



Università degli Studi di Napoli Federico II

Scuola Politecnica delle Scienze di Base

Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio

**INDAGINE SPERIMENTALE VOLTA A VALUTARE L'EFFICACIA
DI PRETRATTAMENTI PER ACQUE REFLUE CONCIARIE AI FINI
DELLA LORO VALORIZZAZIONE A SCOPO
ENERGETICO MEDIANTE PRODUZIONE DI BIOGAS**

Relatore:

Ch.mo Prof. Francesco Pirozzi

Correlatore:

Dott. Ing. Antonio Panico

Allievo:

Fabio Mastroserio

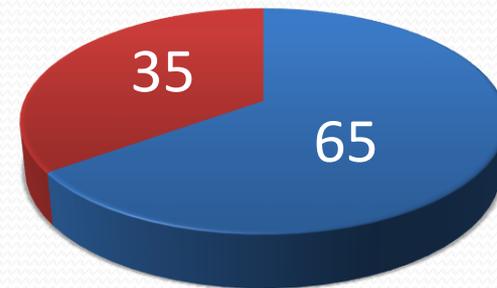
matr. 049/1006

L'industria Conciaria Italiana

- Settore strategico dell'economia italiana
- Valore complessivo di 5,3 mld di €
- 1254 piccole e medie imprese
- 17949 addetti
- Esportazione verso 121 paesi

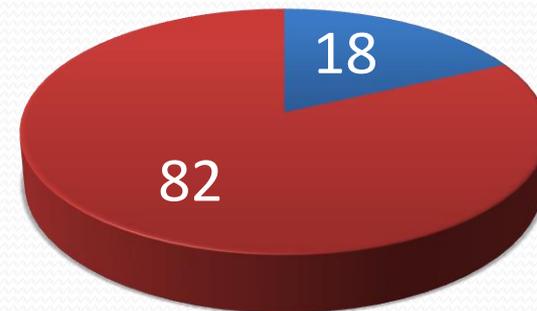


% Produzione Europea



■ Italia ■ Europa

% Produzione Mondiale



■ Italia ■ Mondo

Acque di conceria: un problema ambientale

Caratterizzazione media acque di conceria

INPUT		OUTPUT																									
Prodotti chimici	~ 500 kg	Cuoio	200-250 kg																								
Acqua	15-50 m ³	Acqua	15-50 m ³																								
Pelle grezza	1 t	<table border="1"> <tr> <td>COD</td> <td>230-250 kg</td> </tr> <tr> <td>BOD</td> <td>~ 100 kg</td> </tr> <tr> <td>SS</td> <td>~ 150 kg</td> </tr> <tr> <td>Cromo</td> <td>5-6 kg</td> </tr> <tr> <td>Solfuri</td> <td>~ 10 kg</td> </tr> </table>	COD	230-250 kg	BOD	~ 100 kg	SS	~ 150 kg	Cromo	5-6 kg	Solfuri	~ 10 kg															
COD	230-250 kg																										
BOD	~ 100 kg																										
SS	~ 150 kg																										
Cromo	5-6 kg																										
Solfuri	~ 10 kg																										
Energia	9,3-42 GJ	<table border="1"> <tr> <td rowspan="4">Rifiuti solidi</td> <td rowspan="4">~ 450-730 kg</td> <td>Pelle non conciata</td> <td>Ritagli</td> <td>~ 120 kg</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Carniccio</td> <td>~ 70-350 kg</td> </tr> <tr> <td>Pelle conciata</td> <td>Croste, rasature, ritagli</td> <td>~ 225 kg</td> </tr> <tr> <td>Pelle tinta/finita</td> <td>Polvere</td> <td>~ 2 kg</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Ritagli</td> <td>~ 30 kg</td> </tr> <tr> <td>Fanghi di depurazione</td> <td>Materia secca</td> <td>~ 500 kg</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>~ 40%</td> <td></td> </tr> </table>	Rifiuti solidi	~ 450-730 kg	Pelle non conciata	Ritagli	~ 120 kg		Carniccio	~ 70-350 kg	Pelle conciata	Croste, rasature, ritagli	~ 225 kg	Pelle tinta/finita	Polvere	~ 2 kg			Ritagli	~ 30 kg	Fanghi di depurazione	Materia secca	~ 500 kg			~ 40%	
Rifiuti solidi	~ 450-730 kg	Pelle non conciata			Ritagli	~ 120 kg																					
					Carniccio	~ 70-350 kg																					
		Pelle conciata			Croste, rasature, ritagli	~ 225 kg																					
		Pelle tinta/finita	Polvere	~ 2 kg																							
		Ritagli	~ 30 kg																								
Fanghi di depurazione	Materia secca	~ 500 kg																									
		~ 40%																									
		Aria	~ 40 kg	Solventi organici																							

Trattamenti su acque reflue conciarie

- Trattamenti fisici
- Trattamenti chimici
- Trattamenti biologici (aerobici, fanghi attivi)
- Non si utilizza la digestione anaerobica



Digestione Anaerobica: una nuova strada per l'industria conciaria

- Refluo conciario non più visto come rifiuto ma come fonte di energia attraverso la produzione di biogas ad elevato contenuto di metano (CH_4)
- Elevato contenuto di Cromo (III) oltre la soglia inibente
- Alta concentrazione di solfuri

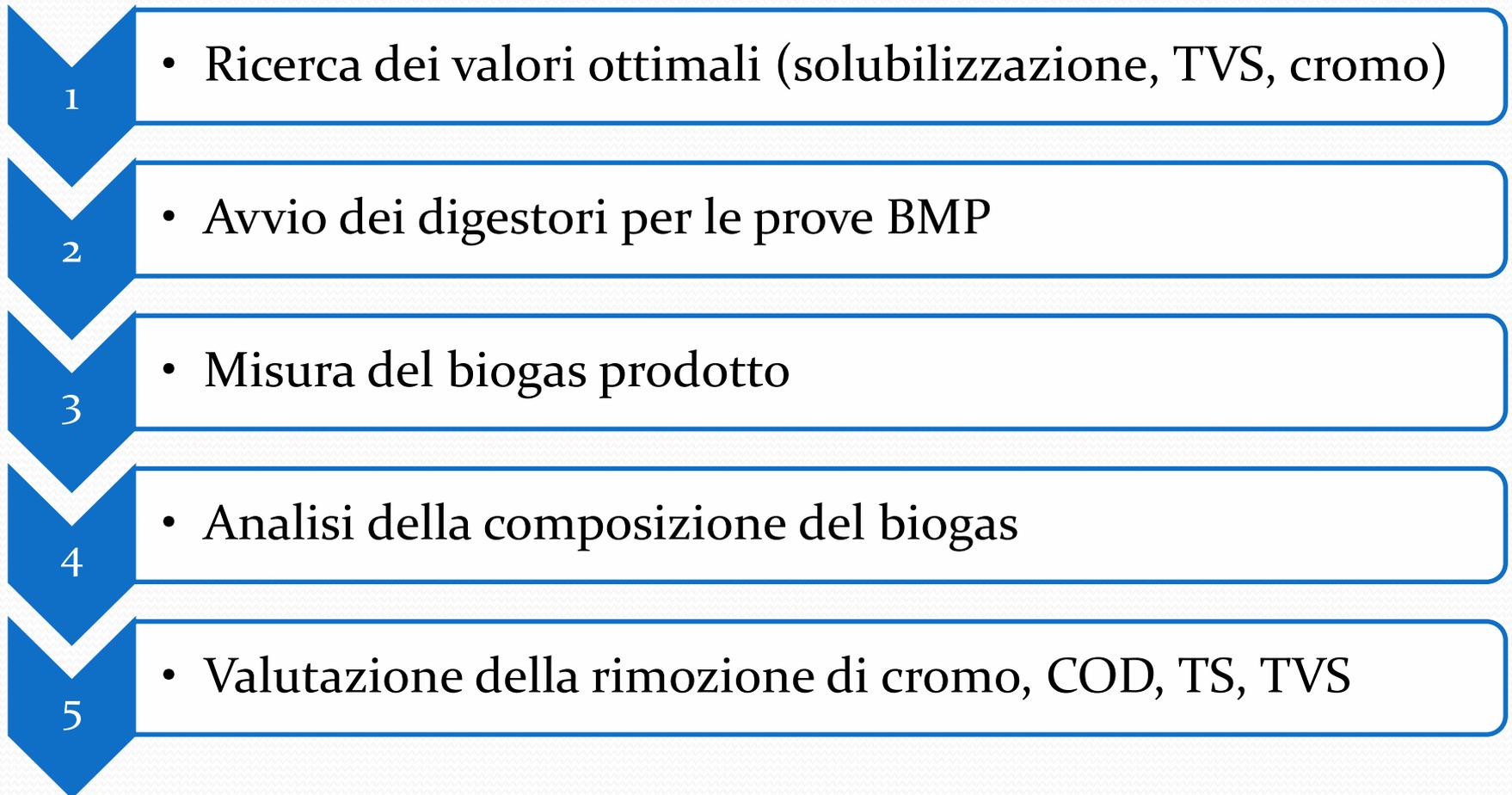


Pretrattamenti per la valorizzazione energetica delle acque conciarie in digestione anaerobica

- Alcalino (NaOH)
- Termico
- Ozonizzazione (O_3)
- Adsorbimento (bentonite)

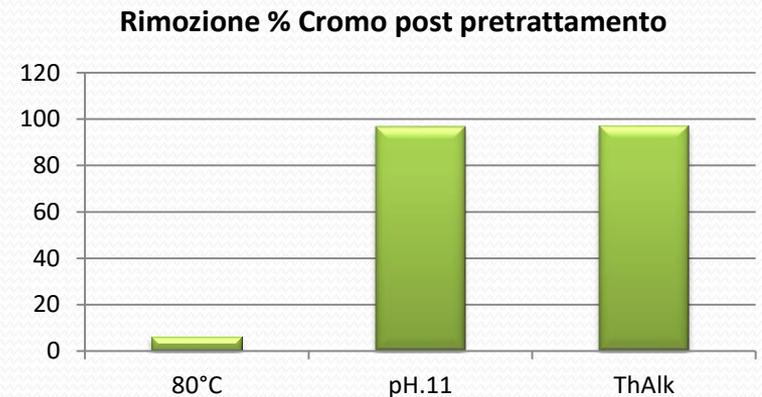
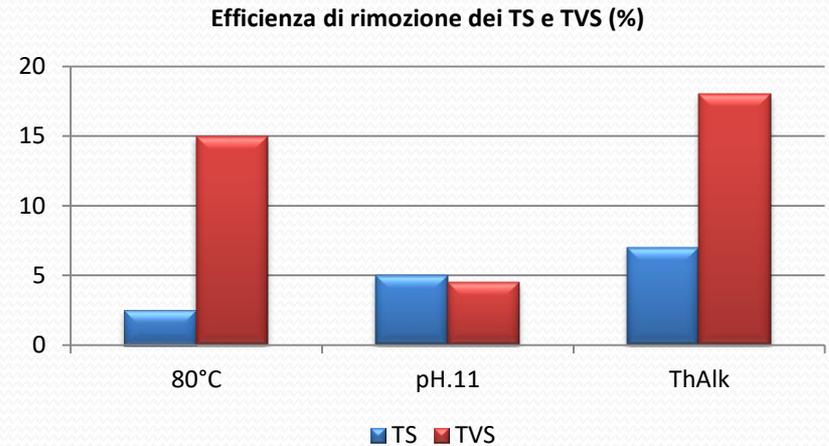
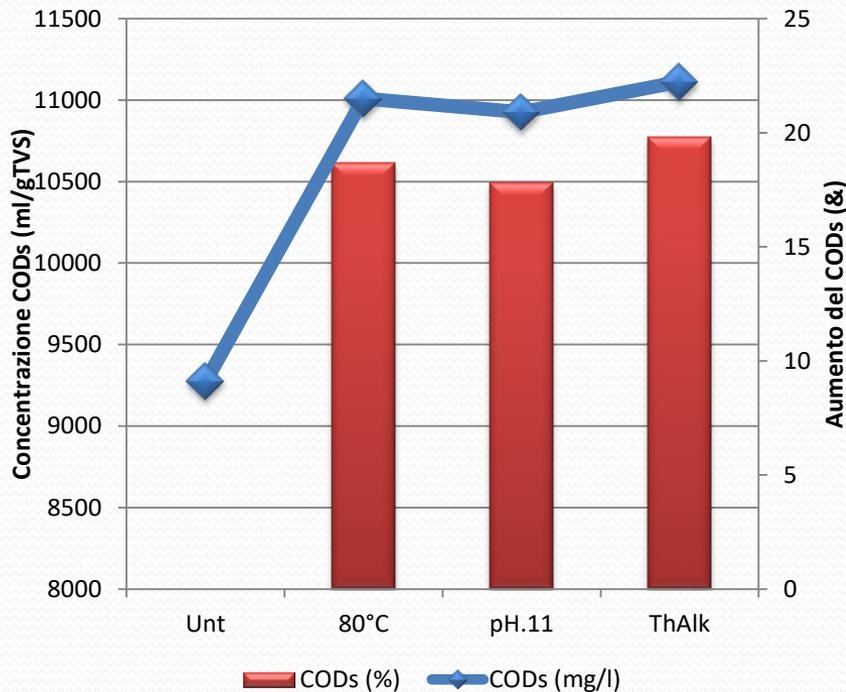


Schema di lavoro per la sperimentazione sul refluo conciario

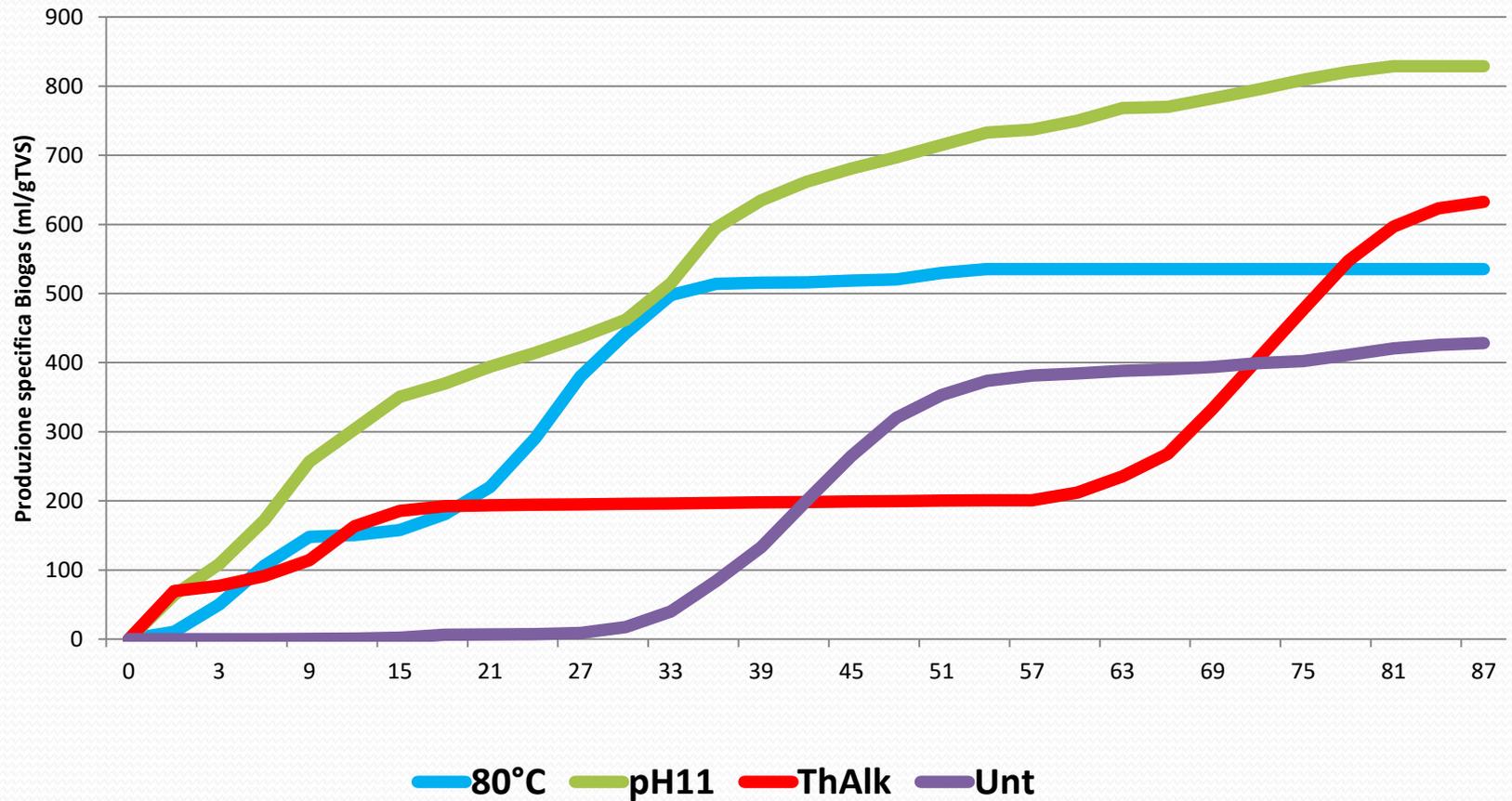


Effetto dei Pretrattamenti Alcalini e Termici sulla solubilizzazione della materia organica e sulla rimozione dei solidi

Alcalino con aggiunta di NaOH
Termico con riscaldamento a 80°C

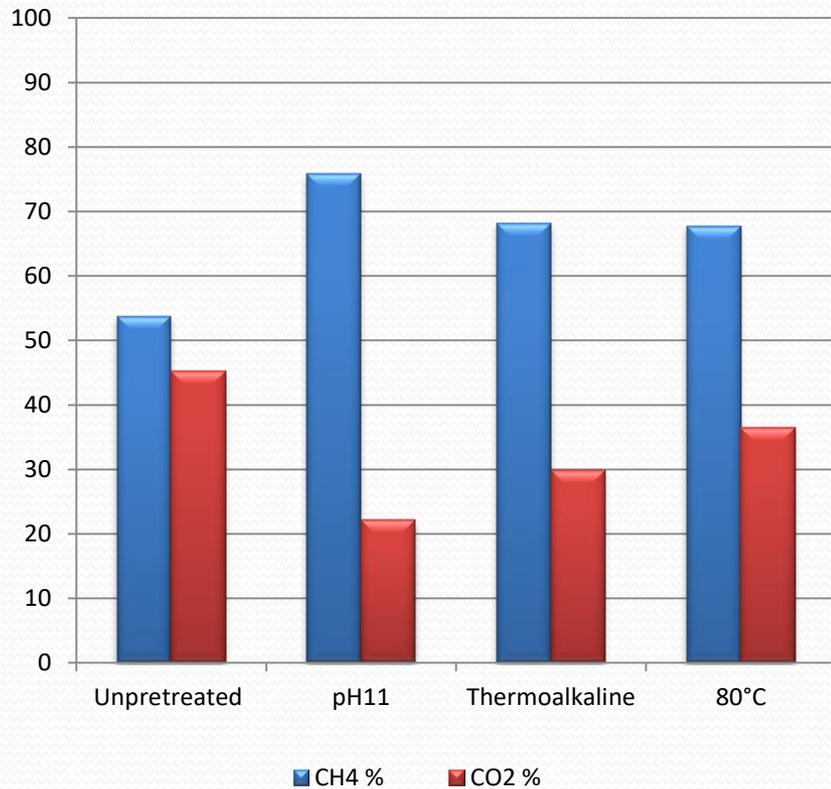


Produzione Biogas per i Trattamenti Alcalini, Termici e Termo-Alcalini

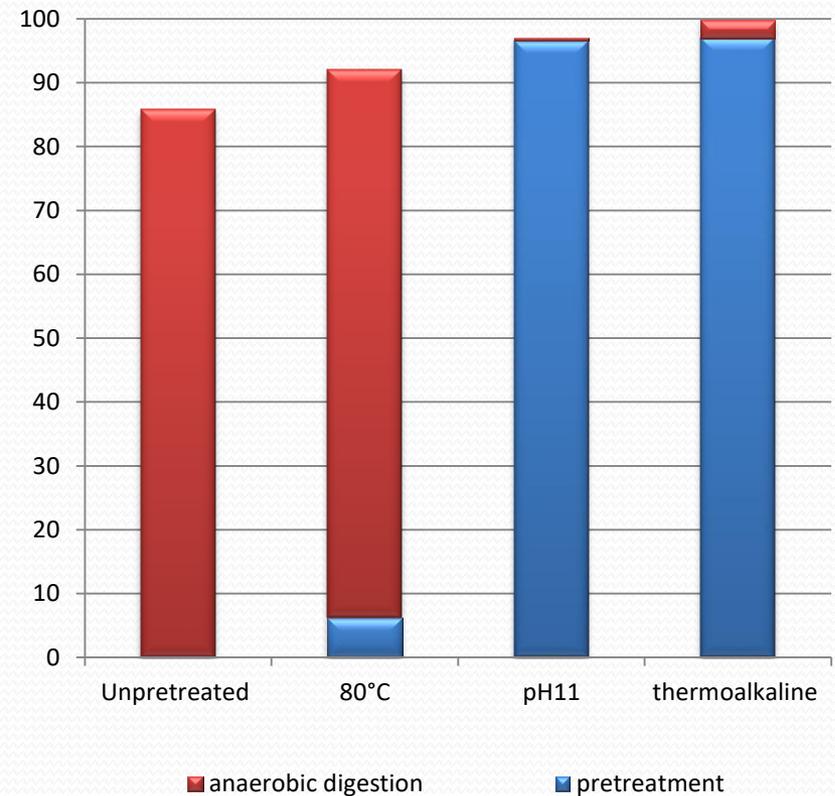


Risultati post digestione per i trattamenti Termici e Alcalini: composizione del biogas e rimozione del cromo

Composizione del biogas (%)

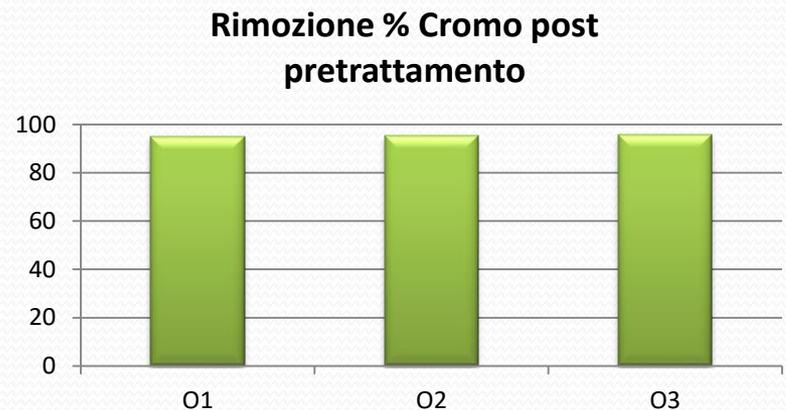
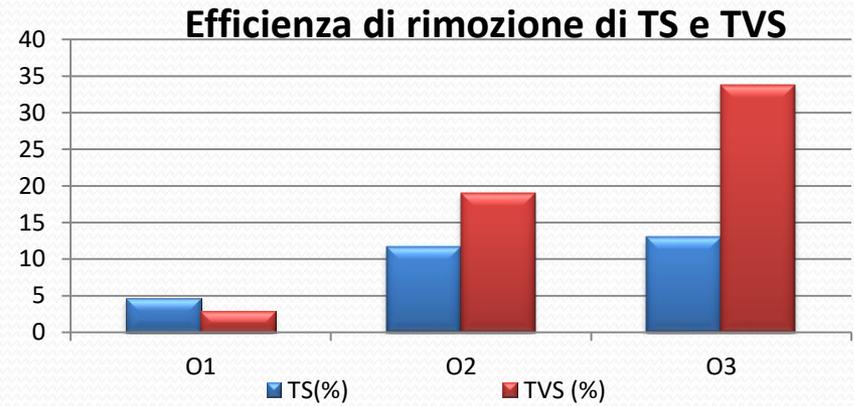
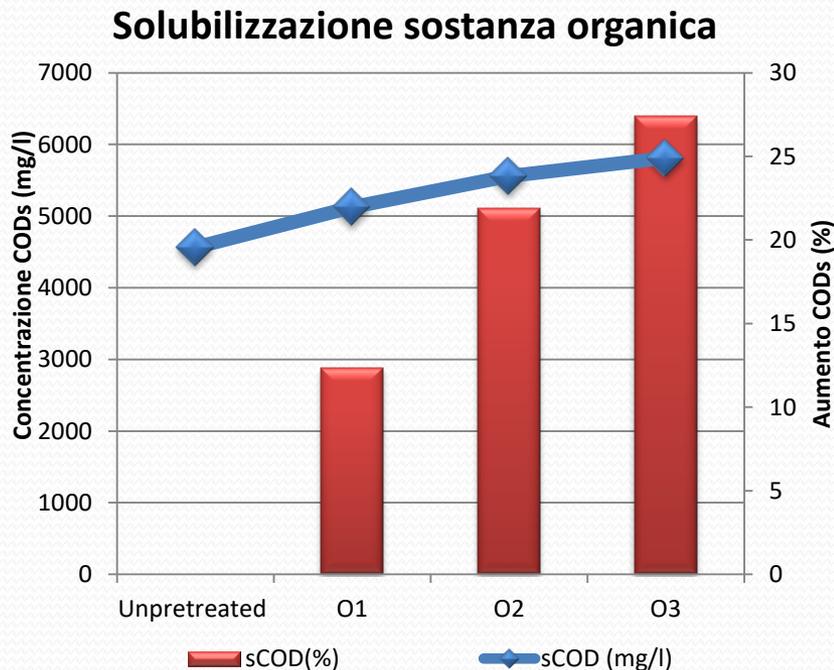


Efficienza di Rimozione del Cromo

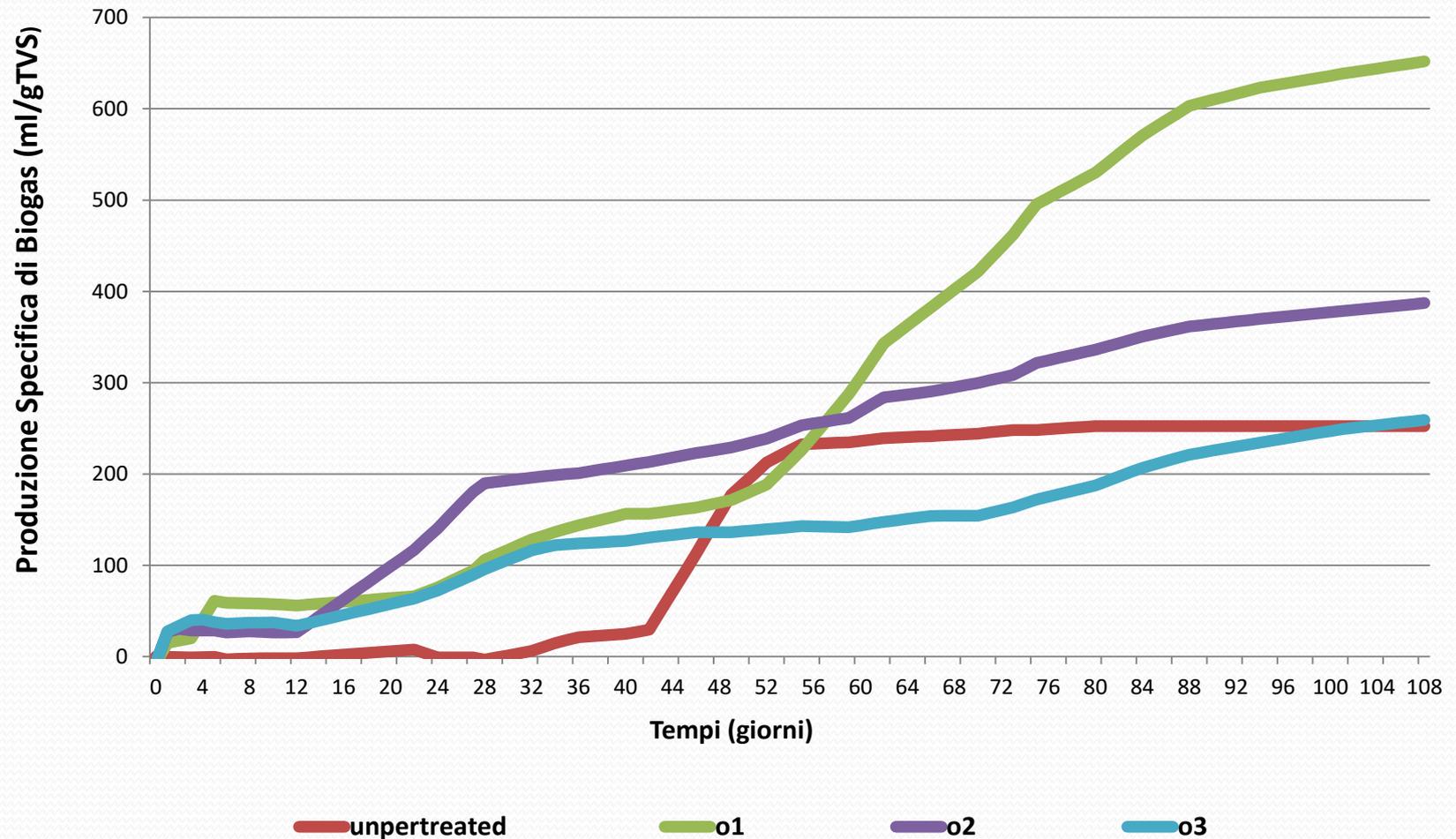


Effetto del pretrattamento di ozonizzazione sulla solubilizzazione della materia organica e sulla rimozione dei solidi

O1 con 0,05gO₃/gTS
O2 con 0,10gO₃/gTS
O3 con 0,15gO₃/gTS

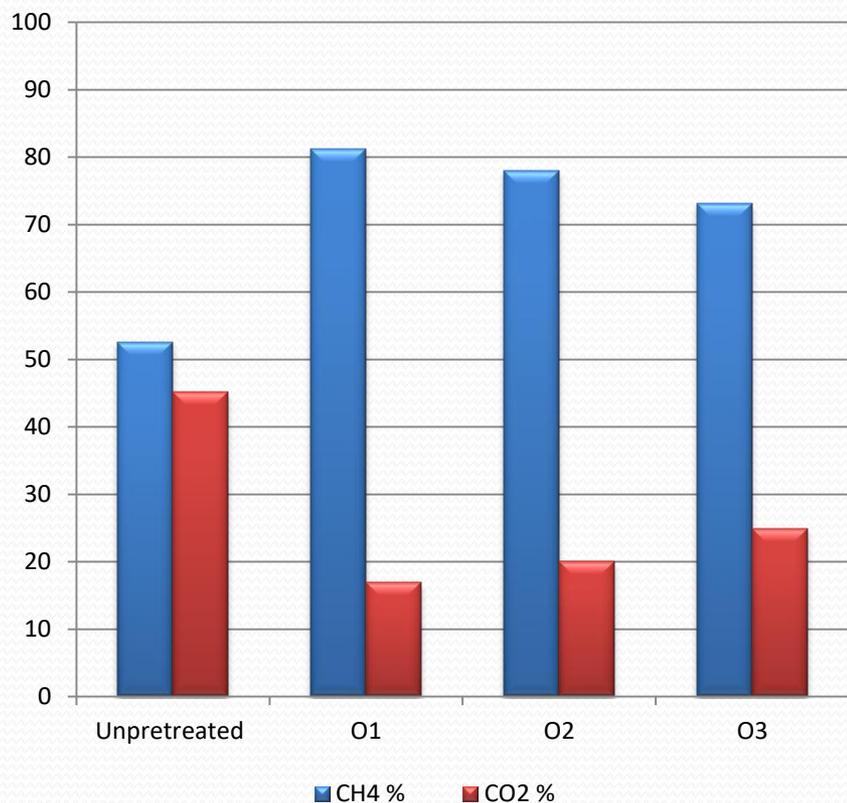


Produzione Biogas per il Trattamento di Ozonizzazione

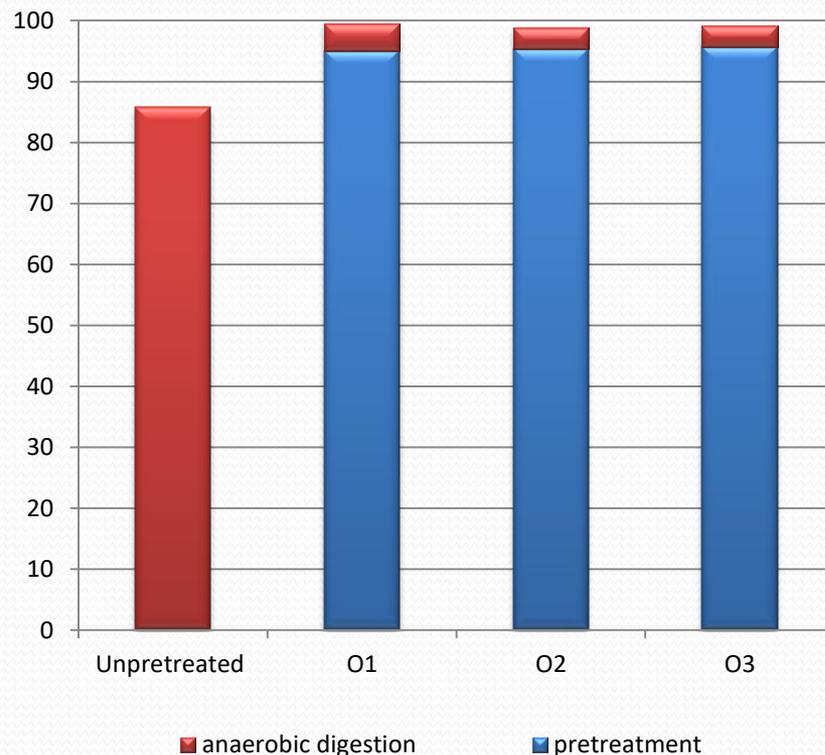


Risultati post digestione per i trattamenti Termici e Alcalini: composizione del biogas e rimozione del cromo

Composizione di biogas (%)



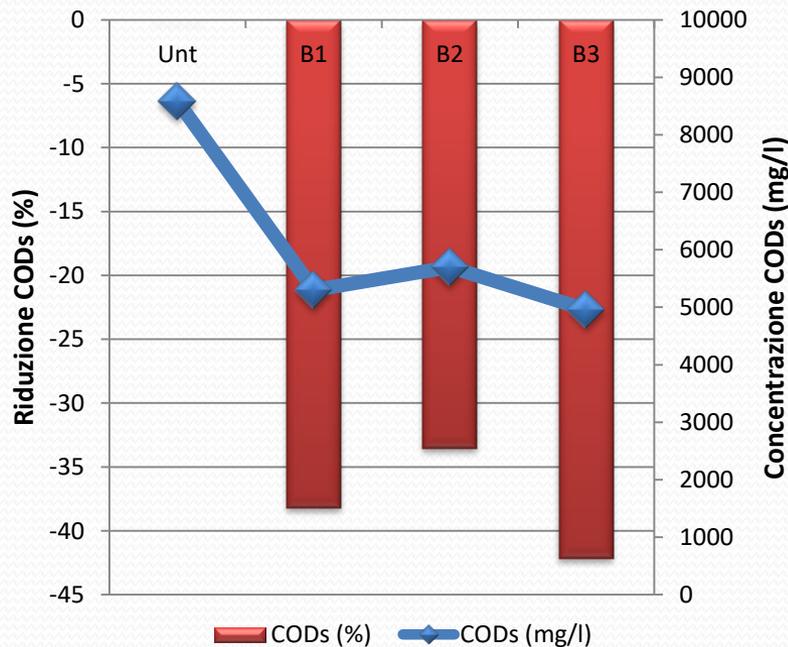
Efficienza di Rimozione del Cromo



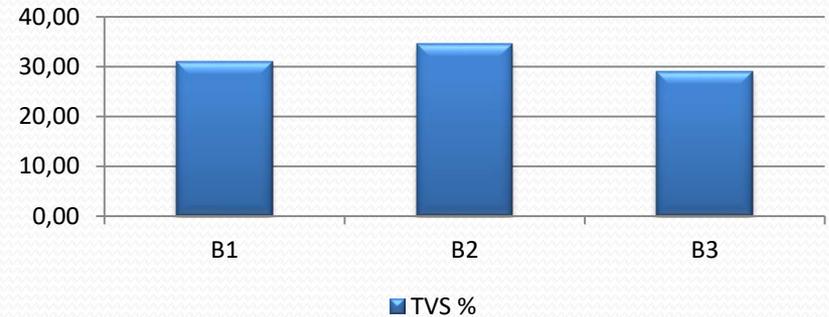
Effetti del pretrattamento di adsorbimento con bentonite sulla solubilizzazione della materia organica e sulla rimozione dei solidi

B1 a pH 6,51 e conc. 300 volte il Cr
B2 a pH 5.51 e conc. 250 volte il Cr
B3 a pH 6.51 e conc. 300 volte il Cr

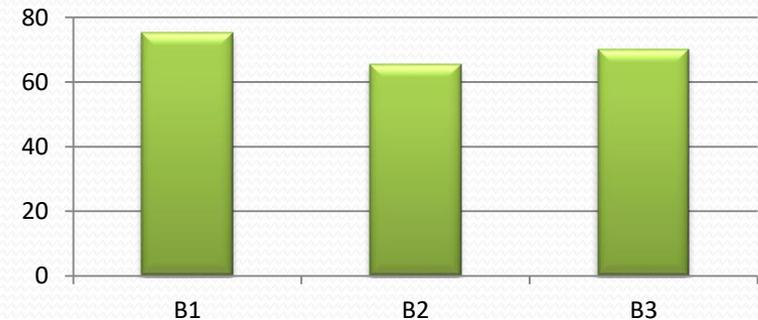
Solubilizzazione sostanza organica



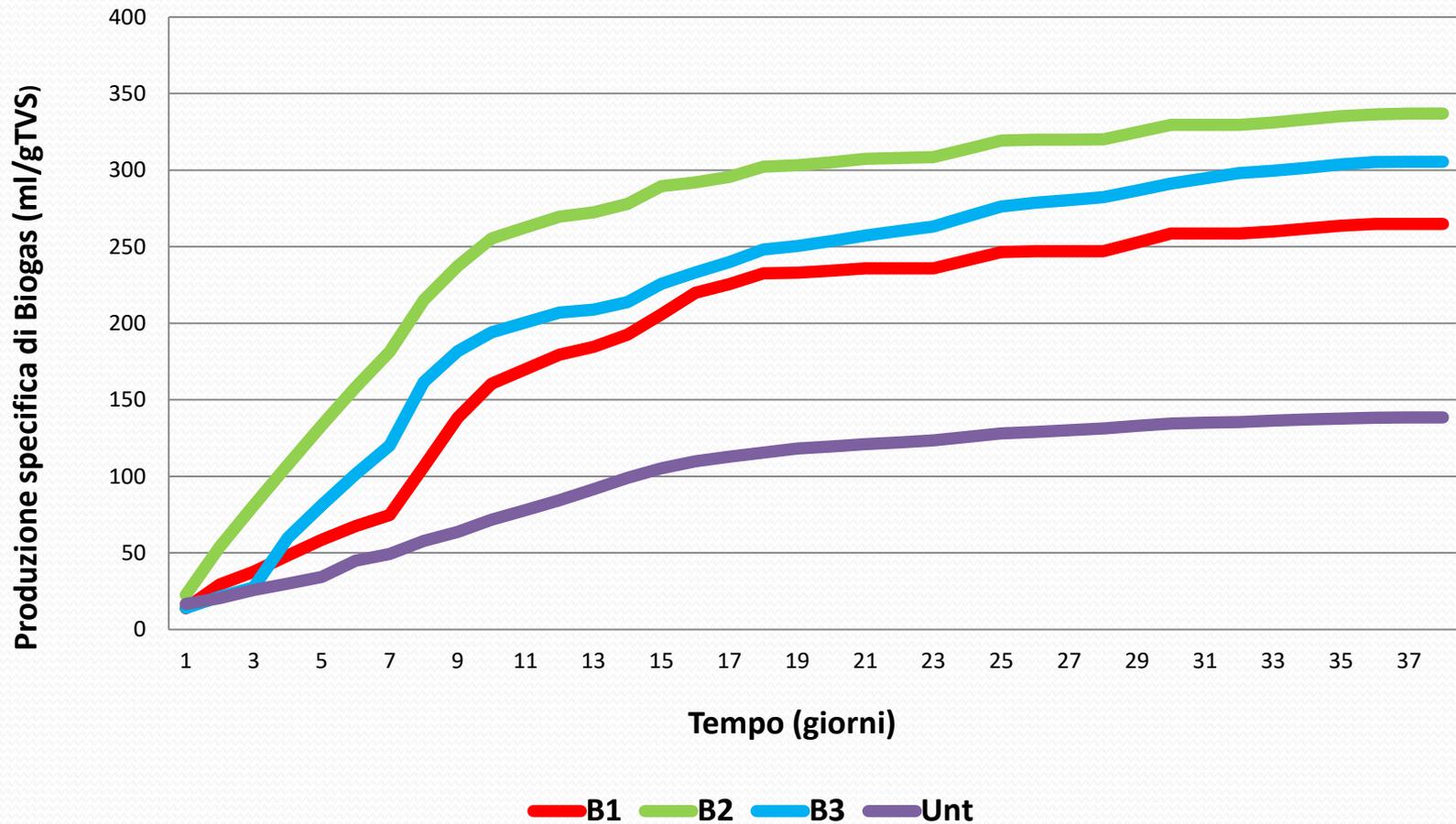
Efficienza di rimozione dei TVS (%)



Rimozione % Cromo post pretrattamento

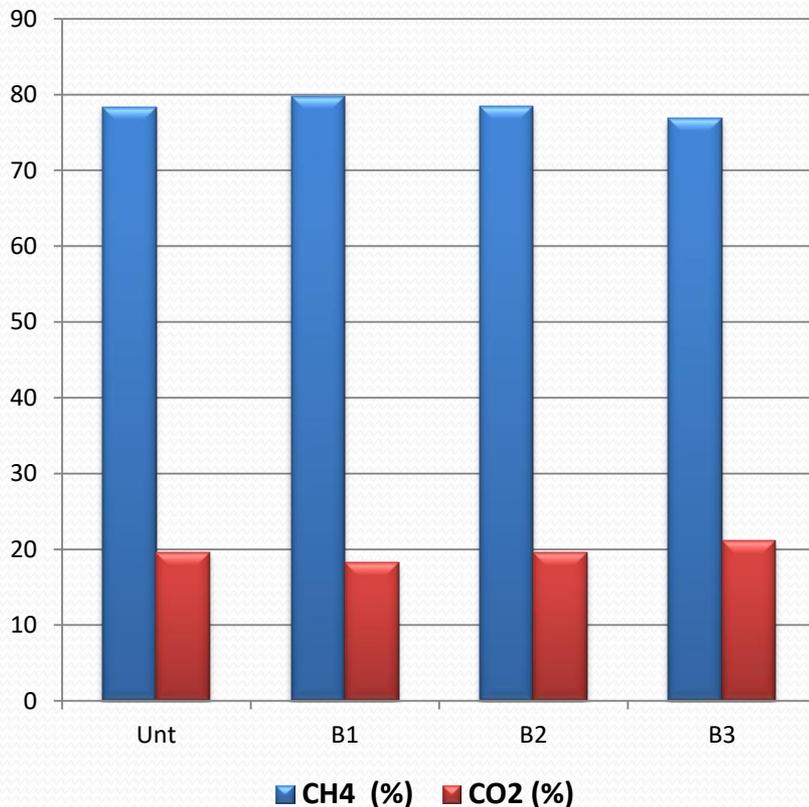


Produzione Biogas per il Trattamento di Adsorbimento con Bentonite

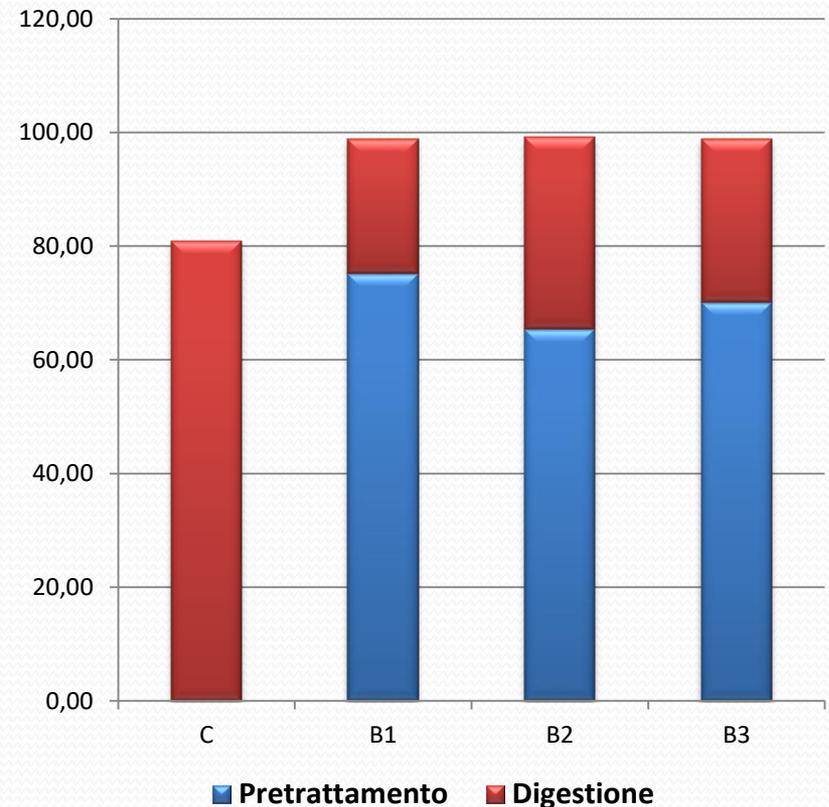


Risultati post digestione per il trattamento di adsorbimento con bentonite: composizione del biogas e rimozione del cromo

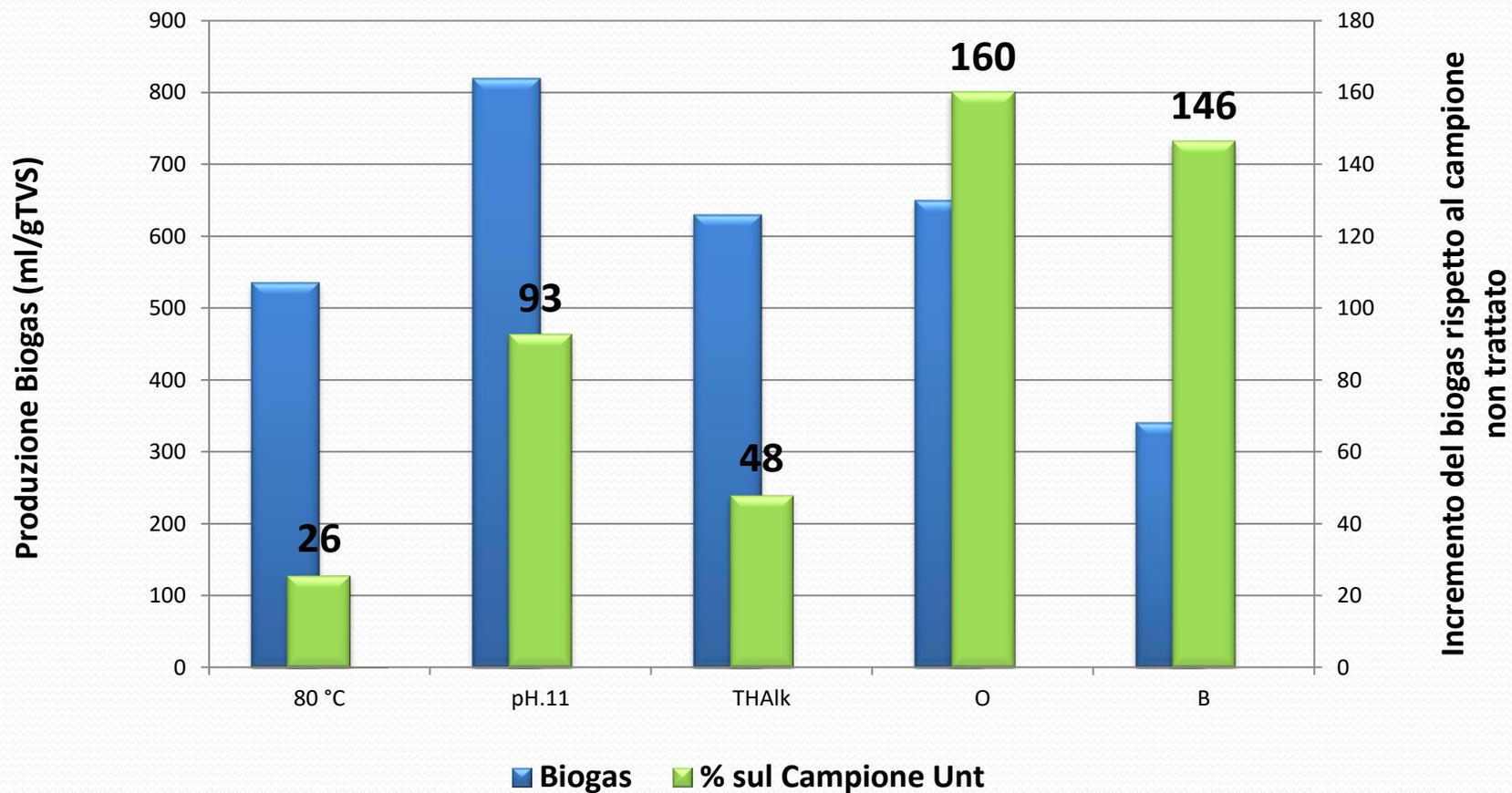
Composizione Biogas (%)



Efficienza di rimozione del Cromo (%)

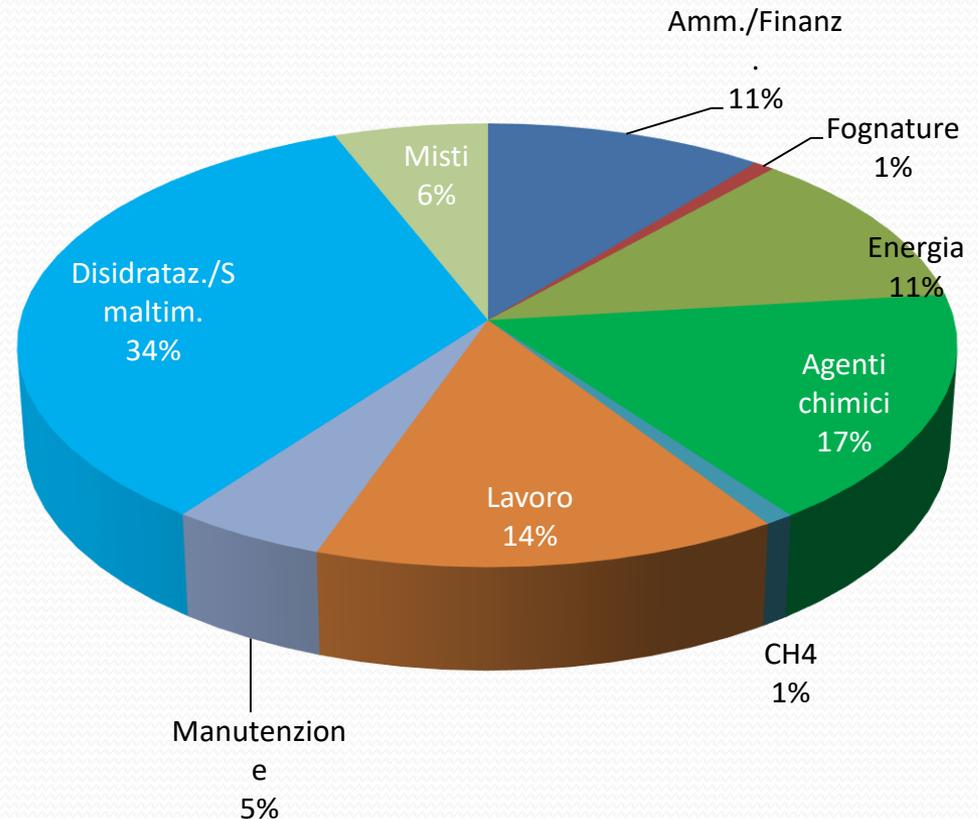


Confronto tra le produzioni totali e percentuali dei pretrattamenti usati

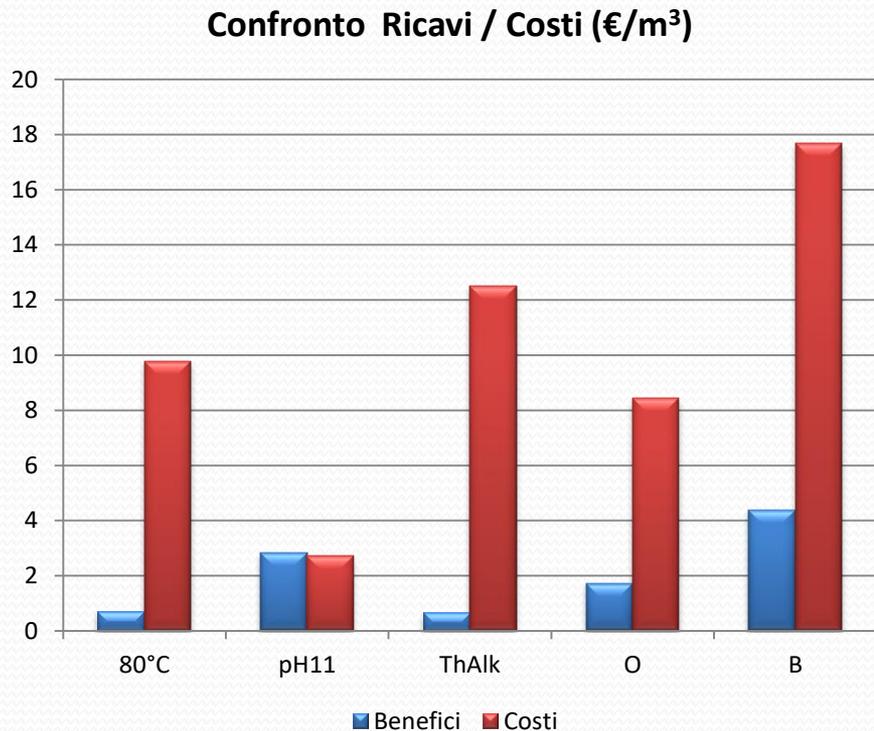


Bilancio economico/energetico

- Per la grande varietà impiantistica utilizzata è piuttosto complesso operare un bilancio tra i costi e i benefici dei pretrattamenti studiati.
- È possibile però, osservare innanzitutto il peso sul bilancio complessivo dei costi legati agli agenti chimici (17%) e quelli connessi alla linea fanghi (34%)



Rapporto Ricavi/Costi

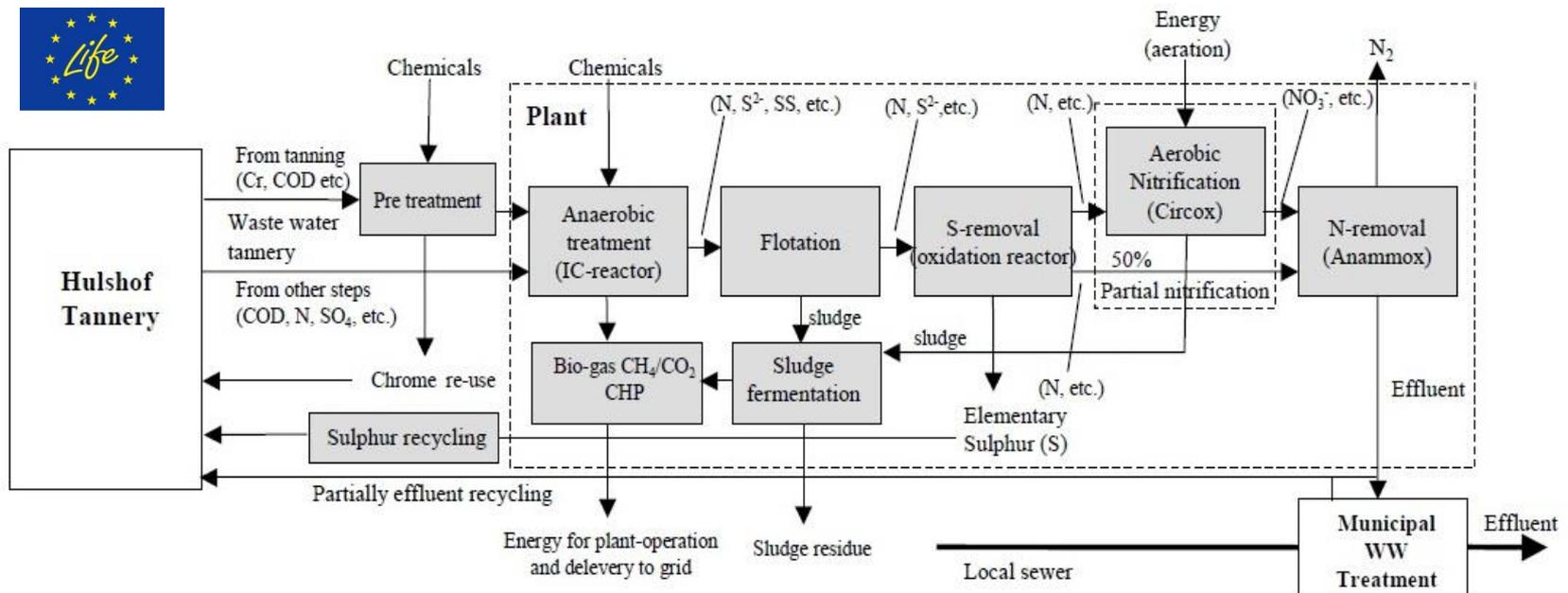


- Confrontando i ricavi a m³ di biogas prodotto con i costi del pretrattamento, solo il trattamento alcalino a pH11 garantisce un lieve margine di profitto.

Sembrerebbe, dunque, che gli altri pretrattamenti non risultino convenienti economicamente.

Rapporto Benefici/Costi sull'intero ciclo di trattamento

Una digestione anaerobica a monte del processo comporta una riduzione sostanziale dei carichi che afferiscono sulle fasi successive. Alla fine del processo di digestione infatti abbiamo percentuali di rimozione del COD totale intorno al 70 %, del COD solubile con valori medi intorno all'85 %, dei solidi totali e volatili intorno al 60%, del cromo praticamente del 99%.



Confronto tra un modello di trattamento classico e un modello con pretrattamenti e digestione anaerobica

- Una maggiore rimozione del COD (5,5% con valori finali del 95%)
 - Un aumento del 10% nella rimozione del cromo (valori finali del 99%)
 - Un aumento del 35% nella rimozione dei solfuri (valore finale 70%)
-
- -30% nei consumi energetici
 - -80% nell'uso di reagenti chimici
 - -55% nella produzione di fanghi
 - Costi complessivi ridotti del 35%



Conclusioni

Tutti i pretrattamenti si sono dimostrati efficaci non solo sul piano strettamente tecnico, grazie a un refluo conciario caratterizzato da significative riduzioni di tutti i parametri significativi (COD, Cromo, Solidi Totali, Solidi Volatili Totali) ma soprattutto in relazione al rapporto Costi/Ricavi.

Grazie alla valorizzazione del refluo conciario attraverso la digestione anaerobica e ai trattamenti che la precedono, è finalmente possibile guardare all'industria conciaria non più come parte integrante del problema ambientale ma come innovativa risorsa e fonte di energia alternativa.