



# M.E.T.A. - Matter and Energy from Tannery sludges

## RECUPERO DI MATERIA ED ENERGIA A PARTIRE DA FANGHI CONCIARI SOTTOPOSTI

### A DIGESTIONE ANAEROBICA

Nicola Andreatini, Marco Viviani - Consorzio Aquarno S.p.A., via del Bosco 283, Santa Croce sull'Arno (PI) ([m.viviani@depuratoreaquarno.it](mailto:m.viviani@depuratoreaquarno.it)), Giancarlo Bernini – Consorzio SGS S.p.A., Santa Croce sull'Arno (PI); Daniela Carlotti – Consorzio Conciatori di Ponte a Egola Soc. Coop., San Miniato (PI); Alberto Mannucci, Francesca Giaccherini, Giulio Munz – Università di Firenze, Firenze; Maurizia Seggiani, Monica Puccini – Università di Pisa, Pisa; Domenico Castiello, Valerio Talarico – Po.Te.Co. s.c.r.l, Castelfranco di Sotto (PI); Giorgio Valentini, Francesca Gambineri – Laboratori Archa s.r.l., Pisa ; Gualtiero Mori, Andrea Ricotti – Consorzio Cuioidepur S.p.A, San Miniato (PI); Gabriele D'Elia – Italprogetti S.p.A., Montopoli in Val d'Arno; Conceria Martina s.r.l., Santa Croce sull'Arno (PI)



[www.progettometait](http://www.progettometait)



## OBIETTIVI PROGETTO

- Studio preliminare sui pretrattamenti dei fanghi e possibilità di co-digestione con altri rifiuti conciarati
- Ottimizzazione del processo di digestione/co-digestione anaerobica dei fanghi conciarati
- Sperimentazione e valutazione di processi innovativi per il trattamento combinato biogas/ surnatante di digestione
- Valutazione di processi di recupero di materia del biodigestato
- Analisi del ciclo di vita (LCA) delle soluzioni individuate e confronto con la situazione attuale

## Analisi LCA

### Qualificazione dei flussi e studi preliminari sui pretrattamenti e co-digestione

	Fango Primario CUIOIDEPUR	Fango Secondario AQUARNO
Densità (g/mL)	1	1
Quantità (tss/anno)	8800	16000
pH	7,03	7,32
COD tot (mg/L O <sub>2</sub> )	40- 45000	55 - 60000
COD sol (mg/L O <sub>2</sub> )	5000 ± 500	1000 ± 200
ST (%)	2 ± 1	6 ± 1
STV (%)	55 ± 5	55 ± 5
SST (%)	2 ± 1	5 - 6
SSV (%)	60 ± 5	65 ± 5
N tot (mg/L)	1300 ± 200	3300 ± 200
N-NH <sub>4</sub> (mg/L)	500 ± 50	300 ± 50
N org (mg/L)	900 ± 50	3200 ± 300

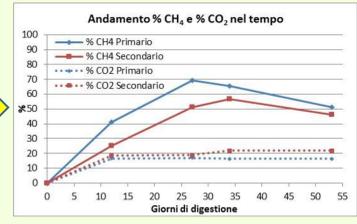


Sono stati studiati numerosi tipi di **pretrattamento** differenziati in base al tipo di fango e relative caratteristiche:  
**Cuioidepur** → degradazione chimica/enzimatica sostanze recalcitranti  
**Aquarno** → demolizione/idrolisi membrane cellulari

Realizzazione tre piloti da 150L generazione degli inoculi e per prove co-digestione



- Idrolisi Acida
- **IDROLISI ALCALINA**
- Microonde
- Ultrasuoni
- Omogeneizzazione
- AOP



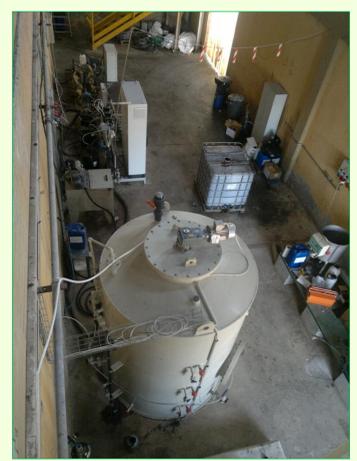
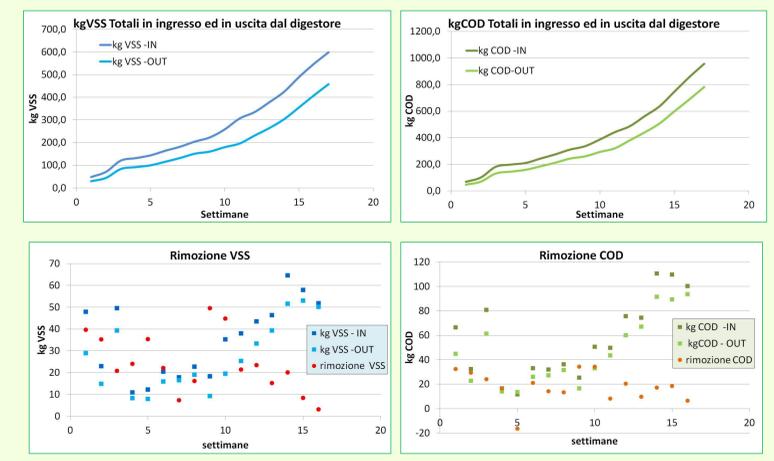
## DIGESTIONE ANAEROBICA



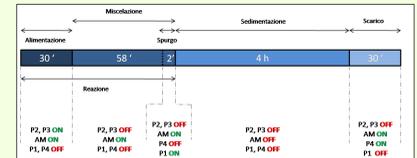
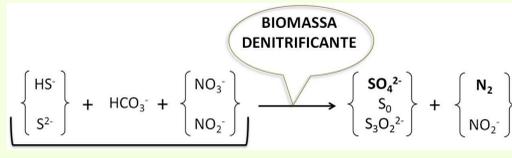
**Digestione MESOFILA**  
**T = 38°C ± 0,5**  
**pH = 7 ± 0,2**  
**SRT = 20gg**

Composto	% <sub>V/V</sub>
CH <sub>4</sub>	59,7
CO <sub>2</sub>	31,8
H <sub>2</sub> S	4,4
O <sub>2</sub>	<0,1

- ✓ Solfatoriduzione costante e superiore al **95%**
- ✓ Riduzione del COD variabile dal **8 al 35%**
- ! **Biogas molto ricco di H<sub>2</sub>S (3 - 4%vol)**



## Desolfurazione del BIOGAS

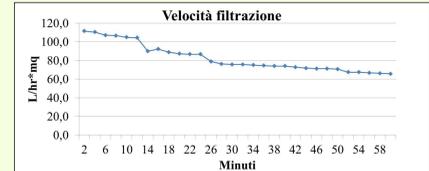


- Prove pilota SBR**  
**pH: 7 ÷ 8**  
**temperatura: circa 20°C**
- ✓ Efficienza rimozione **Solfuro >90%**
  - ✓ Efficienza rimozione **Nitrato >80%**
  - ✓ Efficienza rimozione **Nitrato >85%**

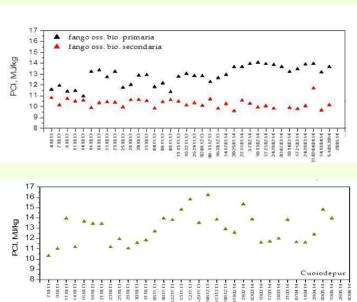


## Condizionamento e disidratazione del DIGESTATO

- ✓ Utilizzo di polielettroliti organici di diverso peso molecolare e densità di carica
- ✓ Pressione di esercizio fino a 11 bar
- ✓ Velocità media di filtrazione ~ **80 L/h·m<sup>2</sup>**
- ✓ Sostanza secca pannello filtropressato ~ **30%**



## Recupero Combinato - Pirogassificazione



**SYNGAS (Recupero Energetico)**

**CENERI (Recupero Materia)**

## Valutazioni preliminari compostaggio e uso agronomico

### Uso Agronomico Tal Quale

Valori riferiti a % SS	Limite D.Lgs. 92/99	Digestato Aquarno	Digestato Cuioidepur
Carbonio Org %	> 20	37,7	32,6
Fosforo Tot. %P	> 0,4	0,45	0,55
Azoto Tot. %N	> 1,5	5,9	5
Cadmio mg/kg <sub>ss</sub>	< 20	< LQ	< LQ
Mercurio mg/kg <sub>ss</sub>	< 10	< LQ	< LQ
Nichel mg/kg <sub>ss</sub>	< 300	74	108
Piombo mg/kg <sub>ss</sub>	< 750	< LQ	< LQ
Rame mg/kg <sub>ss</sub>	< 1000	125	196
Zinco mg/kg <sub>ss</sub>	< 2500	810	1563

### Uso agronomico come AMC

Valori riferiti a % SS	Valori limite D.lgs. 75/2010	Digestato filtropressato
pH	6-8,8	7,2
Carbonio org %	>20	31
Umidità %	<50	71
Azoto org %	>80	81
Rame mg/Kg ss	150	170
Zinco mg/Kg ss	500	970
Cadmio mg/Kg ss	1,5	<LQ
Piombo mg/Kg ss	140	29
Nichel mg/Kg ss	50	79
Mercurio mg/Kg ss	1,5	<LQ
Cromo VI mg/Kg ss	0,5	<LQ





# M.E.T.A. - Matter and Energy from TAnnery sludges



## RECUPERO DI MATERIA ED ENERGIA A PARTIRE DA FANGHI CONCIARI SOTTOPOSTI

### A DIGESTIONE ANAEROBICA



## OBIETTIVI PROGETTO

- Studio preliminare sui pretrattamenti dei fanghi e possibilità di co-digestione con altri rifiuti conciarci
- Ottimizzazione del processo di digestione/co-digestione anaerobica dei fanghi conciarci
- Sperimentazione e valutazione di processi innovativi per il trattamento combinato biogas/ surnatante di digestione
- Valutazione di processi di recupero di materia del biodigestato
- Analisi del ciclo di vita (LCA) delle soluzioni individuate e confronto con la situazione attuale

## IL PARTENARIATO

<u>PARTNER</u>	
	Consorzio Aquarno S.p.A.
	Consorzio CuoioDepur S.p.A.
	Italprogetti S.p.A.
	Consorzio Conciatori di Ponte a Egola Soc. Coop
	Consorzio SGS S.p.A.
	Conceria Martina s.r.l.
	PO.TE.CO. s.c.r.l.
	Dipartimento di Ingegneria Civile e Industriale dell'Università di Pisa
<u>SUBCONTRACTORS</u>	
	Laboratori Archa s.r.l.
	PIN s.c.r.l.

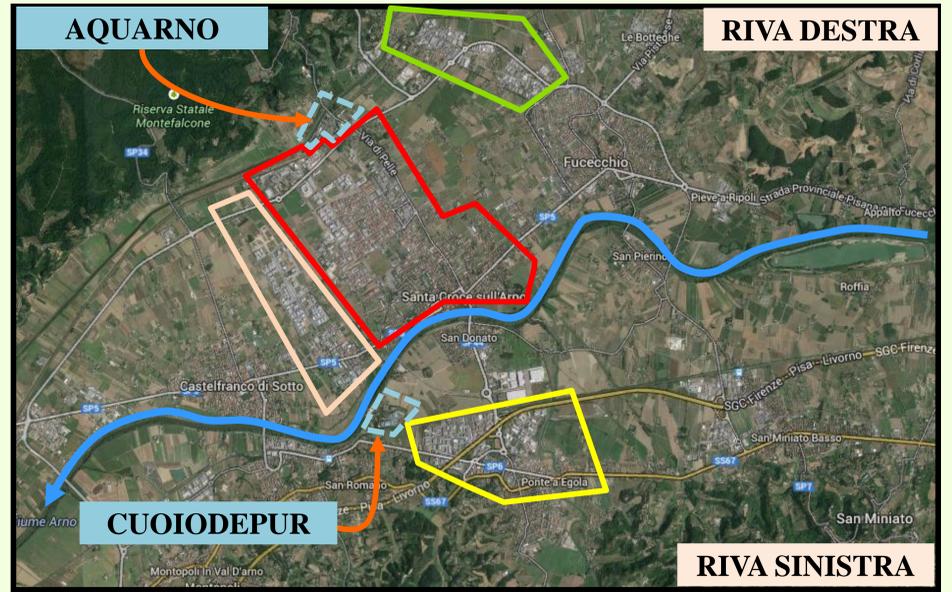
## IL CONTESTO TERRITORIALE



**AATO 2**  
AIT (Autorità Idrica Toscana)

### COMUNI SERVITI

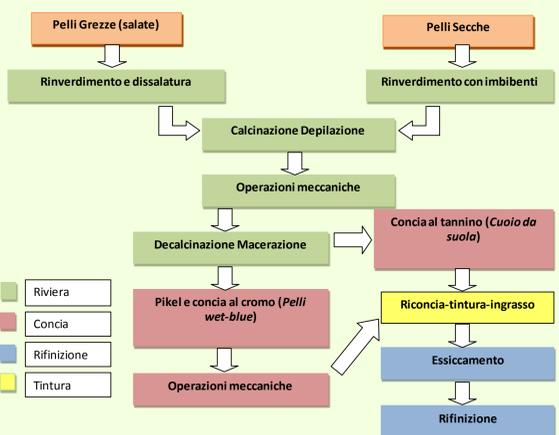
- ✓ Fucecchio
- ✓ Santa Croce sull'Arno
- ✓ Castelfranco di Sotto
- ✓ Montopoli in Val D'Arno
- ✓ San Miniato



## IL CONTESTO PRODUTTIVO

**RIVA SINISTRA DELL'ARNO**

Reparto produttivo maggiormente dedicato alla produzione di pellami conciati al vegetale e cuoio-suola per il settore calzaturiero e dell'abbigliamento.



Tipologie di imprese collegate	Descrizione
E	spruzzi
F1	prodotti chimici
D	calcinai e produzione pelli in wet-blue
B	cuoifici
B1	ciclo conciario completo vegetale
B0	croste al vegetale
A	ciclo conciario completo cromo e misto
C1	ciclo completo produzione pelli con pelo
C2	ciclo incompleto concia al vegetale
C	ciclo conciario da wet-blue
C3	ciclo conciario dalla purga in poi
F	lavorazioni sottoprodotti conceria
G	lavorazioni Conto terzi
G1	scarnatrici

**RIVA DESTRA DELL'ARNO**

Reparto produttivo con maggioranza di opifici produttori di pellami conciati al minerale (prevalentemente sali di cromo) destinati al settore dell'abbigliamento e della calzatura.



# M.E.T.A. - Matter and Energy from TAnnery sludges



## RECUPERO DI MATERIA ED ENERGIA A PARTIRE DA FANGHI CONCIARI SOTTOPOSTI

### A DIGESTIONE ANAEROBICA



## QUALIFICAZIONE DEI FLUSSI E STUDI PRELIMINARI SUI PRETRATTAMENTI E CO-DIGESTIONE

Sono stati analizzati quantitativamente e qualitativamente i flussi di fanghi di **DEPURAZIONE** conciari sia a livello storico che durante tutta l'esecuzione del progetto al fine di caratterizzare le matrici e individuare possibili correlazioni fra i parametri che ne potessero permettere la previsione della qualità futura.

Sono stati analizzati quantitativamente e qualitativamente i flussi di **RIFIUTI** della **PRODUZIONE CONCIARIA** che potevano essere potenzialmente utilizzati nei processi di co-digestione anaerobica con i fanghi conciari.

Come per i fanghi lo scopo era la caratterizzazione delle matrici sia a livello storico che durante tutta l'esecuzione del progetto al fine di individuare possibili correlazioni fra i parametri che ne potessero permettere la previsione della qualità futura.

Fango Secondario AQUARNO	
Densità (g/mL)	1
Quantità (tss/anno)	16000
pH	7,32
COD tot (mg/L O <sub>2</sub> )	55 - 60000
COD sol (mg/L O <sub>2</sub> )	1000 ± 200
ST (%)	6 ± 1
STV (%)	55 ± 5
SST (%)	5 - 6
SSV (%)	65 ± 5
N tot (mg/L)	3300 ± 200
N-NH4 (mg/L)	300 ± 50
N org (mg/L)	3200 ± 300



Fango Primario CUIODEPUR	
Densità (g/mL)	1
Quantità (tss/anno)	8800
pH	7,03
COD tot (mg/L O <sub>2</sub> )	40- 45000
COD sol (mg/L O <sub>2</sub> )	5000 ± 500
ST (%)	2 ± 1
STV (%)	55 ± 5
SST (%)	2 ± 1
SSV (%)	60 ± 5
N tot (mg/L)	1300 ± 200
N-NH4 (mg/L)	500 ± 50
N org (mg/L)	900 ± 50



**FANGHI CONCIARI**

**RIFIUTI CONCIARI**

**PRETRATTAMENTO**

- Idrolisi Acida
- **IDROLISI ALCALINA**
- Microonde
- Ultrasuoni
- Omogeneizzazione
- AOP



Sono stati studiati numerosi tipi di **pretrattamento** differenziati in base al tipo di fango e relative caratteristiche:

**Cuioidepur** → degradazione chimica/enzimatica sostanze recalcitranti

**Aquarno** → demolizione/idrolisi membrane cellulari

I test di digestione anaerobica sui fanghi pretrattati hanno dimostrato come l'**idrolisi alcalina** fosse la **miglior tecnica** per tutte le tipologie di fango, considerando anche la fattibilità a livello industriale.

Fra i rifiuti e i sottoprodotti di origine animale quest'ultimi hanno dimostrato essere le migliori matrici per gli scopi progettuali.

Tuttavia sono stati anche impiegati dei prodotti semilavorati del processo SGS derivanti da rifiuti (*rasatura al cromo*).

Matrici selezionate:

- Carnicci
- Idrolizzati proteici

**TEST Digestione Anaerobica mesofila/ termofila**

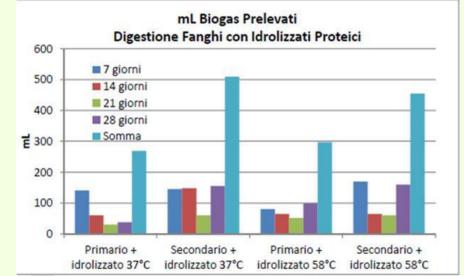
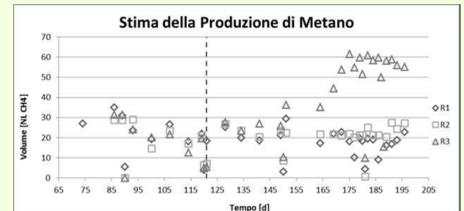
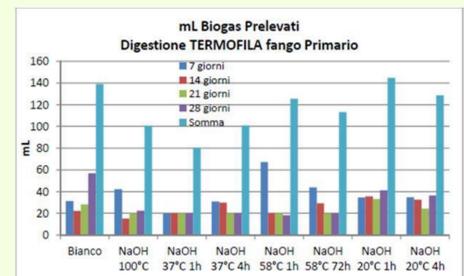
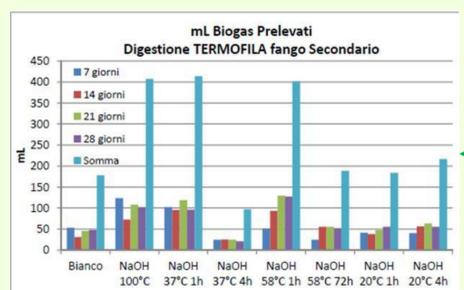
**TEST Co-Digestione Anaerobica mesofila / termofila**



Sono stati progettati e realizzati 3 piloti da 150L per la generazione ed espansione degli inoculi e le prove preliminari di co-digestione dei fanghi con i rifiuti conciari

**GENERAZIONE ED ESPANSIONE DELL' INOCULO MESOFILO / TERMOFILO**

La generazione degli inoculi per la digestione anaerobica dei fanghi conciari ha richiesto procedure a step successivi partendo da miscele di **letame bovino e fanghi**





# M.E.T.A. - Matter and Energy from TAnnery sludges



## RECUPERO DI MATERIA ED ENERGIA A PARTIRE DA FANGHI CONCIARI SOTTOPOSTI

### A DIGESTIONE ANAEROBICA



#### DIGESTIONE ANAEROBICA AQUARNO



**FANGO BIOLOGICO PRIMARIO CENTRIFUGATO**

T = 38°C ± 0,5  
pH = 7 ± 0,2  
SRT = 20gg

**Composizione BIOGAS**

Composto	%v/v
CH <sub>4</sub>	58,2
CO <sub>2</sub>	34,2
H <sub>2</sub> S	2,5
H <sub>2</sub> O	5,1

✓ Solfatoriduzione costante e superiore al **95%**  
✓ Riduzione del COD variabile dal **8 al 35%**  
**! Biogas molto ricco di H<sub>2</sub>S 2-3%vol**

#### DIGESTIONE ANAEROBICA CUOIODEPUR



**FANGO SEDIMENTAZIONE PRIMARIA**

T = 38°C ± 0,5  
pH = 7 ± 0,2  
SRT = 20gg

**Composizione Biogas**

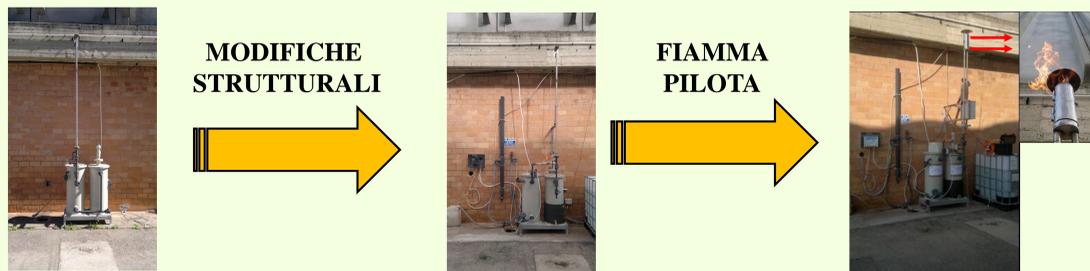
Composto	%v/v
CH <sub>4</sub>	67,1
CO <sub>2</sub>	24,9
H <sub>2</sub> S	2,5
H <sub>2</sub> O	4,5

✓ Solfatoriduzione costante e superiore al **90%**  
✓ Riduzione del COD variabile dal **30 al 60%**  
**! Biogas molto ricco di H<sub>2</sub>S 2-3%vol**

#### MODIFICHE DIGESTORE



#### MODIFICHE GUARDIA IDRAULICA DIGESTORE

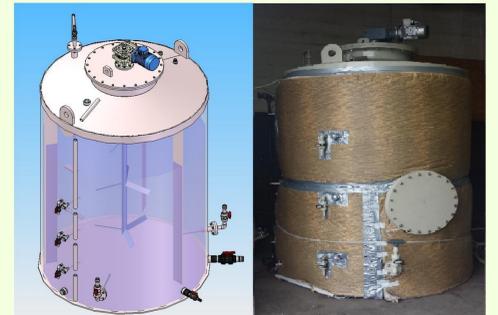


#### MODIFICHE SISTEMA DI ALIMENTAZIONE E PRETRATTAMENTO



Per il progetto sono stati progettati e realizzati appositamente **due impianti pilota di digestione anaerobica da 5m<sup>3</sup>**.

Nel corso della sperimentazione numerosi sono stati gli interventi di modifica e implementazione dei miglioramenti sia strutturali che di programmazione sui due piloti.



I test di digestione anaerobica sui fanghi conciari sono stati condotti direttamente dal personale dei due Consorzi di depurazione del distretto conciario toscano che, internamente, hanno potuto sperimentare la digestione su differenti matrici e precisamente:

- Consorzio **AQUARNO** = *fanghi biologici primari centrifugati*
- Consorzio **CUOIODEPUR** = *fanghi di sedimentazione primaria*

#### CONDIZIONAMENTO E DISIDRATAZIONE DEL DIGESTATO

Il DIGESTATO ottenuto dai processi di digestione anaerobica avviati nei due depuratori è stato analizzato al fine di valutarne i possibili impieghi e riutilizzi secondo quanto proposto negli obiettivi del progetto. Tutti gli studi e le sperimentazioni previste, però, prevedevano la disidratazione più o meno spinta del bio-digestato in funzione della destinazione d'uso investigata. Da qui la necessità di uno studio mirato per valutare i metodi più opportuni di condizionamento e disidratazione della matrice.

Prove di condizionamento e disidratazione sono state condotte sia con **FILTROPRESSA** che con una **CENTRIFUGA** pilota noleggiata appositamente per il progetto.

Nel corso del progetto sono stati valutate le prestazioni di numerosi polielettroliti **ORGANICI** disponibili in commercio, la maggior parte dei quali si è rivelata inadatta per i bio-digestati prodotti dai due impianti.



#### TEST CON FILTROPRESSA



#### TEST CON CENTRIFUGA

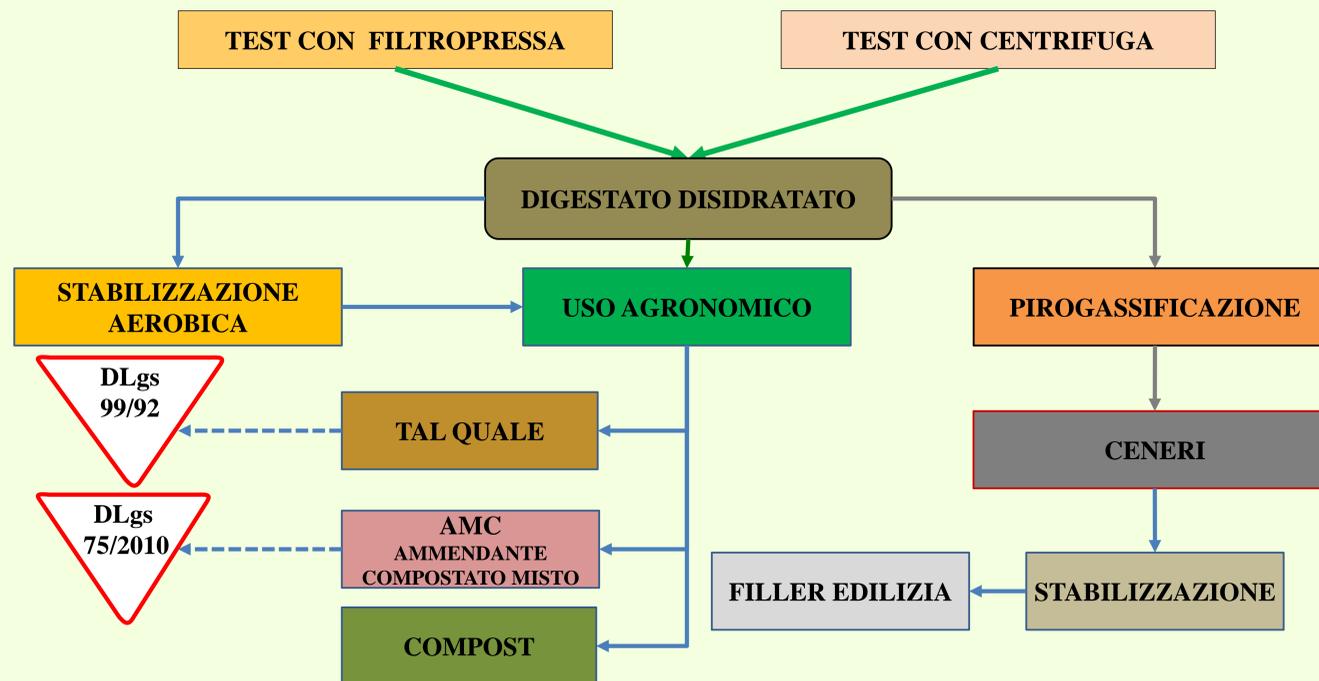


# M.E.T.A. - Matter and Energy from TAnnery sludges



## RECUPERO DI MATERIA ED ENERGIA A PARTIRE DA FANGHI CONCIARI SOTTOPOSTI

### A DIGESTIONE ANAEROBICA



## PROVE DI COMPOSTAGGIO DEI FANGHI



Le prove di compostaggio sono state condotte perlopiù a scala di laboratorio sfruttando dei reattori appositamente realizzati e attrezzati per gli scopi di progetto.



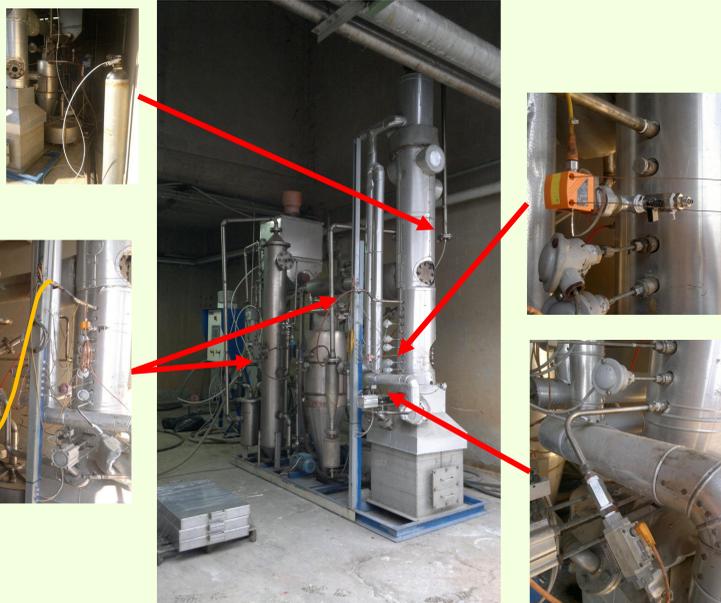
I bio-digestati provenienti dai digestori di AQUARNO e CUOIODEPUR sono stati miscelati con sfalci e potature derivanti dalle ripuliture di parchi e giardini ( rifiuto "VERDE") al fine di individuare una miscela che rispetti :

- Requisiti minimi per innescare i fenomeni di ossidazione biologica
- Requisiti normativi del compost ottenuto ( Rif. Dlgs. 75/2010)

## RECUPERO COMBINATO - PIROGASSIFICAZIONE

L'impianto pilota di pirogassificazione è stato modificato e ottimizzato per poter operare in configurazione down-draft, piuttosto che up-draft ( configurazione originale). Ciascuna modifica è stata poi validata attraverso apposite prove con pellets di legno.

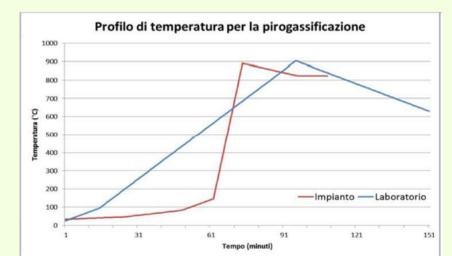
Il fango digestato è stato disidratato, essiccato, macinato e compattato per renderlo idoneo ai test in miscela con il pellet.



### PRODOTTI

**SYNGAS**  
(Recupero Energetico)

**CENERI**  
(Recupero Materia)



Per quanto concerne le prove di **pirogassificazione e successiva stabilizzazione delle ceneri** ottenute sono state eseguite delle simulazioni in laboratorio per ottenere dei campioni che potessero essere indicativi delle prospettive reali avendo come riferimento normativo il D.LGS.27/09/2010 per lo smaltimento in discarica di rifiuti pericolosi.



# M.E.TA. - Matter and Energy from Tannery sludges



## RECUPERO DI MATERIA ED ENERGIA A PARTIRE DA FANGHI CONCIARI SOTTOPOSTI

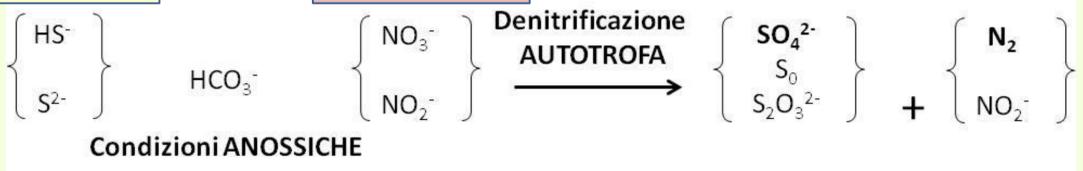
### A DIGESTIONE ANAEROBICA



## DESOLFORAZIONE BIOLOGICA DEL BIOGAS COMBINATA CON TRATTAMENTO DEI SURNATANTI

### BIOGAS

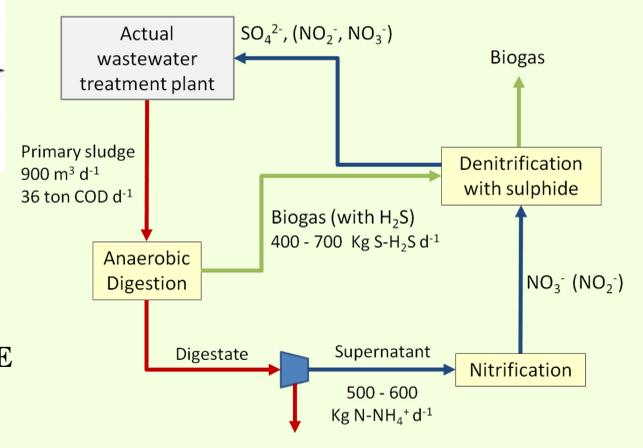
### SURNATANTE



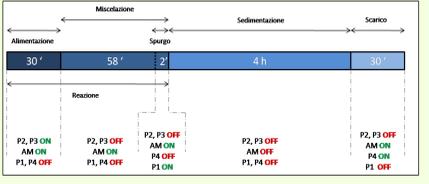
I test di desolfurazione combinata del biogas e dei surnatanti hanno preso le mosse dalla generazione della biomassa denitrificante autotrofa, ottenuta dal trattamento di soluzioni "sintetiche" simulanti le condizioni operative di un eventuale reattore di trattamento del biogas ottenuto dalla digestione anaerobica dei fanghi conciari.

### CONDIZIONI OPERATIVE PROVE PILOTA SBR

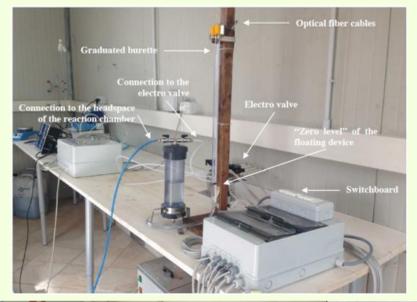
pH: 7 ÷ 8  
temperatura: circa 18 - 28°C



### FASE 1



### FASE 2

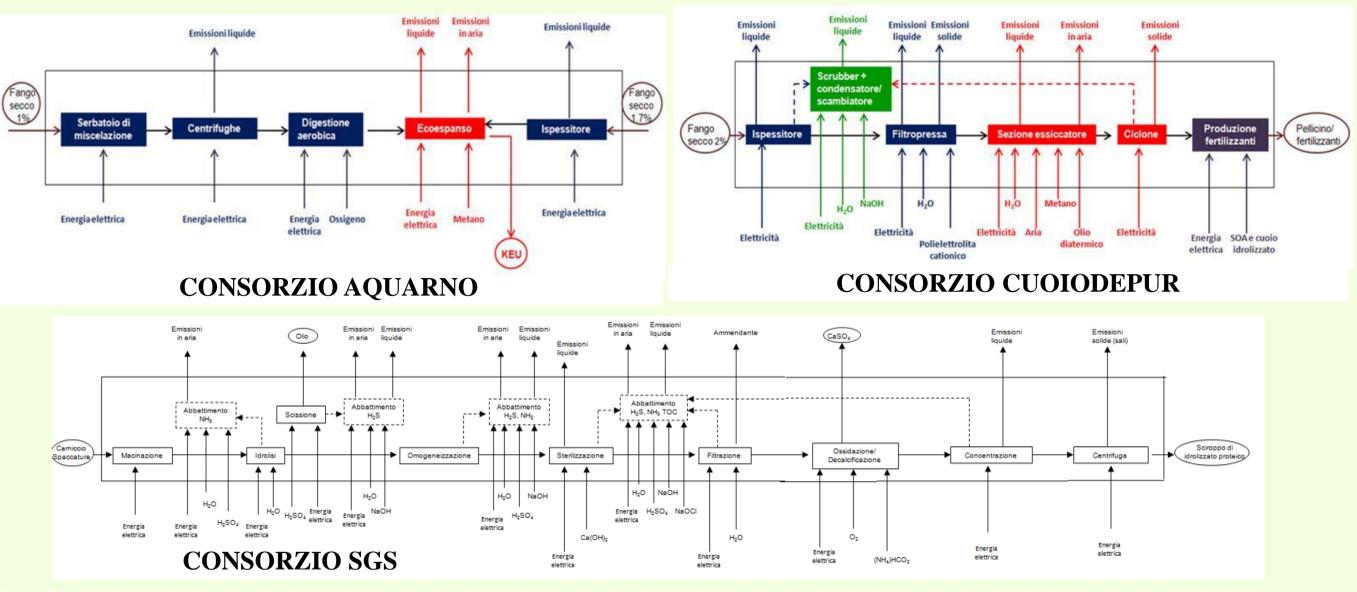


A questa fase è seguita l'applicazione reale di trattamento del biogas ottenuto dai digestori da 150L durante le prove di digestione e co-digestione dei fanghi conciari con i rifiuti. Per motivi di scala non è stato possibile applicare la desolfurazione biologica sul flusso di biogas del pilota da 5m<sup>3</sup> e nemmeno utilizzare i surnatanti reali.

## ANALISI LCA

Per definire in modo univoco e oggettivo i risultati del progetto è stata utilizzata la tecnica dell'**LCA (Life Cycle Assessment)**, metodo obiettivo e trasversale capace di comparare situazioni eterogenee attraverso la valutazione delle performance in termini di **emissioni di CO<sub>2</sub> e impatti ambientali**. L'analisi LCA, quindi, permette di confrontare tra loro processi industriali anche molto differenti tra loro, indipendentemente dalla natura o tipologia di produzione.

### SCENARI ATTUALI REALI



Sulla base dei risultati ottenuti nel corso del progetto sono stati ipotizzati differenti scenari previsionali che prevedevano l'inserimento dello step di digestione anaerobica nei processi depurativi attuali e soprattutto le successive fasi di trattamento del digestato e del biogas.

### SCENARI PREVISIONALI PROGETTO M.E.TA.

