

Tecnologie di trattamento dei fanghi concianti

Tiziana Gambicorti, Daniela Caracciolo.

Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti S.r.l.



ASSOCIAZIONE ITALIANA DEI CHIMICI DEL CUOIO

Normativa ambientale:

Decreto Legislativo 152/2006

art. 179: Criteri di priorità nella gestione dei rifiuti

✓ Riduzione

✓ Riutilizzo

✓ Recupero (di energia/materia)

Economia circolare

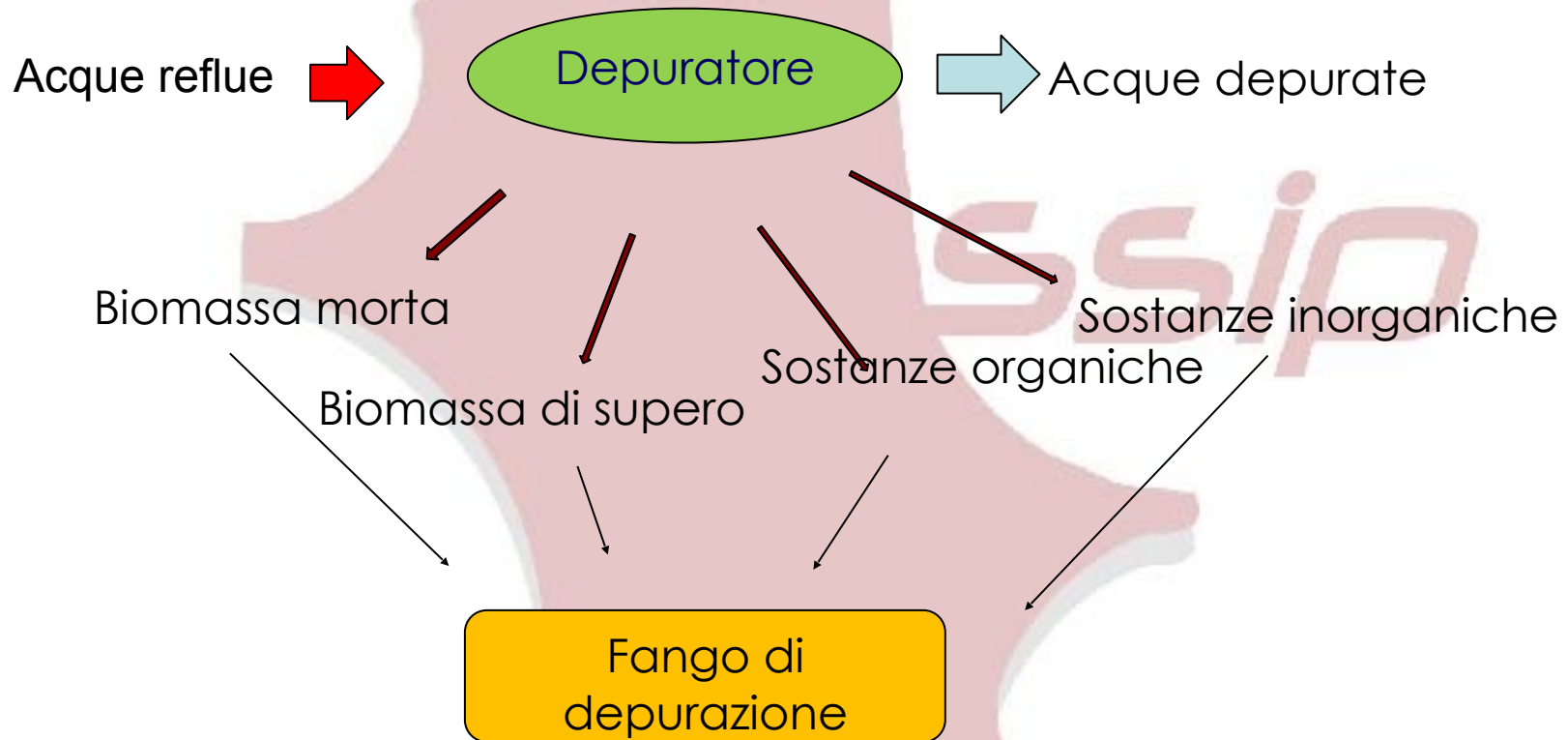
Comunicazione Commissione Europa del 26/09/2014:
Verso un'Economia Circolare: programma per un'Europa a zero rifiuti

Risoluzione del Parlamento europeo del 9/07/2015 sull'efficienza delle risorse:
Transizione verso un'economia circolare (2014/2208)

Superamento del modello economico lineare “**preleva, produci, usa, getta**”

Nei sistemi di **economia circolare** i prodotti mantengono il loro valore aggiunto il più a lungo possibile e non ci sono rifiuti. Quando un prodotto raggiunge la fine del ciclo di vita, le risorse restano all'interno del sistema economico, in modo da poter essere riutilizzate più volte a fini produttivi e creare così nuovo valore

Fanghi di depurazione: composizione



Trattamenti fanghi di depurazione

- **Trattamenti termici**

In presenza di ossigeno

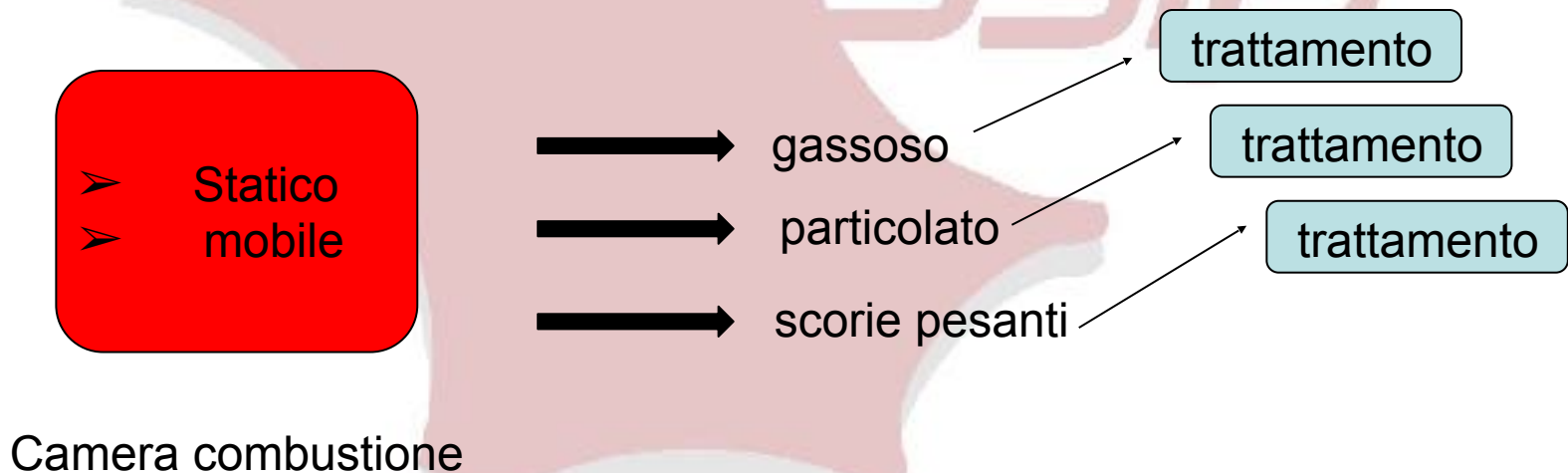
In carenza di ossigeno

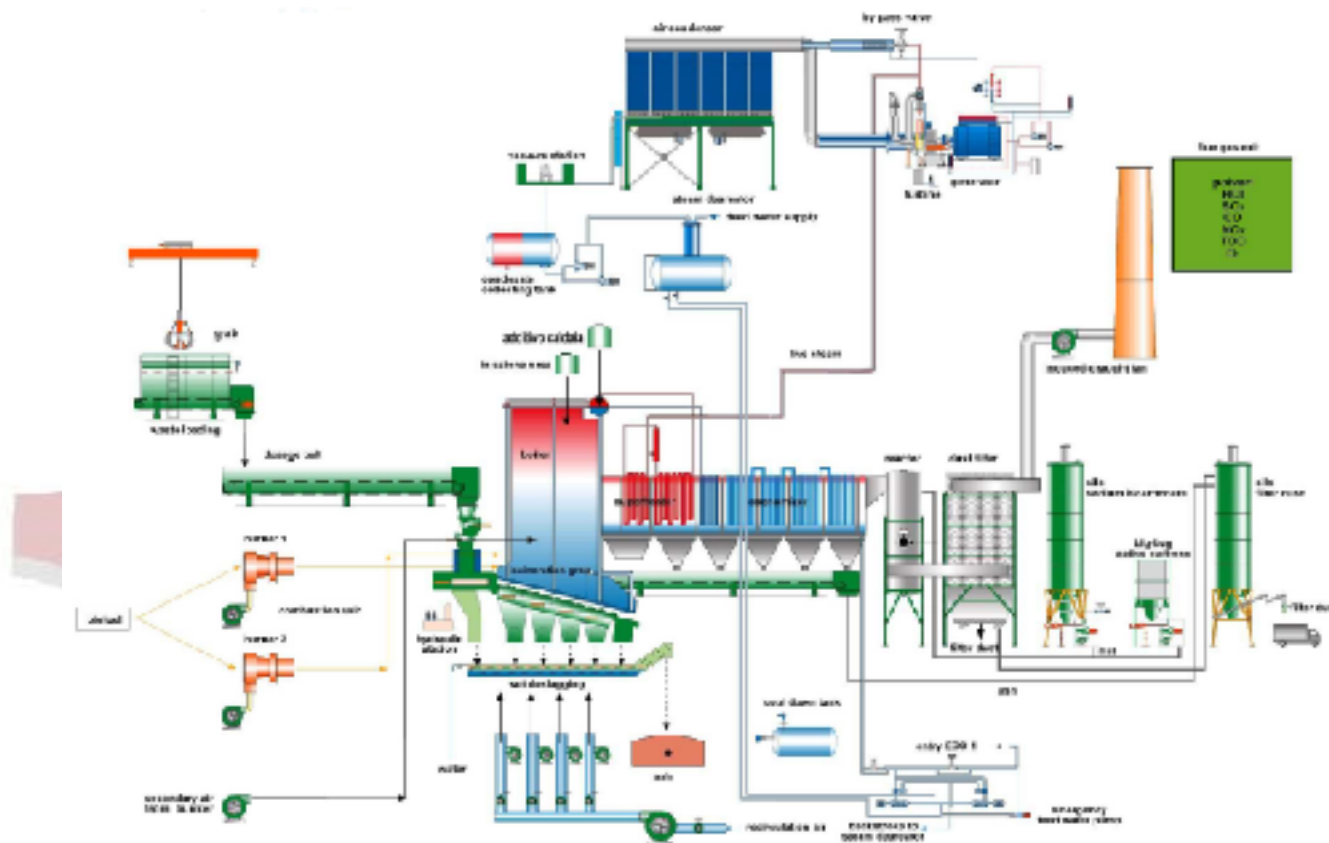
In assenza di ossigeno

- **Trattamenti ad umido**

Incenerimento o termodistruzione

- Il processo si svolge in presenza di ossigeno ad alte temperature → **completa ossidazione**
- Chiamati anche impianti di cogenerazione perché il calore sviluppato viene utilizzato tal quale o trasformato in elettricità



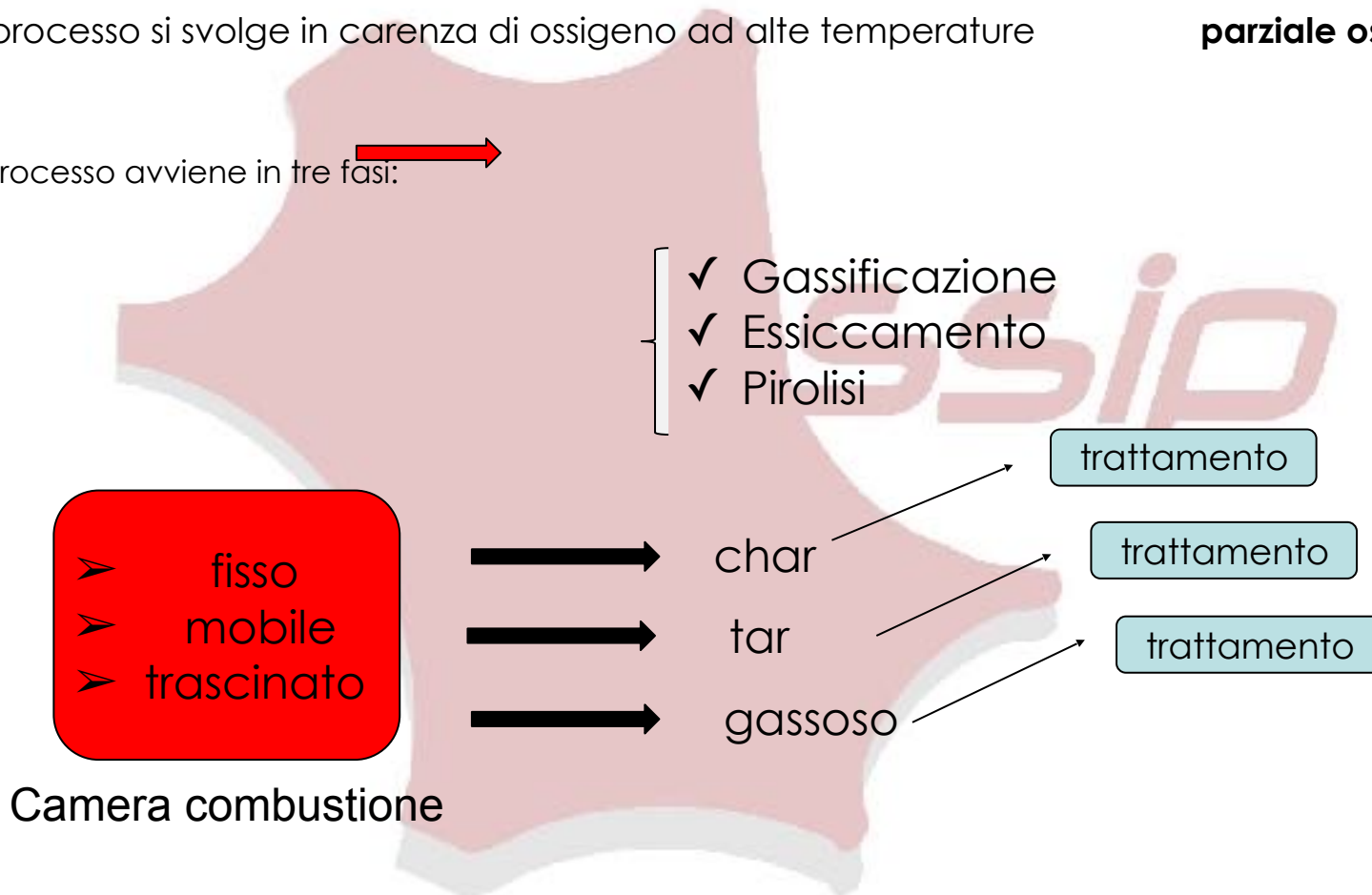


Impianto di incenerimento con forno a tamburo rotante

Gassificazione

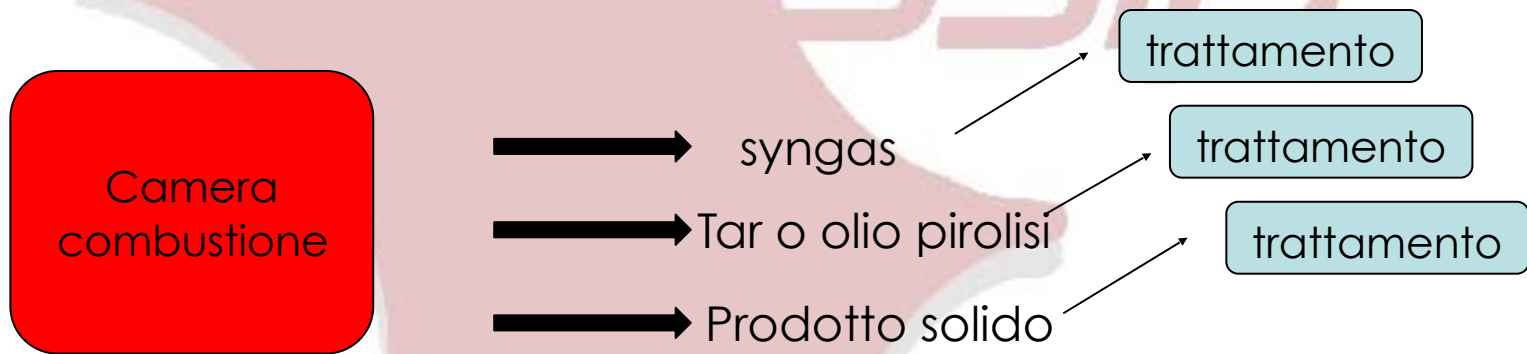
- Il processo si svolge in carenza di ossigeno ad alte temperature
- Il processo avviene in tre fasi:

parziale ossidazione



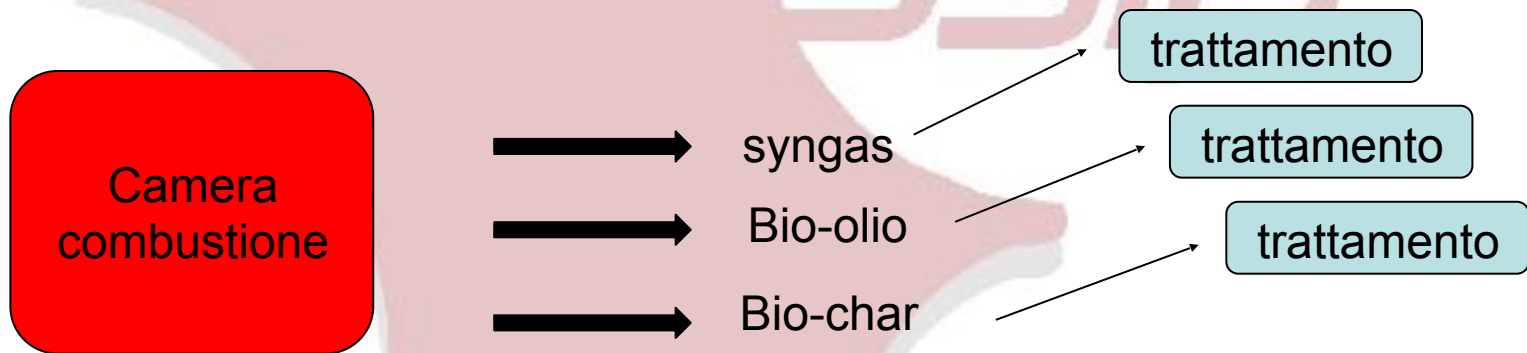
Pirolisi o piroschissione

- Il processo si svolge in assenza di ossigeno ad alte temperature **no ossidazione** →
- L'assenza di ossigeno garantisce che il cromo presente rimanga nella forma trivalente

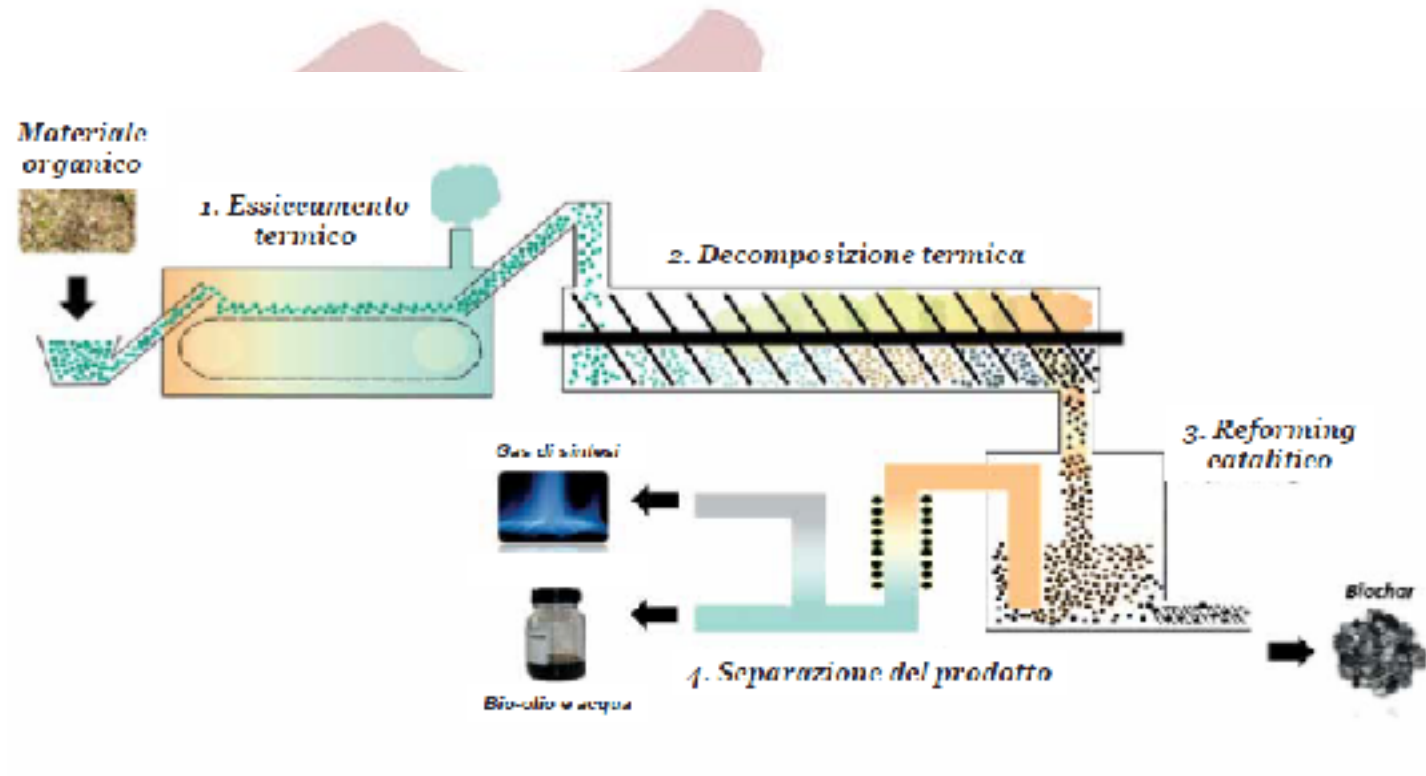


Termo Catalytic Reforming TCR

- La tecnologia TCR (reforming termo catalitico), marchio registrato della Fraunhofer Umsicht, considera la conversione di scarti organici e rifiuti organici



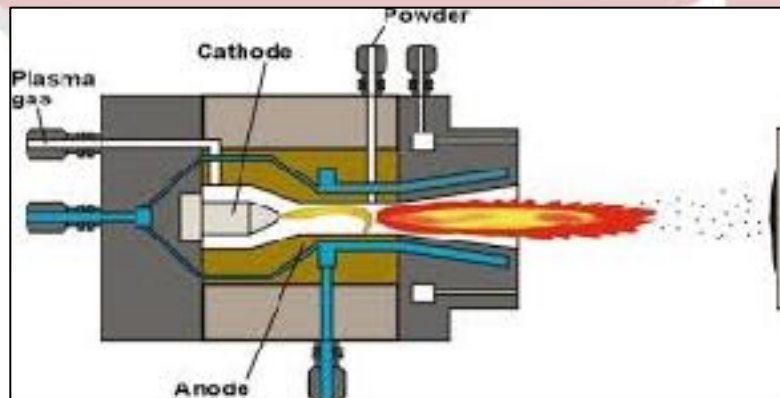
Termo Catalytic Reforming TCR



Stefano Macrelli - Convegno What about Leather (3 dicembre 2015 Milano)

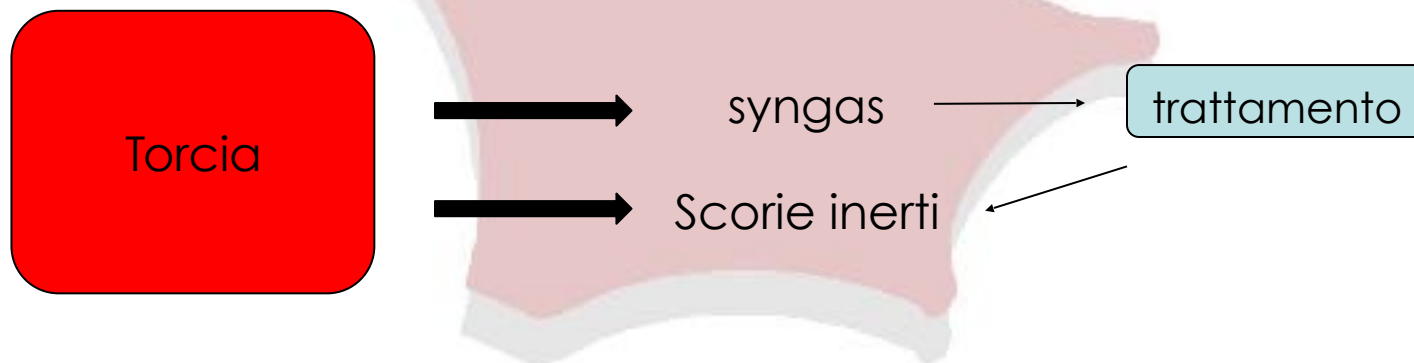
Torcia al plasma

- Il plasma si forma quando un gas, come l'azoto, viene riscaldato a più di 5.000 °C mediante corrente elettrica
- Il plasma è un gas ionizzato, caricato elettricamente, ed è anche conosciuto come quarto stato della materia



Plasma: tecnologie di utilizzo

- ✓ Pirolisi al plasma
- ✓ Gassificazione al plasma
 - ✓ Ad uno stadio
 - ✓ A due stadi
- ✓ Vetrificazione al plasma



Inertizzazione termica / ceramizzazione

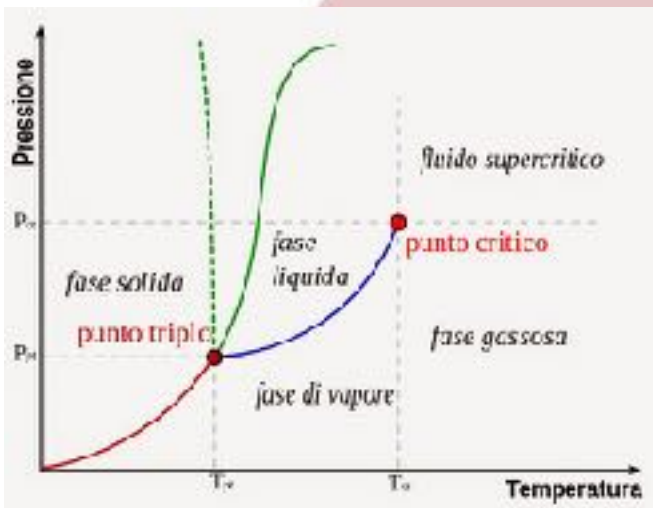
- **L'argilla, miscelata con calcari e/o caoliti, ad alta temperatura crea una struttura reticolare capace di bloccare la migrazione dei metalli pesanti**
- **Fasi del processo:**
 - ✓ Miscelazione fango con argilla e calcare
 - ✓ Essiccazione e macinazione
 - ✓ Granulazione
 - ✓ Cottura granuli a 1.000 – 1.200 °C

Ossidazione ad umido (Wet Oxidation)

- **E' un processo che avviene in acqua surriscaldata e pressurizzata addizionata di aria o ossigeno, in presenza della fase vapore, tra 190 e 300 °C e tra 2 e 15 atm di pressione.**
- **Il fango, per poter essere trattato deve avere una concentrazione di secco tra il 4 e il 7%.**
- **Consente ai composti disciolti di ossidarsi in acqua (combustione senza fiamma). Qualora la combustione non avvenisse in fase liquida ma in fase gassosa, tali composti si ossiderebbero a temperature molto più elevate.**
- **Necessita di trattamenti post ossidazione piuttosto limitati rispetto ai trattamenti termici, ma presenta una resa di conversione piuttosto limitata (cinetiche molto lente).**

Ossidazione con acqua supercritica (SCWO)

- Lo stato di fluido supercritico, che è uno stato di transizione tra fase liquida e gassosa, è raggiunto dall'acqua al di sopra del suo punto critico, ovvero sopra 374,2 °C e 220 atm



H₂O in condizioni supercritiche:

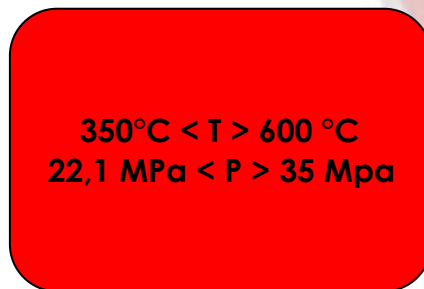
- ✓ Alta densità (come un liquido)
- ✓ Alta diffusività (come un gas)
- ✓ Bassa densità (come un gas)



- I composti organici sono **solubili**
- I composti inorganici sono **insolubili**

Ossidazione con acqua supercritica (SCWO)

- Quindi al raggiungimento delle condizioni supercritiche i composti organici diventano completamente solubili e gli inorganici precipitano
- In presenza di un ossidante (acqua ossigenata, ossigeno o aria) avviene la ossidazione-combustione delle sostanze organiche con rese elevatissime
- Il fango deve avere un contenuto di sostanza secca del 20%



30-60 sec

→ CO₂, H₂O

→ Sali inorganici

~~→~~ NO_x, Sox, diossine, furani

recupero

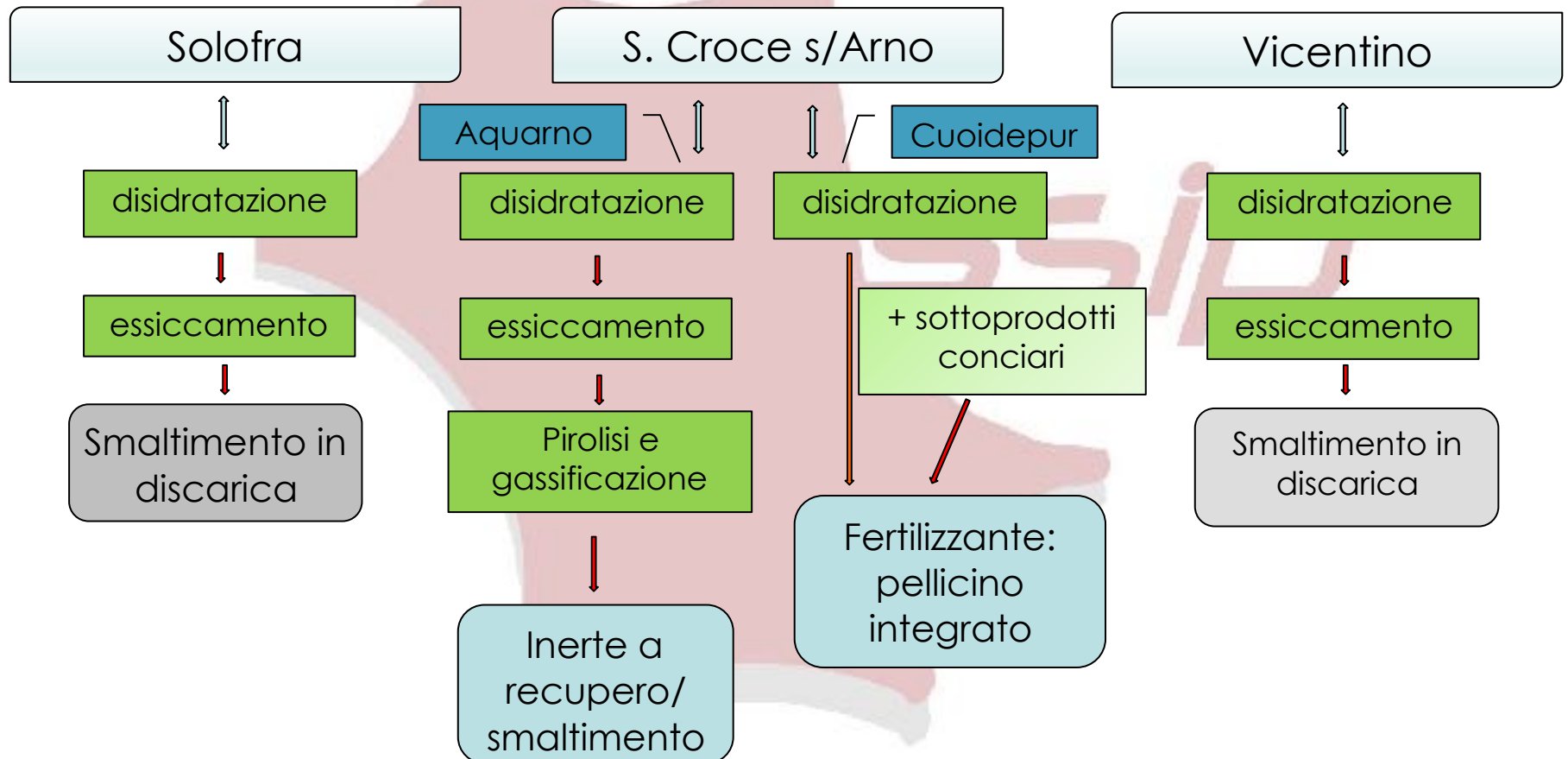
Ossidazione con acqua supercritica (SCWO)

- Questa tecnologia è stata sviluppata, a partire dagli anni '80, dalla Forze Armate Americane ed è stata sfruttata per la distruzione di armi convenzionali (esplosivi) non più utilizzabili e armi chimiche (recentemente per distruggere le armi chimiche siriane)
- L'applicazione all'ambito dei rifiuti (civili ed industriali) ha incontrato difficoltà legate ai sali che precipitano nel reattore e alla corrosione dei materiali dei reattori e delle tubazioni: sono allo studio nuove leghe più resistenti agli acidi e nuovi tipi di reattori più funzionali.
- Sono allo studio anche catalizzatori in grado di far avvenire la reazione di combustione anche a temperature inferiori ai 400°C.

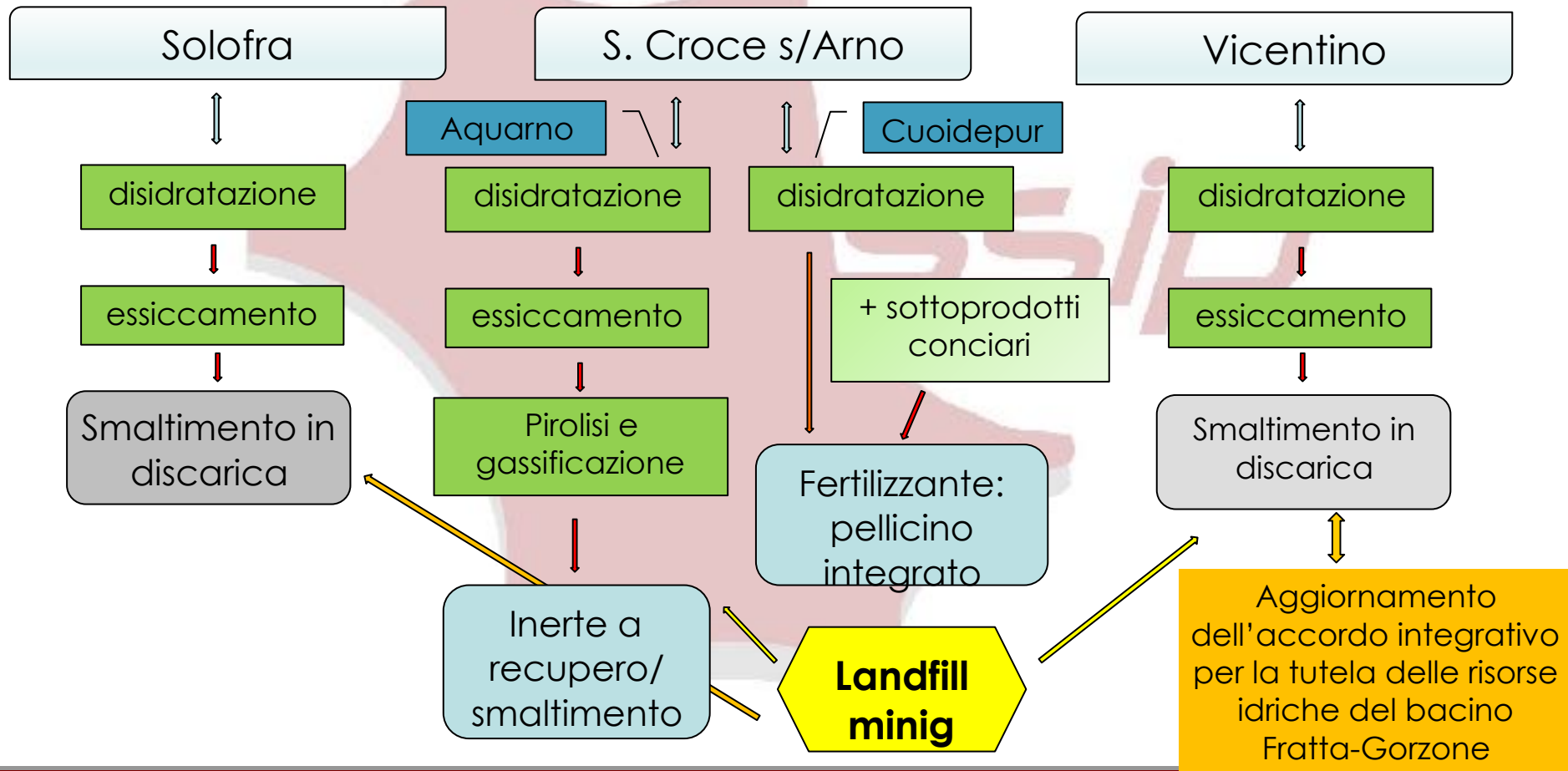
Ossidazione con acqua supercritica (SCWO)



Fanghi di depurazione conciaria: la situazione distrettuale italiana



Fanghi di depurazione conciaria: le prospettive



Landfill mining

Dal moderno punto di vista dell'economia circolare, rispetto al semplice (ma dai notevolissimi costi ambientali) conferimento tal quale in discarica, è necessario approcciare il problema nei termini di riciclo del materiale e di recupero dell'energia; infatti recentemente è stato introdotto il concetto di ELM (Enhanced Landfill Mining), che è definito come "il mantenimento in sicurezza, scavo e valorizzazione integrata dei flussi di rifiuti in discarica (storici o futuri), intesi sia come materiali che energia, utilizzando tecnologie di trasformazione innovative e nel rispetto dei criteri sociali ed ecologici più severi". Dal concetto di ELM derivano quindi quelli di WtP (Waste-to-Product) e WtE (Waste-to-Energy), a seconda se il trattamento dei rifiuti porti alla produzione di una materia prima-seconda e/o energia

Analisi sui fanghi conciarati

	A	B	C	D
C				
H				
N				
Ceneri 600°C				
Cromo				
PCS				

Valutazione tecnologie

- Le tecnologie fin qui descritte sono rappresentative delle tecniche esistenti e non specifiche per i fanghi derivanti dalla depurazione delle acque conciarie.
- Tra quelle citate, alcune tecnologie risultano 'mature' essendo alla terza generazione, come ad esempio l'incenerimento, ma che non sono adatte ai fanghi conciarati cromati; altre tecnologie sono da considerare invece come prime applicazioni come accade per l'acqua supercritica.
- Il fango essiccato rappresenta un rifiuto omogeneo nel tempo e quindi la tecnologia della gassificazione troverebbe il suo spazio. Il tar che si produce nei gassificatori è funzione diretta dell'alimentazione; mantenendo costante la composizione dell'alimentazione, una volta analizzato e studiato, permetterebbe lo sviluppo e il miglioramento dei trattamenti successivi atti alla conversione completa dei tar.

- La tecnologia SCWO potrebbe essere molto promettente, una volta risolte le problematiche legate alla presenza di concentrazioni elevate nel fango da trattare di cloruri e solfati, che durante il trattamento in acqua supercritica, producono elevati quantitativi di acido cloridrico e acido solforico che attaccano le leghe in acciaio del reattore. Un altro aspetto da valutare attentamente sarà il comportamento del cromo presente nei fanghi e l'utilizzo di catalizzatori dedicati. Al momento sono stati fatti solo studi sperimentali su fanghi conciaci, bisognerebbe quindi studiare il caso specifico per volumi e tempi maggiori.

- Allo stato dell'arte la tecnologia oggettivamente più affidabile, tenendo comunque conto della necessità di verificare la fattibilità su scala pilota di eventuali problematiche relative alle caratteristiche intrinseche del refluo conciario, risulta essere la gassificazione/pirolisi. Come già ricordato queste tecnologie prevedono un trattamento dei prodotti di combustione per purificarli degli inquinanti generati nel processo, e quindi, sono sempre associate a scrubber, cracking catalitico o termico per i tar, oppure inertizzazioni al plasma; anche la tipologia di questo trattamento post-combustione deve essere opportunamente valutata, così come le caratteristiche del residuo solido da smaltire/riutilizzare, per garantire le migliori rese di abbattimento e conversione in modo da garantire alle comunità locali il minor impatto dal punto di vista ambientale.



Grazie per l'attenzione