

NUOVE LINEE GUIDA

**PER LA RIDUZIONE DI CLORURI,
SOLFATI E CROMO NELLE ACQUE
DI SCARICO CONCIARIE**

**EMISSIONI DI ACIDO SOLFIDRICO
IN ATMOSFERA**

**VERIFICA DELLE VASCHE
DI RACCOLTA REFLUI**

Gruppo tecnico di lavoro

Umberto Rizzato

Raoul Sartori

Luca Munari

Alessio Granello

Giorgio Pozza

Matteo Massignani

Stefano Tapparo

Pierluigi Braggion

Stefano Baggio

Maurizio Maggioni

Acque del Chiampo

UNPAC

AICC

Distretto Veneto della Pelle

Le prime Linee Guida del 2007, redatte ai fini di contribuire al raggiungimento degli obiettivi previsti dell'Accordo di Programma Quadro per la tutela delle risorse idriche del bacino Fratta Gorzone del 2005, hanno consentito di raggiungere tutti gli obiettivi prefissati.

Nel tempo, tuttavia, sono cambiate molte condizioni sia interne che esterne al sistema produttivo, tali da rendere necessario un aggiornamento delle Linee Guida. Per quanto attiene alle condizioni interne, negli ultimi anni sono intervenute nuove formulazioni di prodotti chimici, vi sono stati sviluppi nei processi produttivi e sono state introdotte nuove tecnologie di concia.

Con riguardo alle condizioni esterne, senz'altro l'elemento più rilevante è dato dal cambiamento climatico, che sta generando fenomeni di intensa piovosità alternati a periodi di protratta siccità, e richiede quindi di intervenire con tempestività qualora si presentino condizioni contingenti di criticità ambientale.

Date queste premesse, la revisione delle Linee Guida vuole porsi come strumento attuale per nuovi obiettivi sfidanti. È ormai condivisa la visione secondo la quale la depurazione non sia soltanto un compito da affidare in via esclusiva agli impianti di depurazione che trattano i reflui finali, ma che occorra intervenire a monte lungo l'intera filiera produttiva, agendo sia sulla formulazione dei prodotti chimici, sia sui processi di lavorazione delle aziende conciarie che, oltre che alla necessaria qualità del prodotto finale, devono guardare alla sua sostenibilità ambientale.

Nel solco di questa visione le Linee Guida, redatte volutamente con un profilo essenziale, nella forma e nel numero, ambiscono a rappresentare uno strumento efficace da poter essere implementato dalle aziende del settore, nella pratica quotidiana.

Siamo pienamente convinti che oggi più che mai la sostenibilità ambientale debba essere il primo dei nostri impegni, dal quale dipende anche la competitività delle nostre aziende nel mercato globale. Siamo oggi la Capitale della pelle e vogliamo esserlo anche in futuro. La redazione di queste linee guida e la loro applicazione è un tassello in questa direzione, rappresentando il segno della maturità di un territorio e di un comparto produttivo, che è in grado responsabilmente di darsi autonomamente delle buone pratiche da seguire.

Arzignano, gennaio 2025

Alessia Bevilacqua
Presidente
Consiglio di Bacino "Valle del Chiampo"

Renzo Segato
Presidente
Consiglio di Bacino "Bacchiglione"

INDICE

1 RIDUZIONE DEI CLORURI NELLE ACQUE DI SCARICO

- 1.1 Cloruro proveniente dalla conservazione **3**
 - 1.1.1 Sbattitura delle pelli..... **3**
 - 1.1.2 Utilizzo di pelli fresche.... **4**
- 1.2 Riduzione dei cloruri impiegati nella decalcinazione e macerazione **5**
- 1.3 Riduzione dei cloruri impiegati nel pickel..... **5**

2 RIDUZIONE DEI SOLFATI NELLE ACQUE DI SCARICO

- 2.1 Riduzione dei solfati dovuti all'ossidazione del solfuro..... **7**
- 2.2 Riduzione dei solfati nella decalcinazione e macerazione **8**
- 2.3 Riduzione dei solfati nel pickel..... **9**
- 2.4 Riduzione dei solfati nella concia al cromo..... **9**
- 2.5 Riduzione di solfati nella riconcia **10**
- 2.6 Riduzione di solfati nella tintura **10**

3 RIDUZIONE DEL CROMO DELLA CONCIA NELLE ACQUE DI SCARICO

- 3.1 Recupero del cromo..... **11**
- 3.2 Ottimizzazione del rendimento di fissazione del cromo alla pelle..... **13**
 - 3.2.1 Quantità di sale di cromo offerto (espressa in Cr_2O_3 riferito al peso trippa)..... **13**
 - 3.2.2 Rapporto bagno..... **14**
 - 3.2.3 Temperatura finale di concia..... **14**
 - 3.2.4 Durata della concia..... **14**
 - 3.2.5 pH di fine concia..... **15**
 - 3.2.6 Mascheramento..... **15**
 - Riepilogo*..... **15**
- 3.3 Lavorazione del Wet-Blue... **16**

4 RIDUZIONE DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERA DI ACIDO SOLFIDRICO E REALIZZAZIONE, VERIFICA DELL'INTEGRITÀ E RISANAMENTO DELLE VASCHE DI RACCOLTA REFLUI

- 4.1 Riduzione delle emissioni in atmosfera di acido solfidrico **17**
- 4.2 Realizzazione, verifica integrità e risanamento vasche di raccolta reflui..... **18**

CONCLUSIONI..... **20**

1 RIDUZIONE DEI CLORURI NELLE ACQUE DI SCARICO

Il cloruro di sodio nel ciclo conciario è impiegato essenzialmente nel processo di conservazione delle pelli grezze e nella fase di piclaggio per reprimere il gonfiamento acido. L'incidenza dei cloruri sull'impatto ambientale, relativamente alle due fasi menzionate, ha un peso decisamente differente.

1.1 Cloruro proveniente dalla conservazione

La quantità di sale, necessaria a garantire una conservazione di sicurezza a lungo termine, ammonta mediamente al 30% sul peso delle pelli grezze. Si valuta che oltre il 70% dei cloruri presenti nelle acque di scarico dell'intero ciclo di lavorazione provenga dal sale utilizzato per la conservazione delle pelli. Considerato che i metodi di depurazione praticabili sono molto costosi, sia per gli elevati investimenti, ma anche per l'alto apporto energetico necessario e che a tutt'oggi la sostituzione del sale con altri prodotti e/o metodi alternativi non inquinanti non è ancora praticabile in ampia scala, la riduzione del cloruro di sodio impiegato nella salatura può essere effettuata con l'applicazione delle misure riportate di seguito.

1.1.1 Sbattitura delle pelli

La quantità di sale eliminabile con quest'operazione varia a seconda della provenienza del grezzo tra 5% e 10% calcolata sul peso delle pelli. Per aumentare l'efficienza dell'operazione si consiglia di aumentare il tempo di sbattitura e diminuire l'inclinazione del tamburo dissalatore. È necessario pianificare con regolarità il controllo dell'efficacia della sbattitura, ad esempio alla variazione della tipologia e stagionalità della pelle processata, in modo che tale controllo sia sistematico.

Un sistema di verifica utile e pianificabile consiste nell'eseguire una ri-sbattitura di un'aliquota di pelli. La differenza di peso riscontrata tra la prima e la seconda sbattitura non deve essere superiore all'1%.

1.1.2 Utilizzo di pelli fresche

La lavorazione di grezzo fresco comporta una riduzione dei cloruri nelle acque di scarico di almeno l'80% rispetto ad una produzione tutto salato. In una produzione mista (50% di fresco e 50% di salato) si può perciò ottenere una riduzione di circa il 50%. In molti paesi europei sono disponibili sempre più pelli fresche, a beneficio della riduzione degli impatti ambientali e dei costi di salatura. D'altronde, per la lavorazione delle pelli fresche devono essere presi in considerazione alcuni aspetti:

- le concerie italiane possono disporre di approvvigionamenti di pelli fresche solo di provenienza europea;
- gli approvvigionamenti cospicui in caso di fluttuazioni di prezzo non sono possibili;
- le pelli devono essere mantenute ad una temperatura di 2 °C durante il trasporto e lo stoccaggio in conceria; lo stoccaggio non può essere protratto per più di 7-8 giorni;
- anche una perfetta organizzazione logistica non evita di dover avere una sia pur minima aliquota di pelli salate per sopperire a eventuali inconvenienti di disponibilità;
- la necessità di tenere le pelli a basse temperature richiede un notevole dispendio d'energia.

I limiti legati alla lavorazione del fresco possono essere attutiti con una rigorosa organizzazione.

Al di là dei limiti prima sopra elencati, peraltro risolvibili con un'adeguata organizzazione aziendale, la lavorazione delle pelli fresche presenta i seguenti vantaggi:

- il grezzo non presenta i difetti abbastanza diffusi dovuti alla salatura (macchie, danneggiamenti del fiore);
- l'autenticità della provenienza è identificabile più facilmente, a vantaggio della tracciabilità di filiera;
- l'eliminazione dell'operazione di sbattitura e del problema relativo allo smaltimento del sale.

Infine l'aggiunta di sale nel rinverdimento delle pelli fresche è evitabile, tramite l'utilizzo di adeguati ausiliari esenti da cloruri.

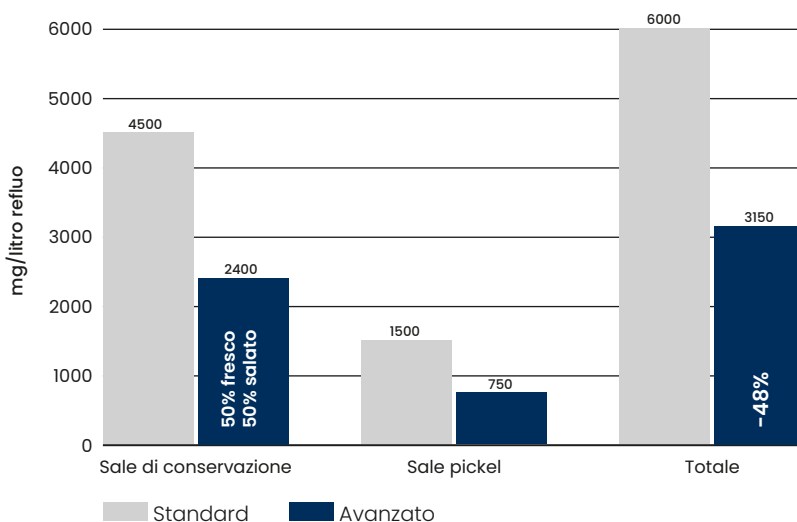
1.2 Riduzione dei cloruri impiegati nella decalcinazione e macerazione

L'utilizzo del cloruro di ammonio in queste fasi, può essere sostituito con prodotti alternativi, tipo acidi organici.

1.3 Riduzione dei cloruri impiegati nel pickel

La densità del bagno, rispetto a quella media in uso (7-8 °Bé), può essere diminuita sensibilmente senza incorrere nell'inconveniente del gonfiamento acido. Una densità di 6,0-6,5 °Bé garantisce una corretta esecuzione dell'operazione. Tale parametro andrà controllato, ogni volta, dopo una rotazione di 20 minuti dall'aggiunta del sale. Per ridurre ulteriormente la quantità di sale è necessario lavorare in bagni abbastanza ristretti. Il 20-35% di bagno riferito al peso trippa (a seconda che si utilizzi cromo liquido o in polvere) è più che sufficiente, anche in considerazione dell'ulteriore aumento del volume conseguente all'aggiunta degli acidi diluiti. Per la sicurezza operativa è consigliabile ricontrollare la densità anche dopo l'aggiunta degli acidi. Essa non deve essere inferiore a 5,5 °Bé, valore che ancora garantisce la massima sicurezza operativa. Inoltre è noto che valori di densità non elevati producono una pelle qualitativamente migliore. Un ulteriore vantaggio derivante dal bagno ristretto è la maggiore velocità di attraversamento della sezione da parte degli acidi, con conseguente risparmio di tempo che può essere convenientemente utilizzato nella successiva fase di concia. Queste misure consentono una riduzione drastica del sale utilizzato in piclaggio (circa il 30%). Ove possibile utilizzare tecniche di pickel avanzati a base di acidi organici non gonfianti, che consentono una significativa riduzione del sale e dell'acido solforico. Questi nuovi pickel permettono tra l'altro una maggiore fissazione del cromo riducendone l'apporto di almeno il 10% e riducendo ulteriormente l'utilizzo di cloruro di sodio di circa il 50%.

Cloruri



Incidenza dei cloruri sullo scarico

2 RIDUZIONE DEI SOLFATI NELLE ACQUE DI SCARICO

La quantità preponderante dei solfati presenti nelle acque di scarico proviene dalle fasi di decalcinazione, piclaggio, concia, nonché dal solfuro presente negli effluenti di fine calcinaio, che si trasforma in solfato durante le fasi di depurazione. Apporti meno significativi, ma ugualmente riducibili di solfato, soprattutto quando si effettua il ciclo completo, sono imputabili ai coloranti e ai riconcianti impiegati.

Ogni composto chimico dello zolfo presente nello scarico a valle della conceria contribuisce alla concentrazione finale dei solfati, in quanto tutte le forme chimiche dello zolfo durante i processi di depurazione si ossidano e danno origine a solfati. Nella tabella seguente sono evidenziate le specie chimiche principali contenenti zolfo utilizzate nell'industria conciaria che si trasformano in solfato nel processo di depurazione delle acque, contribuendo alla concentrazione totale allo scarico.

Formula	Nome composto	1 kg prodotto → kg dopo depurazione
S ²⁻	Solfuro	1 → 3
Na ₂ SO ₃	Solfito di sodio	1 → 0,76
Na ₂ S ₂ O ₄	Ditionito di sodio o idrosolfito di sodio	1 → 1,1
Na ₂ S ₂ O ₅	Metabisolfito di sodio	1 → 1
Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosolfato di sodio o iposolfito di sodio	1 → 1,21
H ₂ SO ₄	Acido solforico	1 → 0,98
C ₁₀ H ₂ SO ₄	Acido naftalensolfonico	1 → 0,46

Quindi è raccomandabile ai fini del controllo del processo, monitorare oltre che la concentrazione dei solfati anche quella dello zolfo totale nel campione filtrato, importante a quantificare l'apporto reale dei solfati nel refluo scaricato.

2.1 Riduzione dei solfati dovuti all'ossidazione del solfuro

È noto che parte del solfuro proveniente dai reflui di calcinaio può essere ossidato a solfato durante i processi di depurazione. Nell'ipotesi che tale ossidazione sia completa, la riduzione del 1% dell'offerta di solfuro in calcinaio comporterebbe una riduzione di solfato nelle acque reflue complessive di circa 300 mg/l.⁽¹⁾

I principali sistemi, che permettono la riduzione dell'offerta del solfuro si basano sull'applicazione delle seguenti misure:

- utilizzo di ausiliari di nuova generazione per il calcinaio consente di ridurre l'apporto di solfuro sul peso della pelle a valori anche inferiori a 1,5% (circa 1%);
- il recupero del pelo. Questa tecnica consente di effettuare un calcinaio con un'offerta complessiva di solfuro e solfidrato pari al 1,5-2,0% rispetto allo storico 3,0-3,5%, utilizzato per un calcinaio con distruzione del pelo. Il gonfiamento e la turgescenza possono essere regolati con l'aggiunta di alcali diluiti;

nota

(1) Calcolo effettuato ipotizzando l'utilizzo per ogni chilogrammo di pelle grezza di 25 litri d'acqua per un ciclo di lavorazione completo, un contenuto medio di 3000 mg/l di solfati, di 6000 mg/l di cloruri e di 200 mg/l di Cr nell'effluente a piè di fabbrica.

Il recupero del pelo consente inoltre il non trascurabile vantaggio della riduzione del carico di COD, TN e solidi sospesi stimabile mediamente di almeno il 40%.

- alla luce delle nuove tecnologie già in uso, il recupero e riutilizzo del bagno di fine calcaio opportunamente reintegrato con calce e solfuro, risulta scarsamente utilizzato perché poco conveniente sotto il profilo economico, qualitativo e gestionale.

Il minor utilizzo di solfuro consente una riduzione dei reagenti utilizzati per l'abbattimento delle emissioni durante la fase di decalcinazione.

2.2 Riduzione dei solfati nella decalcinazione e macerazione

In questa fase la totalità dei solfati proviene dal solfato di ammonio, che è il decalcinante più diffusamente impiegato per la velocità di attraversamento della sezione e per l'effetto tampone. Con l'impiego di questo prodotto, il pH del bagno non scende mai al di sotto della soglia di sicurezza. Purtroppo, esso contribuisce anche ad elevare i valori di TN degli effluenti. La decalcinazione di pelli pesanti a pieno spessore con ridotte quantità di sali di ammonio è attuabile con un allungamento dei tempi di esecuzione del processo. È realistica, a livello industriale, la sostituzione parziale di questo sale, anche oltre il 50%, con prodotti alternativi basati su miscele di acidi bicarbossilici e/o esteri organici.

Va comunque sottolineato che i decalcinanti di nuova generazione consentono di effettuare la decalcinazione di pelli a pieno spessore con un'offerta di solfato di ammonio dell'ordine dello 0,5% contro il 2% mediamente utilizzato. Ciò significa ridurre l'apporto di solfati nell'effluente finale di circa 400 mg/l, cioè indicativamente il 15% del totale.⁽²⁾

L'utilizzo di questi prodotti offre inoltre il vantaggio di ottenere articoli di migliori qualità merceologiche rispetto a quelli ottenuti eseguendo la decalcinazione con il solo solfato di ammonio.

Per quanto riguarda i prodotti maceranti, l'utilizzo di prodotti concentrati con ridotto contenuto di solfato/cloruro consente ulteriori riduzioni.

nota

- (2) Calcolo effettuato ipotizzando l'utilizzo per ogni chilogrammo di pelle grezza di 25 litri d'acqua per un ciclo di lavorazione completo, un contenuto medio di 3000 mg/l di solfati, di 6000 mg/l di cloruri e di 200 mg/l di Cr nell'effluente a piè di fabbrica.

2.3 Riduzione dei solfati nel pickel

Allo stato attuale esistono poche alternative alla sostituzione dell'acido solforico nell'operazione di piclaggio, anche se l'impiego di prodotti alternativi a base organica ha dimostrato di essere ugualmente efficace. D'altra parte, mediamente, l'apporto di solfato dovuto all'impiego di questo acido si aggira, nel complesso delle acque reflue, intorno ai 500 mg/l.⁽³⁾ L'utilizzo di strumenti precisi (pH-metri) per il controllo del grado di acidità della soluzione di piclaggio evita l'impiego di un eventuale eccesso di acido solforico. Anche l'adeguata eliminazione della calce nel corso della decalcinazione e i lavaggi accurati a fine macerazione consentono il raggiungimento del pH desiderato di fine pickel e l'attraversamento della sezione della pelle senza inutili sprechi di acido solforico.

Inoltre un corretto bilanciamento tra i dosaggi di acido solforico e di acido formico può essere di aiuto nell'ulteriore riduzione della concentrazione di solfati nelle acque reflue.

2.4 Riduzione dei solfati nella concia al cromo

Il miglioramento dell'esaurimento del cromo, nel corso della concia, ne consente la riduzione dell'offerta, aiutata da un rapporto di bagno corretto e da un'adeguata temperatura dello stesso. Questa evenienza si traduce anche in un vantaggio economico non indifferente. Considerato, infatti, che 1 chilogrammo di cromo polvere (al 25% di Cr_2O_3 e 33% di basicità) ottenuto per riduzione organica o inorganica, può rilasciare in entrambi i casi circa 550 gr di ione solfato, riducendo dell'1% l'offerta di cromo si ottiene una diminuzione, equivalente a circa 200 mg/l di ione solfato nell'effluente del ciclo completo di lavorazione.⁽⁴⁾

Nel caso di utilizzo di cromo liquido, i valori sopra esposti vanno rapportati in proporzione al contenuto di Cr_2O_3 . Inoltre, nel caso di utilizzo del cromo organico, oltre alle differenze di colore e di proprietà impartite alle pelli, occorre

nota

- (3) Calcolo effettuato ipotizzando l'utilizzo per ogni chilogrammo di pelle grezza di 25 litri d'acqua per un ciclo di lavorazione completo, un contenuto medio di 3000 mg/l di solfati, di 6000 mg/l di cloruri e di 200 mg/l di Cr nell'effluente a piè di fabbrica.
- (4) Calcolo effettuato ipotizzando l'utilizzo per ogni chilogrammo di pelle grezza di 25 litri d'acqua per un ciclo di lavorazione completo, un contenuto medio di 3000 mg/l di solfati, di 6000 mg/l di cloruri e di 200 mg/l di Cr nell'effluente a piè di fabbrica.

tenere presente il contributo all'aumento del COD.

2.5 Riduzione di solfati nella riconcia

Alcuni prodotti in polvere utilizzati in riconcia come resine, tannini sintetici riconcianti o disperdenti, possono contenere quantità significative di solfato di sodio. La concentrazione funzionale di solfato di sodio in queste categorie merceologiche oscilla tra il 15% e il 20%. È necessario attuare un monitoraggio periodico sulla concentrazione di solfato di sodio nei prodotti in ingresso alla conceria, per verificare che essa sia in linea con i valori indicati.

L'utilizzo di prodotti in forma liquida, generalmente impiegati in concentrazione doppia rispetto al corrispondente in forma polvere, contribuisce ulteriormente a ridurre di circa il 40% l'apporto di solfato di sodio.

2.6 Riduzione di solfati nella tintura

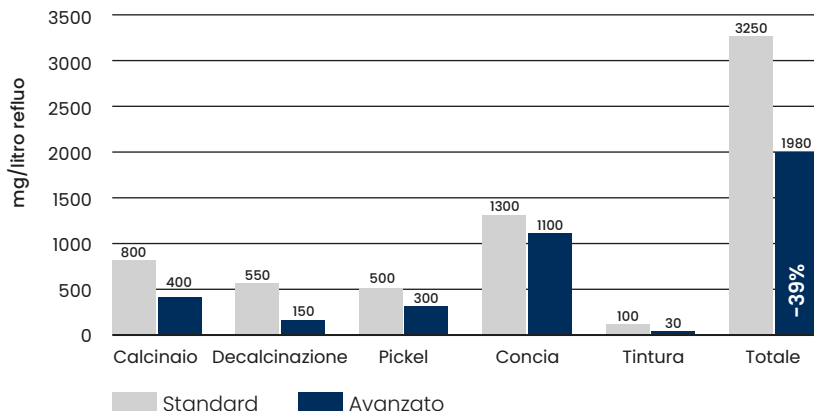
Per i coloranti impiegati nelle fasi di tintura non è possibile quantificare in modo generale l'apporto dei solfati, dal momento che le formulazioni applicate variano entro ampi limiti.

In generale, i coloranti contengono solfato di sodio (Na_2SO_4) e cloruro di sodio (NaCl) in quantità variabili tra il 10% e il 30%, anche se in taluni casi si sono riscontrate quantità più elevate. Nell'ipotesi di impiegare un colorante contenente il 30% in peso di solfato di sodio e nell'eventualità che se ne usi il 4% sul peso di pelli bovine rasate a 1,2-1,4 mm, la quantità di ione solfato nelle acque reflue complessive ammonterebbe a circa 100 mg/l.^{(5),(6)}

nota

- (5) Calcolo effettuato ipotizzando l'utilizzo per ogni chilogrammo di pelle grezza di 25 litri d'acqua per un ciclo di lavorazione completo, un contenuto medio di 3000 mg/l di solfati, di 6000 mg/l di cloruri e di 200 mg/l di Cr nell'effluente a piè di fabbrica.
- (6) Calcolo effettuato considerando la tintura di 1 Kg di pelle Wet-Blue, rasata a 1,3/1,4 mm, corrispondente a 4 kg di pelle grezza.

Solfati



Incidenza dei solfati allo scarico

nota: il valore totale di solfati scaricato è comprensivo dell'ossidazione dei solfuri, che avviene durante la depurazione.

3 RIDUZIONE DEL CROMO DELLA CONCIA NELLE ACQUE DI SCARICO

La riduzione del cromo dalle acque di fine concia può essere effettuato principalmente in due modi:

- recupero del cromo mediante precipitazione con alcali e ridissoluzione in acido solforico. Il cromo opportunamente reintegrato con conciante fresco viene utilizzato nelle conce al cromo successive;
- ottimizzazione del rendimento di fissazione del cromo alla pelle e dell'esaurimento dei bagni.

3.1 Recupero del cromo

Questo sistema presenta alcuni limiti, quali:

- la necessità di realizzare e gestire l'impianto di recupero;
- l'applicabilità economicamente svantaggiosa per piccole e medie produzioni ed in generale risulta non conveniente anche per le progressive riduzioni della concentrazione di cromo nei bagni esausti per le migliorie apportate ai processi;
- la necessità di dover effettuare continui controlli analitici del cromo ottenuto;

- l'inapplicabilità nelle produzioni di alcuni tipi di articoli di fascia qualitativa elevata;
- lo sversamento nelle acque di scarico di quantità significative di cromo, adsorbito fisicamente all'interno della pelle.

L'ultimo punto limita decisamente le performances ecologiche di questo metodo. Infatti, bisogna puntualizzare che a fine concia è contenuto nella pelle del cromo non legato chimicamente. La quantità di cromo adsorbito a livello fisico, è proporzionale alla concentrazione di conciante rimasto nel bagno di fine concia.⁽¹⁾ Quanto maggiore sarà tale concentrazione tanto più alta sarà la quantità di cromo sversata nelle acque di scarico attraverso l'operazione di pressatura o messa al vento e i lavaggi effettuati dopo rasatura. Il bagno di spremitura così ottenuto potrebbe essere inviato al recupero del cromo; la stessa cosa non può essere attuata, per ovvi motivi, con i bagni di lavaggio per i grandi volumi da trattare. Pertanto sfuggono al recupero quantità significative di cromo che si ritrovano nelle acque di scarico e quindi nei fanghi di depurazione. Peraltro, per bagni di fine concia a limitata concentrazione di cromo, il recupero si tradurrebbe in un'operazione economicamente svantaggiosa e di difficile esecuzione.

nota

- (1) La quantità di cromo x , espressa in kg di Cr_2O_3 adsorbito fisicamente in 1000 kg di pelle a fine concia, può essere calcolata con buona approssimazione con la seguente formula empirica di Bäcker, peraltro confermata sperimentalmente:

$$x = 3/4 * 0,9 * 650/1000; \quad y = 0,438 * x$$

Dove :

$y = mg/l$ di Cr_2O_3 nel bagno di fine concia

650 = litri di bagno contenuti in 1000 kg di pelli conciate

3/4 = fattore correttivo (1/4 di cromo si fissa alla pelle durante la stasi dopo concia)

0,9 = fattore correttivo (1000 kg di pelli in trippa corrispondono a 900 kg di pelli conciate)

Secondo questa notazione, se il bagno di fine concia ha una concentrazione di 5 g/l di Cr_2O_3 , la quantità di cromo adsorbito a livello fisico in 1000 kg di pelli conciate è pari a circa 2,2 kg. Tale quantità, che viene sversata nelle acque di scarico nonostante sia stata eseguita l'operazione di recupero, rappresenta quasi il 15% del cromo offerto, per una concia effettuata con il 6% di solfato basico di cromo al 25% di Cr_2O_3 .

3.2 Ottimizzazione del rendimento di fissazione del cromo alla pelle

Il miglioramento, entro certi limiti, della fissazione e dell'esaurimento del cromo è il sistema di riduzione del cromo nelle acque di scarico più facilmente applicabile. A differenza dei metodi ad esaurimento troppo spinto, i sistemi che si basano su questo concetto, non pongono problemi a livello di qualità merceologiche per determinati tipi di articoli di fascia alta. Esso non richiede impianti aggiuntivi e non si discosta dai normali metodi di lavorazione. Inoltre gli articoli prodotti presentano una qualità comparabile con quella ottenuta con i normali metodi di concia al cromo.

Qualsiasi sistema di ottimizzazione della concia deve garantire nella pelle la stessa quantità di Cr_2O_3 della lavorazione standard, che generalmente varia da un minimo di 3,5% a un massimo di 4,2% (sullo 0% di umidità) e una temperatura di contrazione non inferiore a 100 °C.

I parametri principali che influenzano il rendimento di fissazione sono i seguenti:

- quantità di sale di cromo offerto (espressa in Cr_2O_3);
- rapporto bagno;
- temperatura finale di concia;
- durata della concia;
- pH di fine concia;
- mascheramento.

3.2.1 *Quantità di sali cromo offerto (espressa in Cr_2O_3 riferito al peso trippa)*

L'offerta di conciante può variare, a seconda dell'articolo da produrre, da un minimo di 1,37% ad un massimo di 2% di Cr_2O_3 . Nel primo caso la quantità di ossido offerto corrisponde al 5,5% di salcromo in polvere al 25-26%, oppure all'11% di un conciante liquido al 13%. Nel secondo caso all' 8% del conciante in polvere e al 16% di quello liquido.

La quantità inferiore di cromo offerta è adeguata nel caso si producano pelli bovine per arredamento mentre quella maggiore, è necessaria qualora si producano pelli destinate alla calzatura.

L'utilizzo di quantitativi di cromo eccessivi è sconsigliato, in quanto contribuirebbe esclusivamente ad aumentare

la concentrazione del conciante e dei solidi sospesi totali nelle acque scaricate. Nello stesso tempo non si ha un miglioramento qualitativo dell'articolo, mentre si incrementano i costi di produzione e non di rado si peggiorano le resistenze meccaniche delle pelli.

3.2.2 Rapporto bagno

Il rapporto del bagno di concia proveniente dal pickel varia a seconda che s'impieghi il cromo liquido o quello in polvere, in quanto è necessario avere durante la concia più o meno la stessa quantità di bagno. Nel primo caso la concia viene effettuata con il 20-25% di bagno, nel secondo con il 30-35%. Il bagno ristretto assicura una penetrazione del cromo più rapida e un aumento veloce della temperatura che consente di sfruttare l'effetto termico per un arco di tempo superiore, favorendo la fissazione. In base alle considerazioni fatte sopra e alla diluizione operata dopo basificazione, il bagno finale sarà compreso tra il 75% e il 100%.

3.2.3 Temperatura finale di concia

Questo parametro è molto importante per il rendimento di fissazione. È assodato che, una temperatura finale di 40 °C assicura un buon rendimento di fissazione senza alterare le caratteristiche di fiore e le resistenze meccaniche.

Si consiglia di aggiungere il basificante immediatamente dopo che il conciante è penetrato in tutta la sezione della pelle. Dopo 30 minuti dall'aggiunta dell'ultima rata di prodotto basificante si comincia il riscaldamento del bagno di concia. Esso deve essere effettuato in modo che la temperatura si elevi gradualmente fino a raggiungere un valore di 40 °C. Il bagno deve raggiungere una temperatura di 40 °C in tempi accettabili: in questo modo si sfrutterà l'effetto termico più a lungo prima che termini la concia, con conseguente migliore esaurimento del conciante.

3.2.4 Durata della concia

È naturale che la quantità di cromo fissata aumenta all'aumentare della durata del processo. Si consiglia pertanto, a titolo indicativo, che la durata non sia inferiore a 10 ore dal momento dell'aggiunta del cromo.

3.2.5 pH di fine concia

Il pH di fine concia dovrebbe essere compreso tra 3,8 e 4,0. La misura del pH dovrebbe essere effettuata con idonea strumentazione. Per avere un valore di pH di fine concia costante, le fasi di decalcinazione e pickel devono essere standardizzate. In caso contrario si deve procedere ad ulteriori aggiunte di basificante, senza però ottenere, per ovvi motivi, lo stesso grado di fissazione. Anche in questo caso, come per la temperatura, se il valore di pH desiderato viene raggiunto in un arco di tempo adeguato, il cromo potrà esplicare la sua reattività ottimale per una durata superiore e, di conseguenza, aumenterà il rendimento di fissazione.

3.2.6 Mascheramento

Gli agenti mascheranti oltre a facilitare la penetrazione del cromo, renderlo più stabile alla precipitazione con alcali e conferire al cuoio una nuance azzurrata e un fiore più fine, hanno la proprietà di ingrossare la molecola del conciante. Ciò significa che il complesso di cromo può reticolare più facilmente e di conseguenza migliorerà il rendimento di fissazione e di esaurimento del bagno.

Riepilogo

Ottimizzando i parametri sopraelencati secondo le linee guida suggerite si può migliorare in generale di molto l'esaurimento del cromo.

Nel caso delle pelli per arredamento, per le quali si può impiegare una quantità di Cr_2O_3 pari a 1,37%, si può arrivare ad una concentrazione di Cr_2O_3 nel bagno finale intorno a 2 g/l, che in rapporto al consueto contenuto mediamente pari a 4-5 g/l, consentirebbe di abbassare la concentrazione di cromo (Cr) nelle acque reflue dell'intero ciclo di oltre 80 mg/l.⁽²⁾

nota

(2) Calcolo effettuato ipotizzando l'utilizzo per ogni chilogrammo di pelle grezza di 25 litri d'acqua per un ciclo di lavorazione completo, un contenuto medio di 3000 mg/l di solfati, di 6000 mg/l di cloruri e di 200 mg/l di Cr nell'effluente a piè di fabbrica.

3.3 Lavorazione del Wet-Blue

Nelle acque di scarico provenienti dalle operazioni di rinverdimento del Wet-Blue, possono essere contenute quantità significative di solfati e cromo, se le pelli non sono state correttamente lavorate nella fase di concia.

Si raccomanda di:

- controllare la quantità di cromo (in Cr_2O_3) e solfati rilasciati nel bagno di rinverdimento del Wet-Blue, ponendo particolare attenzione a quello proveniente da fuori distretto;
- misurare il pH del Wet-Blue e del bagno di fine rinverdimento. Il pH infatti è un buon indicatore della corretta conduzione delle operazioni precedenti, normalmente deve essere compreso tra 3,7 e 4,0, se il pH risulta inferiore a 3,7 è consigliabile controllare il rilascio di cromo nel bagno;
- controllare con regolarità la concentrazione di solfati nei bagni di rinverdimento per una corretta valutazione dei fornitori anche a questo riguardo.

Ove possibile, si prescrive di utilizzare, ad esempio per la produzione di articoli fermi, prodotti aventi la capacità di fissare il cromo alla pelle in riconcia.

Si prescrive di porre particolare attenzione nella scelta di coloranti, riconcianti, al fine di selezionare quelli a basso contenuto di solfati e cloruri.

4 RIDUZIONE DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERA DI ACIDO SOLFIDRICO E REALIZZAZIONE, VERIFICA DELL'INTEGRITÀ E RISANAMENTO DELLE VASCHE DI RACCOLTA REFLUI

La presenza di composti a base zolfo nelle acque di processo dovuta in particolare all'utilizzo di solfuro e solfidrato di sodio nella fase di depilazione, determina la possibile emissione odorigena in atmosfera di acido solfidrico.

La presenza di vari chemicals e sali nelle acque di processo, le rende estremamente aggressive nei confronti di molteplici materiali, incluso il calcestruzzo impiegato normalmente nei collettori e nelle vasche di raccolta interrate.

4.1 Riduzione delle emissioni in atmosfera di acido solfidrico

L'emissione in atmosfera di acido solfidrico percettibile a concentrazione molto basse, dipende prioritariamente dalla presenza dei solfuri nelle acque e dal pH delle stesse.

Per la riduzione delle emissioni, si raccomanda di seguire per quanto possibile le seguenti indicazioni:

- ridurre il quantitativo di solfuro/solfidrato di sodio impiegato nel calcinaio, come descritto in precedenza;
- evitare la miscelazione delle acque a pH basico con quelle a pH acido all'interno dello stabilimento e fino alla vasca di omogeneizzazione e raccolta reflui;
- evitare salti di quota per i reflui che possono generare per agitazione meccanica strippaggio di gas;
- coprire le vasche di omogeneizzazione e raccolta reflui con idonei materiali e garantirne l'ottimale tenuta, evitando di lasciare aperte o socchiuse botole di ispezione/accesso;
- installare nelle vasche di omogeneizzazione e raccolta reflui e nei macchinari di pretrattamento meccanico dei reflui (grigliatori, rotostacci, ecc...) un adeguato sistema di aspirazione ed abbattimento dell'acido solfidrico, controllando i parametri principali di funzionamento ed effettuando le periodiche manutenzioni (ad esempio pulizia, tarature strumenti, sostituzioni elettrodi di misura pH);

- garantire idonea miscelazione dei reflui nelle vasche di accumulo finali con mixer sommergibili per evitare il deposito di materiale ed innescare nel tempo possibili processi degradativi;
- provvedere alla pulizia periodica del fondo delle vasche di accumulo finali;
- controllare il pH del refluo ed attuare un'ottimale regolazione nelle vasche finali.

4.2 Realizzazione, verifica integrità e risanamento delle vasche di raccolta reflui

È importante ricordare che qualsiasi manufatto utilizzato per il convogliamento e l'accumulo dei liquami deve garantire la massima impermeabilità verso il terreno e resistere all'azione corrosiva dei liquami.

Le vasche in calcestruzzo devono essere realizzate con componenti e secondo metodologie della buona tecnica, ad esempio usando cemento pozzolanico, cemento alluminoso, mix design ed additivi che garantiscano la migliore impermeabilizzazione, curando la realizzazione dei getti, riducendo le riprese e posizionando idonei giunti di dilatazione elastica.

In aggiunta è consigliabile applicare trattamenti superficiali (resinatura, verniciatura, cristallizzanti) per massimizzare la protezione contro la corrosione provocata da agenti acidi e altro contenuto nei reflui (sali).

In alternativa alle vasche interrato, è opportuno valutare la realizzazione di manufatti fuori terra (come ad esempio vasche fuori terra e serbatoi), in calcestruzzo o altro materiale (come ad esempio vetroresina), fatto salvo il rispetto di vincoli e altre prescrizioni dal punto di vista edilizio/urbanistico.

È necessario effettuare periodici controlli (almeno triennali) dello stato di integrità delle pareti, solette e del fondo dei manufatti, mediante ispezione visiva, dopo un'adeguata pulizia delle superfici, integrata da ulteriori analisi per la verifica della consistenza del conglomerato cementizio e dello spessore del copriferro, adottando tutti gli accorgimenti necessari per l'accesso ai locali confinati o a sospetto d'inquinamento.

In caso di necessità, gli interventi di risanamento devono essere effettuati secondo la norma UNI EN 1504 che definisce le procedure e le caratteristiche dei prodotti da utilizzare per la riparazione,

manutenzione e protezione delle strutture in calcestruzzo.

È opportuna a completamento delle ispezioni visive ed eventuali attività di risanamento, la verifica della tenuta idraulica delle vasche. Ciò si effettua con una prova di tenuta basata sul controllo differenziale del livello del liquido contenuto nella vasca nel tempo.

La prova suggerita consiste nel rilevare le variazioni di livello nel tempo (almeno 24 ore) in condizioni meteo di asciutto, dopo aver riempito la vasca per almeno il 75% del volume con acqua preferibilmente pulita o in alternativa acqua reflua. Quindi si misura (con asta rigida graduata, lettore laser, ecc...) la distanza da un punto fisso e stabile e il pelo libero dell'acqua tra inizio e fine prova.

Nelle vasche aperte è necessario anche valutare la componente di perdita per evaporazione dell'acqua che comporta una naturale riduzione, seppur minima, del livello del liquido interno nella vasca; si può assumere indicativamente pari a circa 3 mm/g nel periodo invernale e 8 mm/g nel periodo estivo. È invece trascurabile nelle vasche chiuse.

I risultati delle verifiche e l'esito delle prove devono essere conservati in appositi documenti, integrati ove ritenuto utile anche con rilievi fotografici.

CONCLUSIONI

Le presenti linee guida costituiscono un supporto a tutti i tecnici ed operatori che quotidianamente lavorano nel mondo conciario, e si integrano con le molte tecnologie descritte nei documenti BREF di settore.

L'applicazione di ricettazioni a più basso impatto, la collaborazione continua tra il personale tecnico della conceria e l'azienda di prodotti chimici, il monitoraggio dei processi e il controllo qualitativo dei prodotti chimici in ingresso, rappresentano le principali modalità per raggiungere prestazioni sempre migliori.

Esse, pur non essendo esaustive, vanno considerate come spunto per continuare nel miglioramento e ottimizzazione dei processi conciari garantendo la massima qualità della pelle prodotta e il minor impatto ambientale complessivo del processo conciario e depurativo finale.



FSC
www.fsc.org

MISTO

Carta | A
sostegno della
gestione forestale
responsabile

FSC® C176305

