

Batterie esauste catalizzano la sostenibilità del fashion (e la ZDHC)

Giovanni Rissone (g.rissone@irideacque.com; Monica Casadei, Francesco Capoti, Marzio Ferraglio – Iride Acque

Riassunto

Tendenza recente nelle aziende della moda è puntare sulla sostenibilità come fattore di differenziazione e vantaggio competitivo.

I players globali rendono operativo questo approccio aderendo all'organizzazione "ZDHC- Zero Discharge of Hazardous Chemicals" – iniziativa che mira a ridurre l'uso e lo scarico di sostanze chimiche pericolose nell'industria tessile e calzaturiera, promuovendo così un impatto sostenibile della filiera.

Partendo dalla proprietaria "tecnologia EMER- (Enhanced Magnetic Heterogeneous Reactor)", IRIDE ACQUE Società Benefit ha sviluppato un processo in grado di coniugare in un unico impianto integrato gli obiettivi di sostenibilità, economia circolare e ZDHC del settore.

Grazie all'integrazione di varie tecnologie, Iride ha realizzato un impianto finalizzato al trattamento dei reflui da tintura che permette:

– Il riciclo degli scarti da batterie esauste: questi rifiuti, opportunamente trattati, costituiscono l'innovativo catalizzatore EMER (brevettato Iride) in grado di potenziare il processo di ossidazione chimica avanzata degli inquinanti "biorefrattari", tipici di questi reflui ad alto impatto ambientale

– Il riutilizzo dei sali di tintura, con conseguente riduzione dell'impatto di tali inquinanti sul sistema idrico

– L'abbattimento del carico inquinante scaricato in fognatura dallo stabilimento, grazie all'incrementata biodegradabilità dei reflui pretrattati nell'impianto EMER

– La riduzione del consumo di reagenti e della produzione di sottoprodotti del trattamento rispetto ad un processo tradizionale.

Nel corso dell'intervento sarà illustrato lo sviluppo della tecnologia EMER, dalla scoperta al perfezionamento – in collaborazione con primari Istituti Universitari – del catalizzatore e dei reattori; la fase di test del processo integrato e, per concludere, la presentazione della prima applicazione industriale con i relativi risultati operativi.

Summary

Recent trend in fashion companies is to focus on sustainability as a differentiator and competitive advantage.

Global players operationalize this approach by joining the organization "ZDHC- Zero Discharge of Hazardous Chemicals"-an initiative that aims to reduce the use and discharge of hazardous chemicals in the textile and footwear industry, thus promoting a sustainable impact of the supply chain.

Starting with the proprietary "EMER- (Enhanced Magnetic Heterogeneous Reactor) technology," IRIDE ACQUE Benefit Society has developed a process that can combine the industry's sustainability, circular economy and ZDHC goals in a single integrated plant.

Through the integration of various technologies, Iride has created a plant aimed at treating dyeing wastes that allows:

– The recycling of waste from spent batteries: these wastes, properly treated, constitute the innovative EMER catalyst (patented by Iride) capable of enhancing the advanced chemical oxidation process of "biorefractory" pollutants, typical of these high environmental impact wastes

- *The reuse of dye salts, resulting in a reduction of the impact of these pollutants on the water system*
- *The abatement of the pollutant load discharged into the sewer system from the plant, thanks to the increased biodegradability of the effluent pretreated in the EMER plant*
- *The reduction in reagent consumption and production of treatment byproducts compared to a traditional process.*

The development of the EMER technology, from discovery to refinement--in collaboration with leading university institutes--of the catalyst and reactors; the testing phase of the integrated process; and, finally, the presentation of the first industrial application with its operational results will be presented.

1. Introduzione

L'industria tessile ha alcune caratteristiche che la rendono una delle filiere produttive più impattanti sull'ambiente. Agli sforzi dei governi per ridurre l'impatto della filiera sull'ambiente, e renderla un'industria sostenibile, si affiancano iniziative delle singole aziende che investono sulla sostenibilità anche come fattore di vantaggio competitivo distintivo sul mercato.

Questa strategia competitiva è stata intrapresa dal Cliente di IRIDE ACQUE, una delle più grandi tintorie italiane, leader del settore e partner dei maggiori brand del settore.

Dopo aver aderito all'iniziativa ZDHC-Zero Discharge of Hazardous Chemicals, ha infatti commissionato ad IRIDE ACQUE un impianto per la realizzazione dell'innovativo processo "EMER Brine Recovery". Un impianto integrato che permette:

- Il riciclo degli scarti da batterie esauste: rifiuti che, opportunamente trattati, costituiscono l'innovativo catalizzatore EMER (brevettato Iride) in grado di potenziare il processo di ossidazione chimica avanzata degli inquinanti "biorefrattari", tipici di questi reflui ad alto impatto ambientale
- Il riuso dei sali di tintura, con conseguente riduzione dell'impatto di tali inquinanti sul sistema idrico e notevole risparmio economico derivante dall'utilizzo di reagenti freschi
- L'abbattimento del carico inquinante scaricato in fognatura dallo stabilimento, grazie all'incrementata biodegradabilità dei reflui pretrattati nell'impianto EMER
- La riduzione del consumo di reagenti e della produzione di sottoprodotti del trattamento rispetto ad un processo tradizionale.

2. Relazione

3.1 Gli impatti del settore tessile: UE e ZDHC

L'industria del tessile si presenta come una delle filiere ad elevato impatto ambientale, tra cui i principali sono:

- **Consumo in eccesso di risorse naturali**-la produzione tessile ha bisogno di utilizzare molto acqua (globalmente 79 miliardi di metri cubi di acqua nel 2015); nel 2020, il settore tessile è stato la terza fonte di degrado delle risorse idriche e dell'uso del suolo
- **Inquinamento idrico**-si stima che la produzione tessile sia responsabile di circa il 20% dell'inquinamento globale dell'acqua potabile a causa dei vari processi a cui sono sottoposti i prodotti
- **Emissioni di gas a effetto serra**-si calcola che l'industria della moda sia responsabile del 10% delle emissioni globali di carbonio, più del totale di tutti i voli internazionali e del trasporto marittimo.

A fronte di tali aspetti, con l'obiettivo di rendere la propria economia tra le più sostenibili al mondo, l'UE prevede, tra le altre misure, di sensibilizzare i consumatori ad acquistare meno capi di migliore qualità (moda sostenibile) e in generale orientare il comportamento dei consumatori verso opzioni più sostenibili. [1]

In tale ottica, spinti ad adottare processi produttivi maggiormente sostenibili da una crescente sensibilità del mercato, i maggiori players della filiera della moda hanno aderito all'iniziativa ZDHC-Zero Discharge of Hazardous Chemicals.

Si tratta di un'iniziativa globale, lanciata nel 2016 da un gruppo di aziende leader del settore tessile

(tra cui Adidas, H&M, Nike e PVH) che mira a eliminare l'uso di sostanze chimiche pericolose nella catena di approvvigionamento tessile. Fulcro dell'iniziativa (volontaria) è il "ZDHC Framework", un insieme di standard e linee guida che le aziende possono seguire per ridurre l'uso di sostanze chimiche pericolose nella loro catena di approvvigionamento. Il framework è stato riconosciuto dalle Nazioni Unite come un importante strumento per promuovere la sostenibilità nella catena di approvvigionamento tessile e, ad oggi, più di 1.800 aziende vi hanno aderito. [2]

3.2 Peculiarità dei reflui

L'industria tessile è altamente impattante non solo per le ingenti quantità di acqua richiesta (dai 45 ai 70 l di acqua per kg di prodotto finito), ma anche per la varietà di sostanze chimiche utilizzate. In generale, ci sono diversi tipi di fasi di lavorazione a umido, profili di produzione di tessuti e quindi fluttuazioni delle portate e delle composizioni degli effluenti coinvolti. Nella tabella sono riportati i principali inquinanti che caratterizzano i reflui per le singole fasi produttive.

Il processo "EMER Brine Recovery", illustrato nell'articolo, è applicato ai reflui prodotti dalla fase di tintura: concentreremo pertanto l'attenzione sui reflui prodotti da questa fase lavorativa. Questi reflui (Tab. 1) hanno una elevata natura "biorefrattaria", fatto principalmente attribuibile all'uso estensivo di vari coloranti e additivi chimici (come alcool polivinilico, tensioattivi, ecc.). Pertanto, le acque reflue sono caratterizzate da un elevato contenuto di materia organica (COD, BOD5), solidi sospesi, valori di colore e pH fino a 2 nell'intervallo acido e fino a 12 nel basico. [3]

Unit process	Pollutant types found in the effluent	Characteristics of the effluent	Pollution load (kg COD/t fabric)
Desizing	Starch, glucose, carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, resins, oils, fats and waxes, biocides	High BOD, COD (30–50 % of total), SS	90
Scouring	Caustic soda, soda ash, waxes and greases, sodium silicate, sequestering agents	Strongly alkaline, dark colour, high BOD and COD (30 % of total)	40–80
Bleaching	Hypochlorite, caustic soda, hydrogen peroxide, acids, sequestering agents	High alkalinity, low BOD&COD (< 5 %)	10
Mercerizing	Caustic soda	High alkalinity, very low BOD&COD	<1
Dyeing	Dyestuffs, reducing agents (sulphides, hydrosulphides), acetic acid, sequestering agents, surfactants, wetting agents	Strong colour, high alkalinity, high TDS, moderate to high BOD&COD	10–15 (Batch dyeing = 5 g COD/L; Continuous & semi-continuous dyeing = 2–200 g COD/L)
Printing	Starch, alcohols, ammonia, formaldehyde, aliphatic hydrocarbons, monomers e.g. acrylates, vinylacetate, styrene, colorants, gums, oil, mordants, metallic salt	Strong colour, high emission potential, oily appearance, moderate to high BOD&COD (10 % of total)	10–15
Finishing	Tallow, common salt, Glauber salt, antistatic agents, biocides, flame retardants, etc.	Slightly alkaline, low BOD&COD (< 1 %)	<1

Tab. 1 – Profili di inquinamento di diverse unità di processo del settore tessile

3.3 Processi di trattamento da letteratura

Data la complessità delle matrici da trattare sono stati sperimentati diversi trattamenti per questi reflui. Questi includono l'adsorbimento di carbone attivo, la coagulazione-flocculazione, la degradazione biologica (fanghi attivi), il trattamento elettrochimico, l'ozonizzazione, ecc., che spesso producono effluenti finali ancora superiori ai limiti di scarico. [3]

Tra questi un'estensiva ricerca è stata condotta sull'applicabilità del processo ossidativo Fenton, condotto sia in modo omogeneo sia eterogeneo.

Ampiamente utilizzata per il trattamento delle acque reflue altamente inquinate delle fabbriche tessili e della carta, nonché delle acque reflue farmaceutiche (Zagorč-Končan), il processo Fenton ha, infatti, un ridotto tempo di reazione in relazione agli altri processi di ossidazione avanzati e presenta altri importanti vantaggi [tra i quali: il ferro e l' H_2O_2 sono economici e non tossici, non c'è consumo energetico di attivazione, il processo è facilmente gestibile e controllabile, è stato osservato un apprezzabile miglioramento della biodegradabilità (rapporto BOD5/COD o BOD5/DOC)].

Tra le applicazioni nell'industria tessile citate in letteratura [3] si evidenziano i seguenti riscontri da letteratura: -riduzione del COD del 60% e del 30% del colore in reflui da tintura [Flaherty and Huang]// il processo Fenton si rimuove fino al 100% del colore e oltre il 90% del COD [Badawy and Ali] // il Fenton rimuove il COD in misura maggiore (59%) rispetto all'ozonizzazione (33%) [Meric S, Selcuk H and Belgiorno] // su acque reflue da industria tessile bio-refrattarie con processo Fenton il COD è diminuito di circa il 45% il colore del 71,5% [Papadopoulos e altri]

A causa della complessità e dell'elevato COD degli effluenti tessili, diversi autori hanno suggerito **l'applicazione di trattamenti combinati, tra cui l'ossidazione Fenton come componente del processo** [3].

IRIDE ACQUE per l'ideazione della linea EMER di avvalsa particolarmente degli studi di Lin e Peng e di Fongsatitkul e altri.

Infine è stato riscontrato in letteratura che l'ossidazione eterogenea di Fenton è un'alternativa interessante al tradizionale processo omogeneo di Fenton. La fonte in letteratura di maggior rilievo è sicuramente l'articolo [4] e il progetto "TO-IT-006" dell'ENEA. [5]

3.4 Processi di trattamento a membrana per il recupero dei sali

Proprio questo trattamento a membrane, citato nello studio dell'ENEA, permette di introdurre la seconda linea che completa il processo innovativo integrato "EMER Brine Recovery" di IRIDE.

La fase di tintura, infatti, rilascia un alto tenore dei sali utilizzati per migliorare la solidità della tintura: si tratta in particolare di cloruro di sodio (NaCl) e di solfato di sodio (Na_2SO_4). (Olçay Tünay)

Il ZDHC Framework include i cloruri nell'elenco delle sostanze chimiche pericolose da eliminare dalla catena di approvvigionamento tessile: le aziende che aderiscono al ZDHC Framework devono sviluppare un piano per ridurre l'uso di cloruri e per trovare alternative più sostenibili.

3.5 EMER – the IRIDE "Enhanced Magnetic Heterogeneous Reactor"

Il catalizzatore innovativo, brevettato da Iride Acque Società Benefit e cuore della tecnologia EMER, è un materiale innovativo ricavato da batterie e/o pile di uso comune, ed ha proprietà chimico-fisiche tali da poter essere impiegato con rese elevate in processi di ossidazione chimica avanzata.

Alcuni cenni dei principali riscontri sullo studio delle proprietà del materiale

-La sua efficacia è stata studiata dal Prof. Di Palma dell'Università La Sapienza di Roma [6].

Gli studi condotti hanno consentito di confrontare il catalizzatore EMER con altri catalizzatori di uso comune nei processi di ossidazione catalitica, rilevandone la maggiore efficacia in termini di abbattimento degli inquinanti, di durata e di facilità di rigenerazione.

– il catalizzatore consenta di perseguire una notevole riduzione del COD, rispetto al caso comparativo in Fenton omogeneo (Brevetto n. 102017000149010, 2017)

– nelle prove di ossidazione con processo Fenton eterogeneo, condotte su un composto di riferimento (p-Benzochinone) notoriamente recalcitrante all'ossidazione biologica, il processo EMER ha mostrato prestazioni migliori del Fenton omogeneo (incremento di rimozione di circa il 25%) [6]

– i rilasci di metalli sono molto contenuti e, previa neutralizzazione del refluo post-ossidazione, le concentrazioni residue sono in linea con i limiti allo scarico [7]; inoltre l'impiego del catalizzatore "in scaglie" consente di prevenire il rilascio dei metalli (la successiva neutralizzazione consente di rimuovere i metalli disciolti in soluzione) [6]

– la cinetica del processo di rimozione è del primo ordine, ma i dati sperimentali lascia presupporre un possibile contributo da parte di un fenomeno diverso (adsorbimento) [6]

– Il trattamento EMER di un refluo biorefrattario comporta rimozioni molto elevate (86% del TOC) e porta ad un significativo incremento (58%) della biodegradabilità del trattato [8]

3.6 *L'impianto EMER Brine Recovery*

Il processo integrato studiato da IRIDE è stato proposto ad una tintoria industriale, leader del settore, che lavora su capi confezionati per le più esigenti griffe della moda. Evolutasi da semplice azienda di lavaggio e tintura ad un'azienda ad alta tecnologia, ha scelto di fare della sostenibilità ambientale la propria caratteristica distintiva sul mercato.

La produzione media di reflui dallo stabilimento si attesta a 2.400 metri cubi, di cui circa 100 metri cubi derivano dai processi di tintura. Attualmente il processo depurativo consiste in un pretrattamento chimico-fisico succeduto da un impianto biologico a fanghi attivi.

3.6.1 *Le prove con impianto pilota*

Successivamente ai risultati positivi avuti dai test di trattamento in laboratorio sono state effettuate delle prove in campo con impianto pilota, per validare le performance riscontrate nei test di laboratorio e raccogliere dati utili per il dimensionamento dell'impianto finale. I test hanno visto coinvolto anche il laboratorio interno del Cliente per le prove di tintura con l'impiego della salamoia recuperata.

Le risultanze delle prove in campo sono state:

- Fattibilità del recupero dei cloruri dal bagno di tintura: i rendimenti di recupero dipendono dal colore obiettivo, ma variano da un minimo del 88% per il colore "nero" fino ad un 99.8% per l'"oliva";
- Possibilità di ridurre l'impatto di tali bagni di tintura sul depuratore esistente, riducendo il COD del 72% e incrementando l'indice di biodegradabilità del 52%.

3.6.2 *Impianto finale*

L'impianto commissionato dal Cliente, della potenzialità di 100 mc/d, si compone di due linee di depurazione in serie (Figura 1).

– **una di trattamento fisico a membrane ceramiche per il recupero dei sali di tintura ("Linea Brine Recovery")**- Tale processo permette di ottenere un'elevata reiezione di ioni con valenza +2 e -2 (come Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-}) mentre gli ioni con valenza +1/-1 (Na^+ , Cl^-) sono in grado di passare nel permeato. Pertanto dopo i trattamenti della linea, l'acqua manterrà la stessa concentrazione di NaCl (circa 100 g/l), senza però colore interferente con i processi di tintura successivamente effettuati con la salamoia recuperata;

– una di ossidazione catalitica avanzata (“Linea EMER”)- i concentrati e i contro lavaggi della linea di recupero cloruri, sono invece trattati nella linea di ossidazione a doppio stadio batch EMER+coagulazione-flocculazione, prima di essere avviati al depuratore esistente.

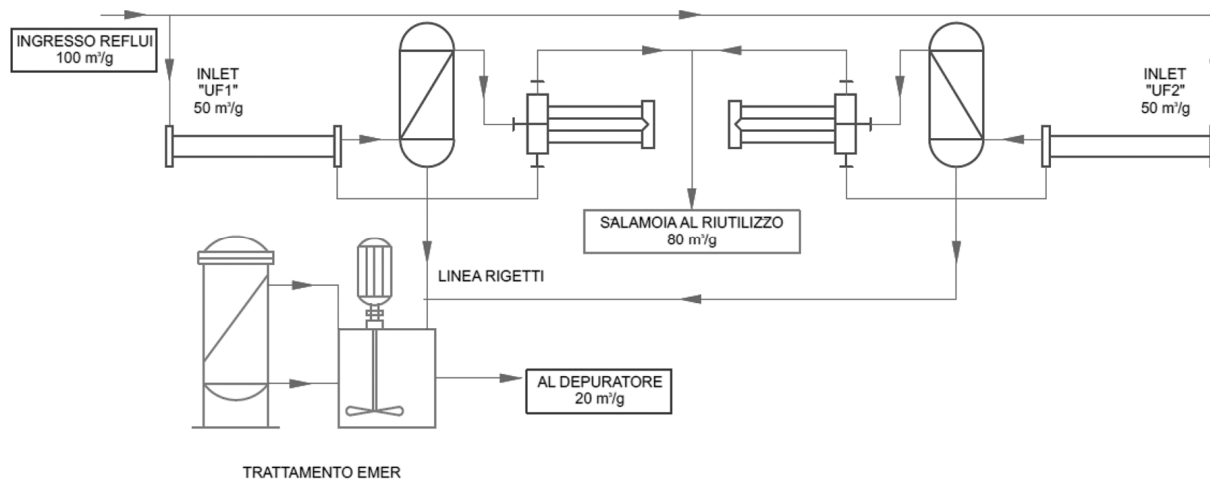


Fig. 1 – Impianto e funzionamento EMER

La configurazione impiantistica del comparto EMER è “a vessels”: tale struttura permette una elevata flessibilità di gestione e di regolazione dei parametri operativi (ivi comprese le condizioni fluidodinamiche di contatto dei reflui col catalizzatore all’interno del vessel).

I reflui provenienti dalle linee di recupero cloruri, previa equalizzazione in vasca di stoccaggio, sono adottati in un primo tank di condizionamento, al fine di raggiungere le condizioni ottimali per il trattamento Fenton eterogeneo brevettato “EMER”. I reflui, sotto controllo continuo di pH e ORP, sono quindi riciclati nelle batterie di vessels, ove risiedono le barre magnetiche rivestite del catalizzatore. Terminato il ciclo di ossidazione, i reflui sono inviati al tank successivo ove vengono implementate le fasi di coagulazione, flocculazione e maturazione dei fiocchi. Infine, il refluo è convogliato con apposita pompa volumetrica in testa al sedimentatore dell’impianto esistente al fine di segregare i fiocchi formati e spurgarli insieme a quelli di supero normalmente prodotti dal processo biologico esistente.

4. Conclusioni

Sulla base di numerose ricerche condotte nel mondo per il trattamento dei reflui da industria tessile, il processo di ossidazione chimica avanzata si è rivelato uno dei più efficaci ed efficienti sistemi di trattamento dei reflui altamente inquinati e biorefrattari prodotti dalla fase di tintura e finissaggio del processo produttivo.

A tale tecnologia, attuata in modalità EMER- *Enhanced Magnetic Heterogeneous Reactor* con lo sfruttamento delle proprietà dell’innovativo e brevettato catalizzatore ricavato dalle batterie esauste, IRIDE ACQUE ha inteso affiancare una linea di recupero dei sali di tintura. Ciò non solo per prevenirne lo scarico nell’ambiente, ma per permettere anche un consistente risparmio economico derivante dal riuso degli stessi nel ciclo produttivo. L’innovativo processo EMER Brine Recovery, testato sia a scala di laboratorio, sia di impianto pilota, sarà attuato in un impianto compatto, operativamente molto flessibile e resiliente, completamente automatizzato e conforme all’iniziativa “Industria 4.0” che è in fase di avviamento presso lo stabilimento del Cliente.

Bibliografia

- [1] **Parlamento Europeo:** <https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/society/20201208STO93327/1-impatto-della-produzione-e-dei-rifiuti-tessili-sull-ambiente-infografica> L'impatto della produzione e dei rifiuti tessili sull'ambiente. (2023).
- [2] **RC, W.** (s.d.). Hand Book of Chemistry and physics, (58th Edn.). CRC Press, Ohio, US.
- Roadmap to zero. (s.d.). Tratto da <https://www.roadmaptozero.com/>
- [3] **P Bautista, A. F.** (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83.
- [4] **T.L.P. Dantas, V. M.** (2006). Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Engineering Journal* 118.
- [5] **AA.VV.** (s.d.). Indagine tecnica su specifici comparti produttivi finalizzata all'elaborazione di accordi volontari per la riduzione e il recupero dei rifiuti speciali. A.R.R.R. – Agenzia Regione Recupero Risorse SpA.
- [6] **L. Di Palma, I. B.** (2022). Prove sperimentali di ossidazione su letto catalitico EMER di reflui ad alto carico. Università La Sapienza – Dip. Ing. Chimica.
- [7] **Mucchino, C.** (2020). Relazione tecnica sul possibile utilizzo di materiale proveniente da pile esauste, come catalizzatore di processi Fenton-like per l'abbassamento del tenore del COD in acque reflue. Università di Parma – Dip. Chimica.
- [8] **C. Agostini, R. L.** (2022). Studio sperimentale sull'utilizzo di residui metallici per il trattamento di acque industriali.