

SLUDGE: FROM WASTE TO RESOURCE

The Experimental Station makes the point about the present state of the art in sludge treatment. A complete analysis goes through methods, advantages and contraindications of all modern technologies in order to foster recycling and reuse

Within its research activity, the *Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti* (Experimental Station for Leather and Tanning Materials) in Naples has drawn up an in-depth report analysing the different sludge treatment technologies, specially focusing on those coming from tanning processes. Such report has been signed by Engineer Daniela Caracciolo and by Dr. Tiziana Gambicorti,

who have promoted this study in order to spread the culture of reuse, being deeply aware of the present urge to tackle the problem of material recycling and energy recovery instead of landfilling, thus causing a heavy environmental impact. Such behaviour is also strongly encouraged by the legislative frame in force (Italian Legislative Decree 152/2006), focused on waste "recycling", "recovery" and "reduction". Sharing this belief, the two researchers have analysed the different solutions adopted nowadays for sludge reduction and recovery of part of the same as a raw/secondary material and/or as energy resource. The result is an extremely detailed work which goes through methods, criteria and incineration, gasification and pyrolysis standards, Thermo Catalytic Reforming, plasma torch, sludge neutralisation/ceramization, wet oxidation, oxidation with supercritical water, thus providing an analytical and complete study (methods not reported for tanning waste are also dealt with). This is a useful tool to widen the point of view from which waste has been considered so far, that is a way to look at it no longer as a problem but as a new opportunity instead.

How was this work born?

Before defining the project to be implemented in the three-year period 2016-2018, the President of the Experimental Station, Mr. Paolo Gurisatti, has arranged a series of meetings with the stakeholders of water depuration within the tanning districts, in order to obtain a general overview of water treatment in the single plants as well as of the depuration sludge disposal. Therefore, we met the technical managers of the Chiampo and Medio Chiampo Water Plants for the Veneto Region, of Aquarno and Cuoiodepur for Tuscany and of the depuration plant of



FANGHI, DA RIFIUTO A RISORSA

La Stazione Sperimentale fa il punto sull'attuale stato dell'arte del trattamento dei fanghi. Un'analisi completa che passa in rassegna metodi, vantaggi e controindicazioni di tutte le tecnologie moderne. Nell'ottica del recupero e del riutilizzo

Nell'ambito della propria attività di ricerca, la *Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti* di Napoli ha prodotto un approfondito lavoro che analizza le varie tecnologie di trattamento dei fanghi, con particolare attenzione a quelli derivati da attività conciaria. Il report è firmato dall'ingegner Daniela Caracciolo e dalla dottoressa Tiziana Gambicorti, che hanno promosso questo

studio per diffondere sempre più la cultura del riutilizzo, mosse dalla convinzione che oggi sia necessario approssicare il problema in termini di riciclo del materiale e di recupero dell'energia, anziché di conferimento in discarica, che presenta pesanti ricadute ambientali. Un comportamento peraltro caldeggiato anche dal quadro legislativo in vigore (D. Lgs. 152/2006), che pone proprio l'accento su "riutilizzo", "recupero" e "riduzione" dei rifiuti. A partire da questa convinzione, le due ricercatrici hanno analizzato le varie soluzioni oggi adottate per la riduzione dei fanghi volte anche al recupero di parte di essi come materia prima-seconda e/o come fonte energetica. Un lavoro estremamente particolareggiato, che passa in rassegna modalità, criteri e canoni di incenerimento, gassificazione e pirolisi, Thermo Catalytic Reforming, torcia al plasma, inertizzazione/ceramizzazione, ossidazione a umido, ossidazione con acqua supercritica, in uno studio davvero analitico e completo (vengono trattate anche metodologie non indicate per i rifiuti da concia). Uno strumento utile ad ampliare il punto di vista con cui sono stati considerati finora i rifiuti, ovvero un problema, reputandoli invece una nuova opportunità.

Come mai è nato questo lavoro?

Prima di definire i progetti da seguire nel triennio 2016-2018, il presidente della Stazione Sperimentale, dottor Paolo Gurisatti, ha organizzato una serie di incontri con gli stakeholder della depurazione delle acque nei distretti conciari, allo scopo di avere un quadro generale del trattamento acque dei singoli impianti e delle modalità di smaltimento dei fanghi di depurazione. Abbiamo, quindi, incontrato i direttori tecnici degli impianti di Acque del Chiampo e Medio Chiampo per il Veneto, Aquarno e Cuoiodepur per la Toscana e dell'impianto di depurazione di Solofra gestito dalla Coggi

Solofra managed by Cogei for the Campania Region: as a result, a rather uneven map has been drawn, both in terms of water and sludge treatment. We found it useful therefore to assess the state of the art concerning proven techniques or those under development for thermal treatment at an international level. So we have created a taxonomy of the research work which has been carried out over the last years, trying at the same time to describe the various technologies in an easy and accessible way also for the general public.

Why was the choice made to cover all technologies, including those that are not suitable for tanning sludge?

Our aim was to carry out a critical analysis of all methods available with no prejudice. As an example for this approach, SCWO can be mentioned, that is oxidation with supercritical water: this technology has always been set aside a priori in tanning because of the assumed transformation, owing to oxidizing conditions, of trivalent chromium in hexavalent chromium. Studies have been recently published about metals treated with SCWO which, according to the results of the analyses carried out on precipitated salts, raise doubts about the fact that such transformation actually occurs, because of the setting in of particular kinetic and thermodynamic conditions in the supercritical state.

In our field, incineration is not the solution

The first method implemented in history in order to treat urban and non-urban waste, as well as non-tanning deputation sludge was incineration: the aim of this technique is to reduce waste volumes, bearing in mind that at that time recycling did not exist and so the volumes conferred were huge. Such technique, originally energy-consuming, has evolved over time and has become an electric energy generator, which is a proper product in the process of waste pushed oxidation. This process occurs



per la Campania: ne è risultata una mappa piuttosto disomogenea, sia come trattamento acque che trattamento fanghi. Ci è sembrato utile verificare, quindi, lo stato dell'arte del trattamento dei fanghi conciarci, svolgendo una ricerca bibliografica per avere una panoramica sulle tecniche consolidate, o in via di sviluppo, di trattamento termico a livello internazionale. Così abbiamo compilato una tassonomia dei lavori di ricerca elaborati negli ultimi anni, cercando nel contempo di descrivere le varie tecnologie in modo semplice ed accessibile anche ai non addetti ai lavori.

Perché la scelta di coprire tutte le tecnologie, comprese quelle che non sono adatte ai fanghi conciarci?

Il nostro obiettivo era quello di fare una valutazione critica delle metodologie disponibili ma senza preconcetti. Per meglio esprimere questo approccio, possiamo portare come esempio la SCWO, ovvero l'ossidazione con acqua supercritica: questa tecnologia è sempre stata aprioristicamente scartata nell'ambito conciarci a causa della ipotizzata trasformazione, dovuta dalle condizioni ossidanti, del cromo trivalente in cromo esavalente. In tempi recenti sono stati pubblicati studi su metalli pesanti trattati con SCWO che, dai risultati delle analisi svolte sui sali precipitati, mettono in dubbio che avvenga questa trasformazione, a causa dell'instaurarsi di condizioni cinetiche e termodinamiche particolari nello stato supercritico.

Nel nostro settore, l'incenerimento è una soluzione da escludere.

La prima metodologia implementata per trattare i rifiuti, urbani e non, e i fanghi di depurazione non conciarci è stata, storicamente, l'incenerimento: l'obiettivo di questa tecnica era il ridurre i volumi dei rifiuti, tenendo conto che all'epoca non esisteva la raccolta differenziata e quindi i volumi conferiti erano ingenti. Nel corso del tempo la tecnica si è evoluta fino a portare questo trattamento, da energivoro quale era inizialmente, a generatore di energia elettrica, prodotto proprio nel processo di ossidazione spinta dei rifiuti. Trattandosi di un processo che avviene in condizioni ossidanti per via dell'ossigeno presente, non è applicabile ai fanghi di depurazione che derivano dal trattamento delle acque



in oxidizing conditions because of the oxygen present, so it cannot be applied to depuration sludge coming from the treatment of chromium-tanning process water, because this sludge contains trivalent chromium, which, in uncontrolled oxidizing conditions, turns into hexavalent chromium.

This problem does not occur with gasification and pyrolysis, at present for the most reliable technologies. Gasification and pyrolysis plants work under oxygen-lack conditions (gasification) or in complete absence of oxidant (pyrolysis); in these plants waste, which needs pre-treatment in order to check humidity content and feed size, is submitted to thermochemical decomposition (working temperatures until 800°C are reached), thus obtaining a combustible gas and solid waste (and a combustible oil, in the case of pyrolysis) as final products. The gas must be depurated from the particulate produced by the process and solid waste must be neutralised. For this purpose a plasma torch can be used, that is a highly ionised gas enabling to reach temperatures over 10.000°C which cannot be obtained with traditional means and which split any molecule into its atomic components.

What about "wet" processes?

Two methods are available: WAO ("Wet Air Oxidation") and SCWO ("Supercritical Water Oxidation"). In such processes waste oxidative decomposition occurs in water, at controlled temperatures and pressures. Both processes offer the advantage that no by-products are created; outflowing gases, in fact, do not need purification. However they differ in terms of outcome and contact time. These technologies are not widespread at the moment, owing to the management and maintenance difficulty of the plants caused by high temperatures and pressures, as well as by the development of acid gases which corrode reactors.

di processo di concia al cromo, perché questi fanghi contengono cromo trivalente, che, in condizioni di ossidazione non controllata, si trasforma in cromo esavalente.

Problema che non si ha con la gassificazione e la pirolisi che, al momento, sembrano essere le tecnologie più affidabili.

Gli impianti di gassificazione e pirolisi lavorano in condizioni di carenza di ossigeno (la gassificazione) o in assenza completa di ossidante (la pirolisi); in questi impianti i rifiuti, che necessitano di un pretrattamento per controllarne il contenuto di umidità e la pezzatura dell'alimentazione, vengono decomposti termochimicamente (si raggiungono temperature di esercizio fino a 800°C), ottenendo come prodotti finali un gas combustibile e scorie solide (e un olio combustibile, nel caso della pirolisi). Il gas deve essere depurato dal particolato prodotto dal processo e le scorie solide devono essere inertizzate. A questo scopo si può utilizzare la torcia al plasma, ovvero un gas altamente ionizzato che permette di raggiungere temperature che superano i 10.000°C, non ottenibili con i mezzi tradizionali, che scompongono a livello atomico qualunque molecola.

E per quanto riguarda i processi "a umido"?

Abbiamo due metodologie: la WAO ("Wet Air Oxidation") e la SCWO ("Supercritical Water Oxidation"). In questi processi la decomposizione ossidativa dei rifiuti avviene nell'acqua, a temperature e pressioni controllate. Entrambe i processi hanno il vantaggio di non produrre sottoprodotti; infatti, i gas in uscita non necessitano di purificazione. Si differenziano tra loro, però, per resa e tempi di contatto. Sono tecnologie che, al momento, non hanno trovato grande sviluppo a causa della difficoltà di gestione e manutenzione degli impianti dovute alle temperature e pressioni elevate, oltre che dallo sviluppo di gas acidi che corrodono i reattori.

Female scientists at work

The Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti in Naples has promoted an interesting report on sludge treatment new technologies. Such study, which is presented in a schematic way on the following pages, is thoroughly available in No. 4/2016 of "Cuoi e Pelli Materie Concianti" [Hide Leather Tanning Materials], the SSIP official magazine, signed by Eng. Daniela Caracciolo e by Tiziana Gambicorti. Eng. Caracciolo joined SSIP in 1999 with an award for studies in order to follow a research project on tanning combined with chromium and zeolites. Since 2003, when she got her degree in Chemical Engineering and was employed under an indefinite term contract, she has been dealing with analyses of hide, leathers and chemical products typical of the tanning industry; she has been carrying out analyses of SVHCs (Substance of very high concern), both banned and regulated by REACH, by means of mass GS-MS coupled with gas chromatography. She also carries out complex analyses linked to the classification of waste and its sending to landfill sites, analysing waste water, sludge, waste from abatement of currying cabins, solid waste from tanning etc. Mrs. Tiziana Gambicorti, who got her degree in Chemicals at the University of Pisa, has been working with SSIP since 2013 in her quality of responsible for the Section S. Croce sull'Arno. Among the activities of this section are chemical analyses carried out in its laboratory (ranging from research about substances regulated by the law or by private specification on hide, leathers and tanning agents); the characterisation of chemical products used in the tanning process; training for students or employees of tanning companies; advice relating to all technical/information matters about banned substances, standards, legislation and specifications; research and updating work.



Scienziate al lavoro

La Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti di Napoli ha promosso un interessante report sulle tecnologie di trattamento dei fanghi. Il lavoro, presentato in modo schematico in queste pagine, è disponibile integralmente sul n° 4/2016 di "Cuoi e Pelli Materie Concianti", la rivista ufficiale della SSIP ed è firmato dall'ingegner Daniela Caracciolo e dalla dottoressa Tiziana Gambicorti. L'ingegner Caracciolo entra in SSIP nel 1999 con una borsa di studio per seguire un progetto di ricerca sulla concia combinata cromo e zeoliti. Dal 2003, anno in cui si laurea in Ingegneria chimica e viene assunta a tempo indeterminato, si occupa di analisi di cuoio, pelli e prodotti chimici affini al settore conciario; effettua analisi di sostanze vietate SVHC (Substance of very high concern) e regolamentate dal REACH mediante gascromatografia accoppiata alla massa GC-MS. Si occupa anche di analisi complesse legate alla classificazione dei rifiuti e al conferimento in discarica, analizzando acque reflue, fanghi, rifiuti da abbattimento di cabine di rifinitura, rifiuti solidi di conceria eccetera. La dottoressa Tiziana Gambicorti, laureata in Chimica all'Università di Pisa, lavora alla SSIP dal 2003 come responsabile della Sezione di S. Croce sull'Arno (PI). Tra le attività della sezione, le analisi chimiche svolte nel proprio laboratorio (che vanno dalla ricerca di sostanze regolamentate per legge o per capitolati privati su cuoio, pelli e conciati); la caratterizzazione dei prodotti chimici utilizzati nel processo conciario; la formazione nei confronti di studenti o dipendenti di aziende conciarie; la consulenza per tutte le problematiche di tipo tecnico/informativo su sostanze vietate, norme, legislazione e capitolati; il lavoro di ricerca e aggiornamento.