

Digestione anaerobica dei fanghi conciari. I risultati del progetto M.E.TA (Matter and Energy from Tannery Sludges)

Marco Viviani m.viviani@depuratoreaquarno.it - Consorzio Aquarno S.p.A., Santa Croce sull'Arno (PI)

Alberto Mannucci, Francesca Giaccherini, Giulio Munz – Università di Firenze, Firenze

Maurizia Seggiani – Università di Pisa, Pisa

Valerio Talarico – Po.Te.Co. s.c.r.l, Castelfranco di Sotto (PI)

Francesca Gambineri – Laboratori Archa s.r.l., Pisa

Gualtiero Mori – Consorzio Cuoidepur S.p.A, San Miniato (PI)

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)

Riassunto

L'efficienza del processo di digestione anaerobica applicato ai fanghi conciari è valutata attraverso test a scala banco e scala pilota. La peculiarità delle matrici selezionate ha richiesto l'applicazione di pretrattamenti mirati e l'utilizzo di inoculi acclimatati per il raggiungimento di rese significative. Test a scala banco hanno permesso di identificare la sequenza ottimale di pretrattamento e le condizioni operative in grado di massimizzare l'efficienza del processo di digestione in termini di metano prodotto. Sono stati inoltre condotti test in continuo di co-digestione di fango conciario e fango civile che hanno permesso di identificare le condizioni limite di trattamento delle matrici selezionate nel corso del progetto.

Summary

The efficiency of the anaerobic of tannery sludge have been evaluated through tests in bench and pilot scale. The characteristics of the selected tannery sludges required the application of targeted pretreatments and the use of acclimated inoculum to achieve significant yields. Bench scale tests allowed to identify the optimal sequence of pre-treatments and operational conditions to maximize the efficiency of the digestion process in terms of methane production. Continuous co-digestion test were conducted using tannery and civil sludge to identify the boundary conditions for the treatment of the selected tannery sludge.

Introduzione

Relativamente al solo contesto italiano l'industria conciaria genera, annualmente, circa 600000 tonnellate di rifiuti solidi e 15-30 m³ di acqua reflua per tonnellata di prodotto finito. I reflui conciari sono caratterizzati da elevate concentrazioni di COD (12-23 gO₂ L⁻¹), solidi sospesi totali (6-31 gSS L⁻¹), ammonio (0.12-0.25 gN-NH₄⁺ L⁻¹), cloruri (0.3-8 g L⁻¹) e solfati (1.7-2.7 gSO₄²⁻ L⁻¹), [1]. Il distretto toscano è caratterizzato dalla presenza di due grandi impianti consortili per la depurazione dei reflui conciari, l'impianto Aquarno (Santa Croce Sull'Arno, PISA) in cui vengono trattati prevalentemente reflui provenienti dalla concia al cromo e l'impianto Cuoidepur (San Miniato, PISA) che tratta prevalentemente reflui provenienti dal processo di concia al vegetale. L'elevata produzione giornaliera di fanghi di depurazione pone il problema del loro smaltimento in linea con le norme igieniche, economicamente sostenibile e di limitato impatto ambientale. La ricerca di nuovi canali di recupero e di valorizzazione risultano ora una necessità irrinunciabile per una migliore sostenibilità economica ed ambientale. In questo contesto, il progetto **M.E.TA. (Bando Unico Ricerca e Sviluppo 2012, Regione Toscana, POR CREO 2007-2013)** ha lo scopo di fornire al distretto produttivo conciario, ma più in generale al territorio regionale toscano e nazionale, la possibilità di una analisi scientificamente corretta ed operativamente praticabile delle possibilità di recupero (energetico e/o di materiali) su tipologie di rifiuti per le quali le soluzioni

attualmente praticate si possono ritenere ancora ottimizzabili. A tale scopo, la digestione anaerobica dei fanghi di depurazione è stata individuata come valida alternativa all'attuale filiera di trattamento benché limitata dalle caratteristiche dei reflui conciarci stessi [2,3,4]. La presenza di tannini e l'elevata concentrazione di solfati sono infatti critiche per il metabolismo della biomassa metanigena e possono influenzare la competizione tra biomassa metanigena e biomassa solfatoriduttrice [5]. Nel corso del progetto sono stati identificati, analizzati e selezionati i flussi di materia più significativi del distretto conciario toscano ed eseguiti test a diversa scala per la valutazione della fattibilità tecnica della digestione anaerobica dei fanghi prodotti dai due impianti consortili. L'analisi dei risultati, parallelamente ad una valutazione energetica e/o al recupero di altre tipologie di rifiuto del distretto permetterà al termine delle attività di elaborare strategie che, impostate seguendo le procedure LCA e LCC all'interno del grande tema dello sviluppo sostenibile, permetteranno la creazione di uno strumento oggettivo di ottimizzazione del ciclo di trattamento delle acque reflue e, di conseguenza, dell'intero comparto produttivo. Il presente lavoro riassume i risultati ottenuti nel corso delle sperimentazioni effettuate nel corso del progetto M.E.T.A. relativamente all'applicazione del processo di digestione anaerobica dei fanghi conciarci selezionati.

1. Materiali e Metodi

1.1 Selezione e caratterizzazione dei flussi

L'analisi dei flussi di fango in uscita dai due impianti principali del distretto ha permesso la definizione approfondita della qualità e della quantità degli stessi oltre alla selezione dei substrati idonei agli scopi finali del progetto. Aquarno e Cuoiodepur prevedono filiere diverse di depurazione con la conseguente produzione di fanghi qualitativamente differenti. La filiera di trattamento di Aquarno è suddivisa in tre settori: primario (grigliatura, dissabbiatura, rimozione dei solfuri mediante ossidazione con ossigeno puro, una fase di accumulo/pre-ossidazione e ossidazione biologica primaria), secondario (denitrificazione, ossidazione secondaria e sedimentazione biologica) e terziario (Fenton, chiariflocculazione e disinfezione). I fanghi prodotti, successivamente ad una fase di ispessimento e/o stabilizzazione aerobica escono dall'impianto per essere sottoposti utilizzati per la produzione di filler per la pavimentazione stradale. L'impianto Cuoiodepur prevede una filiera di trattamento dei reflui industriali costituita da grigliatura, dissabbiatura, ossidazione dei solfuri mediante ossigeno puro, sedimentazione primaria, denitrificazione, ossidazione, sedimentazione secondaria e chiariflocculazione. Successivamente a processi di ispessimento, flitropressatura, essiccazione termica e miscelazione ad altri prodotti solidi del processo conciario (farine animali, pelli e crini) gran parte del fango viene immesso sul mercato come fertilizzante. I flussi selezionati nella prima fase del progetto sono i fanghi primari Cuoiodepur (F_{PCD}), i fanghi primari centrifugati (F_{1C}) e secondari ispessiti (F_{2ISP}) di Aquarno.

1.2 Pretrattamenti della digestione anaerobica

Diversi metodi di pretrattamento sono stati testati a scala di laboratorio sia singolarmente che in combinazione tra loro al fine di migliorare l'efficienza del processo di digestione anaerobica sulla base della riduzione del COD, dei solidi, del TOC e della produzione quantitativa e qualitativa del biogas: Idrolisi alcalina e acida, Ultrasuoni, Ossidazione con cluster radicalici (NTP), Omogeneizzazione, microonde, Fenton, ozonizzazione, addizione di enzimi. La definizione del pretrattamento più efficiente passa attraverso una fase di test preliminari nel corso dei quali un numero ristretto di pretrattamenti è stato selezionato in base all'efficienza di solubilizzazione del COD e una fase di test combinati di pre-trattamento e digestione anaerobica. Il trattamento più efficiente è stato quindi selezionato sulla base dei rendimenti in termini di rimozione di solidi totali e produzione di metano al termine di 21 giorni di test.

I test di digestione sono stati condotti in beute del volume di 200 ml (150 ml di inoculo acclimatato + 50 ml di fango) mantenute a temperatura controllata (37 ± 0.2 °C) per 28 giorni; la composizione del biogas in termini di rapporto CH_4/CO_2 è stata effettuata mediante gascromatografia. SST, SSV e COD sono stati analizzati in accordo con le metodiche previste dall'IRSA-CNR. Data la natura

diversa dei fanghi, le strategie adottate nel pretrattamento di tali matrici hanno un differente obiettivo: rompere le membrane cellulari delle specie biologiche presenti nel fango biologico (Aquarno) e aggredire i legami covalenti delle macromolecole presenti nel refluo incrementando le cinetiche di degradazione della biomassa metanigena (Cuoiodepur).

1.3 Test di digestione anaerobica dei fanghi conciarati

Nel corso del progetto sono stati condotti diversi test di digestione anaerobica sia a scala banco che a scala pilota utilizzando inoculi prodotti a seguito di una fase controllata di acclimatamento. Il primo step della sperimentazione è consistito nel valutare l'efficienza del processo di digestione anaerobica applicato ai fanghi F_{PCD} e F_{1C} . Sono stati posti a digestione 12 campioni (6 repliche per il fango F_{PCD} e 6 repliche per il fango F_{1C}) con una quantità di fango pari a 150 ml in ciascun bioreattore.

Dopo l'aggiunta di 50 ml di inoculo, il fango è stato posto in un bioreattore, sigillato e mantenuto alla temperatura di 37 °C. Il processo è stato monitorato per 53 giorni e il biogas analizzato ad intervalli determinati tramite analisi GC-TCD.

1.4 Test di co-digestione di fango conciaro e fango primario civile

Il digestato prodotto nel corso dei test a scala banco (15%), fango anaerobico mesofilo (54 %), letame bovino (22%) e F_{PCD} (9%) sono stati utilizzati come inoculo per l'avvio di due reattori da 4 L, alimentati in continuo (SRT = 15 d), per lo studio del processo di digestione anaerobica del fango primario Cuoiodepur. L'obiettivo di tale attività è quello di valutare come un progressivo aumento della frazione di fango conciaro tal quale nell'alimentazione, costituita da fango conciaro e fango civile (F_{PC}), possa influire sui rendimenti del processo di digestione anaerobica e individuare, conseguentemente, la condizione limite per la digestione del fango primario Cuoiodepur. Uno dei due reattori (R2) è stato utilizzato come controllo e alimentato con solo fango civile; R1 è invece alimentato con una miscela di fango conciaro e fango civile. I test sono stati condotti in condizioni controllate ($T = 35 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7 \pm 0.02$) monitorando tre volte alla settimana gli ingressi e le uscite in termini di COD, Solfati, SST e SSV utilizzando le metodiche previste dall'IRSA-CNR.

2. Risultati e discussioni

In Tab. 2 è riportata la caratterizzazione dei flussi selezionati nella durante il progetto.

Tab. 2 – Caratterizzazione delle matrici fangose selezionate

| Matrice | ST (mg L^{-1}) | SV (%) | N_{tot} (mg L^{-1}) | $N\text{-NH}_4^+$ (mg L^{-1}) | N_{org} (mg L^{-1}) | pH | COD totale (mg L^{-1}) | $S\text{-SO}_4^{2-}$ (mg L^{-1}) |
|------------|------------------------------|-----------|--|---|--|------|--------------------------------------|--|
| F_{PCD} | 25680 | 48.2 | 1177 | 456 | 720 | 7.02 | 47551 | 672 |
| F_{1C} | 64277 | 60.5 | 41907 | 3081 | 38825 | 7.60 | 57100 | 933 |
| F_{2ISP} | 37121 | 52.8 | 43644 | 3785 | 39879 | 7.47 | 33600 | 735 |

Tutti i parametri analizzati mostrano un andamento senza particolari eccezionalità a dimostrazione di processi stabili senza cambiamenti radicali nel periodo. Dal punto di vista delle correlazioni e dei trend non è possibile individuare fenomenologie o periodicità tipiche che non siano direttamente riconducibili alla conduzione dell'impianto o alla natura intrinseca della variabile studiata.

2.1 Pretrattamento delle matrici selezionate

Dall'elaborazione dei dati ottenuti nel corso dell'analisi preliminare, il trattamento combinato di idrolisi basica ($T=100^\circ\text{C}$, NaOH fino a $\text{pH}=10$ e neutralizzazione con H_2SO_4) e omogeneizzazione ad alta pressione è risultato il pretrattamento più efficiente permettendo una solubilizzazione del $\text{COD}_{\text{totale}}$ superiore al 99%. Diversi test a diverse condizioni operative sono stati eseguiti allo scopo di ottimizzare il pretrattamento; in Tab. 1 sono riepilogati i 12 diversi pretrattamenti effettuati e riportati i risultati ottenuti nel corso dei relativi test di digestione anaerobica.

Tab. 1 – Efficienze della digestione anaerobica a seguito del pretrattamento di omogeneizzazione e idrolisi basica a diverse condizioni operative. Per Omog. si intendono le condizioni di omogeneizzazione testate (n.passaggi nell'omogeneizzatore – bar). Il dosaggio di soda è essere effettuato prima (P) o dopo (D) la fase di omogeneizzazione

| | Fango | N1 | N2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----------------------|-------------------|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NaOH | F _{1C} | No | Si | P | P | P | P | D | D | D | D | No | No | No | No |
| | F _{2ISP} | No | Si | P | P | P | P | D | D | D | D | No | No | No | No |
| Omog. | | No | No | 1-150 | 2-150 | 2-600 | 3-600 | 1-150 | 3-150 | 1-600 | 2-600 | 2-150 | 3-150 | 1-600 | 3-600 |
| ΔSST (%) | F _{1C} | 9.2 | 7.8 | 7.5 | 9.8 | 9.1 | 8.4 | 10.5 | 9.6 | 11.3 | 9.0 | 11.1 | 9.6 | 8.9 | 9.7 |
| | F _{2ISP} | - | 7.1 | 5.5 | 7.2 | 6.0 | 8.4 | 7.5 | 5.7 | 7.2 | 6.4 | 6.0 | 7.0 | 7.1 | 5.1 |
| CH ₄ (ml) | F _{1C} | 8.8 | 12.9 | 18.3 | 18.2 | 30.8 | 42.9 | 13.7 | - | - | 19.8 | 4.3 | - | - | 16.0 |
| | F _{2ISP} | - | 4.9 | 5.1 | 5.0 | 4.2 | 5.0 | 7.5 | 6.1 | 5.1 | 3.8 | 3.3 | 5.5 | 3.4 | 4.5 |

Dai risultati, in particolar modo relativamente a F_{1C}, emerge l'influenza della sequenza dei pretrattamenti sulle efficienze del processo di digestione spingendo a preferire l'applicazione del processo di idrolisi prima dell'omogeneizzazione. Il fango F_{1C} ha permesso, inoltre, la produzione di volumi sensibilmente maggiori di metano rispetto al fango F_{2ISP} e efficienze crescenti all'aumentare del grado di omogeneizzazione della matrice trattata.

Relativamente al fango Cuoiodepur, in Tab. 2 sono riportati i trattamenti testati e le efficienze della digestione anaerobica.

Tab. 2 – Pretrattamenti testati sul fango F_{1CD} e risultati dei test di digestione anaerobica.

| | unità | Nessuno | Idr. Acida | Idr. Basica | Fenton | Ozono | | NTP | | Enzimi | |
|--|-------------------|---------|------------|-------------|--------|-------|------|------|------|--------|-----|
| | | | | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Temp. | °C | | 105 | 105 | 30 | 20 | 20 | 20 | | 20 | 20 |
| pH | | | 3 | 10 | 3.5 | - | - | - | | 8 | 8 |
| Tempo | Min | | 60 | 60 | - | 60 | 120 | 60 | 120 | 300 | 300 |
| H ₂ SO ₄ | % | | 0.5 | - | 0.4 | | | | | | |
| Ca(OH) ₂ | g L ⁻¹ | | 1.3 | 3.0 | 2.0 | | | | | 0.2 | 0.2 |
| H ₂ O ₂ | g L ⁻¹ | | | | 0.28 | | | | | | |
| FeSO ₄ · 7 H ₂ O | g L ⁻¹ | | | | 0.25 | | | | | | |
| Ozono | LPM | | | | | 1 | 1 | | | | |
| NTP | LPM | | | | | | | 1 | 1 | | |
| Oropon R ¹ | % | | | | | | | | | 1 | 2 |
| CH ₄ prodotto | mL | 106 | 13.3 | 149.3 | 5.6 | 71.5 | 22.5 | 79.5 | 57.6 | 23.1 | 7.8 |

Analogamente a quanto registrato per le matrici Aquarno, anche nel caso del fango primario Cuoiodepur il miglior pretrattamento in termini di metano prodotto risulta essere quello di idrolisi basica. Il trattamento NTP pur fornendo un biogas particolarmente ricco in metano (56%) ne sviluppa meno rispetto anche al fango non trattato. I processi di idrolisi acida e Fenton sviluppano molto biogas ma scarso in metano (9% e 4%, rispettivamente) e quindi poco interessante come combustibile. Si osserva inoltre che i trattamenti di ozonolisi e NTP durati 2 ore danno minori quantità di metano rispetto a quelli di 1 ora a causa dell'ossidazione di carbonio potenzialmente convertibile in metano durante il pretrattamento ossidativo. L'efficacia dei singoli pretrattamenti è stata valutata anche in base alla percentuale di conversione del carbonio in metano e al rapporto tra CH₄ e CO₂ nel biogas (Tab. 3).

Tab. 3 – Grado di conversione del carbonio nei pretrattamenti testati e caratterizzazione del biogas.

| | Nessuno | Idr. Acida | Idr. Basica | Fenton | Ozono | | NTP | | Enzimi | |
|--|---------|------------|-------------|--------|-------|------|------|------|--------|------|
| | | | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| CH ₄ prodotto / C rimosso (%) | 1.73 | 0.99 | 2.46 | 0.90 | 1.31 | 0.37 | 1.24 | 1.01 | 0.52 | 0.25 |
| CH ₄ /CO ₂ | 3.27 | 0.48 | 3.16 | 0.18 | 3.26 | 3.64 | 2.79 | 2.99 | 0.84 | 0.63 |

2.2 Test in continuo di co-digestione di fango conciario e fango civile

In Fig. 1 è riportato l'andamento della produzione specifica di biogas in funzione del rapporto tra SSV del fango primario conciario e SSV del fango civile nella miscela di alimentazione.

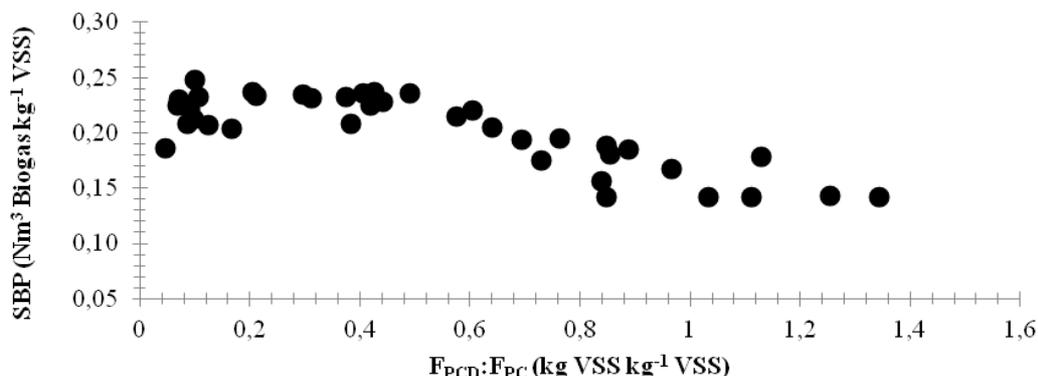


Fig. 1 – Produzione specifica di biogas in R1

In R1 la produzione media di biogas risulta pari a $0.22 \pm 0.01 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ SSV}$ fintantoché il rapporto $\text{SSV}(\text{F}_{\text{PCD}})/\text{SSV}(\text{F}_{\text{PC}})$ è inferiore a 0.5, per valori superiori diminuisce sensibilmente fino a raggiungere valori prossimi a $0.15 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ SSV}$, valori decisamente inferiori di quelli iniziali ma comunque superiori a quelli registrati in R2 ($0.13 \pm 0.02 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ SSV}$) nel corso dell'intera sperimentazione.

3. Conclusioni

L'efficienza del processo di digestione anaerobica del fango conciario selezionato aumenta a seguito di inoculi acclimatati alla matrice da trattare. L'applicazione della sequenza di pretrattamento composta da idrolisi basica, omogeneizzazione e correzione del pH, permette in ogni caso la massimizzazione delle rese del processo in termini di produzione specifica di metano e rapporto tra metano e anidride carbonica nel biogas prodotto. Dai test di digestione in continuo sul fango Cuoiodepur è emersa l'impossibilità di mantenere la corretta evoluzione del processo di digestione in assenza di co-substrati. Tale obiettivo è raggiungibile prevedendo la co-digestione del fango conciario e fango civile: la produzione di biogas è, in tal caso, pari al 169% di quella registrata nel caso di solo fango civile finché i rapporti tra le due matrici è inferiore a 0.5 $\text{SSV}(\text{conciario})/\text{SSV}(\text{civile})$. Parallelamente si stanno svolgendo test di co-digestione anaerobica dei fanghi selezionati e prodotti soliti del processo industriale di concia (es. carniccio) allo scopo di massimizzare i rendimenti del processo ed il recupero di materia.

Bibliografia

12. **Mannucci A., Munz G., Mori G., Lubello C.** (2010) *Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters: A review*. Desalination 264, 1–8.4
 13. **Dhayalan K., Nishad Fathima N., Gnanamani A., Raghava Rao J., Unni Nair B., Ramasami T.** (2007) *Biodegradability of leathers through anaerobic pathway*. Waste Manage. 27, 760–767.
 14. **Sri Bala Kameswari K., Porselvam S., Thanasekaran K.** (2012) *Optimization of inoculum to substrate ratio for bio-energy generation in co-digestion of tannery solid wastes*. Clean. Techn. Environ. Policy 14, 241–250.
- [4] **Zupančič G. D. Jemec, A.** (2010) *Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes*. Bioresource Technology 101, 26–33.

[5] **Mannucci A., Munz G., Mori G. Lubello C.** (2014) *Factors affecting biological sulphate reduction in tannery wastewater treatment. Environ. Eng. Manag. J.* 4 (13), 1005-1012.