

CONSORZIO AQUARNO S.p.A.

Distretto della pelle - Santa Croce sull'Arno - Pisa

Depurazione industriale e civile



Recupero di soluzioni
esauste contenenti Cromo

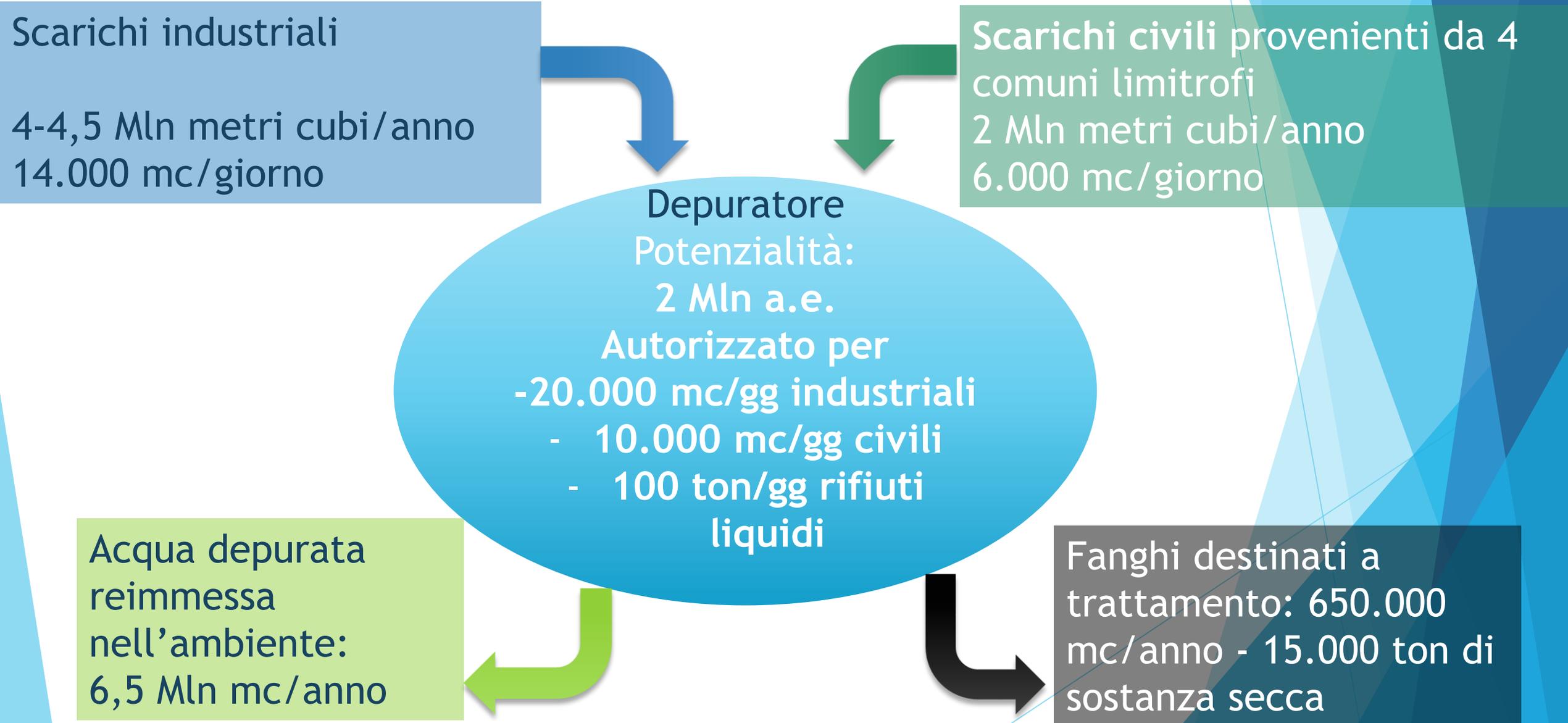


Trattamento dei Fanghi

Impianto di Depurazione (1974-2024)



Impianto di Depurazione (1974-2024)



Depuratore - Fognature Industriali

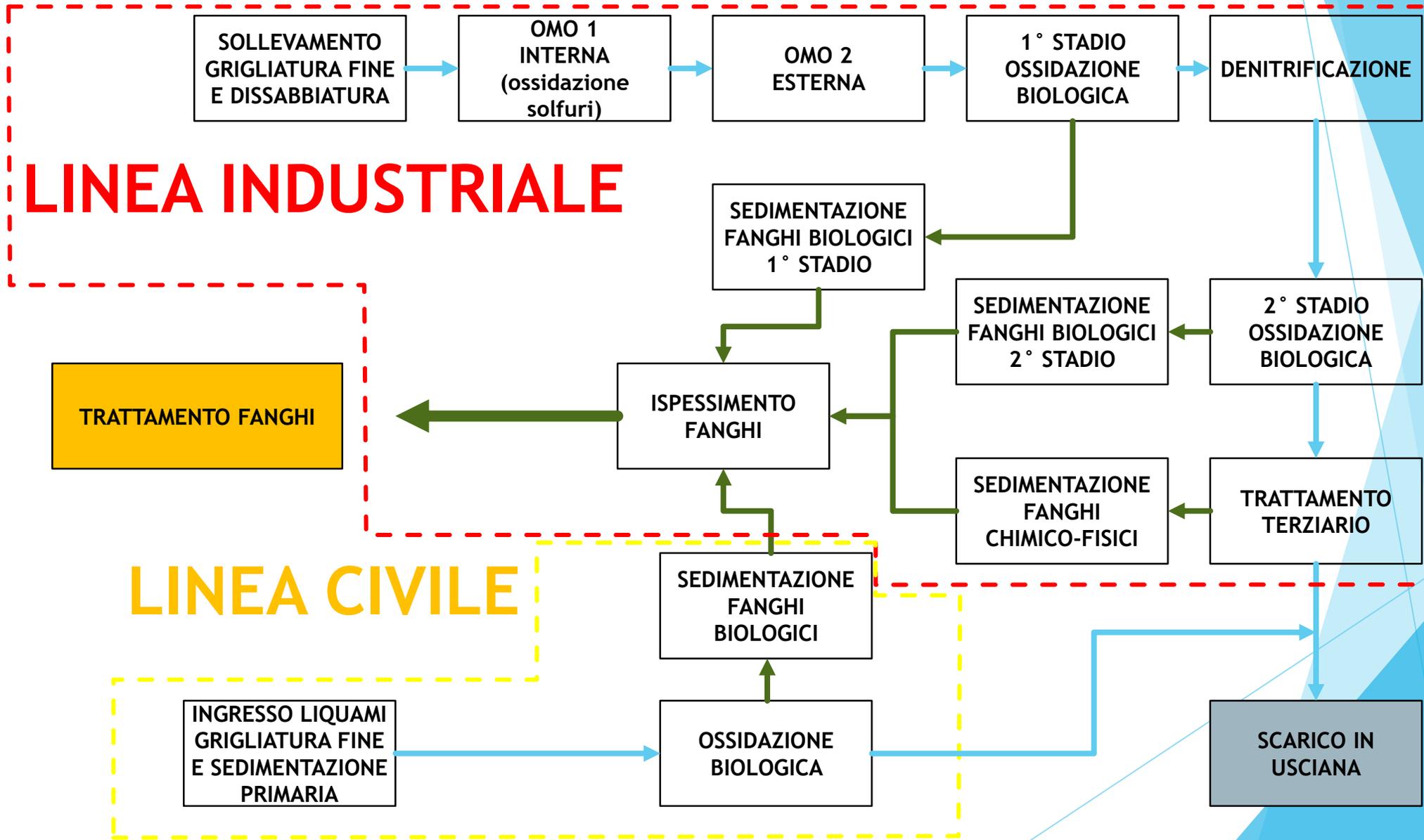


Gestione ordinaria e straordinaria di oltre 50 km di fognature di proprietà di CDSC.

Oltre 350 utenze collettate tra cui oltre 200 concerie, rifinitzioni, lavorazioni contoterzi, aziende chimiche e paraconciarie.

Nel 2023 effettuati 4.400 controlli a piè di fabbrica ai fini tariffari e 557 controlli ambientali

Depuratore - schema di trattamento



Trattamento reflui - Preossidazione con Ossigeno puro



2 vasche da 10.000 mc

Omo interna: ossidazione pressoché totale dei solfuri tramite dosaggio di ossigeno puro. Controllo di pH e redox per la gestione del processo. Abbattimento dei cattivi odori, limitazione della formazione di H_2S , riduzione della tossicità dovuta ai solfuri stessi.

Omo esterna: preossidazione dei composti rapidamente biodegradabili con la biomassa proveniente dai ricircoli del 1° stadio biologico. Rimozione parziale dei nitrati provenienti dai ricircoli delle ossidazioni 1° stadio

Trattamento reflui - 1° Stadio Ossidazione Biologica



Dosaggio di ARIA tramite tappeto di aeratori a bolle fini (1,5 ppm O₂ in vasca).
Ossidazione del materiale biologico biodegradabile e ossidazione a nitrati dell'ammoniaca.
COD in uscita. 700-1.000 mg/L



Ossidazioni: 2 vasche da 15.000 mc/cad

Sedimentatori: 6 vasche da 1.000 mc/cad + 2 (backup) da 1.750 mc/cad

Trattamento reflui - Denitrificazione e 2° Stadio ossidazione biologica



Denitrificazione. Rimozione dell' azoto nitrico formatosi dall'ossidazione dell' ammoniaca, tramite batteri eterotrofi operanti in ambiente anossico.

2 vasche da 4.500 mc cad.



A valle della sezione di denitrificazione si realizza il 2° stadio di ossidazione biologica con vasche “a carosello”. Dosaggio di ARIA tramite tappeto di aeratori a bolle fini limitato ad alcune zone della vasca.

Ossidazione del materiale biologico lentamente biodegradabile.
COD in uscita 300-500 mg/L.

*Ossidazioni: 3 vasche da 10.000 mc/cad
Sedimentatori: 2 vasche circolari da 4.000 mc/cad (lunghezza stramazzo ca. 140 m).*

Trattamento reflui - Trattamenti terziari (AOP) e clariflocculazione



Trattamento FENTON per l'abbattimento del COD recalcitrante, non biodegradabile:

1. regolare il pH intorno al valore 3 (acido cloridrico);
2. aggiungere il catalizzatore, sali di Ferro (FeSO_4);
3. aggiungere lentamente l'acqua ossigenata (H_2O_2),
4. riequilibrare il pH a valle della reazione (dosaggio di latte di calce)

Chiariflocculazione finale:

Dosaggio di polielettrolita *anionico* per favorire l'aggregazione del fango in fiocchi e aumentarne la sua sedimentabilità. Separazione fango-liquido.

Predisposizione per disinfezione.

1 vasca da 6.500 mc



Trattamento reflui - Scarico in acque superficiali



Parametro	Efficienza abbattimento
COD	96-98%
N tot	>92%
P tot	>96%
Solidi	>99%

Consumi principali

En. Elettrica: 20-22.000 MWh anno

Prodotti chimici: oltre 12.000 ton anno

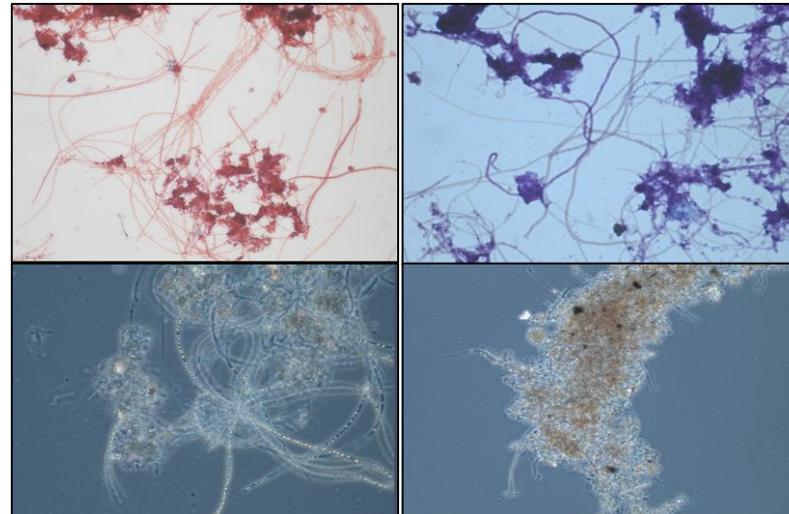
Trattamento reflui - Laboratorio di analisi

L'impianto dispone di un laboratorio accreditato ISO 9001.

Vengono fatte tutte le analisi chimiche e microbiologiche di controllo sui diversi step di trattamento dell'impianto.

Inoltre per l'impianto di Recupero Cromo si effettuano i controlli degli ingressi e del prodotto finito.

Ogni giorno vengono analizzati oltre 300 parametri chimici sulle acque e si effettuano analisi microbiologiche per il controllo dello stato di salute dei fanghi biologici.



Depuratore - azioni di miglioramento e sviluppi futuri

- Riduzione dei consumi energetici
- Riduzione dell'impiego di prodotti chimici
- Riduzione del carico salino allo scarico
- AdP : incremento del trattamento dei reflui civili e riutilizzo delle acque di scarico

RIDUZIONE DEI CONSUMI ENERGETICI

- ❖ ***Efficientamento energetico***: mediante la razionalizzazione dei consumi e la sostituzione delle macchine maggiormente energivore con altre ad efficienze superiore.
- ❖ ***Installazione impianto fotovoltaico***: realizzazione di un impianto fotovoltaico su terreno di discarica limitrofo all'impianto per coprire circa il 30% del fabbisogno del depuratore

Depuratore - azioni di miglioramento e sviluppi futuri

RIDUZIONE DELL'IMPIEGO DI PRODOTTI CHIMICI

Impiego di Carbone Attivo nelle sezioni biologiche: impiegato in via sperimentale da ottobre 2022, ha permesso di ridurre il consumo specifico dei prodotti impiegati nel trattamento terziario, con conseguente abbattimento di circa il 40% dei fanghi terziari prodotti e riduzione dei cloruri scaricati di oltre 570 ton/anno.

Impiego di Ozono: attivazione di produttore di ozono (30 kg/h) per il dosaggio di O₃ tra i due stadi biologici, riducendo il COD recalcitrante e migliorando il colore - In fase di richiesta autorizzativa.

Fenton Eterogeneo: sostituzione dei sali di ferro impiegati nel Fenton con un catalizzatore granulare che non richiede impiego di acido cloridrico ed evita l'addizione dei cloruri presenti invece nei prodotti liquidi - in fase di sperimentazione.

Depuratore - azioni di miglioramento e sviluppi futuri

RIDUZIONE DEL CARICO SALINO ALLO SCARICO

- ❖ ***Ossidazione parziale dei solfuri***: tramite diverso procedimento di ossidazione dei primi arrivi mattutini, maggiormente carichi di H_2S , si evita il passaggio da solfuri a solfati (1ppm di solfuro \rightarrow 4 ppm di solfato). In fase di richiesta autorizzativa.
- ❖ ***Trattamento dello scarico di Recupero Cromo***: trattamento con membrane dello scarico dell'impianto RC, particolarmente ricco di solfati. Tramite due step di membrane selettive si concentrano i solfati per poi precipitarli e recuperare un solfato di calcio - In fase di test pre-autorizzazione.

La riduzione dell'impiego di prodotti chimici porta un beneficio anche in termini di riduzione di sali allo scarico.

Depuratore - azioni di miglioramento e sviluppi futuri

ACCORDO DI PROGRAMMA - Tutela delle acque e gestione integrata delle risorse idriche

Accordo sottoscritto da Ministero dell'ambiente, Regione Toscana, Comuni, Province, AIT, Associazioni di categoria del distretto conciario

❖ Incremento dei volumi di acque civili depurate:

- revamping dell'impianto di depurazione di Fucecchio (attualmente non in uso) per il trattamento di oltre 10 Mln di mc di reflui urbani provenienti dalla Valdinevole. (2025-2026)
- Ampliamento del depurato di Santa Croce per ricevere circa 4 Mln di mc di reflui urbani provenienti dalla Valdera (2026)

❖ Riutilizzo delle acque civili trattate nei cicli produttivi conciari: mediante l'affinamento di quota parte dei reflui urbani (4-5 Mln di mc) che arriveranno tramite l'AdP, sarà realizzato un acquedotto industriale che fornirà la maggior parte delle acque di processo alle aziende del distretto, permettendo l'interruzione dell'emungimento delle acque dal sottosuolo e l'abbattimento della salinità prodotta dagli addolcitori a piè di fabbrica (2026-2027).

Focus sul progetto:

ACQUA360

*Ciclo chiuso dell'acqua per l'industria conciaria:
dall'acqua di scarico all'acqua di processo*

Progetto di ricerca in parte finanziato nell'ambito del Bando Europeo per la ricerca e sviluppo POR-FESR 2014-2020

OBIETTIVO:

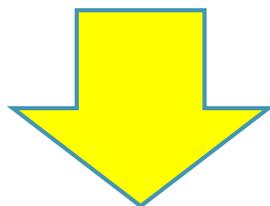
Validare una filiera di trattamenti depurativi per il **recupero** di acque di scarico che permetta un loro **reimpiego** nei processi produttivi del distretto.

Le acque di recupero proverranno dagli scarichi civili collettati nell'ambito dell'Accordo di Programma.

Eventuali surplus di produzione saranno messi a disposizione, gratuitamente, per usi compatibili, all'interno dei territori comunali.

SCELTA DELLA TECNOLOGIA IMPIEGATA

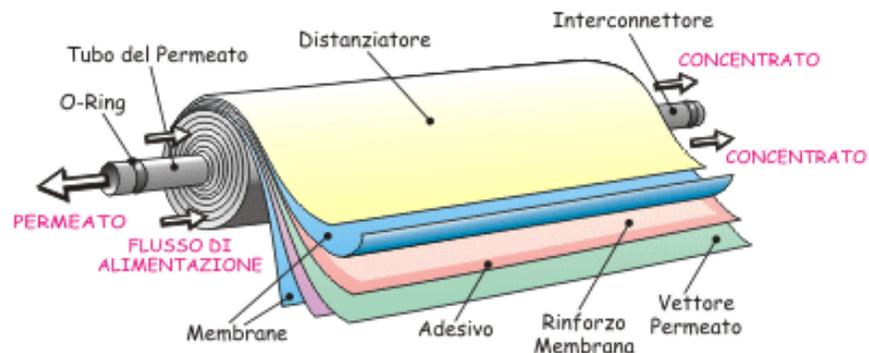
- Rispetto dei limiti di legge (D.M. 02 Maggio 2006 _ Norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue, ai sensi dell'articolo 99, comma 1, del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152.)
- Riduzione della Durezza
- Ricerche esplorative portate avanti negli anni 2006 - 2009,



NANOFILTRAZIONE

- Membrane semipermeabile a spirale avvolta (poliammide composito)
- Reiezione dei sali, dei colloidi e di virus e batteri (efficace per molecole di dimensioni maggiori di 1 nm)
- Sfrutta lo stesso principio dell'osmosi inversa, applicando un' alta pressione al liquido per forzare il passaggio dell'acqua attraverso la membrana
- Flusso di filtrazione tangenziale (riduce lo sporcamento)
- Capacità di recupero massima pari al 70-75% della portata in ingresso
- Sensibile a solidi (colloidi), ossidanti, grassi ed oli, tensioattivi, ferro e manganese.

SCELTA DELLA TECNOLOGIA IMPIEGATA



VANTAGGI

- Risposta costante in termini di caratteristiche chimiche
- Facilità di gestione dell'impianto
- Elevati rendimenti di rimozione (cod, sst, durezza,..)
- Addolcimento delle acque

SVANTAGGI

- smaltimento del concentrato
- costi di gestione non trascurabili
- membrane delicate che necessitano di pretrattamenti

Elemento	Limite massimo
Cloro libero	0,01 gg/m
Tensioattivi cationici	Assenti
Grassi e Olii	Assenti
Ferro	0,05 mg/l
Manganese	0,05 mg/l
Torbidità	1 NTU
Solidi sospesi	Assenti
Ossidanti	Assenti

SCELTA DELLA TECNOLOGIA IMPIEGATA

Pretrattamento alimentazione NF: **ULTRAFILTRAZIONE (MBR)+ LAMPADA UV**

MBR (Membrane Batch Reactor)

Membrane a fibra cava in PVDF
(Polivinilidenfluoruro)

Dimensione nominale dei pori $0,04\mu\text{m}$

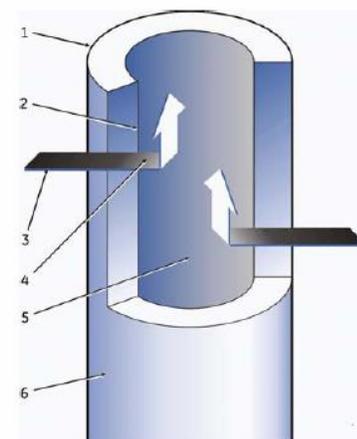
Diametro delle fibre esterno/interno

1,9mm/0,8mm

Superficie non ionica, idrofila

Lavorano immerse nel mixed liquor
(vasca biologia)

Rimuovono per filtrazione particelle
fluttuanti, colloidali, batteri, virus e
materiali umici, pur non essendo una
barriera assoluta



- | | |
|---|---------------|
| 1. Membrana | 4. Effluente |
| 2. Treccia di supporto (struttura rinforzata) | 5. Lumen |
| 3. Affluente | 6. Fibra cava |

CARATTERISTICHE DELL' ACQUA PRODOTTA E RENDIMENTI DI RIMOZIONE

	u.m.	Acqua affinata		Acqua di processo 3 concerie		
		PILOTA ACQUA360	LIMITI D.M. 2maggio2006	Cromo	Vegetale	Cromo in pelo
PH	uph	6,6	6-9,5	7,9	7,9	7,9
Conducibilità	µs/cm	223,3	3000	1834	1756	1210
Cloruri	mg/l	35,0	250	307	315	107
Solfati	mg/l	1,6	500	201	99	137
Fosfati	mg/l	0,1	2	<0,5	<0,5	<0,5
COD	mg/l	3,4	100	<10	<10	<10
SST	mg/l	N	0	N	N	N
Durezza	°F	2,3		11,25	34,1	< 1
Bicarbonati	mg/l	57,7		502	626	528
Alcalinità	mEq/l	1,0		8,23	10,26	8,66
N tot	mg/l	6,5	15	4,2	<1,4	<1,4
NH4	mg/l	0,2	2	< 0,1	0,26	< 0,1
Ca	mg/l	6,3		12,1	43,5	2,1
Mg	mg/l	1,1		6,9	22,6	0,6
Na	mg/l	57,2		201	265	153
Fe	mg/l	0,03	2	0,1	0,09	0,009
Cd	mg/l	<0,001	0,005	<0,002	<0,002	<0,002
Cr	mg/l	<0,005	0,1			
Mn	mg/l	<0,005	0,2	0,01	<0,002	0,003
Pb	mg/l	0,001	0,1	<0,002	<0,002	<0,002
Hg	mg/l	<0,0002	0,001	<0,002	<0,002	<0,002
Ni	mg/l	0,001	0,2	<0,002	<0,002	<0,002

M
E
T
A
L
L
I

PROVE DI LAVORAZIONE

Prove in bottalini eseguite in doppio:

Acqua di processo

Acqua360

Tra le prove si è provveduto a mantenere costanti i seguenti parametri:

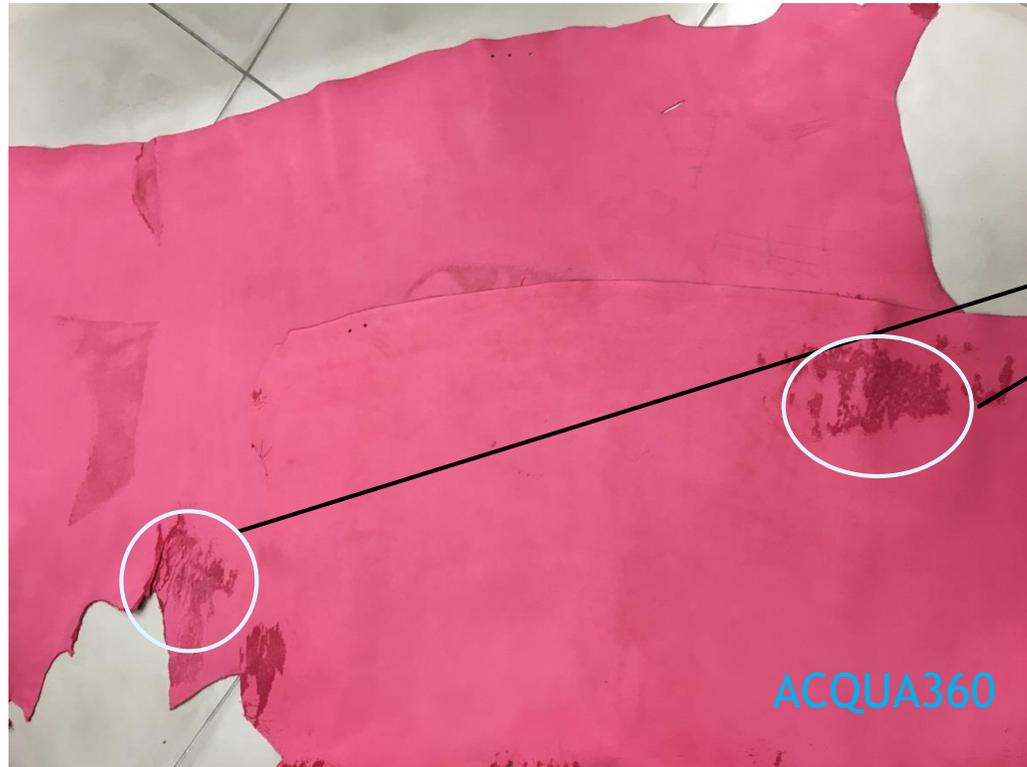
- Temperatura
- Massa all'interno del bottalino
- Ricetta di lavorazione
- Monitoraggio del pH

Caratterizzazione:

- caratteristiche merceologiche (scala 1-5)
 - ❖ Organolettiche (tatto, rotondità, pienezza)
 - ❖ Tintoriali (penetrazione, uniformità, rotondità)
- Le caratteristiche fisico - meccaniche (6 provini, 3 3 ↑) →
 - ❖ Resistenza allo strappo (UNI EN - ISO 3377-1)
 - ❖ Resistenza allo strappo (UNI EN - ISO 3377-2)
 - ❖ Resistenza alla trazione (UNI EN - ISO 3376)
 - ❖ Resistenza allo scoppio (UNI EN - ISO 3379)



PROVE DI LAVORAZIONE - CONCIA AL CROMO



Prove estive
 Problemi di Temperatura nelle fasi
 critiche di processo: calcinaio e
 pickel

CARATTERISTICHE MERCEOLOGICHE		ACQUA DI PROCESSO	ACQUA NANOFILTRAT A
Proprietà organolettiche	Tatto	4	4
	Rotondità	3	3
	Pienezza	4	4
Aspetto tintoriale	Penetrazione	5	5
	Intensità	4	3
	Uniformità	3	4

Osservazioni:

La pelle lavorata con acqua di processo presenta una minore omogeneità del colore sul fiore, ed una tonalità di colore leggermente più intensa.

La pelle trattata con acqua nanofiltrata presenta una colorazione più omogenea e con una tonalità simile che però risulta meno intensa e più brillante.

PROVE DI LAVORAZIONE - CONCIA AL CROMO

SCOPPIO	Provino n°	Spessore medio mm	Forza N	Media N	Distensione mm	Media mm
Acqua di processo	1	1,57	113,21	145,29	6,16	7,07
	2	1,58	152,53		7,67	
	3	1,65	170,13		7,40	
Acqua nanofiltrata	1	1,43	99,20	122,92	6,79	6,86
	2	1,42	124,39		6,56	
	3	1,41	145,17		7,23	

STRAPPO 1	Provino n°	Spessore medio mm	Carico medio N	Carico medio/spessore N/mm
Acqua di processo	trasversale	2,77	52,67	19,01
	longitudinale	2,74	45,44	16,58
Acqua nanofiltrata	trasversale	2,40	39,45	16,43
	longitudinale	2,47	37,89	15,34

STRAPPO 2	Provino n°	Spessore medio mm	Carico medio N	Carico medio/spessore N/mm
Acqua di processo	trasversale	2,49	105,67	42,43
	longitudinale	2,68	75,57	28,19
Acqua nanofiltrata	trasversale	2,53	97,45	38,51
	longitudinale	2,56	76,34	29,82

TRAZIONE	Provino n°	Spessore medio mm	Allungamento o a rottura %	Resistenza alla trazione N/mm ²
Acqua di processo	trasversale	2,51	37	11,55
	longitudinale	2,48	43	7,86
Acqua nanofiltrata	trasversale	2,38	34	9,76
	longitudinale	2,45	39	7,43

RISULTATI ASSOLUTAMENTE PARAGONABILI

PROVE DI LAVORAZIONE - CONCIA AL VEGETALE

LAVORAZIONI

- Rinverdimento
- Calcinaio e depilazione
- Decalcinazione e macerazione
- Pickel
- Concia con tannini vegetali
- Riconcia
- Tintura

		Acqua Processo	Acqua360
pH	upH	7,9	6,45
Cloruri	mg/l	315	46
Solfati	mg/l	99	7,7
Durezza	°F	18	2



PROVE DI LAVORAZIONE - CONCIA AL VEGETALE

CARATTERISTICHE MERCEOLOGICHE	ACQUA DI RETE	ACQUA NANOFILTRATA	
Proprietà organolettiche	Tatto	4	4
	Rotondità	4	5
	Pienezza	4	4
Aspetto tintoriale	Penetrazione	5	5
	Intensità	4	3
	Uniformità	3	4

SCOPPIO	Provino n°	Spessore medio mm	Forza N	Media N	Distensione mm	Media mm
Acqua di processo	1	1,81	818,67	788,66	8,20	8,28
	2	1,79	813,99		8,34	
	3	1,88	733,33		8,30	
Acqua nanofiltrata	1	1,70	678,99	761,22	8,19	8,07
	2	1,67	815,13		7,59	
	3	1,71	789,56		8,45	

STRAPPO 1	Provino n°	Spessore medio mm	Carico medio N	Carico medio/spessore N/mm	STRAPPO 2	Provino n°	Spessore medio mm	Carico medio N	Carico medio/spessore N/mm
Acqua di processo	trasversale	1,95	95,45	48,94	Acqua di processo	trasversale	1,98	260,97	131,80
	longitudinale	1,94	103,23	53,21		longitudinale	1,99	271,78	136,57
Acqua nanofiltrata	trasversale	1,73	85,46	49,39	Acqua nanofiltrata	trasversale	1,72	190,56	110,79
	longitudinale	1,71	84,67	49,51		longitudinale	1,81	215,78	119,21

TRAZIONE	Provino n°	Spessore medio mm	Allungamento a rottura %	Resistenza alla trazione N/mm ²
Acqua di processo	trasversale	1,93	25	8,36
	longitudinale	1,96	25	7,53
Acqua nanofiltrata	trasversale	1,71	31	7,56
	longitudinale	1,78	25	7,35

Osservazioni:

Rinverdimento più rapido

La pelle lavorata con acqua di processo presenta una **minore omogeneità del colore** sul fiore, ed una **tonalità di colore leggermente più intensa**.

La pelle trattata con acqua nanofiltrata presenta una **colorazione più omogenea** e con una tonalità simile che però risulta **meno intensa e più brillante**.

RISULTATI ASSOLUTAMENTE PARAGONABILI

PROVE DI LAVORAZIONE - CONCIA MINERALE DI PELLI COL PELO

LAVORAZIONI

- Rinverdimento
- Pickel
- Concia con sali di Cromo
- Riconcia, tintura e ingrasso

		Acqua Processo	Acqua360
pH	upH	7,9	6,45
Cloruri	mg/l	107	46
Solfati	mg/l	137	7,7
Durezza	°F	<1	2



PROVE DI LAVORAZIONE - CONCIA MINERALE DI PELLI COL PELO

Osservazioni:

Rinverdimento più rapido

I risultati della tintura con l'impiego delle due acque sono pressoché identici (stesso livello di durezza dell' acqua).

CARATTERISTICHE MERCEOLOGICHE		ACQUA DI RETE	ACQUA NANOFILTRATA
Proprietà organolettiche	Tatto	4	4
	Rotondità	4	4
	Pienezza	4	4
Aspetto tintoriale	Penetrazione	4	4
	Intensità	4	4
	Uniformità	4	4

STRAPPO 1	Provino n°	Spessore medio mm	Carico medio N	Carico medio/spessore N/mm
Acqua di processo	trasversale	0,87	9,71	11,16
	longitudinale	0,89	9,67	10,86
Acqua nanofiltrata	trasversale	0,88	12,76	14,5
	longitudinale	0,86	10,78	12,53

STRAPPO 2	Provino n°	Spessore medio mm	Carico medio N	Carico medio/spessore N/mm
Acqua di processo	trasversale	0,86	20,16	23,44
	longitudinale	0,89	26,87	30,19
Acqua nanofiltrata	trasversale	0,85	33,67	39,15
	longitudinale	0,88	32,56	36,58

TRAZIONE	Provino n°	Spessore medio mm	Allungamento a rottura %	Resistenza alla trazione N/mm ²
Acqua di processo	trasversale	0,84	39	96,76
	longitudinale	0,87	57	84,38
Acqua nanofiltrata	trasversale	0,85	45	93,33
	longitudinale	0,89	47	95,37

RISULTATI ASSOLUTAMENTE PARAGONABILI

PROVE DI LAVORAZIONE - SPERIMENTAZIONE PRESSO PO.TE.CO.

Concia ai sali di Fosfonio (prova in doppio con acqua di rete)



T° di Gelatinizzazione	Acqua360	Acqua rete
Pelle picklata	53 °C	51 °C
Pelle conciata	79 °C	79 °C

- Rinverdimento più rapido
- Una colorazione più omogenea e con una tonalità simile che però risulta meno intensa e più brillante

Concia con glutaraldeide



Problemi di Temperatura.

Maggiore fissazione del conciante nelle zone superficiali (agitazione meccanica non sufficiente)

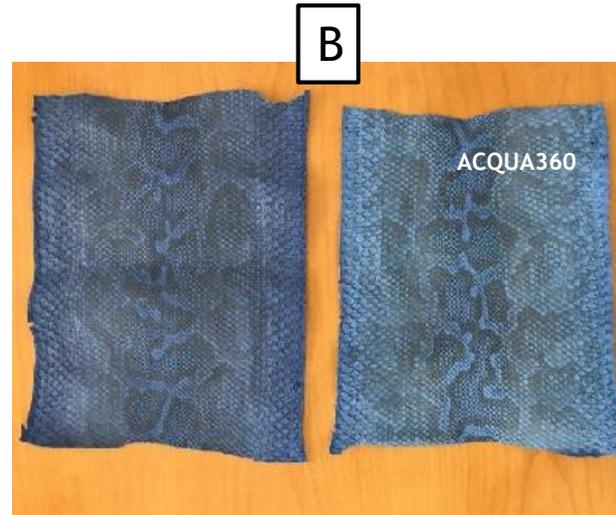
PROVE DI LAVORAZIONE - SPERIMENTAZIONE PRESSO PO.TE.CO.

Tintura pelli di serpente

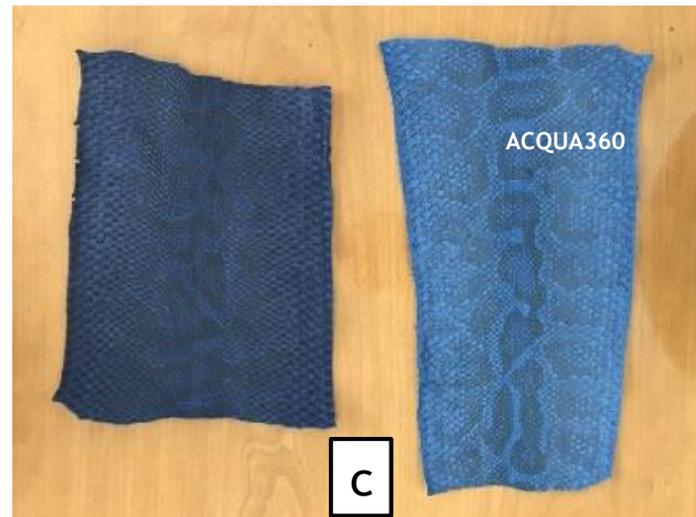


Prova A:
Rinverdimento comune con
acqua di rete

%	PRODOTTO
3250	Acqua
4	Tensioattivo sgrassante
12	Acido formico
3	Blue BBN
3	Navy CR



Prova B:
Partenza dalla stessa pelle
Rinverdimento separato
4% Blue, 2% Navy



Prova C:
Partenza dalla stessa
pelle
Rinverdimento separato
4,5% Blue, 1,5% Navy

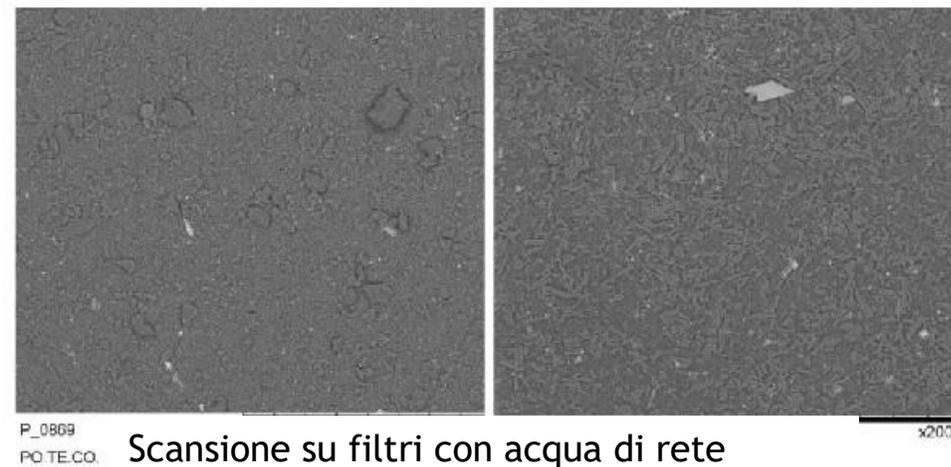
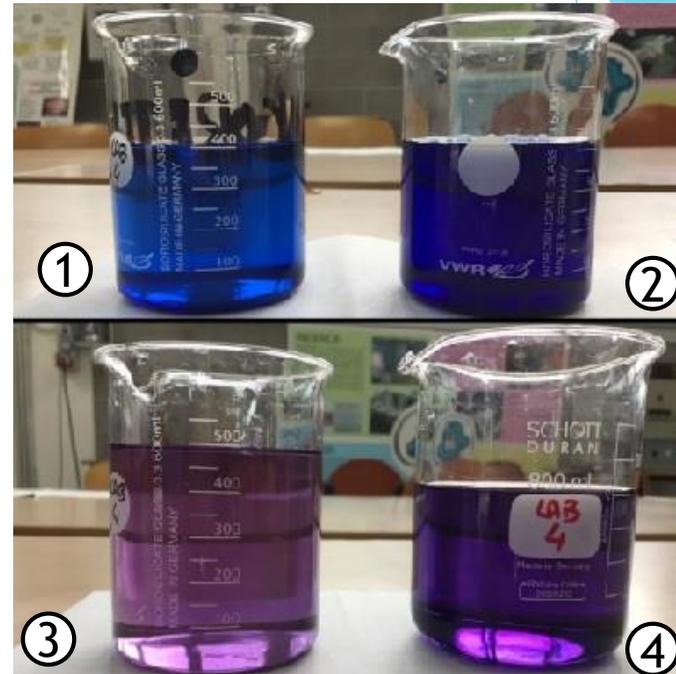
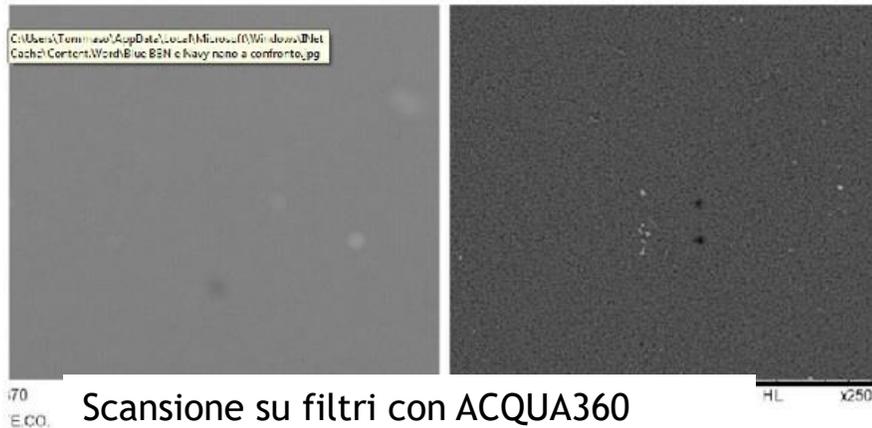
hp: aggregazione del colorante in acqua di rete dovuto alla presenza di cationi metallici

Indagine analitica e strumentale dei coloranti

- Becker 1: 0,2 g blue BBN (chiaro) in 500 ml di acqua di rete
- Becker 2: 0,2 g blue BBN (chiaro) in 500 ml di acqua nanofiltrata
- Becker 3: 0,2 g blue Navy CR (scuro) in 500 ml di acqua di rete
- Becker 4: 0,2 g blue Navy CR (scuro) in 500 ml di acqua nanofiltrata

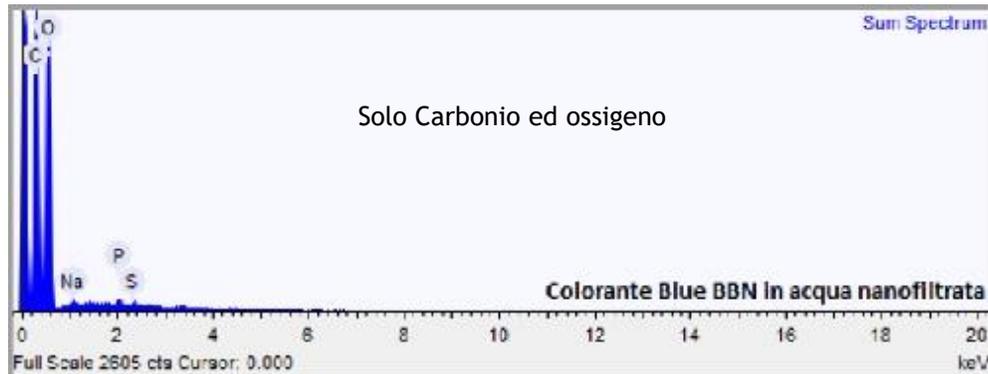
Le soluzioni fatte con acqua nanofiltrata non presentano residui su filtro 0,45 μ m.

Verifica con SEM:

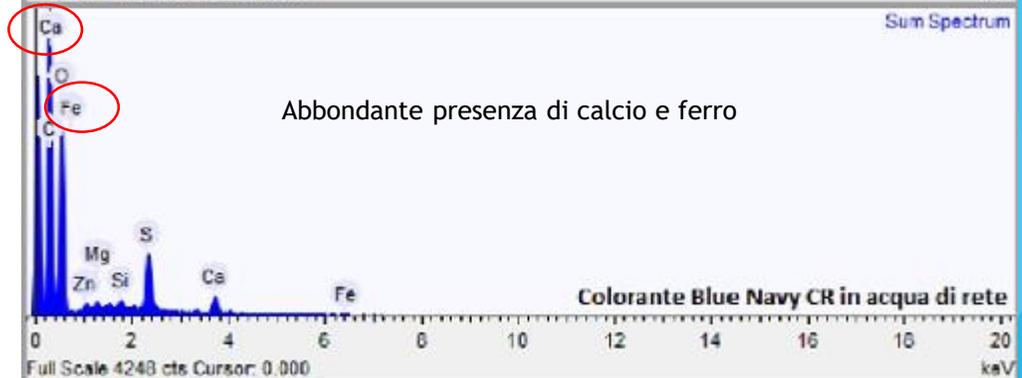
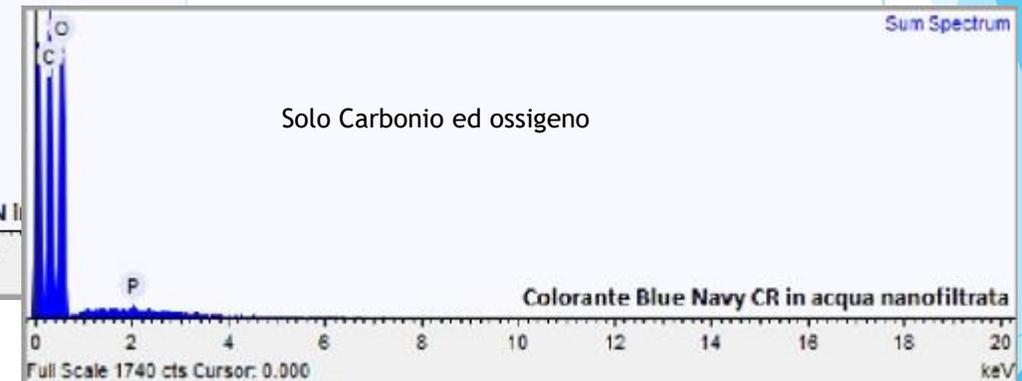


CARATTERISTICHE DELL' ACQUA PRODOTTA

Microanalisi EDX



Il colorante si è legato con gli ioni metallici presenti nell'acqua di rete



Minor penetrabilità delle particelle più grandi che si depositano sulla superficie. Nelle soluzioni di colorante in acqua nanofiltrata, considerata la quasi assenza di ioni, il colorante rimane disperso in soluzione andando ad interagire omogeneamente con la pelle conferendogli una colorazione finale uniforme e brillante.

Grazie per l'attenzione

«Più ci saranno gocce di acqua pulita, più il mondo risplenderà di bellezza»

Madre Teresa di Calcutta