuffa, antibatterici...)**
- ❑ **Sono necessari carichi del fango bassi, quindi grandi volumi per garantire rendimenti elevati e costanti**
- ❑ **E' importante controllare giornalmente l'AUR (Ammonia Uptake Rate) per tenere sotto controllo il processo**

Influenza della Temperatura



- E' un fattore molto importante nella crescita dei microrganismi quindi influenza molto la velocità delle reazioni biologiche
- La nitrificazione è il processo che maggiormente risente delle basse di temperature: l'inverno è un periodo critico, in particolare la ripresa dopo la pausa Natalizia
- Nella gestione dell'impianto è fondamentale tener conto del fattore temperatura, per prevenire possibili riduzioni del rendimento di nitrificazione



Controllo della temperatura

Si dovrebbero evitare temperature superiori ai 36-37 °C per non incorrere in:

- diminuzione velocità di nitrificazione
- aumento della concentrazione di azoto nitroso
- deflocculazione del fango attivo
- elevato valore del COD allo scarico (lisi delle cellule)

Ad aggravare la situazione si aggiunga che d'estate si ha un maggior uso di prodotti antimuffa quindi un aumento della tossicità



Vasche di ossidazione biologica

linea 1



Vasche 1, 2, 3, 4
Volume= 7.000 m³/cad.

linea 2



Vasca 7
Volume=28.000 m³



Vasche 5, 6
Volume= 14.000 m³/cad.



Vasche 8A, 8B
Volume= 14.000 m³/cad.

Vasche di ossidazione biologica – soffiante



Denitrificazione biologica



- ❑ Il processo è favorito dalla presenza di sostanze facilmente biodegradabili
- ❑ Deve essere garantito un rapporto $COD / TKN > 7-7.5$
- ❑ I pre-trattamenti deprimono il rapporto COD / TKN diminuendo l'efficienza della denitrificazione

Denitrificazione biologica



$$\text{COD}_f/\text{TKN}_f = 8,4$$

La separazione dei fanghi attivi



In presenza di elevate concentrazioni di sostanze organiche rapidamente biodegradabili e sostanze grasse si formano microrganismi di tipo filamentoso che riducono la velocità di sedimentazione

Durante l'inverno la differenza di densità fra il fango e il liquame diminuisce e di conseguenza aumenta la difficoltà di separazione dei fanghi

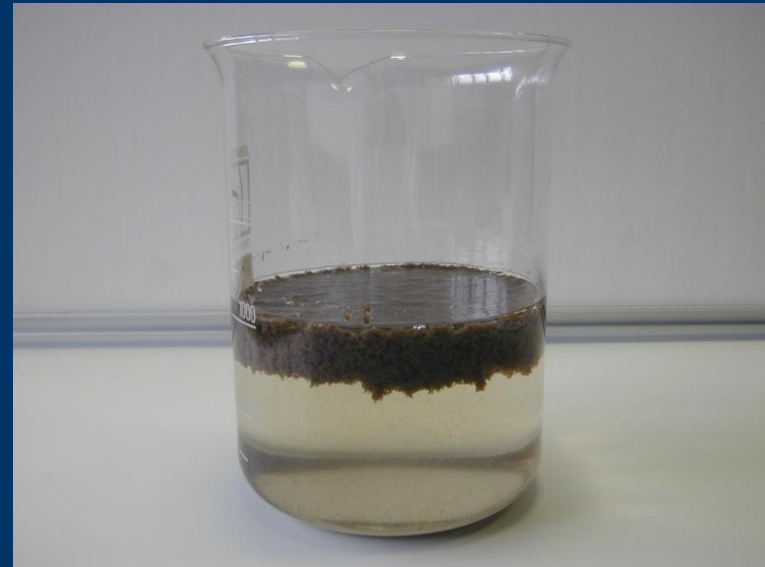
La velocità di sedimentazione di massa si riduce con l'aumento della concentrazione di fanghi attivi, che in genere si verifica d'inverno



Separazione fanghi attivi per flottazione



Fanghi attivi in ossidazione biologica



Fanghi attivi dopo flottazione



La separazione dei fanghi attivi

La flottazione è il cuore del processo:

VANTAGGI:

- consente la separazione del fango, anche in presenza di bulking e foaming biologico;
- riduce il volume delle vasche di aerazione;
- garantisce una eccellente e costante chiarificazione dell'effluente
- Consente di ottenere un fango flottato già ispessito

SVANTAGGI:

Elevato consumo di energia elettrica

Elevato consumo di flocculanti organici



Flottatore





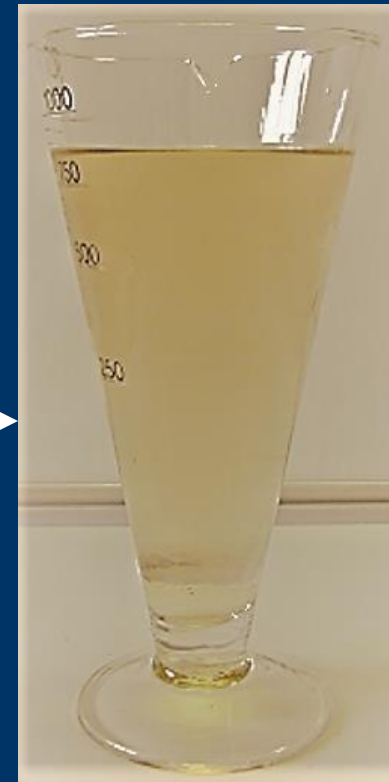
Flottatore





Linea acque industriale + civile

Chiariflocculazione





Principali parametri analitici di scarico

Parametro	Valori medi (2016) (mg/l)	Conc. limite (mg/l)	RENDIMENTO %	BREF 2003 %
COD	112	150	96,7	85-95
BOD ₅	<5	25	99,8	90-97
TSS	14	35	99,0	90-98
TKN	9,6	-	97,3	80-90
N-NH ₄	< 0,4	15	99,8	-
N-NO ₂	0,05	0,6	-	-
N-NO ₃	14	20	-	-
Cr ³⁺	0,382	2	99,0	<1 (mg/l)
S ⁻⁻	<0,2	1	~100	<1 (mg/l)
Cl ⁻	1414	1830		-
SO ₄ ⁻⁻	1162	1530		-



Fanghi dalla linea acque: ispessimento



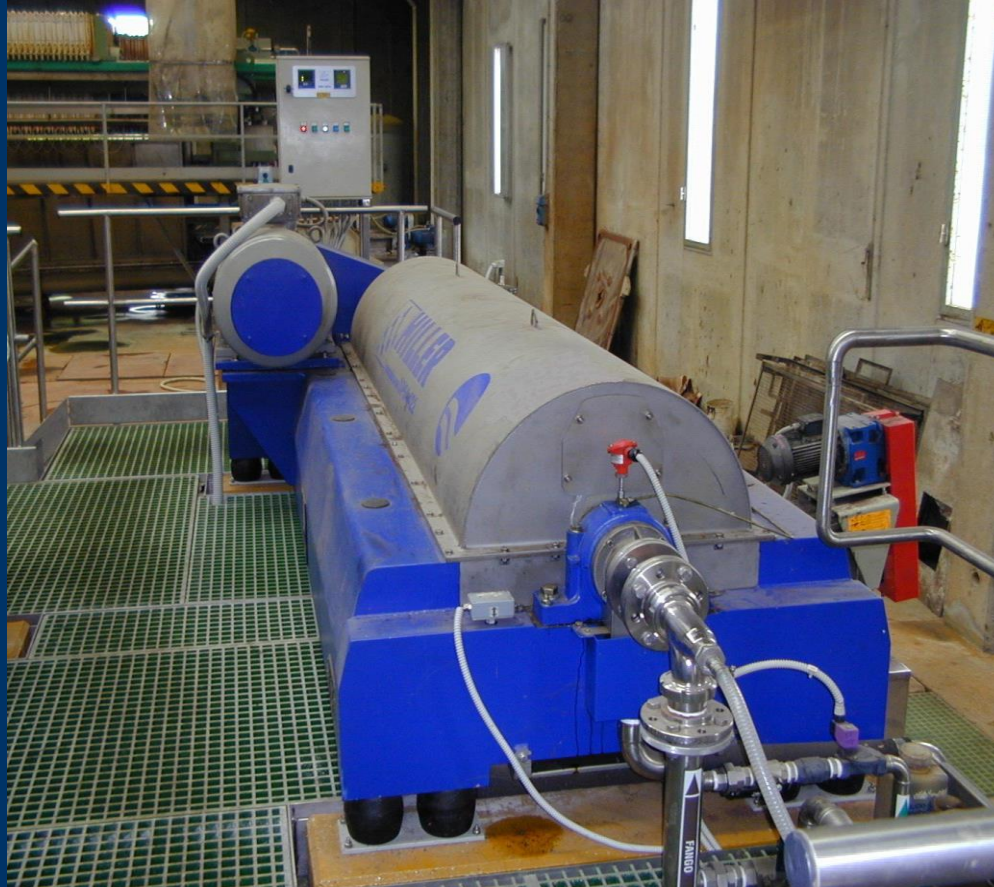
Contenuto di acqua: ca. 95%



Disidratazione con filtropresse



Disidratazione con decanter centrifughi





Fango dopo disidratazione



Contenuto di acqua: circa 70-75%

Essiccamento fanghi



Essiccamento fanghi



scambiatori di calore a spirale

Sistema di raffreddamento acqua a circuito chiuso mediante torri evaporative



Essiccamento fanghi

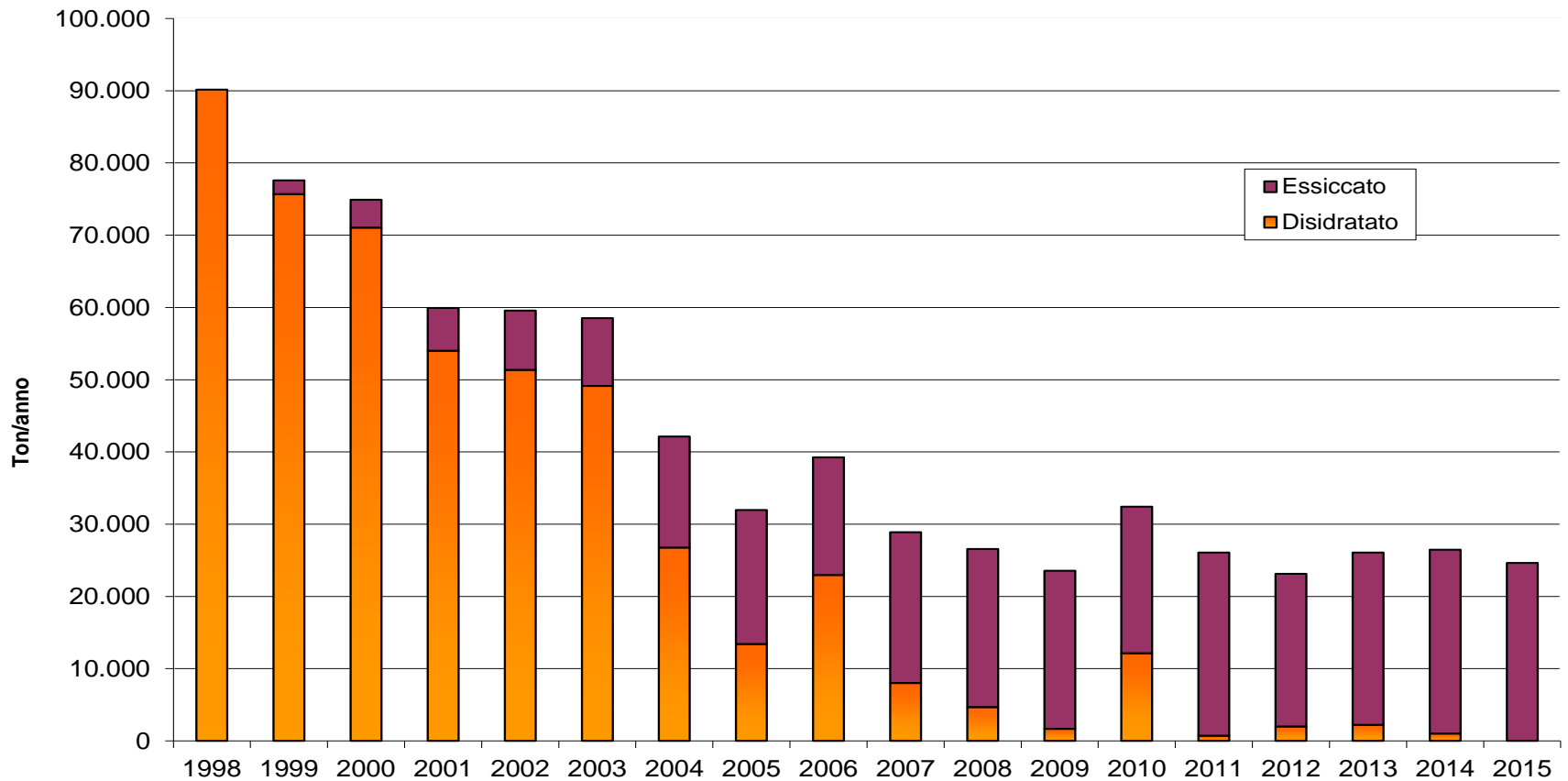


Fango essiccato:
Contenuto di acqua: circa 10%



Insaccamento e trasporto fanghi

Produzione fanghi



Trattamento emissioni



Essiccamento fanghi: trattamento odori

bio-scrubber



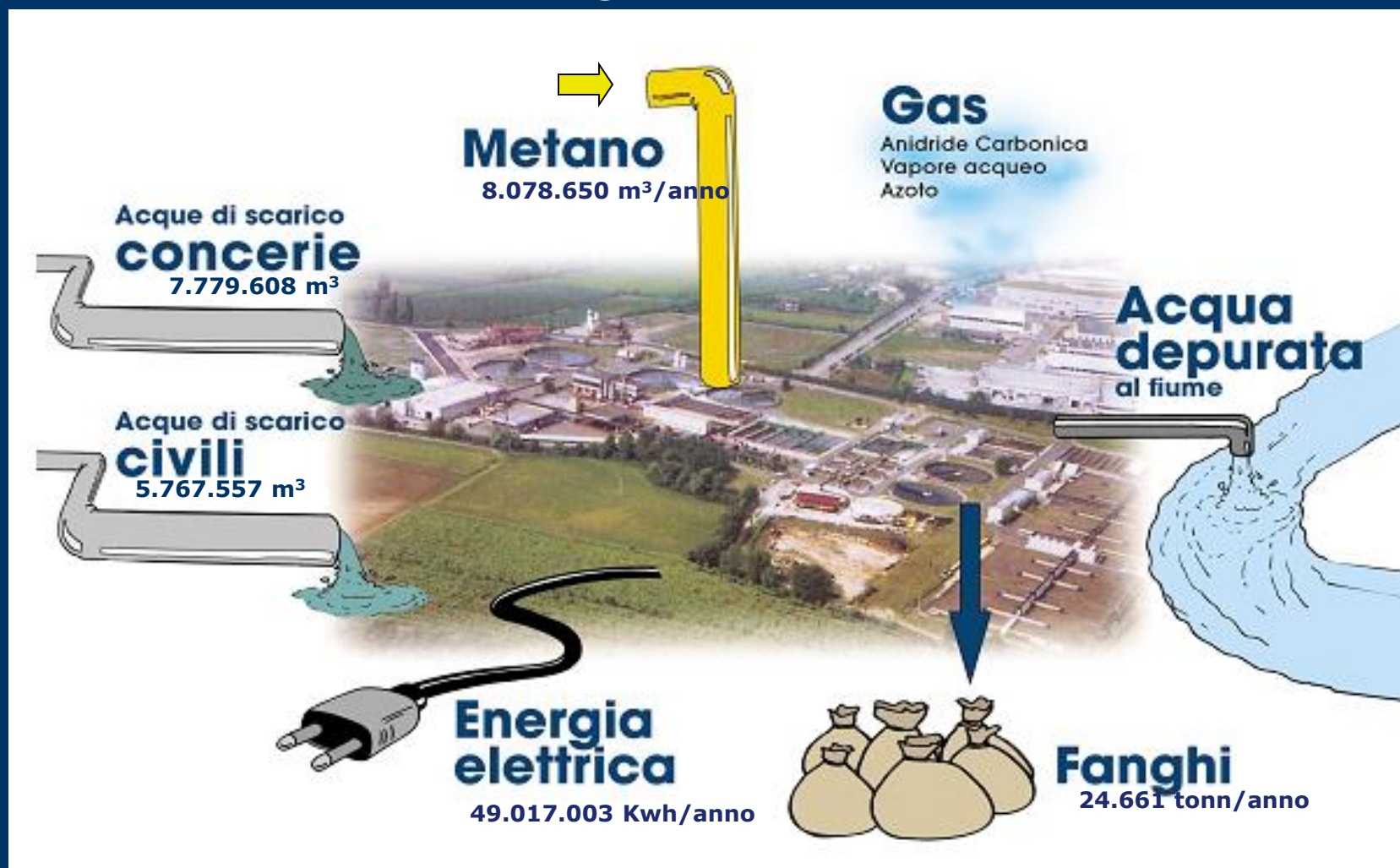
biofiltro



Ossidatore termico rigenerativo



Il depuratore di Arzignano – bilancio 2016





Problematiche connesse con l'essiccamento del fango

- L'essiccamento di un composto con elevato contenuto di sostanze organiche (73-76%) comporta rischi di incendio e necessita di impianti soggetti a normativa ATEX**
- Il fango ha capacità di autoriscaldamento e nell'essiccamento, negli stoccaggi e nel trasporto è necessario adottare procedure idonee per evitare problematiche e adempiere agli obblighi di legge**
- L'elevato contenuto di cromo e di sostanze organiche comporta il rischio, in talune condizioni, di ottenere un fango con elevato cromo solubile**



Problematiche connesse lo smaltimento del fango

- **Difficoltà di reperimento dei siti (quantità elevata)**
- **Il numero di discariche in cui il fango è smaltibile è sempre più limitato, essendo le discariche in Italia fortemente saturate dai rifiuti provenienti dalla cernita degli RSU**
- **L'elevato contenuto di sostanza organica implica elevati valori di certi parametri che rendono sempre più difficoltoso lo smaltimento in discarica secondo la legislazione (PCI, DOC, IRDP, ...)**
- **Difficile trovare discariche disponibili a smaltire un fango che può comportare sviluppo di odori durante la coltivazione**



Possibilità di riutilizzo dei fanghi

- **NO AGRICOLTURA:** derivante da attività industriale con elevato uso di svariati prodotti chimici, alcuni potenzialmente pericolosi (biocidi, antimuffa, composti fenolici, ecc.)
 - **Politica Ambientale di Acque del Chiampo.**
- **Altri riutilizzi preclusi da qualità/quantità:**
 - per riutilizzo in cementifici o manufatti per edilizia: Cr tot deve $<1000\text{ppm}$ e fraz. organ. $<30\%$ (D.M. 5/02/1998)
 - per riutilizzo per produzione laterizi: $\text{Cr} < 0,3\%$ (D.M. 5/02/1998)



RECUPERO ENERGETICO → trattamento Termico



Problematiche manifestatesi negli ultimi anni

Di tipo gestionale:

- Presenza di elevato contenuto di sostanze grasse con problemi in:**
 - Grigliatura**
 - Sedimentazione primaria (flottazione del fango)**
 - Disidratazione del fango (riduzione della potenzialità delle filtropresse)**
 - Essiccamento del fango: otturazione di scambiatori e di altre attrezzature con pericolo anche di incendio per autorisc.**



Criticità manifestatesi negli ultimi anni

Di tipo gestionale:

- Elevata presenza di schiume nelle vasche di ossidazione biologica
- Questo costringe ad una gestione manuale e molto attenta del sistema di aerazione e a volte limita la possibilità di aerare
- In certe vasche può comportare la stratificazione del fango attivo con riduzione del rendimento depurativo

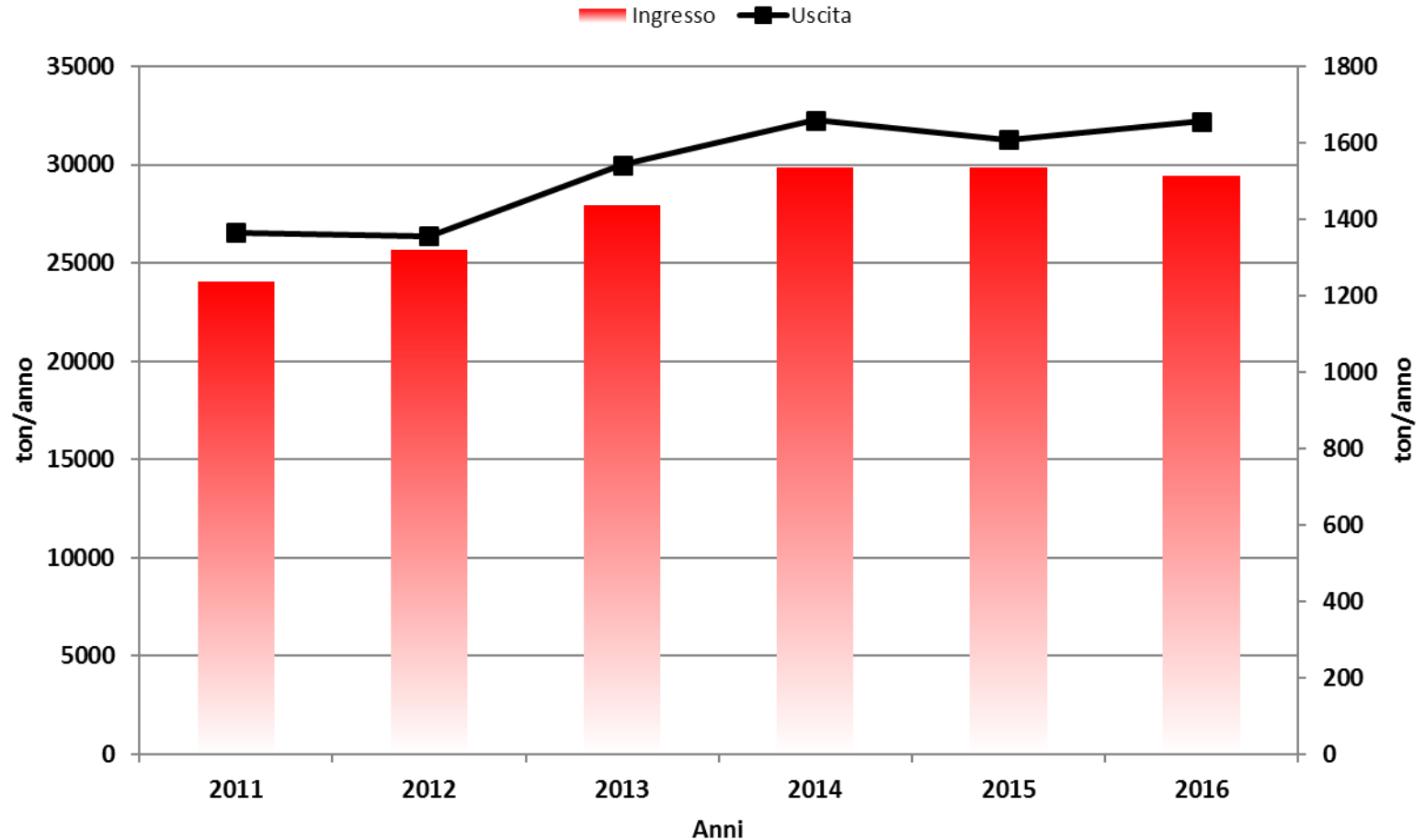


Criticità manifestatesi negli ultimi anni

La presenza costante di una frazione di COD non biodegradabile, concomitante con l'aumento del COD in ingresso ha comportato, nei periodi di ridotta piovosità, un aumento del COD allo scarico e di conseguenza valori di concentrazione allo scarico molto vicini al limite ammesso per lo scarico nel collettore ARiCA



Carichi COD_{filt.}



IL COD IN USCITA SEGUE L'ANDAMENTO DEL COD IN INGRESSO: UNA PARTE NON E' BIODEGRADABILE



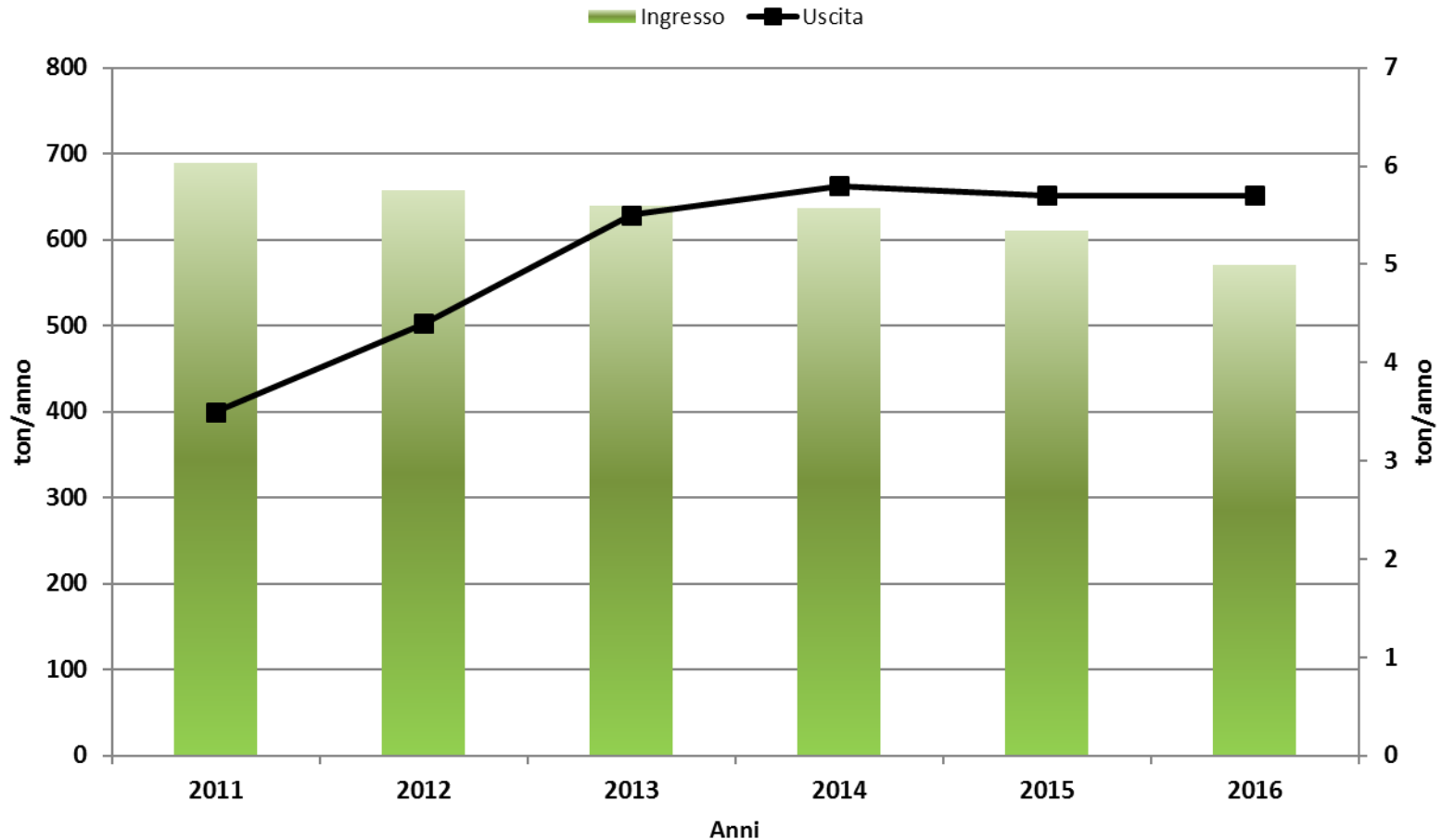
Criticità manifestatesi negli ultimi anni

Dal 2012 il contenuto di cromo allo scarico dell'impianto di depurazione di Arzignano e del collettore finale dei reflui ha iniziato ad aumentare al punto da rendere inefficaci tutti gli sforzi profusi dal 2005 per ridurlo (impegno assunto con l'Accordo di Programma Quadro del 2005, e in fase di rinnovo).

Ciò a fronte di una riduzione del cromo in ingresso → sono aumentate le sostanze chelanti poco biodegradabili utilizzate



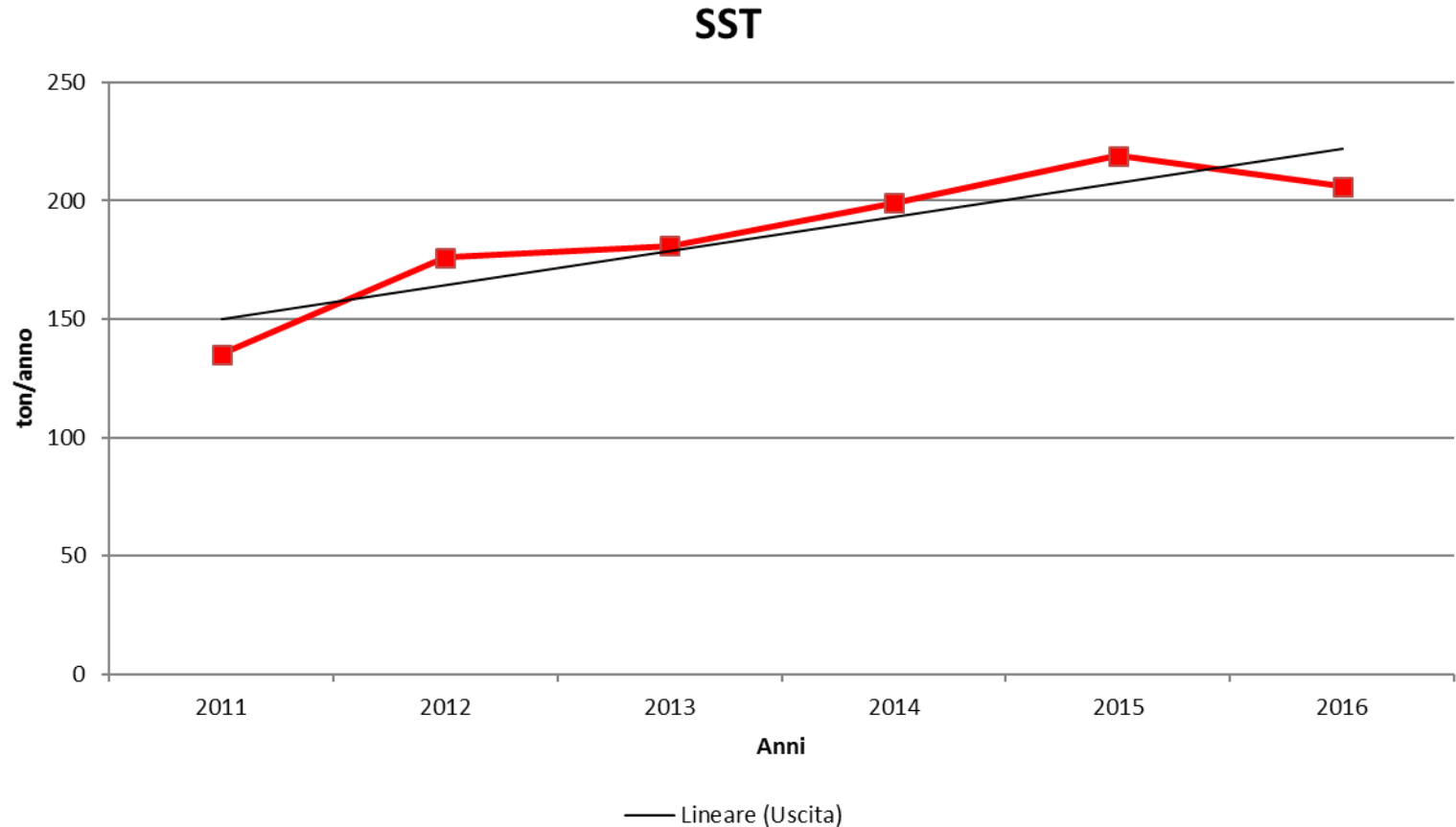
Carichi Ingresso e Out Impianto: Cromo



IN INGRESSO IL CROMO CALA, MA NON CALA QUELLO SCARICATO: LEGATO A COMPOSTI NON BIODEGRADABILI



Carico di solidi sospesi allo scarico.



**AUMENTA LA DIFFICOLTA' NELLA CHIARIFICAZIONE DEL REFLUO:
PRESENZA DI SOSTANZE COLLOIDALI SPESSO ADESIVE**



Criticità manifestatesi negli ultimi anni

E' aumentata la colorazione dei reflui allo scarico:



- **ridotta disinfezione UV per bassa trasmittanza dei liquami**
- **Proteste delle popolazioni a valle dello scarico del collettore**



Criticità manifestatesi negli ultimi anni

...e la temperatura?

- **...continua ad aumentare!!!**

Nel 2016 raggiunti i 37°C

- **fermare per le manutenzioni estive alla prima settimana di agosto è un rischio, sarebbe meglio fermare prima!**



Criticità manifestatesi e quelle probabili nei prossimi anni

Presenza di microinquinanti pericolosi, sostanze prioritarie o sostanze emergenti:

- **PFAS**
- **E quali altre?**



Prospettive future

Per le emissioni odorigene:

- raddoppio della colonna LO-CAT (in corso) e aspirazione da altre fonti di odori

Per la sicurezza idraulica e riduzione impatto energetico:

- Costruzione nuova vasca di ossidazione E e revamping della linea 1 dell'impianto biologico industriale



Prospettive future

Completamento del trattamento terziario:

- Realizzazione di una sezione di ozonizzazione a valle della flottazione industriale

e anche:

- Realizzazione di una sezione di filtrazione e disinfezione del refluo civile depurato per consentire il recupero del refluo nei vari usi all'interno del depuratore:
 - Raffreddamento
 - Preparazione di soluzioni di reagenti
 - lavaggi



Prospettive future

I vantaggi della ozonizzazione

- **Riduzione del COD residuo non degradato dalla sezione biologica industriale**
- **Decolorazione del refluo**
- **Riduzione della concentrazione di tensioattivi allo scarico con riduzione della schiumosità dei reflui**
- **Riduzione del contenuto di cromo allo scarico**
- **Riduzione della concentrazione dei solidi sospesi allo scarico**
- **Disinfezione del refluo industriale**
- **Possibilità di riduzione del contenuto di microinquinanti allo scarico**





Prospettive future

Gli svantaggi della ozonizzazione

- Il costo di investimento per la costruzione dell'impianto è molto elevato (circa 12 milioni di €)
- Il costo ambientale è elevato (produzione di gas clima alteranti) a causa dell'elevato consumo energetico (2 MWh)
- Il costo di esercizio è elevato per elevato consumo di energia elettrica e di ossigeno e per i costi di manutenzione
- L'ozono è un gas tossico per cui l'impianto deve essere realizzato e condotto con elevato grado di attenzione



Prospettive future

Quali i compiti dei tecnici di conceria e dei chimici del cuoio

- **Aumento della sensibilità verso le problematiche ambientali e analisi più approfondita e critica dei composti utilizzati**
- **Ridurre al massimo la presenza nei chemicals utilizzati/prodotti di microinquinanti pericolosi perché toglierli a monte costa molto meno che depurarli a valle**



Grazie per l'attenzione!

Ing. D.Refosco