

ITALIAN LEATHER
RESEARCH INSTITUTE



STAZIONE SPERIMENTALE
PER L'INDUSTRIA DELLE PELLI
E DELLE MATERIE CONCIANTI

OTTOBRE 2023

REPORT

Tecnologie per il trattamento dei reflui
conciari: stato dell'arte e scenari futuri

Ing. PhD Bianca Maria Bresolin,
Tecnologo di Ricerca SSIP

Tecnologie per il trattamento dei reflui conciari: stato dell'arte e scenari futuri

L'industria conciaria italiana ha un impatto molto importante, non solo a livello nazionale, ma anche internazionale; infatti, rappresenta a livello di produzione il 61% in Europa, a livello economico il 63% in Europa e il 24% nel mondo.

Immaginando l'industria conciaria come un sistema INPUT-OUTPUT abbiamo come entrate: l'acqua, i prodotti chimici, l'aria e la pelle grezza, sottoprodotto dell'industria agro-alimentare; in uscita abbiamo: la produzione del finito o semilavorato, le emissioni in aria, gli scarti solidi, e i reflui. Mediamente, è stato stimato che per una tonnellata di pelle grezza salata si producano tra i quaranta e i cinquanta metri cubi di reflu.

Le peculiarità del reflu industriale conciario, rispetto agli altri reflui industriali o civili, sono: **la discontinuità**, intesa come alimentazione volumetrica e di carichi inquinanti, sia a breve termine, quindi giornalmente, che a lungo termine; **i carichi di inquinanti** inorganici e organici anche provenienti dalla pelle grezza stessa, ogni fase del step di lavorazione infatti ha una certa specificità per quanto riguarda i reflui e possiamo riassumerli in REFLUO DA RINVERDIMENTO, REFLUO DA PRE-CONCIA, REFLUI DA CONCIA E REFLUI DA RTI (riconcia, tintura e ingrasso); ed infine **la presenza di sostanze tossiche**, allarmanti per ECHA (agenzia europea per le sostanze chimiche), definite come SVHC (substances of very high concern), e **sostanze recalcitranti** che si mantengono a lungo nell'ambiente e negli organismi (bioaccumulo), aumentano in concentrazione risalendo la catena alimentare (biomagnificazione), sono tossiche e difficilmente rimuovibili con i trattamenti convenzionali fisico-chimici e biologici.

Generalmente, i parametri che definiscono i reflui conciari sono numerosi, li riportiamo in **Tabella 1**, i riferimenti legislativi possono essere consultati alla tabella 3 del D-Lgs 152/2006.

Tabella 1: Parametri dei reflui conciari e unità di misura

PARAMETRO	UNITA' DI MISURA
BOD5: richiesta di ossigeno biologico	mgO ₂ /L
COD: richiesta di ossigeno chimico	mgO ₂ /L
BOD/COD: rapporto di biodegradabilità	-
TS: solidi totali	mg/L
TSS: solidi totali sospesi	mg/L
TDS: solidi totali disciolti	mg/L
Cromo totale	mgCr/L
TKN (KJELDAHL)	mgN/L
Cloruri e solfati	mgCl ⁻ /L, mgSO ₄ ²⁻ /L
Solfuri	mgS/L
Olii naturali e animali e grassi	mg/L
Tannini (polifenoli)	

I trattamenti in un impianto di depurazione possono essere classificati come:

1. PRELIMINARI: rimozione dei solidi sospesi più grossolani e trattamento dei solfuri,
2. PRIMARI: trattamenti chimico-fisici per riduzione dei TSS organici colloidali,
3. SECONDARI: trattamenti biologici per abbattimenti carico organico e TSS non sedimentabili,
4. TERZIARI: perfezionano il trattamento per carico di nutrienti o sostanze non biodegradabili,
5. DISIFEZIONE: abbate la carica microbica dell'acqua in uscita dall'impianto.

In **Figura 1** si riporta l'esempio di un trattamento reflu consortile, considerando la presenza di reflui industriali conciari e urbani.

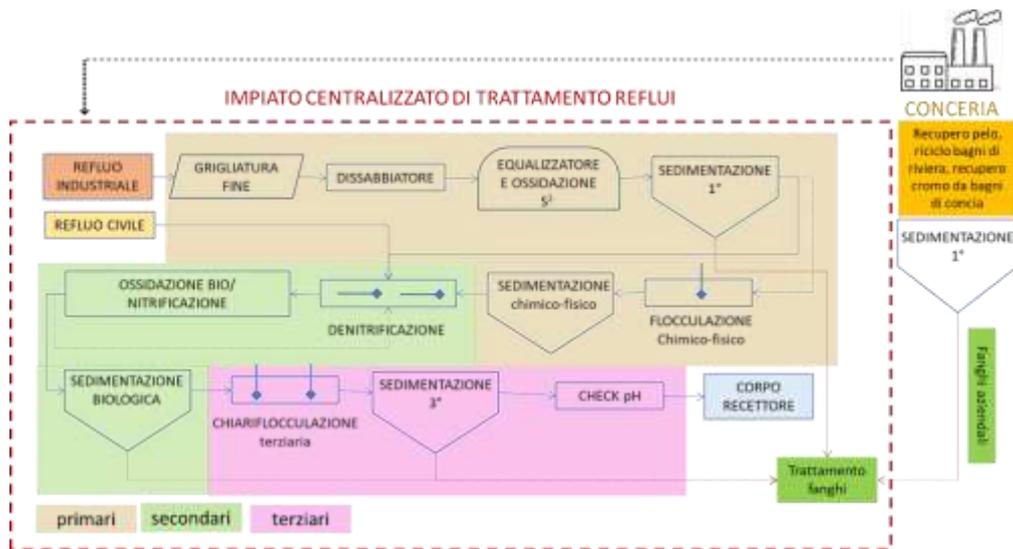


Figura 1: schema impianto consortile per trattamento reflui

In Italia abbiamo 5 principali consorzi di depurazione per le acque reflue conciarie: due in Veneto (Acque del Chiampo e Mediochiampo), uno in Campania a Solofra, e due in Toscana (Cuoidepur e AcquaArno). Si deve notare che gli impianti di depurazione non hanno tutti il medesimo schema di depurazione poiché, oltre che per ragioni pratiche come la disponibilità di tecnologie differenti e di spazio, ricevono tipologie di refluo diverse. La differenza nei reflui può essere principalmente assoggettata al tipo di concia effettuata: al cromo o vegetale.

Le tecnologie emergenti per il trattamento dei reflui conciari sono schematizzate in **Tabella 2**.

Tabella 2: TRATTAMENTI REFLUI EMERGENTI

TECNOLOGIA	VANTAGGI	SVANTAGGI
AOP (processi di ossidazione avanzata): - Fotocatalisi - Ossidazione elettrochimica - Ossidazione elettrochimica fotoassistita - Processi Foto-Fenton	Totale mineralizzazione delle sostanze target, tecnologia con promettenti sviluppi (es. fotocatalisi a luce solare ecc.).	Ossidazione Cr(III) in Cr(VI) → elettrocatalisi o Fenton, produzione di fanghi per precipitazione degli idrossidi dei metalli, formazione di intermedi potenzialmente pericolosi, costi di processo alti (es.: energia), tempi di trattamento lunghi, limite nei contaminanti organici e inorganici target.
COAGULAZIONE/FLOCCULAZIONE: - COAGULAZIONE CON PAC (Cloruro di polialluminio) - ELETTRO-COAGULAZIONE - OSSIDO-COAGULAZIONE (FeCl ₃ , and K ₂ FeO ₄)	Efficacia sui COD recalcitrante (tannini naturali).	Costi (energia), fango prodotto.
TRATTAMENTI BIOLOGICI ALTERNATIVI: - NUOVI SUBSTRATI BIOLOGICI PIU' RESISTENTI = MICROALGHE, FUNGHI, CEPPI BATTERICI, ENZIMI. - NUOVE TECNOLOGIE INTEGRATE: <i>moving-bed biofilm reactor (MBBR)</i>	<i>immobilizzazione della biomassa, promuove la crescita biologica, diminuisce il fango prodotto.</i> Processo sostenibile, riciclo biomassa, contaminanti target: AZO COLORANTI, CROMO (VI), TOC, FOSFATI, NH ₃ -N, SOLFATI, CLORURI	Tempi di processo, qualità effluente variabile, inibizione da parte dei sali, fango prodotto.
MEMBRANE - OSMOSI INVERSA (RO) - OSMOSI DIRETTA (FO) - Nano-(NF), Ultra-(UF), Micro-(MF) FILTRAZIONE - MEMBRANE A DIFFERENZA DI POTENZIALE - TECNOLOGIE COMBinate (NF+RO)	selettività sulle molecole (dimensione/carica)	energia e costi, fouling = costi + pericolosità degli agenti chimici per pulizia e/o rigenerazione
ADSORBIMENTO - RIUSO SOTTOPRODOTTI COME ADSORBENTI (PELO, RASATURE) - ALTRI: zeoliti, macroalghe, caolinite modificata, carboni attivi commerciali.	Conveniente, efficiente, tecnologia semplice, assorbimento di organici/inorganici con poche limitazioni. Funzionale su: POLIFENOLI (TANNINI), TOC REFRAATTARIO, METALLI, SOSTANZE AROMATICHE, COLORANTI	Costo materiali, parametri (refluo, pH, T°C, substrato), esaurimento

<p>TECNOLOGIE INTEGRATE</p> <p>- RO+NF+COAGULAZIONE/FLOCCULAZIONE:</p> <p>- adsorbimento accoppiato dopo la coagulazione-flocculazione come pretrattamento.</p> <p>- I processi Fenton prima del trattamento biologico</p> <p>- I processi AOP vengono accoppiati ai trattamenti biologici per</p>	<p>Rimozione COD massimizzata</p> <p>Coagulazione e flocculazione rimuovono circa il 64% di COD, la membrana a nanofiltrazione rimuove il 91% di COD, la membrana ad osmosi inversa rimuove il 99% di COD.</p> <p>Aumentano la biodegradabilità del refluo (diminuendo COD e frazione colorante)</p> <p>Aumento della biodegradabilità del refluo, eliminare i residui di COD refrattario.</p>	<p>COMPLESSITA' DI PROCESSO, FREQUENTE MANUTENZIONE, DIFFICILI SCALE UP DI TRATTAMENTO, MOLTI PARAMETRI DI CONTROLLO (pH, temperatura, concentrazione e natura dei contaminanti, e dei sottoprodotti o degli intermedi di reazione)</p>
---	--	---

Per quanto riguarda il trattamento dei fanghi si riporta una media di produzione maggiore nella sedimentazione primaria da trattamento chimico-fisico con un valore sul fango totale di circa 75-80%, per il fango secondario o biologico e quello terziario abbiamo un valore sulla produzione totale circa del 10-15%.

I fanghi sono caratterizzati da contenuti residui di cromo, solfuri, contaminanti organici, microorganismi patogeni e una serie di metalli come il magnesio, il ferro, lo zinco, il calcio e il nichel che provengono sia dal refluo iniziale che dai residui di prodotti chimici utilizzati durante i trattamenti.

In successione un trattamento fanghi prevede le seguenti tecnologie:

- L'ispessimento: riduce in maniera modesta l'umidità del fango portandolo ad un contenuto di secco tra il 3.2 e 6%
- La disidratazione e/o condizionamento chimico: riduce l'acqua contenuta nel fango fino ad un valore di secco del 30-35%. Le tecnologie più utilizzate sono: i letti di essiccazione; la filtrazione con filtropresse, presse a vite, nastro-presse; la centrifugazione; e nuovi sistemi di disidratazione dei fanghi (SPMC) che utilizzano la pressione a vuoto, la compressione del fango e l'essiccazione meccanica mediante forzatura dell'aria. Alla disidratazione può essere accoppiato un condizionamento chimico con l'utilizzo di polielettroliti per aumentare l'efficienza del processo.
- L'essiccazione o trattamento termico: i fanghi vengono portati a temperature maggiori per eliminare l'acqua interstiziale e capillare fino al raggiungimento di un contenuto secco dell'80%.

In Italia, la direttiva di riferimento per lo smaltimento dei fanghi è il D.Lgs. 152/2006 e prevede le seguenti procedure:

- lo smaltimento in discarica;
- l'incenerimento da soli o il co-incenerimento con i rifiuti;
- l'inserimento nella produzione di laterizi, asfalti, calcestruzzi.
- il riutilizzo in agricoltura tal quali o previo compostaggio.

In un'ottica di economia circolare e una visione sempre più sostenibile dell'industria della pelle si riportano le tecnologie emergenti per il trattamento dei fanghi provenienti da lavorazione industriale della pelle in **Tabella 3**.

Tabella 3: Tecnologie emergenti per trattamento dei fanghi e valorizzazione

Tecnologia	commenti
<p>CONVERSIONE TERMOCHIMICA:</p> <p>- INCENERIMENTO</p> <p>- COMBUSTIONE, PIROLISI,</p> <p>GASSIFICAZIONE</p>	<p>Rilascio metalli pesanti</p> <p>Residui: Cromo; N+S → NO_x e SO₂; O₂ inibisce processo</p>

<p>CONVERSIONE BIOCHIMICA: - COMPOSTAGGIO (anaerobico): DIGESTIONE ANAEROBICA/ CO-DIGESTIONE ANAEROBICA</p> <p>- CONVERSIONE BIOLOGICA PER PRODUZIONE DI BIODISEL:</p>	<p>Infattibilità per migrazione del Cr(III) BIOGAS = energia rinnovabile, ↓GHG EFFICIENZA: A. ↓ metalli pesanti, B. ↑ co-digestione, C. ↑ microalghe (digestato fertilizzante).</p> <p>PRODUZIONE DI H₂, ESTRAZIONE DI LIPIDI (IN SITU TRANSESTERIFICAZIONE)</p>
<p>3. ULTERIORI VALORIZZAZIONI:</p>	<ul style="list-style-type: none"> - membrane impermeabilizzanti (filler con ceneri, membrane MF) - materiali ignifughi - pigmenti a base di cromo o ceramici - vetro soda-calce-silice
<p>STABILIZZAZIONE-SOLIDIFICAZIONE PER MATERIALI DA COSTRUZIONE</p>	<p>Produzione di mattoni e calcestruzzi (proprietà meccaniche/stabilizzazione cromo)</p>
<p>VALORIZZAZIONE DEI FANGHI CON RIMOZIONE DEL Cr(III)</p>	<p>Recupero cromo attraverso processi chimici e biologici</p> <ul style="list-style-type: none"> - efficienza del processo = numerosi parametri - processi biologici sono più lenti - recupero di cromo + processi termochimici: NO Cr(VI) + calore ed energia (gasificazione e pirolisi) - trattamento da integrare ad altre valorizzazioni

In conclusione, l'acqua, assieme alla pelle grezza, rappresenta una risorsa fondamentale per l'industria della pelle, ma comporta allo stesso tempo una abbondante produzione di refluo che deve essere trattato prima di essere reimesso nel ciclo dell'acqua dell'ambiente.

Secondo il report di Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile, entro il 2030, bisognerà provvedere alla riduzione dell'inquinamento, minimizzando o eliminando il rilascio di sostanze e materiali organici nell'ambiente e aumentando le operazioni di riciclo e riuso in sicurezza a livello globale.

L'industria italiana ha adottato trattamenti dei reflui conciarci i consorzi specializzati nella depurazione di questo tipo di reflui, essi garantiscono inoltre continua innovazione applicandosi quotidianamente alla ricerca. Ad oggi, come riportato nel Report di Sostenibilità del 2022 di UNIC, per i distretti del Veneto e della Toscana possiamo vantare il raggiungimento dei traguardi riportati in Figura 2.



Figura 2

È tuttavia necessario un continuo miglioramento, questo può essere sostenuto dalla ricerca tecnologica, come riportato nei paragrafi precedenti ma anche dall'adozione delle migliori tecniche disponibili a livello di produzioni conosciute come BAT (best available practice) che seguono i principi dell'economia circolare e della sostenibilità, alcuni sono:

- Ridurre i consumi,
- Ottimizzare uso acqua, prodotti chimici,
- Uso prodotti chimici ecologici, biodegradabili,
- Riciclo dei bagni
- Sviluppo tecnologie in fase di lavorazione: l'asportazione meccanica di sali (prima del rinverdimento), l'asportazione pelo ed il recupero dei bagni di calcinaio

È inoltre importante una continua implementazione delle tecnologie di trattamento reflui, ponendo particolare attenzione alle sostanze recalcitranti e quelle particolarmente pericolose (SVHC). In un'ottica sempre più circolare, infine, è fondamentale affiancare allo studio tecnologico l'implementazione di studi di sostenibilità ambientale (LCA) e sociale (S-LCA) e la fattibilità economica degli impianti, con l'obiettivo di portare a realizzazione dei trattamenti dei reflui proficui ed efficienti.

A cura di

Ing. PhD Bianca Maria Bresolin

b.bresolin@ssip.it