



Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti

**Università degli Studi di Salerno
Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare**

Fanghi conciari: normativa, caratterizzazione e smaltimento

D. Caracciolo, B. Naviglio, G. Calvanese, D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli



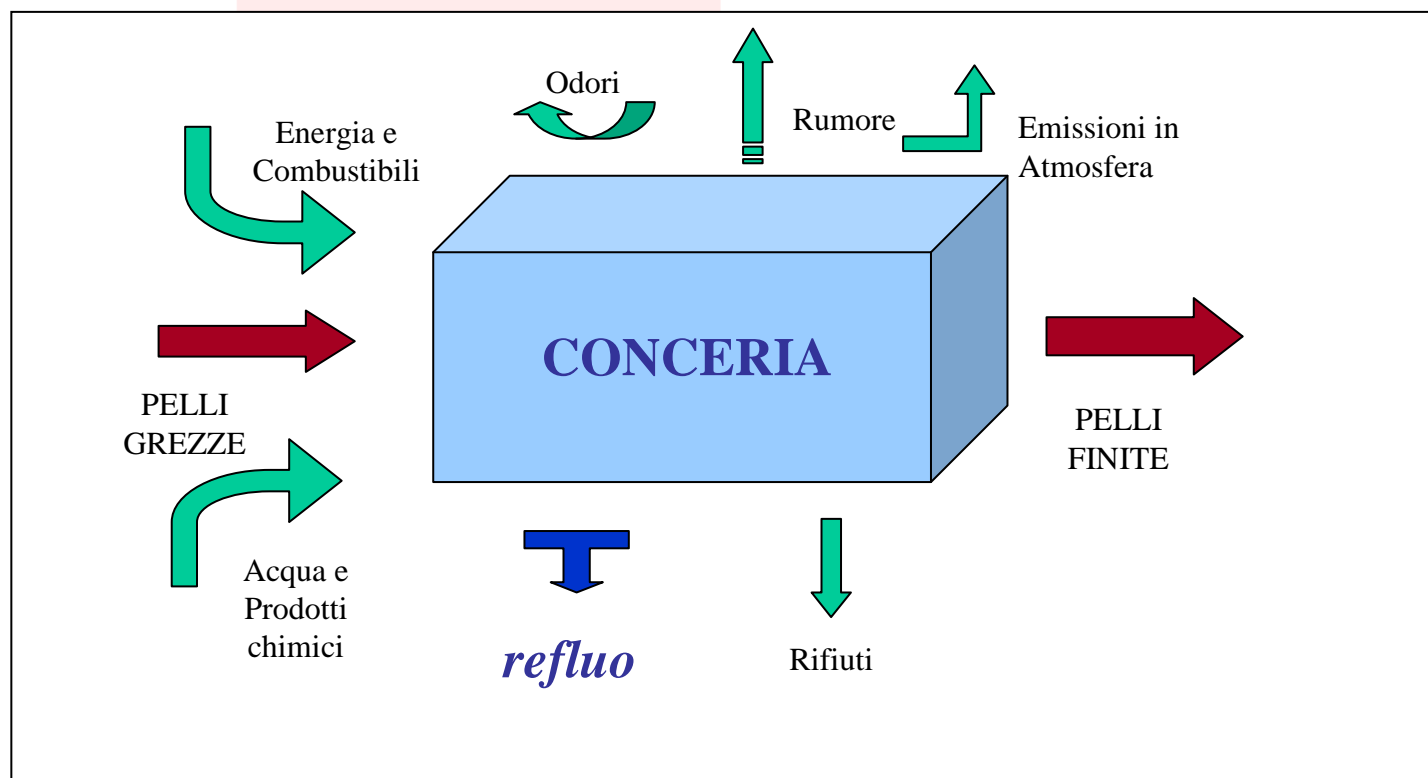
ASSOCIAZIONE ITALIANA DEI CHIMICI DEL CUOIO

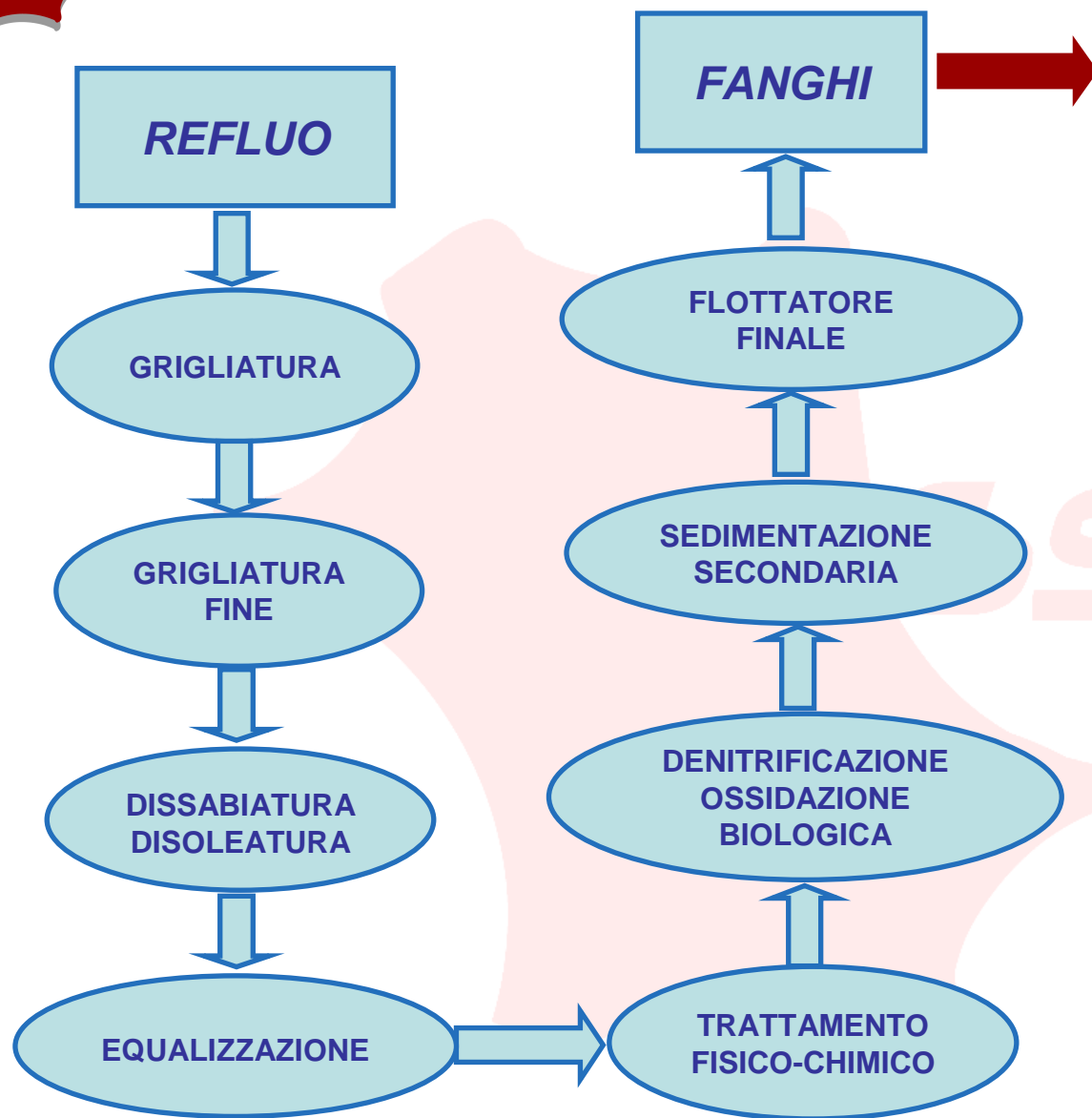
**CONVEGNO DELL'ASSOCIAZIONE ITALIANA
DEI CHIMICI DEL CUOIO
Rocca del Castello di Arzignano (VI)
22 Ottobre 2010**

Fanghi Conciari

- **Classificazione CER**
 - Normativa
 - Caratterizzazione
- **Conferimento in Discarica**
 - Normativa
 - Caratterizzazione
- **Ipotesi alternative allo smaltimento**
 - Breve panoramica
 - Dati analitici preliminari

Individuazione degli aspetti ambientali come ingressi ed uscite a livello dell'intera conceria





NECESSITA' DI TRATTAMENTO E SMALTIMENTO

L'industria conciaria opera con prodotti chimici che non vengono interamente adsorbiti dalla pelle e che finiscono negli scarichi

Classificazione dei Rifiuti

Normativa di riferimento:

Decisione 2000/532//CE

Direttiva 9 Aprile 2002 Ministero Ambiente

D. Lgs. 3 aprile 2006 n. 152

***Norme in Materia Ambientale (Codice
dell'Ambiente)***

D. Lgs. 16 Gennaio 2008 n. 4

***(ulteriori disposizioni correttive ed integrative
del D. Lgs. n.152/2006)***

Classificazione dei Rifiuti (art. 184 e allegato D alla Parte IV)

Classificazione dei rifiuti in base all'origine in

URBANI e SPECIALI

Classificazione dei rifiuti in base alle caratteristiche
di pericolosità in

PERICOLOSI e NON PERICOLOSI

Codifica dei Rifiuti (art. 184 e allegato D alla Parte IV)

Consente l'identificazione del rifiuto attraverso
l'attribuzione di un codice detto **CODICE CER**

E' un codice a 6 CIFRE suddivise in 3 coppie:

1. La 1° coppia individua le 20 classi di attività da cui originano i rifiuti (es. 07 – rifiuti dei processi chimici organici)
2. La 2° coppia si riferisce alle sottoclassi del processo produttivo in cui si articola ciascuna classe di attività (es. 07.01 – rifiuti di produzione, formulazione, fornitura ed uso dei prodotti organici di base)
3. La 3° coppia rappresenta i singoli tipi di rifiuti provenienti da un'origine specifica (es. 07.01.03 – solventi organici alogenati, soluzioni di lavaggio ed acque madri, etc. di produzione, formulazione, fornitura ed uso di prodotti organici di base)

04 Rifiuti della lavorazione delle pelli e pellicce, nonché dell'industria tessile*carniccio e frammenti di calce**04.01.01**rifiuti di calcinazione**04.01.02**bagni di sgrassatura esauriti contenenti solventi senza fase liquida**04.01.03***liquido di concia contenente cromo**04.01.04**liquido di concia non contenente cromo**04.01.05**fanghi, prodotti in particolare dal trattamento in loco degli effluenti, contenenti cromo**04.01.06**fanghi, prodotti in particolare dal trattamento in loco degli effluenti, non contenenti cromo**04.01.07**cuoio conciato (scarti, cascami, ritagli, polveri di lucidatura) contenenti cromo**04.01.08**rifiuti delle operazioni di confezionamento e finitura**04.01.09**rifiuti non specificati altrimenti**04.01.99*

Classificazione dei rifiuti pericolosi

- I rifiuti contrassegnati nell'elenco europeo con un asterisco “*” sono quelli classificati pericolosi

Due casi

- il rifiuto è pericoloso all'origine, con caratteristiche di pericolosità che derivano dai processi che lo generano;
- Il rifiuto viene classificato come pericoloso solo se le sostanze pericolose in esso contenute raggiungono concentrazioni tali da conferire al rifiuto medesimo una o più caratteristiche di pericolosità (**CRITERIO DEL LIMITE DELLA CONCENTRAZIONE**). In tali casi nell'elenco figurano 2 voci (**voci a specchio**): una riferita al rifiuto classificato pericoloso se vengono superati i limiti di concentrazione, l'altra riferita a quello non pericoloso

Assegnazione Codice CER ai fanghi conciarati

Capitolo 19 del codice CER:

Rifiuti Prodotti da Impianti di Trattamento dei Rifiuti, Impianti di Trattamento delle Acque Reflue Fuori Sito, nonché dalla Potabilizzazione dell'Acqua e della sua Preparazione Industriale

19.08.13* : Fanghi contenenti sostanze pericolose prodotti da altri trattamenti delle acque reflue industriali

19.08.14 : Fanghi prodotti da altri trattamenti delle acque reflue industriali, diversi da quelli di cui alla voce 19.08.13*

E' necessario effettuare la caratterizzazione analitica

Composizione di un fango proveniente da impianto di depurazione di acque reflue conciarie

Umidità e sostanze volatili	mediamente 12%
Sostanze minerali	mediamente 22% (Cr 3%, Al 4%, Fe 0.3%, Ca 2-3%, solfati 8%)
Sostanze organiche	mediamente 66%
TOC (Carbonio Organico Totale)	mediamente 25%

Caratterizzazione di un fango proveniente da impianto di depurazione di acque reflue conciarie

Parametri analizzati per la classificazione di pericolosità:

- **Metalli**
- **IPA**
- **PCB**
- **SOV**
- ***Idrocarburi totali - Oli Minerali***

Gli oli minerali possono essere, potenzialmente, classificati come sostanze “cancerogene” di categoria 1 e 2 con frase di rischio R45 (può provocare il cancro);

Poiché non tutte le sostanze idrocarburiche sono cancerogene e possono anche avere origine naturale, si fa riferimento a “markers” di cancerogenicità

Caratteristiche di pericolosità (allegato D alla Parte IV)

<i>punto di infiammabilità</i>	$\leq 55 \text{ °C}$
<i>una o più sostanze classificate come molto tossiche in concentrazione totale</i>	$\geq 0,1 \%$
<i>una o più sostanze classificate come tossiche in concentrazione totale</i>	$\geq 3 \%$
<i>una o più sostanze classificate come nocive in concentrazione totale</i>	$\geq 25 \%$
<i>una o più sostanze corrosive classificate come R35 in concentrazione totale</i>	$\geq 1 \%$
<i>una o più sostanze corrosive classificate come R34 in concentrazione totale</i>	$\geq 5 \%$
<i>una o più sostanze irritanti classificate come R41 in concentrazione totale</i>	$\geq 10 \%$
<i>una o più sostanze irritanti classificate come R36, R37, R38 in concentrazione totale</i>	$\geq 20 \%$
<i>una sostanza riconosciuta come cancerogena (categorie 1 o 2) in concentrazione</i>	$\geq 0,1 \%$
<i>una sostanza riconosciuta come cancerogena (categoria 3) in concentrazione</i>	$\geq 1 \%$
<i>una sostanza riconosciuta come tossica per il ciclo riproduttivo (categorie 1 o 2) classificata come R60 o R61 in concentrazione</i>	$\geq 0,5 \%$
<i>una sostanza riconosciuta come tossica per il ciclo riproduttivo (categoria 3) classificata come R62 o R63 in concentrazione</i>	$\geq 5 \%$
<i>una sostanza mutagena della categoria 1 o 2 classificata come R46 in concentrazione</i>	$\geq 0,1 \%$
<i>una sostanza mutagena della categoria 3 classificata come R40 in concentrazione</i>	$\geq 1 \%$

Caratteristica	Unità di misura	Metodo di prova	Concentrazione	Decisione 2000/532/ce e s.m.e i. D.M. 3 agosto 2005		
				Simbolo	Caratt. di pericolo	Conc. di pericolo
Idrocarburi Totali (THP)	%		0,2 – 2	R45 Xn	H05 H07	1.000 250.000
<i>1,3-butadiene</i>	mg/Kg	EPA 8021	< 0,05	Nota K	Direttiva 67/548/CE e successivi adeguamenti	1.000
<i>Benzene</i>	mg/Kg	EPA 8021	< 0,05	Nota J		1.000
<i>Benzo[a]-pirene</i>	mg/Kg		< 0,01	Nota M		100
<i>benzo[a]antracene</i>	mg/Kg		< 0,01	Legge 13/2009 recep. D.M. 07/11/08		1.000
<i>benzo[def]crisene</i>	mg/Kg		< 0,01			1.000
<i>benzo[ghi]perilene</i>	mg/Kg		< 0,01			1.000
<i>benzo[k]fluorantilene</i>	mg/Kg		< 0,01			1.000
					1.000	
					1.000	

***I fanghi conciarati sono
 rifiuti non pericolosi con
 CODICE CER 19.08.14***

Conferimento in Discarica dei rifiuti

Decreto Ministeriale 3 Agosto 2005

Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica

Art. 5 *Discarica per rifiuti inerti*

Art. 6 *Discarica per rifiuti non pericolosi*

Art. 7 *Discarica per rifiuti pericolosi*

Conferimento in Discarica dei rifiuti

Caratterizzazione di base

- raccolta informazioni necessarie per uno smaltimento finale in condizioni di sicurezza (es. fonte ed origine dei rifiuti, informazioni sul processo che ha prodotto i rifiuti, ecc.)

Caratterizzazione analitica

- composizione e classificazione del rifiuto
- comportamento dell'eluato del rifiuto
(test di cessione con acqua secondo la UNI 10802 – ENV 12457)

Criteria di ammissibilità in discariche per rifiuti non pericolosi (Art. 6 tabella 5)

Componente	S/L=1:10 mg/l
As	0,2
Ba	10
Cd	0,02
Cr Totale	1
Cu	5

Componente	S/L=1:10 mg/l
Sb	0,07
Se	0,05
Zn	5
Cloruri	1500
Fluoruri	15
	0,5
	2000
	80
	6000

I fanghi conciarati sono spesso conferiti in discarica per Rifiuti Pericolosi

Trattamento termico dei Fanghi Conciari

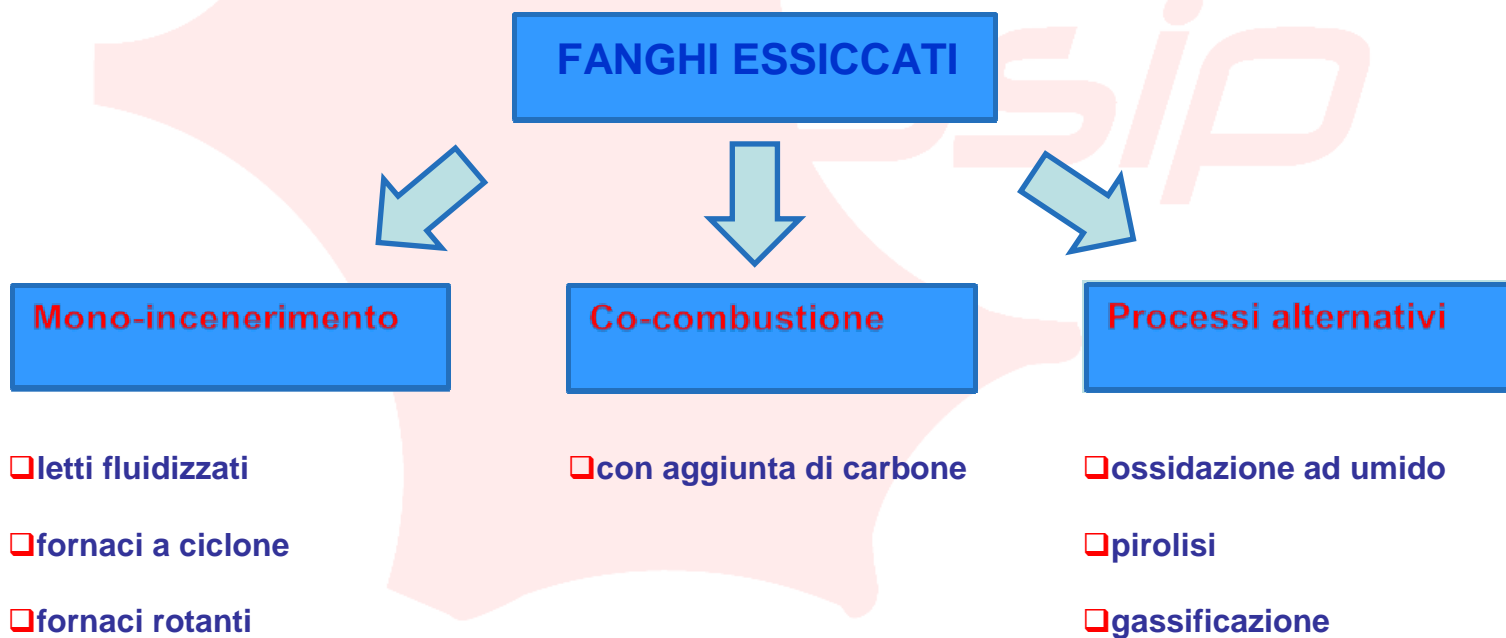
I fanghi conciari hanno un alto contenuto di carbonio organico.

Il loro potere calorifico, 12.000 - 16.000 kJ/kg, pertanto non è trascurabile e in genere è sufficiente per l'autosostentamento e per la produzione di energia termica.

Evitare che il cromo presente in quantità non trascurabili, venga ossidato dalla forma trivalente a quella esavalente, più mobile, più lisciviabile e cancerogena.

Alternative al Conferimento in Discarica dei fanghi conciarci

Trattamento termico



Trattamento termico dei Fanghi Conciari

Attività in corso:

- Valutazione dell'impatto ambientale di varie tecnologie in scala laboratorio (Università di Trento, Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale)
- Studio di tecnologia basata sulla combustione catalitica (Università di Salerno, Dipartimento Ingegneria Chimica e Alimentare)
- Valutazione preliminare delle sostanze volatili e del Cromo Esavalente che si generano ad elevate temperature

Termogravimetria Accoppiata a Spettrometria di Massa (TG-MS)

Analizzatore termogravimetrico

Spettrometro di massa



Attraverso l'analisi simultanea TG-DSC, si sottopone il campione ad una programmata di temperatura in flusso di gas realizzando una misura accoppiata della variazione della massa del campione in funzione del tempo o della temperatura evidenziando il carattere esotermico o endotermico della trasformazione.

I gas che si producono in seguito al riscaldamento vengono convogliati ad uno spettrometro di massa che li analizza e fornisce un diagramma dei frammenti in termini di rapporto massa/carica (m/z) associati a tutte le specie formate.

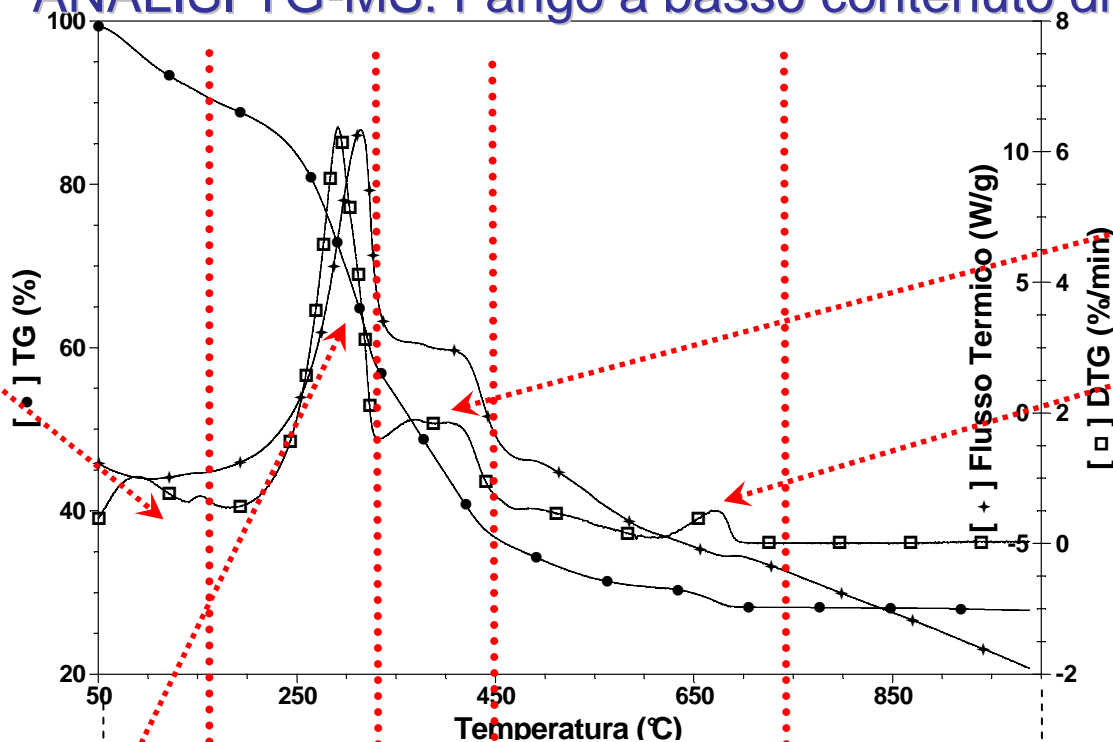
Le misure sono state effettuate in flusso di aria ($100 \text{ Ncm}^3/\text{min}$) con una velocità di riscaldamento di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ nell'intervallo $20\text{-}1000^\circ\text{C}$ su campioni di circa 20 mg .



ANALISI TG-MS: Fango a basso contenuto di umidità



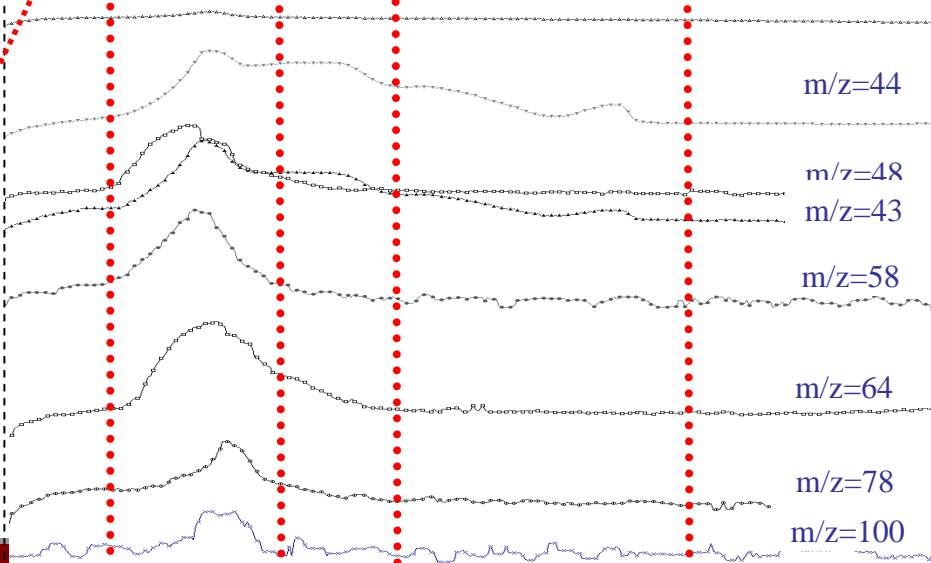
Acqua
(m/z = 18)



Anidride carbonica
(m/z=44)

Anidride carbonica da carbonati
(m/z=44)

Anidride carbonica
(m/z=44)
Solfati (m/z=48, 64)
Sostanze organiche di natura carbonilica
(m/z=43, 58)
Composti aromatici e ciclici (m/z=78, 100)

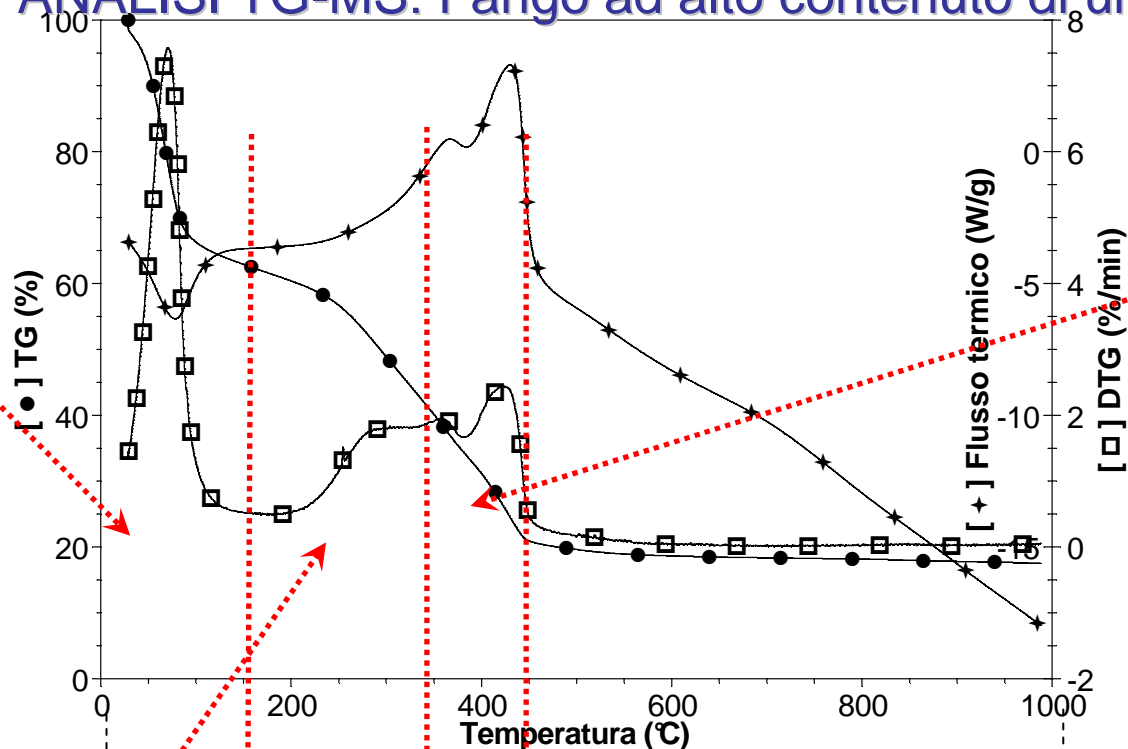




ANALISI TG-MS: Fango ad alto contenuto di umidità

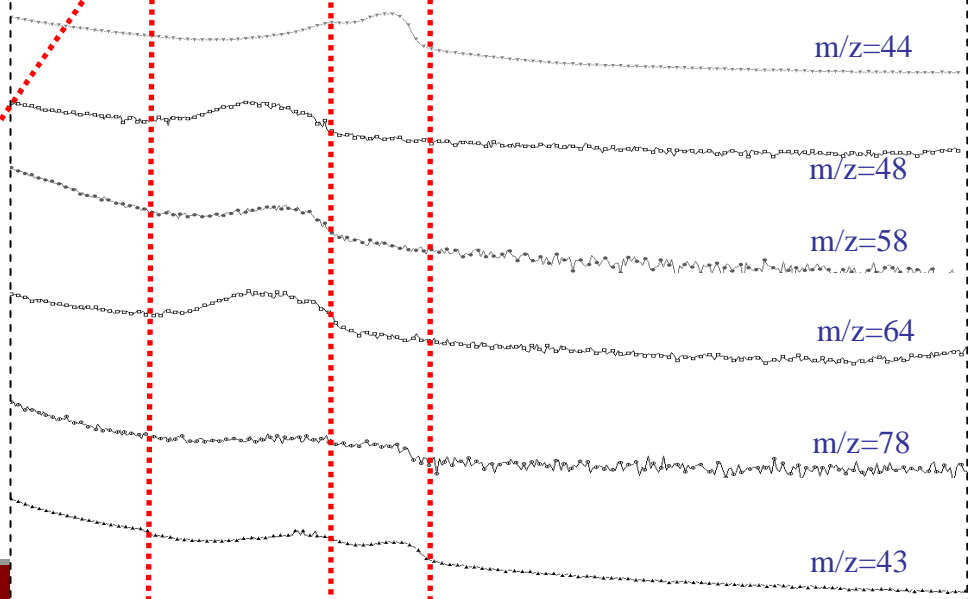


Acqua
 $m/z=18$



Anidride carbonica
($m/z=44$)
Sostanze organiche
($m/z=43$)
Sostanze aromatiche
($m/z=78$)

Anidride carbonica
($m/z=44$)
Solfati ($m/z=48, 64$)
Sostanze organiche
di natura carbonilica
($m/z=43, 58$)



Valutazione Cromo esavalente nelle ceneri

Il fango conciario essiccato è stato sottoposto a trattamenti termici, mediante forno a muffola, da 180°C a 1000°C

Lisciviazione delle ceneri con acqua acidulata e determinazione del cromo esavalente sull'eluato mediante Cromatografia Ionica

Preparativa in accordo con il metodo Irsa-CNR Metodi Analitici per i Fanghi, Vol. 3

Determinazione del cromo totale nell'eluato mediante ICP-AES Plasma

Quantificazione cromo esavalente nelle ceneri

Temperatura	Cr VI (% in peso)	% CrVI/Cr tot
180°C	< LDR	< LDR
270°C	< LDR	< LDR
370°C	0,58	15,6
470°C	1,67	45,0
570°C	3,22	87,0
670°C	1,49	40,4
770°C	1,17	31,6
870°C	0,58	15,8
1000°C	0,24	6,5

Quantificazione cromo totale nell'eluato

Temperatura	% Cr VI (% in peso)	% Cr tot disciolto	% Cr VI / Cr tot disciolto
180°C	< LDR	1,37	-
270°C	< LDR	1,71	-
370°C	0,58	3,05	22,5
470°C	1,67	3,02	55,1
570°C	3,22	3,62	88,3
670°C	1,49	1,66	90,0
770°C	1,17	1,27	91,6
870°C	0,58	0,65	89,8
1000°C	0,24	0,28	88,9

Conclusioni

- La legislazione ha recentemente chiarito le modalità di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi e quindi è finalmente attestabile in tale ambito che i fanghi conciarati sono **RIFIUTI NON PERICOLOSI**
- Permangono tuttavia difficoltà nella gestione relativamente alla fase di conferimento in discarica, laddove c'è il fondato rischio (per Cromo e DOC) che i fanghi conciarati debbano essere smaltiti in **DISCARICHE PER RIFIUTI PERICOLOSI**
- I trattamenti termici per il recupero energetico rappresentano un'interessante opportunità da applicare ai fanghi conciarati, tuttavia è da approfondire e valutare l'impatto di ogni specifica tecnologia



GRAZIE PER L'ATTENZIONE

SSIP

Stazione Sperimentale

per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti

**Via Nuova Poggioreale, 39
80143 NAPOLI
Tel. 081 5979100
Fax 081 265574**

**Via W. Tobagi, 30
56022 Castelfranco di Sotto (PI)
Tel. 0571 32542
Fax 0571 31785**

ssip@ssip.it