

Processi a membrana per il trattamento degli effluenti esausti dell'industria conciaria

di Alfredo Cassano, Raffaele Molinari, Enrico Drioli

In questo studio vengono analizzate le potenzialità applicative di alcuni processi a membrana, quali ultrafiltrazione (UF), nanofiltrazione (NF) e osmosi inversa (OI), nel trattamento degli effluenti esausti del ciclo conciario, sulla base di risultati sperimentali del gruppo di ricerca del Cnr-Irmerc.

La pelle degli animali è un materiale organico di caratteristiche tali da essere quasi indispensabile nella produzione di alcuni oggetti di uso comune per l'uomo. Le sue caratteristiche meccaniche, viscoso-elastiche e di stabilità sono del tutto peculiari e difficilmente riproducibili nei materiali sintetici o artificiali. Tuttavia ha l'inconveniente di essere putrescibile per cui deve essere sottoposta ad uno speciale trattamento detto "concia" che, a partire da tradizioni antichissime, sfrutta oggi conoscenze scientifiche recenti. In particolare, solo da un secolo a questa parte il processo di concia ha subito vistosi miglioramenti con la messa a punto di metodi di concia rapidi a base di sostanze tan-

niche e sali di cromo nonché con l'introduzione del bottale che è il reattore in cui, ancora oggi, le pelli grezze vengono processate chimicamente fino ad essere trasformate in cuoio.

L'industria conciaria italiana è un'importante realtà produttiva del nostro paese e occupa un ruolo di primo piano nello scenario dell'industria conciaria internazionale. Con le sue 2.400 aziende, dislocate per lo più in 3 poli principali (Veneto, Toscana e Campania), la produzione conciaria italiana ha avuto, nel 1997, un fatturato pari a 6 miliardi di dollari corrispondente al 65% della produzione europea e al 15% di quella mondiale. Sulla base di questi dati l'industria conciaria italiana si colloca al primo posto nel mondo per la lavorazione di pelli bovine e vitelline, al secondo posto per le pelli ovi-caprine e al quinto posto per le pelli bovine conciate da suola.

L'intero ciclo di lavorazione è caratterizzato da una serie di trattamenti sia chimici che meccanici. I primi vengono svolti prevalentemente in fase acquosa con l'ausilio di una vasta gamma di prodotti chimici (acidi, sali di

cromo, coloranti, tensioattivi, tannini, solventi, ausiliari, ecc).

La bassa efficienza delle operazioni e la perdita di materiale organico che la pelle subisce nel corso delle stesse (circa il 30% rispetto al peso iniziale) rendono gli effluenti esausti del ciclo di lavorazione fortemente inquinanti. In particolare, gli scarichi liquidi globali contengono una vasta gamma di sostanze, sia organiche che inorganiche. Le prime derivano dalla stessa pelle (pelo, escrementi animali, sostanze grasse e proteiche) e dalle sostanze organiche impiegate nel processo. Le seconde residuano per lo più dagli additivi chimici impiegati che non vengono quasi mai completamente fissati dalla pelle.

La sopravvivenza del settore conciario è oggi più che mai legata, oltre che all'andamento del mercato, soggetto spesso a notevoli oscillazioni dovute a periodi di forte contrazione della domanda, alla risoluzione dei problemi di carattere ambientale.

Una prospettiva rilevante per il settore, capace di migliorare la problematica ambientale, è rappresentata da

Alfredo Cassano, Raffaele Molinari, Enrico Drioli, Cnr-Irmerc - Istituto di Ricerca su Membrane e Modellistica di Reattori Chimici - c/o Università degli studi della Calabria - via P. Bucci - 87030 Arcavacata di Rende (CS).
Raffaele Molinari, Enrico Drioli, Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali - Università degli studi della Calabria - via P. Bucci - 87030 Arcavacata di Rende (CS).

Tabella 1 - Composizione media e percentuali dei volumi di varie operazioni a umido dell'industria conciaria

Parametri	Rinverdimento		Calcinaio		Decalcinazione Macerazione		Pickel Concia al cromo		Tintura, Ingrassio, Riconcia		Altri effluenti
	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	
pH	6	10	12.5	13	6	11	4	3.2	4	10	-
Temperatura (°C)	10	30	10	25	20	35	-	-	20	60	-
Solidi sedimentabili (mg/L)	100	250	300	700	50	150	20	45	100	500	-
TSS (mg/L)	2300	6700	6700	25000	2500	10000	380	1400	10000	20000	-
BOD ₅ (mg/L)	2000	5000	5000	20000	1000	4000	100	250	6000	15000	-
COD (mg/L)	5000	11800	20000	40000	2500	7000	800	400	15000	75000	-
Cromo (III) (mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	4100	0	3000	-
Solfuri (mg/L)	0	700	2000	3300	25	250	-	-	-	-	-
Cloruri (mg/L)	17000	50000	3300	25000	2500	15000	8950	2000	5000	10000	-
Oli e grassi (mg/L)	1700	8400	1700	8300	0	5	-	-	20000	50000	-
Solventi clorurati (mg/L)	-	-	-	-	0	2500	-	-	0	250	-
Tensioattivi (mg/L)	0	400	0	300	0	500	-	-	500	2000	-
Acqua scaricata sul volume totale (%)	-	18	-	12	-	22	2	3	-	38	5

una significativa razionalizzazione del ciclo di lavorazione attraverso:

- la messa a punto di sistemi di recupero e di riciclo dell'acqua e dei prodotti chimici impiegati nelle varie fasi del ciclo;
- la sostituzione e/o l'integrazione delle metodologie chimiche, oggi impiegate, con metodologie biotecnologiche basate sull'impiego di sistemi enzimatici, così come è avvenuto in altri settori industriali.

In relazione al recupero e al riciclo delle risorse primarie, i processi a membrana come l'ultrafiltrazione, la nanofiltrazione e l'osmosi inversa, rappresentano delle strategie interessanti per il trattamento dei singoli effluenti esausti provenienti dalle varie operazioni del ciclo [1]. Essi possono essere impiegati altresì per il trattamento degli effluenti globali allo scopo di ridurre alcuni dei parametri inquinanti o per separare la biomassa dall'effluente nelle fasi del trattamento biologico.

In questa nota vengono riportate alcune applicazioni a membrana, sperimentate in diverse fasi del ciclo di lavorazione, per il trattamento di effluenti esausti (recupero del cromo dagli scarichi della concia, trattamento degli effluenti globali) o come processi accoppiati ad alcune fasi tradizionali (depilazione e sgrassaggio). Per ogni applicazione saranno riportate le condizioni operative, i sistemi di pretrattamento per l'immissione nei moduli a membrana e le strategie di lavaggio adottate per ripristinare le permeabilità idrauliche iniziali dei moduli stessi.

Discussione dei risultati

Allo stato attuale, le tecniche di disinquinamento degli effluenti esausti del ciclo conciario sono basate su un sistema a "ciclo aperto": le acque di scarico provenienti dalle singole operazioni vengono inviate all'impianto di depurazione a valle della conceria per essere sottoposte a trattamenti fisici, chimici e biologici. I fanghi ottenuti so-

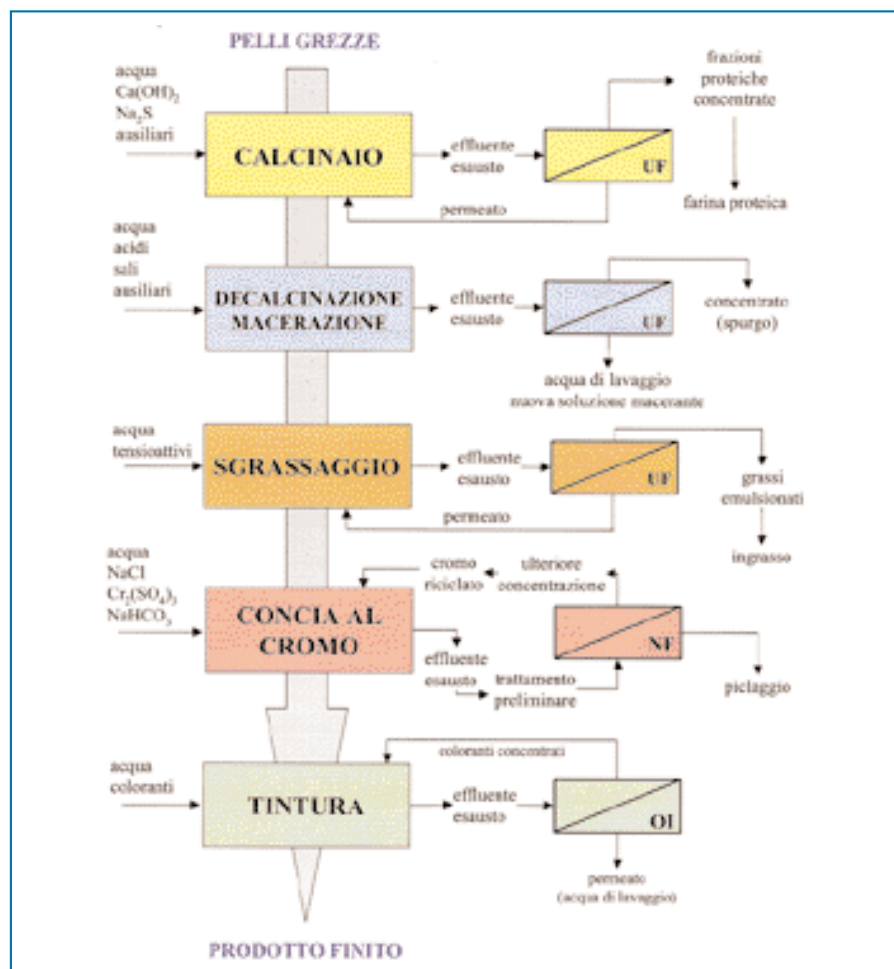


Figura 1 - Schema delle fasi a umido del ciclo conciario integrate con processi a membrana

no di solito smaltiti in discarica anche se contengono risorse primarie che potrebbero essere reimpiegate a livello industriale.

La Tabella 1 mostra la composizione media e i volumi percentuali dei singoli scarichi prodotti da una conceria che lavora pelli al cromo. Il trattamento di questi effluenti parziali attraverso sistemi di disinquinamento a "ciclo chiuso" consente di operare su bagni contenenti un'elevata concentrazione di sostanze utili e una minore quantità di sostanze indesiderate rispetto a quelle presenti nell'effluente globale. In tal senso la depurazione delle acque globali viene notevolmente semplificata potendo effettuare il solo trattamento biologico in cui i fanghi prodotti essendo costituiti essenzialmente da materiale organico, potrebbero essere reimpiegati come fertilizzanti a livello agricolo.

In tal senso i processi a membrana rappresentano delle interessanti strategie innovative. La Figura 1 mostra uno schema delle applicazioni a membrana sperimentate in alcune fasi del ciclo conciario di seguito discusse singolarmente.

Calcinaio

La fase di calcinazione-depilazione si propone di eliminare dalla pelle quelle componenti che non si trasformano in cuoio come lo strato epidermico superficiale, incluso il pelo e il tessuto adiposo sottocutaneo. Allo stesso tempo, come conseguenza dell'allentamento della struttura fibrosa del derma, viene migliorata la reattività del collagene nei confronti delle sostanze concianti. Questi obiettivi vengono raggiunti nel processo tradizionale in fase acquosa con l'ausilio di alcuni prodotti chimici quali calce e solfuro o solfidrato di sodio che vanno, però, ad incrementare il carico inquinante di uno scarico già in condizioni critiche per la presenza dei prodotti di degradazione idrolitica del pelo, delle cheratine e delle proteine interfibrillari. Non a caso il calcinaio rappresenta una delle fasi più inquinanti del ciclo di lavorazione.

L'applicazione dell'UF a questo tipo di effluente, già consolidata in alcune aziende, permette di separare le specie ad alto peso molecolare, come le frazioni proteiche provenienti dall'idrolisi alcalina del pelo e dell'epidermide,

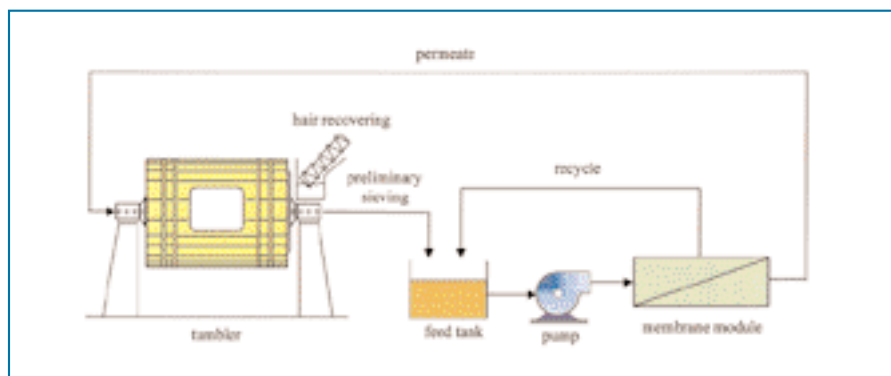


Figura 2 - Schema dell'impianto pilota impiegato in prove sperimentali di depilazione enzimatica/UF

Tabella 2 – Determinazioni analitiche su campioni provenienti dal processo depilazione enzimatica/UF

Campione	COD (mg/L O ₂)	Azoto proteico (mg/L)	Solfuri (mg/L)	Oli e grassi (mg/L)	Acidi grassi (% negli oli estratti)	Trigliceridi (% negli oli estratti)
Bagno iniziale	5673	278	158	377	93.0	7.0
Permeato finale	2163	116	265	20	-	-
Bagno medio, 70'	11453	382	177	1277	96.5	35.0
Retentato medio	8727	438	265	600	61.7	38.3
Permeato medio	2800	177	231	108	-	-
Bagno finale, 160'	6264	368	241	576	52.1	47.5
Permeato finale	11240	550	266	1300	76.3	23.7
Retentato finale	3160	220	202	86	-	-

Condizioni operative: temperatura = 30 °C; P_{in} = 2.45-3.0 bar; P_{out} = 1.2-1.4 bar; portata assiale del feed = 3.0-3.6 m³/h; portata del permeato = 58-200 L/h

dalle specie a basso peso molecolare (solfuri, ammine ecc.) responsabili di questa degradazione [1-8]. Il permeato prodotto può essere quindi reimpiegato per la preparazione di nuovi bagni di calcinaio. L'impiego della microfiltrazione (MF) o della centrifugazione, come sistemi di pretrattamento per rimuovere particelle grossolane o calce in forma colloidale dai bagni esausti prima del loro riciclo, sono altri approcci riportati in letteratura [9].

I sistemi enzimatici a base di proteasi rappresentano una valida alternativa al sistema di depilazione tradizionale a base di calce e solfuro: con questo sistema il pelo viene staccato alla radice e può essere recuperato e reimpiegato in altri settori industriali. L'impiego di enzimi non è tuttavia esente da rischi e richiede un controllo accurato del processo: se l'azione proteolitica è infatti troppo spinta anche la componente collagenica, oltre a quella cheratinica, può essere degradata compromettendo seriamente la qualità del prodotto finale.

In uno studio recente, l'operazione di depilazione enzimatica è stata accoppiata al processo di UF del bagno di processo con la realizzazione di un vero e proprio reattore enzimatico a membrana [10-12]. L'enzima depilante, una proteasi commerciale (Erhavit MC, TFL Italia, Brescia), è stato dapprima caratterizzato e testato su pelli di capra in bottalini sperimentali al fine di individuare le condizioni operative ottimali (pH, temperatura, velocità di rotazione del bottale ecc.) per il processo di calcinaio. Il sistema enzimatico è stato quindi accoppiato al processo di UF del bagno su scala pilota semi-industriale. In particolare, pelli di capra di origine spagnola sono state depilate con la proteasi in oggetto, in presenza di piccole aliquote di solfuro. Dopo 100 minuti dall'inizio del processo il bagno è stato sottoposto a UF riciclando continuamente il permeato nel bottale (Figura 2). Durante il processo il bagno è stato privato del pelo attraverso un sistema di recupero a spazzola rotante abbinato al bot-

tale. Prima dell'immissione nel modulo a membrana l'effluente è stato sottoposto a un trattamento di filtrazione grossolana con filtri a rete metallica e a una più fine con cartucce in viscosa da 10 μm . L'unità di ultrafiltrazione è stata equipaggiata con un modulo spirale da 4x40", Separem del tipo MOPSL 4040 U006 (polisolfone, 6,6 m^2 , NMWCO 20 kDa, pressione operativa 1-6 bar, temperatura massima 50 °C, pH 2-11, portata assiale del feed 1,8 - 6 m^3/h).

Le determinazioni analitiche effettuate sui campioni di permeato e di retentato, nonché sul bagno di processo (Tabella 2), mostrano come le concentrazioni di solfuro rimangono inalterate nel bagno di processo dal momento che la membrana ne consente la permeazione. Le componenti organiche rappresentate per lo più dai prodotti di degradazione delle proteine interfibrillari e delle cheratine e dalle sostanze grasse vengono invece reiettate dalla membrana e concentrate nel serbatoio di alimentazione dell'impianto di UF.

Le caratteristiche chimico-fisiche delle pelli trattate (resistenza allo strappo, resistenza alla trazione, temperatura di contrazione ecc.) si sono rivelate molto simili a quelle delle pelli calcinate secondo la metodologia convenzionale. Per di più, il buon grado di allentamento della struttura fibrosa collagenica delle pelli sperimentali permette di evitare la fase successiva di macerazione, con conseguente risparmio di acqua e prodotti chimici oltre che di tempo e di manodopera. Altri vantaggi del sistema accoppiato depilazione/UF sono in termini di: riduzione delle quantità di solfuro impiegate (90% in meno rispetto al processo tradizionale), riduzione del carico inquinante dell'effluente di calcinaio, semplificazione dei processi depurativi dell'effluente globale, miglior controllo dell'azione enzimatica, possibilità di recupero e reimpiego del pelo, possibilità di reimpiego del materiale proteico contenuto nel retentato.

Sgrassaggio

L'operazione di sgrassaggio ha come obiettivo la rimozione dell'eccesso di grasso naturale presente nelle pelli. La presenza del grasso, infatti, ostacola la penetrazione delle sostanze concianti e di altri prodotti chimici e può essere l'origine di fenomeni inde-

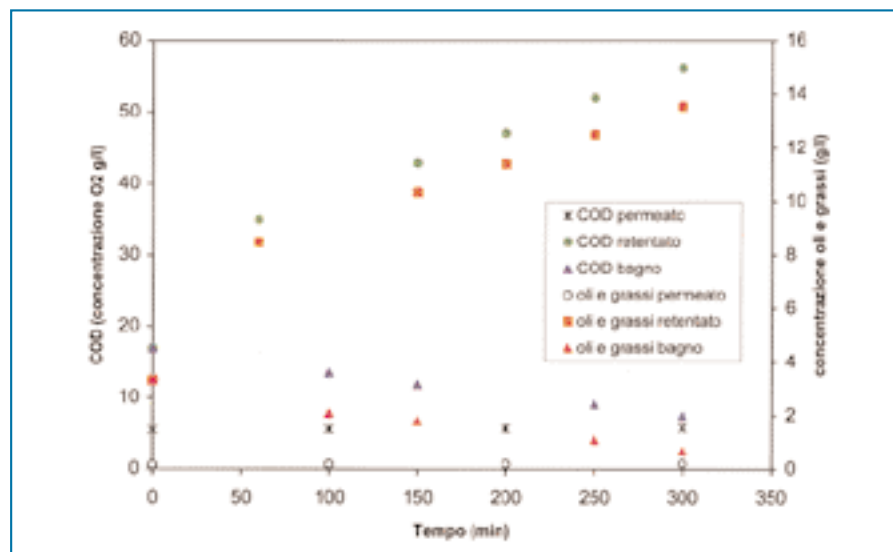


Figura 3 - Andamento temporale del COD e degli oli e grassi nelle correnti di permeato e di retentato provenienti da prove sperimentali di depilazione enzimatica/UF (Condizioni operative: temperatura = 50 $\pm$ 2 °C; P_{in} = 2.7-2.75 bar; P_{out} = 1.7-1.85 bar; portata assiale del feed = 3.7-4 m^3/h ; portata del permeato = 150-160 L/h)

siderati come durezza al tatto, imperfezioni di tintura, perdita di resistenza meccanica. Tuttavia l'effetto più indesiderato, causato dall'eccesso di grasso nelle pelli, è la cosiddetta efflorescenza grassa o *repousse*. Si tratta di un fenomeno causato da acidi grassi ad elevato punto di fusione che migrano dall'interno all'esterno della pelle e che solidificano o cristallizzano a temperatura ambiente determinando la formazione di piccole macchie biancastre sulla pelle concia o sul manufatto, anche dopo lungo tempo.

Per rimuovere il grasso dalle pelli, l'industria conciaria utilizza essenzialmente solventi organici (cherosene, trielina o petrolio emulsionati in acqua) con notevoli problemi di impatto ambientale legati all'emissione di composti organici volatili; i solventi interferiscono inoltre nelle fasi di trattamento biologico degli effluenti globali. L'uso di tensioattivi anionici e non ionici costituisce una valida alternativa all'uso dei solventi. Tuttavia essi hanno un effetto sgrassante inferiore per cui l'operazione di sgrassaggio richiede tempi lunghi se le pelli sono molto grasse e un maggior numero di risciacqui al termine dell'operazione, con conseguente incremento dei consumi d'acqua.

In esperienze precedenti, gli effluenti esausti di sgrassaggio sono stati trattati con membrane da UF tubolari non cellulosiche, le cui reiezioni nei con-

fronti dei tensioattivi erano dell'ordine del 91% [13].

In un approccio recente, pelli ovine sono state sgrassate in presenza di piccole percentuali di tensioattivo accoppiando l'operazione di sgrassaggio all'UF continua del bagno di processo [11, 14]. L'unità pilota di UF è stata equipaggiata con un modulo spirale Separem tipo MOPSL 4040 U006 (polisolfone, 6,6 m^2 , NMWCO 20 kDa, pressione operativa 1-6 bar, temperatura massima 50 °C, pH 2-11, portata assiale del feed 1,8-6 m^3/h).

In particolare pelli piclate neozelandesi sono state dapprima sottoposte ad un trattamento preliminare di preconcia con glutaraldeide in modo da incrementare la loro temperatura di contrazione. Lo sgrassaggio è stato quindi effettuato a una temperatura di 50 $\pm$ 2 °C impiegando una quantità di tensioattivo commerciale (Taurol Deg 51, Seici, Torino) pari al 3,5 % rispetto al peso piclato delle pelli. Durante il processo il bagno è stato ultrafiltrato ricircolando di continuo il permeato nel bottale.

La metodologia proposta permette di concentrare nel serbatoio di alimentazione dell'impianto di UF le sostanze grasse rimosse dalle pelli. La Figura 3 mostra l'andamento temporale del COD e delle sostanze grasse nelle correnti del processo di UF e nel bagno di processo. Dopo 300 minuti di UF il fattore di concentrazione degli oli e dei grassi nel retentato, ri-

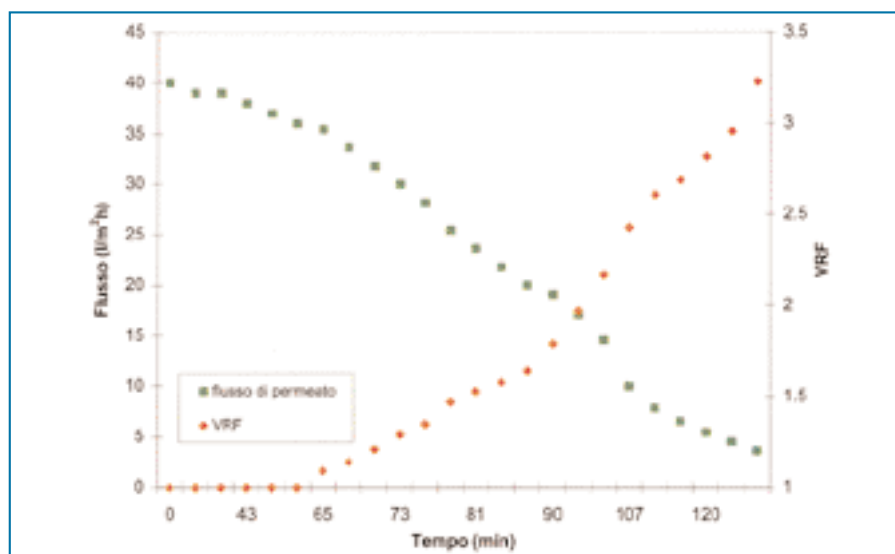


Figura 4 - Andamento temporale del flusso di permeato e del VRF in prove sperimentali di nanofiltrazione su soluzioni di cromo esauste

(Condizioni operative: temperatura = 25 °C; Pressione applicata = 16 bar; portata assiale del feed = 1,5-4 m³/h; portata del permeato = 20-198 L/h)

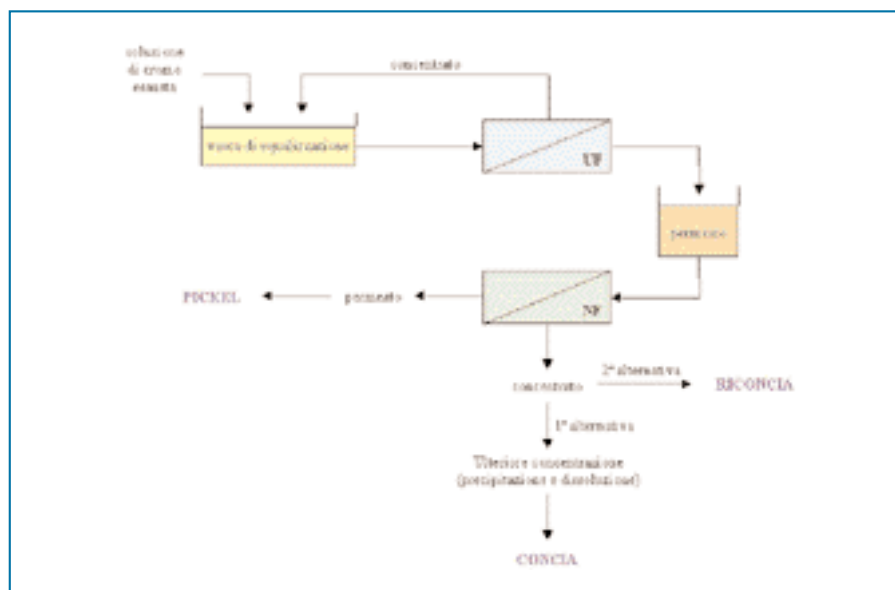


Figura 5 - Schema di processo integrato UF/NF per il recupero e il riciclo delle soluzioni di cromo esauste

petto alla soluzione di partenza, è di circa 4. La reiezione della membrana nei confronti di queste specie è pari al 98%. La determinazione analitica degli oli e dei grassi nelle pelli sperimentali mostra percentuali di sgrassaggio (55%) dello stesso ordine di grandezza di quelle ottenute nel processo di sgrassaggio a secco con solvente clorurato.

Cicli di lavaggio del modulo con soluzioni alcaline ed enzimatiche mostrano come queste ultime consentano di ottenere un buon recupero dell'iniziale permeabilità idraulica della membrana.

I vantaggi più significativi del sistema accoppiato sgrassaggio/UF sono in termini di: alta efficienza di rimozione delle sostanze grasse dal bagno di processo, riduzione dei cicli di lavaggio normalmente impiegati nel processo tradizionale e conseguentemente dei consumi di acqua.

Recupero del cromo

Nella fase di concia le pelli vengono trattate con sostanze che si fissano irreversibilmente alle medesime impedendone la putrefazione. I sali di cro-

mo ed in particolare il solfato basico di cromo, sono le sostanze più usate allo stato attuale in conceria. Sfortunatamente solo una parte del conciante si fissa alle pelli durante l'operazione: circa il 30% residua nel bagno esausto che viene normalmente inviato all'impianto di depurazione a valle della conceria. Qui i sali di cromo finiscono nei fanghi creando seri problemi per il loro smaltimento e ancor più per un loro reimpiego in agricoltura.

Il metodo tradizionale di recupero del cromo dai bagni esausti è basato su un processo di precipitazione del sale di cromo con idrossido di sodio, seguito da una ridissoluzione dei pannelli di idrossido di cromo, disidratati per filtropressatura, in acido solforico concentrato. Un'operazione di brillantatura su farina fossile permette di rimuovere le sostanze grasse e le altre impurità presenti nella soluzione di solfato basico di cromo. Una seconda operazione di filtropressatura si rende quindi necessaria per rimuovere la farina fossile dalla soluzione di recupero [15, 16].

Tuttavia la qualità delle soluzioni recuperate con questo sistema non è sempre ottimale per la presenza di sostanze lipidiche, di metalli e di altre impurità che finiscono per ostacolare la penetrazione del conciante negli spazi interfibrillari della pelle.

Allo scopo di migliorare la qualità delle soluzioni di cromo riciclate, sono stati perciò studiati metodi alternativi basati sull'impiego di processi a membrana [10, 17, 18]. In una fase preliminare sono state effettuate prove sperimentali su unità pilota a celle piane, al fine di individuare le membrane e le condizioni operative ottimali per il tipo di processo studiato. I risultati ottenuti in questa fase sono stati quindi impiegati per effettuare prove sperimentali su scala pilota semi-industriale.

Le soluzioni di cromo esauste, con una concentrazione in Cr^{3+} pari a 4,3 g/L (0,62% di Cr come Cr_2O_3), sono state dapprima sottoposte a un processo di UF su unità pilota equipaggiata con modulo spiralato Osmonics tipo 411 TA (PVDF, NMWCO 15-25 kDa, 3 m², pressione operativa massima 3,8 bar, temperatura massima 45 °C, pH 2-11). La membrana da UF produce una forte riduzione dei solidi sospesi e delle sostanze grasse con reiezioni rispettive dell'84% e del 98%,

Tabella 3 – Determinazioni analitiche su campioni provenienti dal trattamento integrato UF/NF di soluzioni di cromo esauste

Parametro	Feed UF	Retentato finale UF	Permeato finale UF = feed NF	Retentato finale NF	Permeato finale UF
pH	3.7	3.7	4.1	4.0	4.0
TSS (mg/L)	612	428	154	370	28
COD (mg/L)	5960	6413	5126	7641	3315
Cloruri (mg/L)	11136	11098	10844	7390	13190
Solfati (mg/L)	26137	27239	27966	83455	10550
Cromo (mg/L)	4343	5269	2729	9285	30
Azoto ammoniacale (mg/L)	422	420	367	720	320
Azoto organico (mg/L)	250	301	165	209	98
Ferro (mg/L)	24	29	32	81	8
Calcio (mg/L)	1100	948	1086	1367	12
Manganese (mg/L)	2.2	2.5	2.4	6.3	0.4
Alluminio (mg/L)	91	97	96	259	5
Magnesio (mg/L)	867	822	870	6162	60
Oli e grassi (mg/L)	116	148	-	-	-

relativamente alla soluzione iniziale. La reiezione della membrana nei confronti del cromo è del 28% [19].

Il permeato ottenuto in questa fase è stato sottoposto ad un processo di NF allo scopo di ottenere una soluzione concentrata e purificata reimpiegabile nel processo di concia o di riconcia. L'unità pilota da NF è stata equipaggiata con un modulo spiralato Separem del tipo MOCD 4040 N50 (poliammide, 5,5 m², NMWCO 150 Da, massima pressione operativa 28 bar, temperatura massima 50 °C, pH 2-11, portata assiale del feed 1,2-4,5 m³/h). Le prove sperimentali sono state effettuate a una temperatura di 25 °C, una pressione di 14 bar e una portata assiale del feed pari a 2.200 L/h. Operando secondo la modalità della

batch concentration (ricircolando il retentato nel serbatoio di alimentazione e prelevando separatamente il permeato), il volume iniziale del feed è stato ridotto sino a un VRF (*volume reduction factor*) di 3,24. La Figura 4 mostra l'andamento temporale del flusso di permeato e del VRF per questo valore di concentrazione.

La Tabella 3 mostra le determinazioni analitiche effettuate sulle correnti di permeato e di retentato ottenute nei processi di UF e NF. Da questa si evince come la reiezione della membrana da NF nei confronti del cromo sia particolarmente elevata (99,9%) mentre la componente organica è meno reiettata rispetto al cromo. Ciò produce un incremento nel tempo del rapporto cromo/COD nel retentato del

processo di NF. La concentrazione di cromo nel retentato (1,35% come Cr₂O₃) permette di reimpiegare questa soluzione nella fase di riconcia. Un'ulteriore concentrazione della soluzione secondo il metodo della precipitazione-dissoluzione consente di ottenere una soluzione conciante con un contenuto di Cr₂O₃ del 9,2%.

L'elevata concentrazione di cloruro di sodio nel permeato prodotto nel processo di NF permette di reimpiegare questa soluzione nella fase di piclaggio delle pelli.

La Figura 5 mostra lo schema del processo integrato UF/NF proposto per il recupero e la purificazione del cromo a partire da bagni di concia e/o riconcia esausti.

Le determinazioni delle proprietà chimico-fisiche delle pelli conciate o riconciate con le soluzioni di recupero mostrano come queste siano molto simili a quelle delle pelli trattate secondo il processo convenzionale.

L'impiego di soluzioni enzimatiche e di soluzioni acide per il lavaggio del modulo da NF ha dimostrato come il trattamento acido sia più efficace per il ripristino della permeabilità idraulica iniziale della membrana.

Trattamento delle acque reflue di depurazione

L'OI può essere impiegata come approccio per ridurre il contenuto salino degli effluenti esausti globali prodotti nel ciclo conciario. Spesso, infatti, i valori analitici dei cloruri e dei solfati non rientrano nei limiti di legge dopo i comuni trattamenti chimico-fisici e biologici.

In uno studio condotto su scala pilota semi-industriale [10, 18], le soluzioni provenienti dalle operazioni di filtro-pressatura dei pannelli di idrossido di cromo, con contenuti salini superiori ai limiti di legge (Tabella A e C legge Merli), sono state sottoposte ad un trattamento di OI impiegando un'unità pilota equipaggiata con modulo spiralato Separem tipo MSCB 4040 (TFC/poliammide, 6,6 m², reiezione salina tipica 99,2%, massima pressione operativa 42 bar, temperatura massima 50 °C, pH 4-11, portata assiale del feed 1,5-4 m³/h). Le soluzioni sono state processate secondo la modalità operativa della *batch concentration* a una temperatura di 30 °C, una pressione di 38 bar e una portata as-

Tabella 4 – Determinazioni analitiche su campioni provenienti da prove sperimentali di osmosi inversa su acque di depurazione del ciclo conciario

Parametri	Feed	Permeato iniziale	Retentato medio	Permeato medio	Retentato finale	Permeato finale
pH	7.2	9.5	7.4	6.9	7.5	8.3
TSS (mg/L)	130	-	114	-	178	6
COD (mg/L)	3817	128	4847	102	6553	470
Cloruri (mg/L)	8563	178	9136	133	14674	1078
Solfati (mg/L)	17655	75	21673	41	30982	167
Cromo (mg/L)	19	-	22	-	24	0.4
Azoto ammoniacale (mg/L)	302	-	281	25	418	34
Azoto organico (mg/L)	91	8	141	18	245	24
Ferro (mg/L)	1.8	1.9	2.5	3.5	2.7	3.1
Calcio (mg/L)	35	2.3	45	2.3	66	6.8
Manganese (mg/L)	0.32	0.05	0.36	0.06	0.54	0.16
Alluminio (mg/L)	0.67	0.64	1.01	0.79	1	0.81
Magnesio (mg/L)	24	0.8	26	0.8	38	3.2
	23	1	12	2	14	3

Condizioni operative: temperatura = 30 °C; pressione applicata = 38 bar; portata assiale del feed = 2500 l/h; portata del permeato = 12.5-72 L/h

Tabella 5 – Risultati dell'analisi energetica dei processi a membrana studiati

Tipo di operazione del ciclo	Risparmio di Energia Primaria (GJ/anno)	Coefficiente di sostituzione totale (MJ/kWh)
Trattamento di calcinazione per il recupero del solfuro mediante UF	358.9	51.3
Depilazione enzimatica accoppiata all'UF del bagno	2261.9	323.2
Sgrassaggio acquoso accoppiato all'UF del bagno	111.1	18.9
Recupero del cromo con processo integrato UF/NF	142.6	24.0

siale del *feed* di 2.500 L/h. Il flusso iniziale di permeato pari a 11 L/m²h decresce sino a un valore di circa 2 L/m²h rimanendo costante nelle successive ore del trattamento. Le determinazioni analitiche effettuate sulle correnti del processo (Tabella 4) mostrano concentrazioni di cloruri e solfati nel permeato inferiori ai limiti di legge. Le sue caratteristiche analitiche ne consentono dunque lo sversamento in corsi d'acqua superficiali o il reimpiego come acqua di lavaggio.

Le elevate concentrazioni saline del retentato ottenuto alla fine del processo suggeriscono il reimpiego di questa soluzione nelle operazioni di picklaggio. Prove sperimentali di *pickel* effettuate con queste soluzioni di recupero hanno dimostrato come le caratteristiche chimico-fisiche delle pelli trattate siano comparabili a quelle delle pelli piclate secondo il processo convenzionale.

Analisi energetica

Poichè le operazioni a membrana utilizzano essenzialmente energia elettrica, una stima dei benefici associati all'impiego dei processi a membrana, come alternativa alle operazioni tradizionali, può essere fatta applicando il metodo del "coefficiente di sostituzione" introdotto dall'Electricité de France nel 1981 [20]. Tale coefficiente è definito come il rapporto tra l'energia primaria (termica) risparmiata nel processo innovativo rispetto a quello tradizionale e la quantità di energia elettrica consumata in più rispetto al processo convenzionale.

È stata effettuata un'analisi energetica ed economica al fine di valutare i benefici provenienti dalle operazioni a

una centrale elettrica 10,5 MJ di energia primaria da un combustibile, il processo innovativo risulta conveniente quando il coefficiente di sostituzione è più grande di 10,5 MJ/kWh [21]. Come si evince dalla Tabella 5, tutti i processi innovativi a membrana analizzati sono energeticamente convenienti.

Conclusioni

Le applicazioni a membrana descritte permettono di ridurre in modo significativo l'impatto ambientale prodotto da alcune operazioni ad umido del ciclo conciario.

I risultati sperimentali ottenuti nei processi di depilazione e sgrassaggio mostrano la possibilità di migliorare l'efficienza di queste operazioni consentendo nel contempo il recupero di sottoprodotti (proteine e sostanze grasse). Il processo integrato NF/UF applicato alle soluzioni esauste della concia al cromo consente di migliorare la qualità delle soluzioni di cromo recuperate rispetto al processo di recupero tradizionale. L'OI applicata alle acque di depurazione del ciclo consente di ridurre il contenuto salino di queste soluzioni consentendo, da un lato, il reimpiego del retentato nelle operazioni di *pickel*, dall'altro la produzione di un permeato che può essere versato in acque superficiali o reimpiegato come acqua di lavaggio. I processi a membrana descritti consentono di razionalizzare il ciclo produttivo attraverso il recupero e il reimpiego delle risorse primarie. Ciò produce una riduzione dell'impatto ambientale, una semplificazione dei processi depurativi delle acque reflue globali, un più semplice reimpiego dei

fanghi, una diminuzione dei costi di smaltimento ed una riduzione dei consumi energetici.

Bibliografia

- [1] R. Molinari, in "Application of membrane separation techniques to the treatment of tanneries wastewaters", Membrane Technology: Application to industrial wastewater treatment, A. Caetano *et al.*, (Eds.), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1995, 101.
- [2] E. Drioli, R. Molinari, Il recupero dei materiali nella conceria delle pelli con processi di separazione a membrana e NEL-DSR, Pomezia, October 1986.
- [3] M.H. Kleper, *JALCA*, 1979, **74**, 422.
- [4] E. Drioli, R. Caggiano, C. Cammisia, *Acqua & Aria*, 1982, 391.
- [5] B. Cortese, E. Drioli, *Cuoio, Pelli, Mat. Concianti*, 1976, **52**, 511.
- [6] E. Drioli, R. Molinari, *Acqua & Aria*, 1984, 231.
- [7] B. Cortese, E. Drioli, *Inquinamento*, 1978, **20**, 51.
- [8] M. Aloy, S. Donikian, *Industrie du Cuir*, 1992, 68.
- [9] J. Marín, J.M. Adzet, *Información Técnica AIIICA*, 1995, **1**, 5.
- [10] A. Cassano, E. Drioli, R. Molinari, *Desalination*, 1997, **113**, 251.
- [11] A. Cassano, E. Drioli, R. Molinari, *J. Soc. Leather Technologists and Chemists*, 1998, **82**, 130.
- [12] A. Cassano, E. Drioli, *et al.*, *J. Soc. Leather Technologists and Chemists*, 2000, **84**, 205.
- [13] B. Cortese, E. Drioli, *Cuoio, Pelli, Mat. Concianti*, 1978, **5**, 167.
- [14] A. Cassano, A. Criscuoli, *et al.*, *Clean Product and Processes*, 1999, **1**, 257.
- [15] Technical Brochure, Impianto centralizzato per il recupero del solfato basico di cromo da reflui di conceria, Consorzio Recupero Cromo, S. Croce S/Arno, Italia, 1992.
- [16] A. Simoncini, M. Tomaselli, *Cuoio, Pelli, Mat. Concianti*, 1977, **53**, 251.
- [17] A. Cassano, E. Drioli, R. Molinari *et al.*, *Desalination*, 1996, **108**, 193.
- [18] A. Cassano, R. Molinari, E. Drioli, *Water Science & Technology*, 1999, **40**, 443.
- [19] C. Fabiani, F. Ruscio, *et al.*, *Desalination*, 1996, **108**, 183.
- [20] Electricité de France, Le coefficient de substitution, le gain net de petrole, Sepac, Parigi, 1981.
- [21] R. Molinari, R. Gagliardi, E. Drioli, *Desalination*, 1995, **100**, 125.