

ITALIAN LEATHER  
RESEARCH INSTITUTE



STAZIONE SPERIMENTALE  
PER L'INDUSTRIA DELLE PELLI  
E DELLE MATERIE CONCIANTI

MARZO 2024

# REPORT

Valorizzazione energetica e non,  
dei fanghi conciari

Ing. Phd Bianca Maria Bresolin  
*Tecnologa di Ricerca SSIP*

PROGRAMMA DI FORMAZIONE E  
DIVULGAZIONE SCIENTIFICA 2024

## REPORT

Pensando un'azienda conciaria come un sistema circoscritto possiamo considerare come input: la pelle grezza, l'acqua, l'aria, i prodotti chimici e l'energia; e come output: i suoi prodotti, quali la pelle finita o i semi-lavorati, gli scarti solidi, le emissioni gassose, e i reflui. I fanghi provengono proprio da questi ultimi: i reflui. Nei paesi come Spagna e Italia, i reflui conciari vengono trattati all'interno di consorzi specializzati per la gestione delle acque provenienti dalle industrie conciariae. Alcuni esempi di consorzi nei principali distretti italiani della concia sono: in Veneto, Acque del Chiampo s.p.a., Merdio Chiampo s.p.a.; in Campania, il depuratore di Solofra; ed in Toscana Acquarno s.p.a., e Cuoidepur s.p.a. Tradizionalmente, i reflui conciari vengono trattati in tre diversi stadi: quello primario, o chimico-fisico; quello secondario, o biologico; e quello terziario volto ad assicurare il rispetto dei limiti sanitari prima di riversare l'acqua depurata nel corpo recettore. Ad ognuno di questi stadi corrisponde la produzione di fanghi. In FIGURA 1 è rappresentato un esempio di trattamento di reflui da cui vengono prodotti i fanghi conciari.

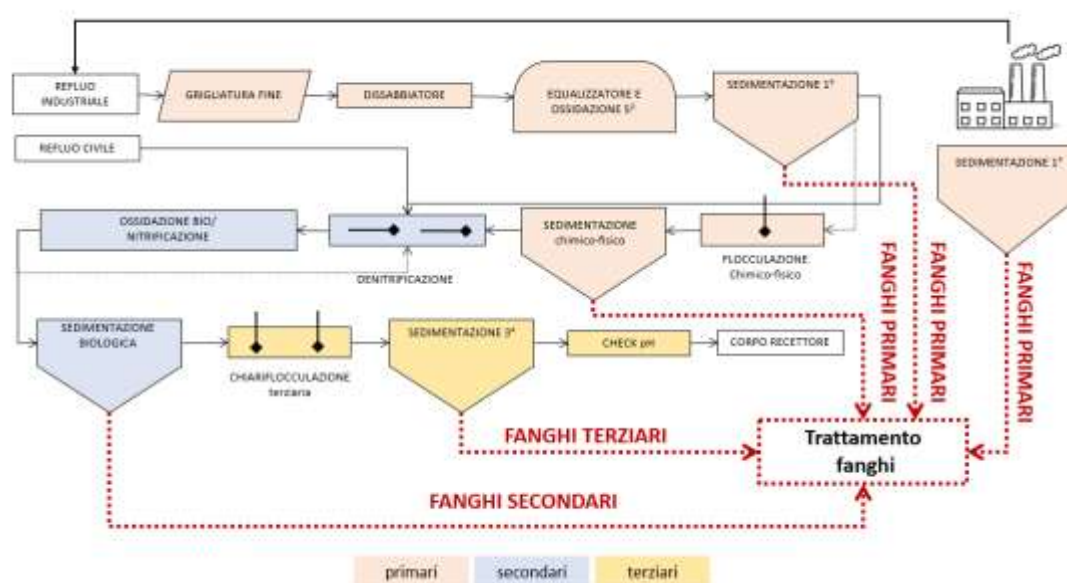


Figura 1: Trattamento dei reflui conciari

In letteratura, è riportato che per 1 tonnellata di pelle grezza lavorata vengono consumati dai 15 ai 50 metri cubi di acqua e prodotti fino a 500 kilogrammi di fango con un contenuto solido di circa il 40% (Black et al., 2013). I fanghi da depurazione consistono nella frazione solida contenuta nelle acque reflue degli stabilimenti industriali e/o derivante dal suo trattamento, nel caso delle acque reflue conciariae, nei consorzi di depurazione. Per l'industria conciaria essi possono essere suddivisi in due categorie principali:

### 1. FANGHI PRIMARI:

- composti organici facilmente biodegradabili (lipidi e proteine);
- sostanze organiche non facilmente biodegradabili (fibre, semi e gomma);
- sostanze inorganiche inerti (sabbia, ossidi metallici, carbonati).

### 2. FANGHI SECONDARI:

- frazione dei solidi sospesi sedimentabili (SSS) sfuggita alla sedimentazione primaria;
- solidi prodotti nel reattore biologico costituiti da:
  - solidi sospesi non sedimentabili (SSNS) e non biodegradabili;
  - solidi sospesi non sedimentabili (SSNS) biodegradabili;
  - solidi disciolti (SDV) biodegradabili.

La **TABELLA 1** presenta un esempio di caratterizzazione di fanghi conciari da cui è comprensibile come le frazioni di maggiore interesse a livello di contaminazione sono: la sostanza organica, compresi potenziali agenti patogeni, il cromo, altri metalli, come ferro e alluminio, e i solfuri (Black et al., 2013).

Tabella 1 parametri fanghi conciarati (Italia)

| Parameter  | Min.% | Max.% |
|--|-------|-------|
| Water content  | 55    | 75    |
| Organic matter   | 40    | 75    |
| Inorganic matter   | 25    | 60    |
| Organic carbon   | 21    | 38    |
| Ammonium   | 0.1   | 1.6   |
| Nitrogen (organic)   | 1.3   | 7.0   |
| Substance extractable with CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0.06  | 0.4   |
| Phosphorus   | 0.01  | 0.06  |
| Chromium(III)  | 0.8   | 5.0   |
| Aluminium  | 0     | 5.0   |
| Iron   | 0.6   | 12    |
| Calcium  | 1.0   | 15    |
| Sulphur (total)  | 0.7   | 7.0   |

Source: [37, Italy 1998].

I trattamenti tradizionali del fango conciaro che vengono applicati nei consorzi di depurazione sono costituiti da dei processi in serie il cui obiettivo ultimo è la riduzione del volume del fango. Dopo un **trattamento di omogeneizzazione** per uniformare fanghi primari, secondari, e terziari; il fango viene **inspessito** per raggiungere un volume di solido di circa il 3%. Il fango viene dunque trattato con un **processo di condizionamento** per aumentarne la disidratabilità e la filtrabilità. Si passa dopo ad un **processo di stabilizzazione** del fango con l'obiettivo di ridurre la putrescibilità. Infine, con il **processo di disidratazione** si porta il volume del fango fino ad una percentuale di solidi del 90%, attraverso processi meccanici o fisico-termici. A questo punto, dal sistema di trattamento fanghi escono come output un liquido, ricircolato all'interno del sistema, ed un solido, il fango essiccato, il cui destino è tradizionalmente la discarica.

In Italia, il D.Lgs 152/2006 regola la gestione dei fanghi. Secondo il decreto, un fango, previ pretrattamenti e il rispetto dei limiti normativi di contenuti organici ed inorganici, può essere smaltito in discarica, incenerito o co-incenerito, oppure utilizzato come materia prima-seconda per le industrie agricole o edilizie.

Le problematiche legate alla gestione dei fanghi conciarati riguardano tutte le sfere della sostenibilità: la sfera ambientale, la sfera economica e la sfera sociosanitaria (Buljan and Král, 2019; Buljan et al., 2000; Moktadir et al., 2023). Secondo Agenda 2030, il programma d'azione per le persone, il pianeta, e la prosperità sottoscritto dagli stati membri ONU nel 2015, una gestione sostenibile dei reflui civili e industriali potrebbe portare al raggiungimento di 11 tra i 17 Obiettivi di Sviluppo Globale (SDGs) ("Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development," 2015). In questo contesto, la valorizzazione dei fanghi conciarati come risorse per la produzione di materie e energie rinnovabili, può rappresentare un metodo efficace per la transizione energetica del nostro paese.

Rispettando la prospettiva di un'economia circolare, secondo i principi delle 4 R 'ridurre, riusare, riciclare, recuperare', all'apice della piramide gerarchica dei rifiuti troviamo il *principio di prevenzione della produzione di scarti*. In quest'ottica una possibile soluzione per prevenire la produzione di ampi volumi di fanghi conciarati è la segregazione dei flussi dei reflui. Infatti, i macro-processi dell'industria conciarata, come la riviera, la concia, il processo RTI (riconcia, tintura ingrasso), e la rifinitura differiscono nella loro produzione di reflui, sia in termini di volumi che in termini di composizione. Un trattamento differenziato di questi reflui, e dei fanghi che ne derivano, potrebbe potenzialmente condurre non solo ad un aumento dell'efficacia dei processi di depurazione, ma anche ad una minore produzione di fanghi conciarati e una valorizzazione più efficiente.

Per semplicità, la valorizzazione dei fanghi conciarati può essere suddivisa in diverse tipologie:

- **Trattamenti termo-chimici:** incenerimento/combustione, pirolisi, gassificazione;
- **Trattamenti bio-chimici:** compostaggio, digestione anaerobica, produzione di biodiesel;
- **Recupero del cromo;**
- **Stabilizzazione** dei fanghi per materiali per l'industria edilizia o altri scopi.

La **valorizzazione termo-chimica** consiste in trattamenti ad alte temperature, in presenza o assenza di ossigeno, ed arrivano a una diminuzione del volume del fango fino al 90%. Per questo tipo di trattamenti sono molto importanti le analisi preliminari (*preliminary analysis*), attraverso l'uso della bilancia termogravimetrica, come la percentuale di umidità, il contenuto di solidi volatili (VSS), il contenuto di ceneri, e il contenuto di carbonio fisso. Le analisi elementari (*ultimate analysis*) consistono invece nella misura di contenuto di carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto, e zolfo e nelle analisi del potere calorifico

superiore ed inferiore. Queste analisi permettono di comprendere la potenzialità del fango in termini di energia combustibile e i loro impatti ambientali (Moktadir et al., 2023).

A questo proposito la letteratura proposta dalla Stazione Sperimentale per l'industria della pelle e le materie concianti include alcuni interessanti lavori (Ciambelli et al., n.d.; Di Lauro et al., 2022; Sannino et al., 2010; Vaiano, 2014). FIGURA 2 rappresenta degli esempi di gassificatore per la valorizzazione termochimica dei fanghi.

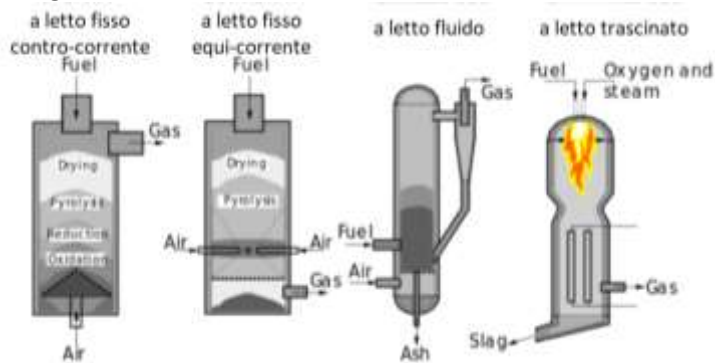


Figura 2: esempi di gassificatore

**La valorizzazione bio-chimica** consiste nel recupero eco-compatibile e la valorizzazione del contenuto dei fanghi concianti. Il processo bio-chimico è tuttavia generalmente meno efficiente dei trattamenti termochimici, richiede investimenti relativamente elevati, e comprende il rischio di un'elevata concentrazione di sostanze pericolose nei residui, come i metalli pesanti. I trattamenti di valorizzazione che hanno considerato come biomassa i fanghi concianti comprendono:

- **Il compostaggio**, cioè la decomposizione della materia organica attraverso microorganismi aerobici per valorizzare il materiale come ammendante o fertilizzante (Zuriaga-Agustí et al., 2015);
- **La digestione anaerobica** avviene a mezzo di microorganismi anaerobici capaci di degradare la sostanza organica e produrre biogas o altri materiali provenienti dalle fasi di idrolisi, acidogenesi, acetogenesi, e metano genesi (Agustini et al., 2018). In FIGURA 3 sono rappresentati gli stadi della digestione anaerobica;

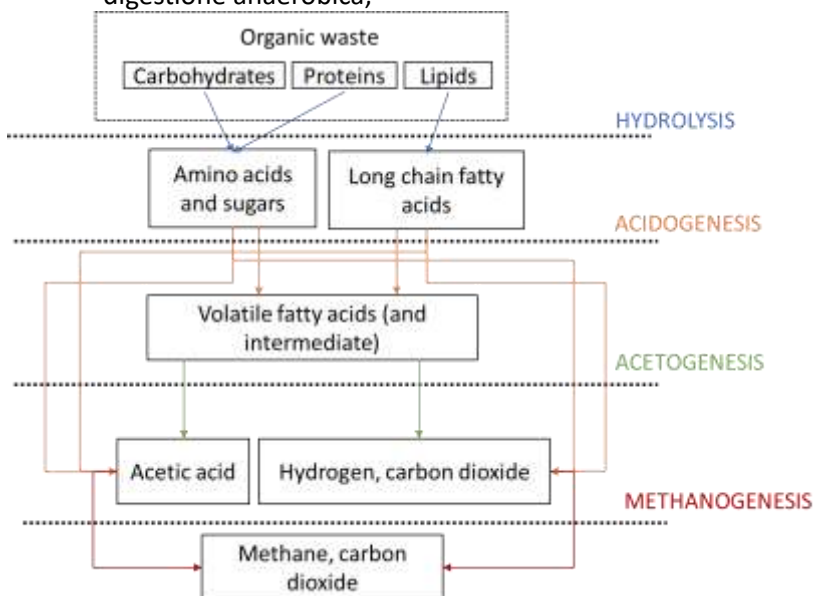


Figura 3: stadi della digestione anaerobica

- La produzione di biodiesel a partire dai biolipidi presenti nel fango come grassi e oli tramite transesterificazione chimica o biologica (Huang et al., 2022).

**La valorizzazione dei fanghi concianti attraverso il recupero del cromo** è una tecnica consolidata, e gode della maggiore attenzione a livello di ricerca scientifica (Shi et al., 2018). Il cromo rappresenta un ostacolo importante a causa delle sue ripercussioni ambientali e sull'uomo nello specifico nelle categorie di impatto (LCA, Life Cycle Assessment) di ecotossicologia terrestre ed acquatica. In generale, i metodi di estrazione del

chromo possono essere chimici, più rapidi e più efficienti, o biologici, eco-compatibili ma meno efficienti e più lenti (Rajamani et al., 2009). In generale questa tecnologia è vantaggiosa quando accoppiata ad altri tipi di trattamento come, ad esempio, la valorizzazione termochimica.

**Altri tipi di valorizzazione del fango conciaro studiati sono:**

- La stabilizzazione o solidificazione mescolando i fanghi conciaro con argille, cemento, ceneri, scarti di altoforni, scarti dell'industria del riso, o residui fini e/o l'immobilizzazione in materiali ceramici per l'aumento delle proprietà meccaniche del materiale (Sunmathi et al., 2023);
- La preparazione di pigmenti a base di cromo-verde, o ceramici; vetro sodico-calcico; materiali ignifughi; geo polimeri; mattoni 'verdi'; vetrificazione su matrici di silicati;
- La produzione di membrane impermeabilizzanti o adsorbenti.

È importante sottolineare che nessuno dei metodi in precedenza trattati è esente da limiti in ogni sfera della sostenibilità: economici, ambientali, o socio-sanitari. Dunque, una combinazione di trattamenti in serie potrebbe portare invece ad un aumento nell'efficienza di valorizzazione dei fanghi conciaro e una gestione più sostenibile degli stessi. Oltre l'accoppiamento in precedenza accennato di recupero del cromo e trattamenti di termovalorizzazione, un primo esempio trattato riguarda la combinazione di trattamenti di digestione anaerobica e pirolisi. La presenza di metalli pesanti nella biomassa può rappresentare un limite per la digestione anaerobica, per questo motivo accoppiarla con un pretrattamento di pirolisi potrebbe risolvere il problema della presenza di questi materiali aumentando l'efficienza del trattamento bio-chimico e la sua sostenibilità, trovando simultaneamente nuovi mercati per il digestato prodotto (Giwa et al., 2023). Un secondo esempio è l'applicazione di un pretrattamento di elettro-ossidazione alla digestione anaerobica dei fanghi conciaro. Questa sequenza di trattamenti consente un aumento della efficienza del primo stadio di digestione, l'idrolisi, disintegrando la sostanza più difficilmente biodegradabile, aumentando la solubilità della sostanza organica e di conseguenza la produzione di acidi grassi volatili e metano. Inoltre, questo pretrattamento aumenta il rilascio dell'acqua interstiziale e legata, diminuendone dunque il tempo di eliminazione, e aumenta la stabilità del digestato finale attraverso l'ossidazione delle strutture alifatiche (Arenas et al., 2021).

Riassumendo le pratiche descritte si può affermare che:

- Per quanto riguarda i trattamenti termochimici: l'incenerimento e la combustione hanno il limite della lisciviazione di Cr(III) e delle emissioni di NOx, mitigabili tramite ossidazione attraverso solfato e fosfato; inoltre la co-combustione trattamento energeticamente più efficiente del mono-combustione; la co-pirolisi catalizzata produce un solido (char) efficace per l'adsorbimento di metalli pesanti, e rese più elevate nella produzione di biodiesel;
- Per quanto riguarda la digestione anaerobica la co-digestione risulta la soluzione migliore per la gestione ecocompatibile dei fanghi conciaro con percentuali più elevati di CH<sub>4</sub> nel biogas rispetto la mono-digestione;
- La solidificazione con aggregato fine o argilla in mattoni o calcestruzzo è fattibile, ma solo una percentuale può essere utilizzata nel processo di fabbricazione;
- L'efficienza del processo di recupero del Cr dipende in gran parte dai metodi di recupero e dai parametri di processo, l'estrazione chimica è più efficiente di quella biologica;

La valorizzazione dei fanghi conciaro è senza dubbio un processo complesso, è importante ricordare che:

- la buona pratica in funzione di una transizione verso un'economia circolare prevede la seguente piramide gerarchica di principi: Ridurre > riciclo > riuso > recupero >> discarica.

- La segregazione dei flussi rende le tecnologie applicate più efficienti;
- Delle tecnologie di trattamento efficiente dei fanghi non sono sufficienti: è necessaria una revisione del Ciclo vitale integrale della produzione, per equilibrare il consumo delle risorse (input), le emissioni (output1), e la produzione (output2);
- Non esiste una singola tecnologia priva di limiti, ma una combinazione di tecnologie porta ad un aumento dell'efficienza del processo di valorizzazione;
- È fondamentale un continuo sforzo di ricerca scientifica per il miglioramento della valorizzazione dei fanghi conciaro con l'obiettivo di utilizzarli nel settore stesso o in altri settori industriali come l'agricoltura e l'industria edilizia.

Per quanto riguarda le prospettive future:

- Trattamenti in serie ed integrati possono aumentare l'efficacia e l'efficienza di recupero alcuni esempi sono: il recupero del cromo per evitarne l'ossidazione, la digestione anaerobica per il recupero di materie valorizzabili e i processi termochimici per la produzione di energia;
- È necessario testare la fattibilità di nuovi metodi più green: estrazione di fluidi supercritici e l'estrazione di acqua subcritica;
- È importante affiancare alle tecnologie descritte le analisi tecnico-economiche, e le analisi di impatto ambientale;
- Oltre alle valutazioni ambientali bisogna considerare anche gli aspetti politici, economici, sociologici, tecnologici, legali e ambientali.

## BIBLIOGRAFIA

- Agustini, C.B., Spier, F., da Costa, M., Gutterres, M., 2018. Biogas production for anaerobic co-digestion of tannery solid wastes under presence and absence of the tanning agent. *Resour Conserv Recycl* 130, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.018>
- Arenas, C.B., González, R., González, J., Cara, J., Papaharalabos, G., Gómez, X., Martínez, E.J., 2021. Assessment of electrooxidation as pre- and post-treatments for improving anaerobic digestion and stabilisation of waste activated sludge. *J Environ Manage* 288. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112365>
- Black, M., Canova, M., Rydin, S., Maria Scalet, B., Roudier, S., Delgado Sancho, L., 2013. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins. <https://doi.org/10.2788/13548>
- Buljan, I., Král, I., 2019. The framework for sustainable leather manufacture.
- Buljan, J., Reich, G., Ludvik, J., 2000. MASS BALANCE IN LEATHER PROCESSING.
- Ciambelli, P., Sannino, D., Vaiano, V., Caracciolo, D., Naviglio, B., Calvanese, G., n.d. A Thermogravimetric Study on Tannery Sewage Sludges.
- Di Lauro, F., Migliaccio, R., Ruoppolo, G., Balsamo, M., Montagnaro, F., Imperiale, E., Caracciolo, D., Urciuolo, M., 2022. Tannery Sludge Gasification in a Fluidized Bed for Its Energetic Valorization. *Ind Eng Chem Res* 61, 16972–16979. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03214>
- Giwa, A.S., Maurice, N.J., Luoyan, A., Liu, X., Yunlong, Y., Hong, Z., 2023. Advances in sewage sludge application and treatment: Process integration of plasma pyrolysis and anaerobic digestion with the resource recovery. *Heliyon*. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19765>
- Huang, J., Jian, Y., Zhu, P., Abdelaziz, O., Li, H., 2022. Research Progress on the Photo-Driven Catalytic Production of Biodiesel. *Front Chem*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.904251>
- Moktadir, M.A., Ren, J., Zhou, J., 2023. A systematic review on tannery sludge to energy route: Current practices, impacts, strategies, and future directions. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166244>
- Rajamani, S., Chen, Z., Zhang, S., 2009. Recent developments in cleaner production and environment protection in world leather sector. *XXX Congress Int. Union Leather Technol. Chem. Soc*, pp. 1–10.
- Sannino, D., Vaiano, V., Ciambelli, P., Caracciolo, D., Naviglio, B., Calvanese, G., 2010. Enhanced thermal treatment of tannery sewage sludge, in: *Chemical Engineering Transactions*. Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC, pp. 871–876. <https://doi.org/10.3303/CET1021146>
- Shi, S., Xu, G., Yu, H., Zhang, Z., 2018. Strategies of valorization of sludge from wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1002/jctb.5548>



Sunmathi, N., Padmapriya, R., Sudarsan, J.S., Nithiyantham, S., 2023. Optimum utilization and resource recovery of tannery sludge: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04483-3>

Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development, 2015. . United Nations: New York, NY, USA. <https://doi.org/10.1163/157180910X12665776638740>

Vaiano, V., 2014. Catalytic Combustion of Tannery Sludge in a Rotating Reactor. *Journal of Advanced Chemical Engineering* 04. <https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000103>

Zuriaga-Agustí, E., Galiana-Aleixandre, M. V., Bes-Piá, A., Mendoza-Roca, J.A., Risueño-Puchades, V., Segarra, V., 2015. Pollution reduction in an eco-friendly chrome-free tanning and evaluation of the biodegradation by composting of the tanned leather wastes. *J Clean Prod* 87, 874–881. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.066>

***A Cura di  
Ing. Phd Bianca Maria Bresolin  
Tecnologa di ricerca***