

# SISTEMI DI RIDUZIONE DI CLORURI, SOLFATI E CROMO NELLE ACQUE DI SCARICO DELLE LAVORAZIONI CONCIARIE

(<sup>1</sup>) U.Sammarco, (<sup>2</sup>) M. Baldisserotto  
(<sup>1</sup>) Leather Consultant, Arzignano (<sup>2</sup>), TFL Spa Montebello Vic.no

## Introduzione

Le concentrazioni dei cloruri, solfati e cromo nelle acque di scarico costituiscono un serio problema di ordine ambientale. Pertanto, tali valori devono essere ridotti a monte applicando, ove è possibile, tecnologie mirate, semplici ed economicamente sostenibili. C'è, comunque, da rilevare che i solfati rappresentano il parametro più difficile da tenere sotto controllo.

In questo elaborato ci si propone di esporre sinteticamente sistemi e misure semplici, applicabili a livello industriale, per la riduzione dei parametri suindicati.

In un ciclo completo dal grezzo al finito, i cloruri, i solfati e il cromo derivano in gran parte dalle operazioni di riviera e di concia al cromo e in misura minore dalle fasi post-concia. Diversamente, per le concerie che partono dal wet-blue, il peso di questi parametri diventa significativo anche nelle operazioni successive alla rasatura. In particolare ciò è vero soprattutto per le emissioni di solfati.

## 1. Cloruri provenienti dalla salatura

Circa il 70% del cloruro presente nelle acque di tutto il ciclo di lavorazione proviene dall'operazione della salatura delle pelli, la parte rimanente quasi completamente dal sale del piclaggio e in misura meno significativa da alcuni prodotti chimici impiegati nel ciclo di lavorazione.

Ovviamente, con l'utilizzo di pelli fresche si può ridurre in misura drastica la quantità di cloruri nelle acque di scarico. I vantaggi e gli svantaggi derivanti dalla lavorazione delle pelli fresche sono ben noti, rientrano peraltro nella strategia industriale delle aziende e per questo motivo non riteniamo di occuparcene in questa sede.

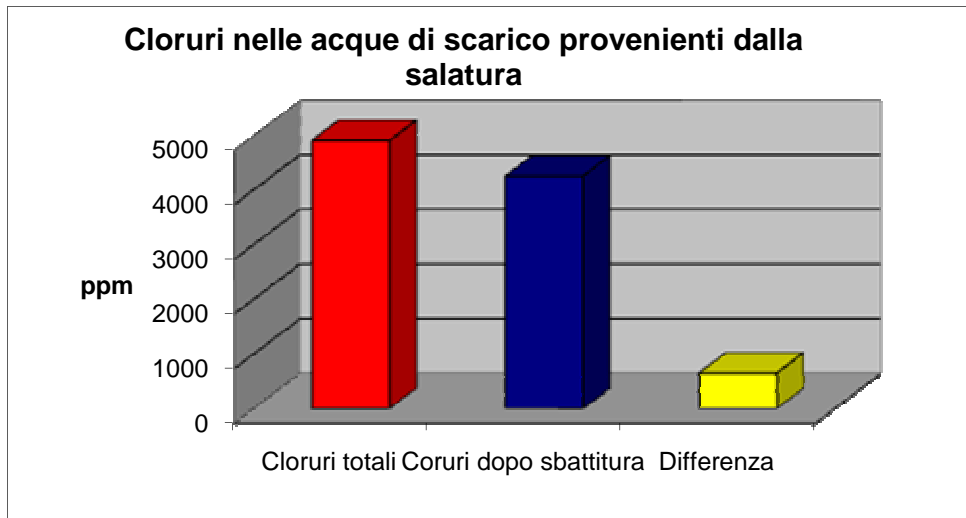
Generalmente, il salato-fresco viene trattato con il 30% in peso di cloruro. In effetti della quantità iniziale circa un terzo viene allontanato dalla pelle nelle operazioni di impilatura, trasporto ed altre operazioni. Considerato che le concerie dal grezzo al finito consumano mediamente circa 25 l di acqua per ogni kg di pelle, la quantità dei cloruri nelle acque di scarico di tutto il ciclo di lavorazione, proveniente dalla salatura, è approssimativamente la seguente:

$$(a) \quad (Cl^-)_{ppm} = 20.000/2500^* \times 35.5/58.5 \times 1000 \sim 4900$$

**\* calcolo effettuato considerando che per la lavorazione di 1 kg di grezzo occorrono 25 litri di acqua**

L'operazione meccanica di sbattitura permette l'allontanamento dalla pelle di una certa quantità di sale. A seconda della provenienza si può eliminare dal 6 al 12% di tale sostanza. Pertanto il processo va condotto con la massima efficienza operativa. Per ogni kg di sale eliminato per sbattitura si ha una riduzione nei reflui di circa 240 ppm di cloruro. Considerando che si possa eliminare per sbattitura fino a 2,5 kg di sale per 100 kg di pelli salate, il contenuto di cloruri nelle acque di scarico viene ridotto di conseguenza di circa 650 ppm, come si evidenzia in figura 1.

**Fig. 1**



\* i valori in ppm si riferiscono alle concentrazioni di cloruro nelle acque reflue di tutto il ciclo di lavorazione. Si considera per ogni kg di pelle dal grezzo al finito occorrono 25 litri di acqua

## 1.1 Cloruri provenienti dal piclaggio

Naturalmente, con la riduzione della lunghezza del bagno, la quantità di sale strettamente necessaria per impedire il gonfiamento acido sarà minore. In un piclaggio standard per arrivare a una densità di 7° Bé, concentrazione salina di sicurezza, in una flotta del 30% sul peso trippa, è necessario aggiungere all'incirca il 5,5% di sale. La concentrazione di cloruri nell'acqua dell'intero ciclo di lavorazione, proveniente da tale piclaggio, si può così calcolare:

$$(a) \quad (Cl)_{ppm} = 5.500/2500^* \times 35.5/58,5 \times 1000 \sim 1340$$

Questo valore calcolato stechiometricamente è molto vicino a quello determinato con l'analisi chimica.

Con l'impiego in piclaggio di <sup>(1)</sup>**un acido organico non gonfiante**<sup>®</sup>, è possibile ridurre la quantità di sale. Grazie alle sue caratteristiche chimiche di acido non gonfiante, è possibile impiegare al massimo il 2,5% di cloruro sodico. Questo prodotto possiede oltretutto capacità mascheranti che migliorano la fissazione del cromo. Come si vedrà in seguito, quando si affronteranno i problemi del cromo e dei solfati, si può offrire alle pelli una quantità minore di cromo a parità di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fissato sulla pelle.

Si riportano di seguito le formulazioni del piclaggio con l'impiego di questo prodotto, mentre nella tabella 1 e nel grafico 2 si raffrontano i dati analitici dei cloruri nelle acque di scarico dell'intero ciclo, derivanti dalla conduzione del piclaggio standard e di quello con ridotta quantità di sale (con l'acido organico non gonfiante).

**Materiale : Vacche Germania**

**Articolo: arredamento**

Relatore : Baldisserotto

Spessore: pieno

Peso scarnato : Kg

%	Prodotto	°C	tempo di rotaz	pH/Bé/ NOTE
120 0,05 0,4	Acqua <sup>(2)</sup> <b>Sgrassante al 90%</b> solfato ammonico	28	30'	marcia lenta scolare
100 0,5	Acqua acqua ossigenata 50%	28	20'	marcia lenta scolare
20 0,5 1	Acqua solfato ammonico <sup>(3)</sup> <b>Decalcinante liq. esente da Sali di ammonio</b>	28	30'	pH
1 0,1	<sup>3)</sup> <b>Decalcinante liq. a basso contenuto di Sali di ammonio</b> <sup>(2)</sup> <b>Sgrassante al 90%</b>		2h	pH 7,5/8 <b>PRELEVARE BAGNO</b> scolare
100 0,1 0,5	acqua <b>Sgrassante al 90%</b> <sup>(4)</sup> <b>Agente macerante 1000 u.e</b>	35	30'	pH 7,5 T 34° macera ok scolare in rotazione lavare con acqua fredda
30 0,5 0,5 2,5	acqua fredda formiato di sodio <sup>(5)</sup> <b>Agente ingrassante stabile agli elettroliti</b> sale		10'	Be' 3
1,25	<b>PRODOTTO® liq.(1:3)</b>		30'	pH 3,10
1,25	<b>PRODOTTO® liq.(1:3)</b>		90' 90'	Controllo pH 2,8 pH 2,9-3,0 T 27° bé 3,7 sez. = filo verde <b>PRELEVARE BAGNO</b>
5 0,2	salcromo 26-33 <sup>(6)</sup> <b>Biocida basato su TCMTB 30%</b>		3 ore	sez. passata
0,35	<sup>(7)</sup> <b>Agente basificante basato su MgO</b>		6 hrs.	poi aut. la notte 10'/30' al mattino ph 3,9 T bagno 39°

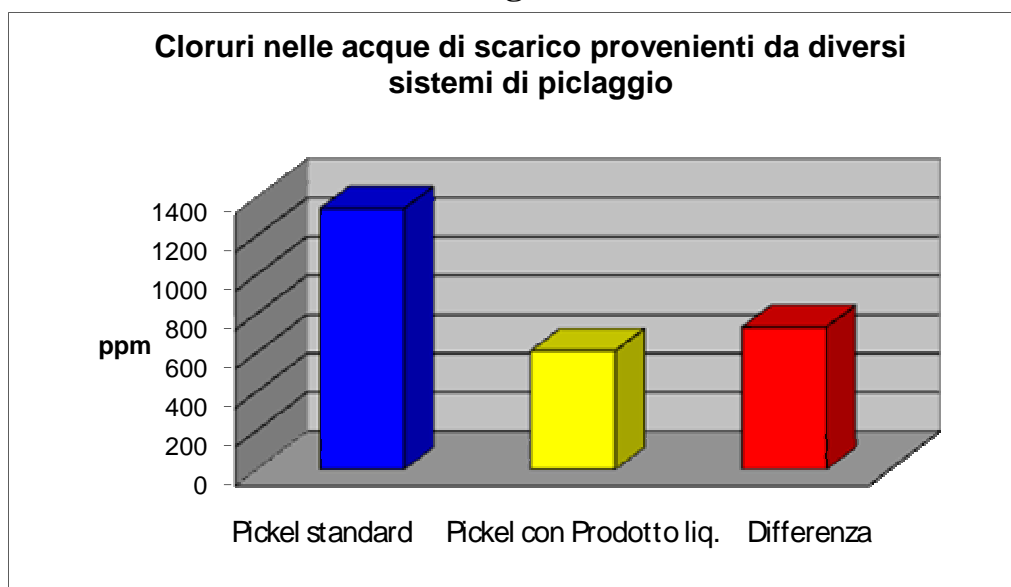
			scolare
200	acqua	20	
0,05	acido formico (1:3)	15'	scolare scaricare pressare

**Tab. 1- Quantità di cloruri provenienti da diversi tipi di piclaggio**

<b>PICLAGGIO STANDARD (d=7°Bé)</b>	<b>33.5 kg/ton pelli</b>	<b>1340 ppm</b>
<b>PICLAGGIO CON PRODOTTO<sup>®</sup> liq. (d=3°Bé)</b>	<b>15,4kg/ton pelli</b>	<b>610 ppm</b>

\* I valori in ppm si riferiscono alle concentrazioni di cloruro dovuti ai due sistemi di piclaggio nelle acque reflue di tutto il ciclo di lavorazione (1kg di grezzo:25 litri di acqua)

**Fig. 2**



\* i valori in ppm si riferiscono alle concentrazioni di cloruri nelle acque reflue di tutto il ciclo di lavorazione dovuti ai due sistemi di piclaggio

Come si può notare dai dati sopra riportati, il piclaggio che prevede l'impiego del piclante non gonfiante porta a una riduzione sostanziale della quantità di cloruri. Precisamente, rispetto al piclaggio standard, si registra una diminuzione di cloruri di oltre il 50%.

In sostanza considerando la lavorazione dal rinverdimento al piclaggio, il sistema con Sellatan P contribuisce a ridurre l'inquinamento da cloruri per il 15% circa, come si può dedurre dalla tabella 2.

**Tab.2 Raffronto tra le concentrazioni di Cl<sup>-</sup> negli effluenti conciari provenienti dalla salatura e dai due diversi tipi di piclaggio**

<b>DOPO DISSALAT.</b> [Cl] <sub>ppm</sub>	<b>PICKEL STANDARD</b> [Cl] <sub>ppm</sub>	<b>PICKEL PRODOTTO<sup>®</sup> liq.</b> [Cl] <sub>ppm</sub>	<b>TOTALE</b> [Cl] <sub>ppm</sub>
<b>4250</b>	<b>1340</b>		<b>5590</b>
<b>4250</b>		<b>610</b>	<b>4860</b>

\* i valori in ppm si riferiscono alle concentrazioni di cloruri nelle acque reflue di tutto il ciclo di lavorazione dovuti ai due sistemi di piclaggio (in questo caso si considera anche il contributo del sale di conservazione dopo dissalatura meccanica)

**RIDUZIONE TOTALE : circa 13%**

## 2. Provenienza dei Solfati

Le quantità più significative provengono dalle seguenti fasi :

- Depurazione quando si ossida il solfuro presente negli effluenti
- Decalcinazione
- Pickel-Concia al cromo
- Impiego di prodotti chimici generalmente in polvere contenenti solfato (coloranti e riconcianti)

L'ultimo punto, come già detto in precedenza, ha un peso secondario per una conceria che effettua l'intero ciclo di lavorazione dal grezzo al finito, mentre riveste una grande importanza per le concerie che partono dal wet-blue.

In questo lavoro, per ragioni di tempo ci occuperemo sinteticamente dei solfati originati dalle operazioni di decalcinazione, piclaggio e concia al cromo e delle tecniche atte a ridurne i contenuti nelle acque di scarico.

### 2.1 Solfato originato dalla decalcinazione

Si riporta di seguito un processo di decalcinazione in cui si impiegano contemporaneamente due decalcinanti: un <sup>(6)</sup>estere organico completamente esente da solfato e un agente <sup>(3)</sup>decalcinate base di acidi bicarbosilici, contenente una quantità del tutto trascurabile di questo sale. Questo sistema di decalcinazione ha dato risultati eccellenti sia livello qualitativo che di razionalità anche su pelli pesanti a pieno spessore ( pelli perfettamente distese, buon indice di decalcinazione, elevata capacità tamponante e tempi di attraversamento compatibili con le esigenze industriali). Si raffrontano poi i dati analitici del solfato contenuto in ppm nelle acque di scarico dell'intero ciclo di lavorazione provenienti da tale sistema con quelli relativi ad un processo in cui si impiega il 2,5% di solfato di ammonio che, per motivi di costi si utilizza sovente a livello industriale, ma con gravi

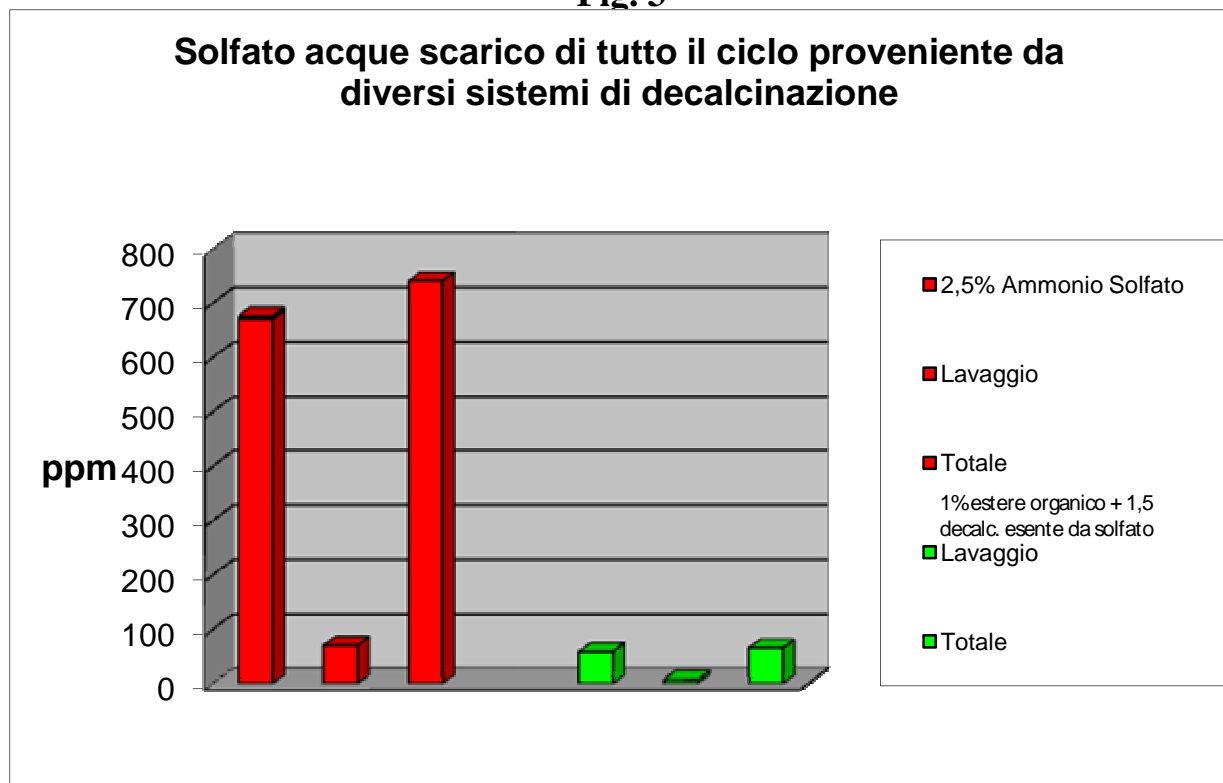
ripercussioni a livello ambientale.

**Tab. 3- Solfato in ppm nelle acque reflue dell'intero ciclo proveniente da diversi sistemi di decalcinazione**

Solfato ppm	2,5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1% <sup>(8)</sup> estere organico + 1,5% <sup>(3)</sup> decalc. esente da solfato
<b>Decalcinazione</b>	<b>670</b>	<b>58</b>
<b>Lavaggio</b>	<b>70</b>	<b>7</b>
<b>Totale</b>	<b>740</b>	<b>65</b>

\*Si considera per ogni kg di pelle dal grezzo al finito occorrono 25 litri di acqua

**Fig. 3**



### 3. Solfato proveniente dalle fasi pickel-concia al cromo

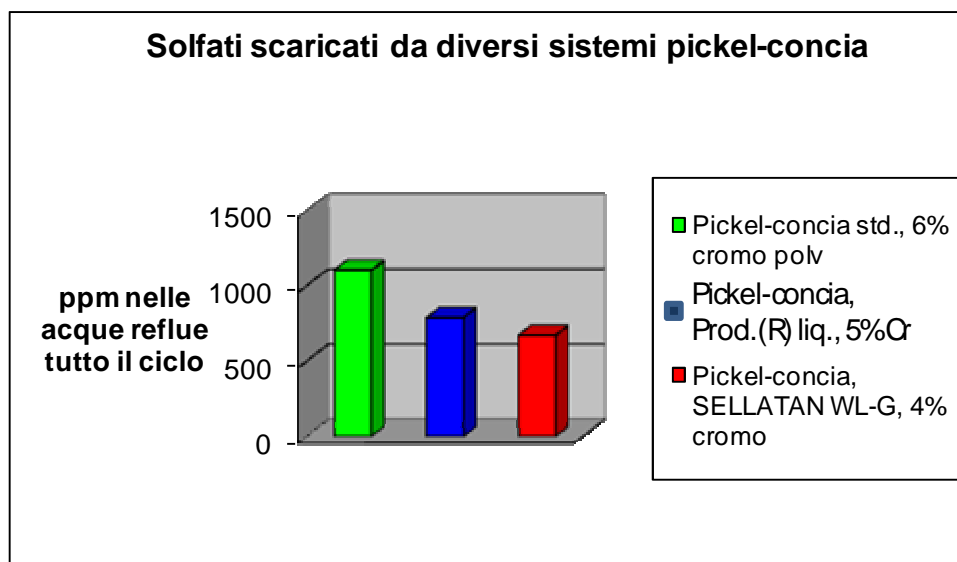
In un processo pickel-concia condotto nello stesso bagno, il solfato proviene ovviamente dall'acido solforico e dal solfato basico di cromo. Il conciante concorre con duplice effetto all'aumento dell'anione; infatti il solfato basico di cromo al 25% di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contiene in miscela quantità considerevoli di solfato di sodio (210g/kg di prodotto), e nello stesso tempo ne incrementa il valore, in quanto sale solfato, in proporzione alla concentrazione di solfato basico di cromo presente nel bagno di fine della concia.

Il solfato di sodio contenuto in miscela si forma come sottoprodotto nella reazione di produzione del sale di cromo. Mentre per l'acido solforico non è agevole trovare un prodotto alternativo, nel caso del cromo è possibile ridurre l'incidenza negativa a livello ambientale, migliorandone l'esaurimento con tecniche appropriate. Di conseguenza risulterà possibile diminuire l'offerta di solfato basico di cromo a parità di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fissato sulla pelle. Ciò incide positivamente anche sulla riduzione di cromo nelle acque di scarico, come verrà approfondito nel paragrafo successivo. Con una diminuzione dell'offerta di solfato basico di cromo 26-33 dell'1%, l'immissione di solfato nel bagno di concia si riduce di circa 120 ppm, calcolato sulle acque dell'intero ciclo di lavorazione. Di seguito si propongono tecnologie che si basano sull'impiego dell'acido non gonfiante (PRODOTTO® liq.) che sostituisce l'acido solforico, e che al tempo stesso, grazie alla sua attività mascherante, consente di migliorare l'esaurimento del cromo e di ridurre l'offerta (1% di cromo 26-33 in meno). Inoltre si riporta un processo di concia che prevede l'impiego di un <sup>(9)</sup>Aldeide glutarica modificata e del 4% di solfato basico di cromo. Questi due ultimi sistemi, come si può riscontrare dai dati analitici sotto riportati, permettono una sostanziale riduzione di solfato nelle acque di scarico, rispettivamente del 16 e del 33% calcolato in ppm sulle acque di scarico di tutto il ciclo di lavorazione, rispetto al processo standard. Ciò viene illustrato nella tabella e nel grafico riportati di seguito.

**Tab. 4- Solfato in ppm nelle acque reflue dell'intero ciclo proveniente da diversi sistemi di Piclaggio-Concia**

TIPO DI PROCESSO	SOLFATO ppm	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fiss., 0% umidità
Pickel – Concia standard (ac-solforico, acido formico, 6% cromo 26-33)	1100	3,7
Pickel – Concia 2,5% <b>PRODOTTO® liq.</b> , 5% cromo (26-33)	788	4,5
<b>Pickel – Concia (2,5% PRODOTTO® liq., 1% <sup>(9)</sup>ALDEIDE GLUTAR. MOD., 4% cromo 26-33)</b>	<b>670</b>	<b>3,7</b>

**FIG.4**



### 3.1 Solfato : Conclusioni

In conclusione, si comparano gli scarichi di solfato nelle acque reflue originati dal processo standard e da due sistemi innovativi, per le fasi dal calcinaio alla concia

Per i nostri scopi, le fasi del processo standard e dei due processi innovativi, da noi considerati, possono essere così caratterizzati.

#### Processo standard

**Calcinaio con distruzione del pelo** : 1,5 solfuro di sodio + 1,5 % di solfidrato di sodio come agenti depilanti. **Apporto di solfati nelle acque di scarico dell'intero ciclo, compresi i lavaggi** : 423 ppm

**Decalcinazione** : 2,5% di ammonio solfato. **Apporto di solfati nelle acque di scarico dell'intero ciclo, compresi i lavaggi** : 740 ppm

**Pickel-concia**: 5,5% sale + 1,2% acido solforico, 6% di cromo 26-33. **Apporto di solfati nelle acque di scarico dell'intero ciclo, compresi i lavaggi** : 1100 ppm

**Totale = 2270 ppm di solfato**

#### Processo razionalizzato A

**Calcinaio con recupero del pelo** : 1,3% solfuro di sodio + 1% di <sup>(10)</sup>AGENTE DEPILANTE ESENTE DA SOLFURO. **Apporto di solfati nelle acque di scarico dell'intero ciclo, compresi i lavaggi** : 142 ppm.

**Decalcinazione con de calcinanti esenti da solfato di ammonio**: 1,0% <sup>(8)</sup>ESTERE ORGANICO + 1,4% <sup>(3)</sup>DECALC. ESENTE DA SOLFATO, agenti esenti da solfato di ammonio. **Apporto di solfati nelle acque di scarico dell'intero ciclo, compresi i lavaggi** : 65 ppm

**Pickel-Concia con acidi non gonfianti** : 2,5% sale, 2,5% **PRODOTTO<sup>(R)</sup>** liq., 5% cromo 26-33. **Apporto di solfati nelle acque di scarico dell'intero ciclo, compresi i lavaggi** : 788 ppm

**TOTALE : 995 PPM**

#### Processo razionalizzato B

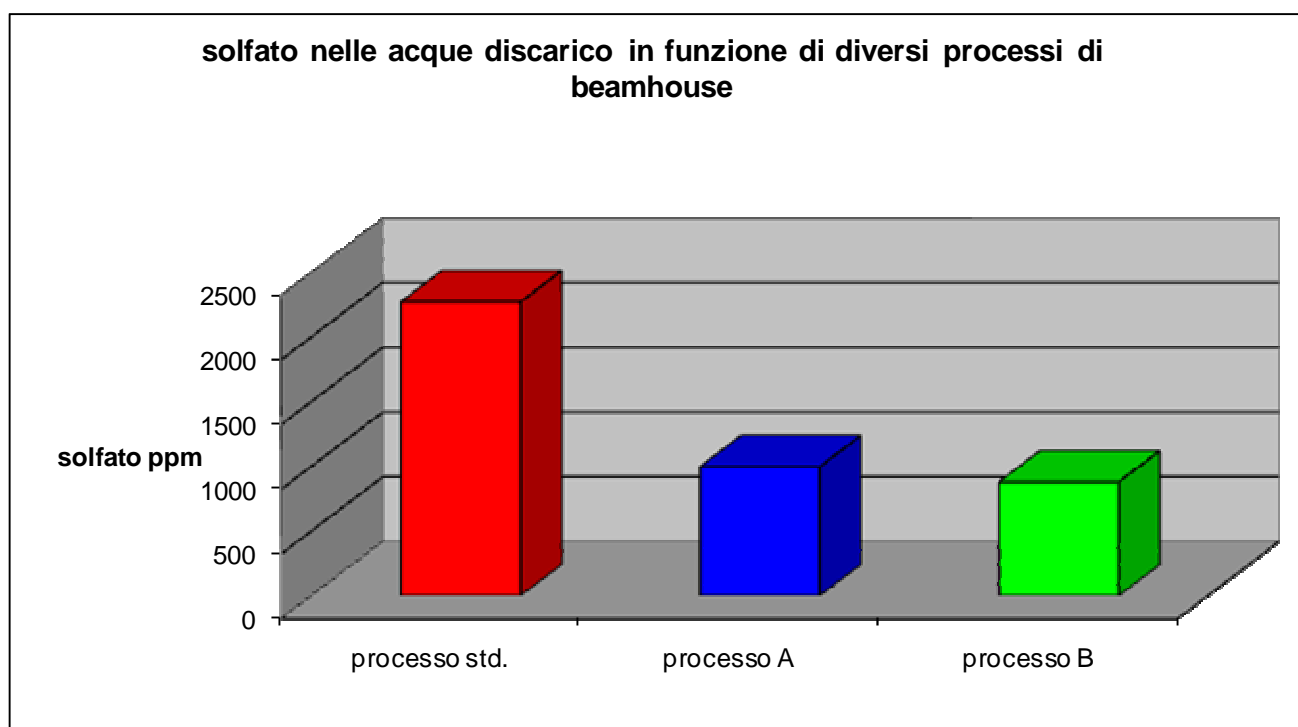
**Calcinaio con recupero del pelo** : come per il processo A. **Apporto di solfati nelle acque di scarico dell'intero ciclo, compresi i lavaggi** : 142

**Decalcinazione con decalcinanti esenti da solfato di ammonio** : come il processo A. **Apporto di solfati nelle acque di scarico dell'intero ciclo, compresi i lavaggi** : 65 ppm

**Pickel-Concia con acidi non gonfianti** : piclaggio come per il processo A con le varianti dell'aggiunta 1,0% di <sup>(9)</sup>ALDEIDE GLUTARICA MOD., prima di conciare con **4% di cromo**. **Apporto di solfati nelle acque di scarico dell'intero ciclo, compresi i lavaggi** : 670.

**TOTALE : 877 ppm**

**Fig.5**



Si evidenzia che operando con tecniche e prodotti appropriati è possibile ridurre fortemente la quantità di solfato nelle acque di scarico.

#### **4. Miglioramento dell'esaurimento e della fissazione del cromo**

E' assodato che una temperatura finale di 40-45°C, una lunghezza di bagno non eccessiva, una durata di concia adeguata, un pH di fine concia non inferiore a 3,8, un mascheramento eseguito con <sup>(11)</sup>prodotti basati su anioni a forte complesso-affinità, sono fattori importanti per l'esaurimento del cromo dal bagno.

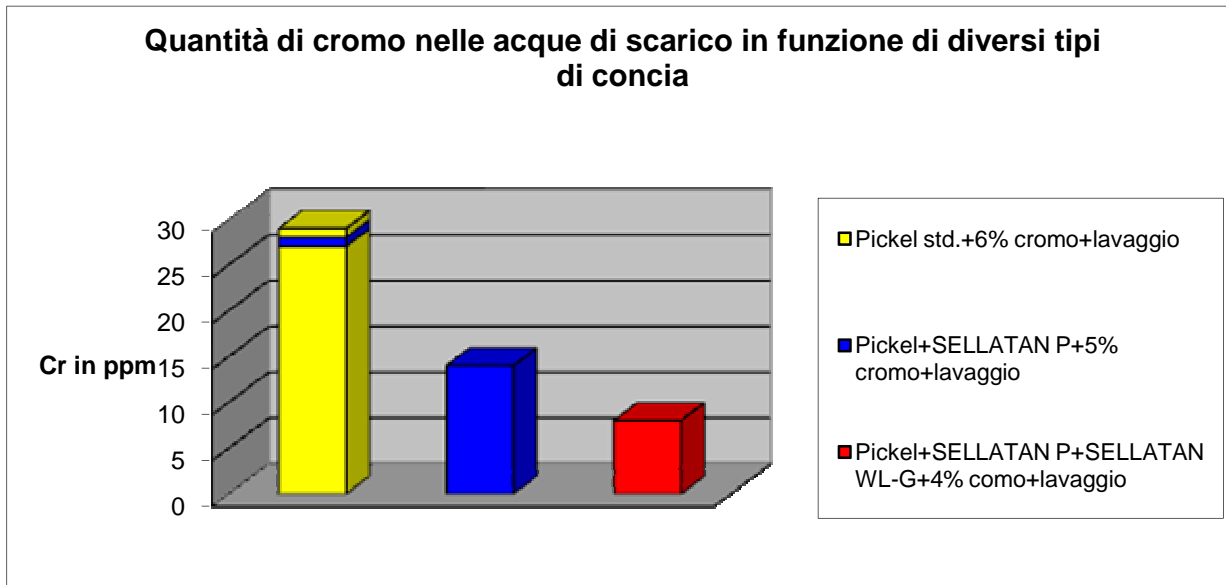
In particolare focalizziamo l'attenzione su due sistemi di concia che permettono il miglioramento dell'esaurimento del cromo e lo confrontiamo con quello di una concia standard. Di queste tecnologie ci siamo occupati in precedenza e ne abbiamo riportato i parametri fondamentali perché essi consentono anche la riduzione dei solfati.

**TAB. 5**

<b>Processo di concia</b>	<b>cromo in ppm</b>
Pickel std + 6% cromo 26-33 + lavaggio	27
Pickel con PRODOTTO <sup>®</sup> liq. + 5% cromo 26-33 + lavaggio	14
Pickel con PRODOTTO <sup>®</sup> liq + <sup>(9)</sup> ALDEIDE GLUTAR. MOD. + 4% CROMO 26-33 + lavaggio	8

\*I dati si riferiscono al cromo espresso come Cr nelle acque reflue di tutto il ciclo di lavorazione (per 1kg di grezzo si intendono consumati 25 litri di acqua)

**Fig. 6**



Come si evidenzia dalla tabella 5 e dalla figura 6, l'impiego dell'ac. organico non gonfiante e ancora più marcatamente in unione con l'aldeide glutarica modificata, consentono di ridurre l'offerta di cromo 26-33 rispettivamente al 5 e al 4%. La quantità di ossido di cromo fissato alla pelle è perlomeno uguale a quello riscontrato con la concia standard (6% di cromo 26-33). Nel contempo la quantità di cromo nelle acque di scarico si riduce in maniera molto marcata.

## **5 Brevi considerazioni sull'origine del solfato e del cromo nelle fasi post-concia**

Nelle operazioni post-concia l'inquinamento da cloruri, per le caratteristiche chimiche dei prodotti impiegati, riveste un'importanza del tutto trascurabile. Ben diverso è la situazione per i solfati e per il cromo. Infatti, si impiegano molto frequentemente il solfato basico di cromo e suoi derivati nell'operazione di ri-cromaggio. Questa fase contribuisce ad elevare le concentrazioni tanto del cromo quanto dei solfati.

Tra tutti gli altri prodotti chimici impiegati nelle fasi post-concia, di neutralizzazione, tintura e ingrasso, i tannini sintetici in polvere e i coloranti rappresentano le fonti di maggiore inquinamento da solfati.

I polimeri acrilici e i tannini sintetici liquidi sono consigliati come risonanti per il loro basso contributo di solfati.

I coloranti, pur contenendo a volte fino al 50% di solfato di sodio, non di rado incidono molto meno rispetto ai tannini sintetici in polvere che per alcuni articoli vengono impiegati in quantitativi nettamente più elevati. Del resto è noto che una certa quantità di solfato sodico deve essere contenuta nelle sostanze coloranti per esaltarne la capacità di penetrazione e il potere egualizzante. Inoltre va rilevato che per una lavorazione dal grezzo al finito, per la quale i rapporti di diluizioni sono molto più elevati rispetto ad un ciclo che parta dal wet-blue, il loro apporto di solfato diventa ancora meno significativo.

Notevoli quantità di solfati e di cromo libero sono molto spesso contenuto nel wet blue in arrivo in conceria. Sarebbe auspicabile che le concerie di origine lavassero molto bene le pelli a fine concia prima di essere scaricate pressate e spedite.

**Nomi commerciali dei prodotti chimici di cui si parla in questo lavoro.**

- (1) SELLATAN PA
- (2) BORRON M
- (3) DERMASCAL F liq.
- (4) OROPON W
- (5) CORIPOL SLG
- (6) ACTICIDE WB 300 (Thor)
- (7) CROMENO
- (8) DERMASCAL CD
- (9) SELLATAN WL-G
- (10) ERHAVIT HB
- (11) CROMENO FBQ