

Tecnologie per il riciclo delle acque di processo Recupero dei sali dal bagno di tintura

Lo studio è partito analizzando lo scarico della tintura ad esaurimento delle fibre cellulosiche con coloranti reattivi. Lo scarico risulta particolarmente inquinato poiché i coloranti reattivi hanno un esaurimento non elevatissimo, si usano tensioattivi, si utilizzano alte concentrazioni di cloruro o solfato di sodio (30-70 g/l) che, pur essendo sostanze innocue, hanno un impatto ambientale non trascurabile e sono ineliminabili.

Una breve premessa. Per tingere 100 kg di materiale con un rapporto bagno 1:10 si utilizza un bagno di 1000 litri; terminata la tintura il bagno viene scaricato completamente, ma il materiale trattiene circa 3 litri/kg di bagno per cui si scaricano in realtà solo 700 litri, che verranno reintegrati con altrettanta acqua nei successivi lavaggi e risciacqui.

Le Figg. 1 - 4 riportano il calcolo della concentrazione di un generico soluto in funzione del numero di risciacqui, del rapporto bagno e della quantità di acqua trattenuta. L'andamento teorico di tale concentrazione è molto vicino al reale per il sale e i tensioattivi, un po' meno per il colorante poiché viene in parte disassorbito dalla fibra durante i lavaggi e pertanto la sua concentrazione decade con minor rapidità.

Dalla Fig. 4 si vede come, in teoria, il bagno a fine tintura (il 1° scarico) contribuisca all'inquinamento complessivo per il 70%, percentuale che sale al 91% considerando il 1° + il 2° scarico.

La Fig. 5 riporta un caso concreto riguardante una tintura con reattivo articolata in riempimento + 8 ricambi ed una sbianca con riempimento + 7 ricambi. L'inquinamento dei diversi scarichi è in linea con quello teorico.

Da queste considerazioni è nata l'idea di intervenire sul 1° scarico del bagno, quello a maggior inquinamento sia come COD che come salinità.

Per l'eliminazione delle sostanze organiche (tensioattivi e coloranti) si è adottato un processo di ossidazione elettrolitica con anodi tipo DSA (Dimensionally Stable Anode) e, visto che la salinità non si può eliminare, si è pensato di spingere la depurazione fino ad ottenere una soluzione tanto pura da essere riutilizzabile.

La sperimentazione è stata condotta con un piccolo impianto pilota (Fig. 6, 8) con una cella di ossidazione da circa 200 cm² costituita da un anodo in rete di titanio (Fig. 7) con rivestimento a base di iridio e rutenio (cella Tipo A), oppure di platino (cella Tipo B).

La differenza di potenziale applicata agli elettrodi è di 3-10 V cui corrisponde una corrente di 12-16 A a seconda della conducibilità, cioè della salinità, del bagno. La cella Tipo A si è dimostrata più efficace nel caso che l'elettrolita sia cloruro sodico, il Tipo B quando l'elettrolita è solfato sodico.

L'ossidazione anodica è in grado di decolorare notevolmente il bagno, anche il più scuro, fino ad un paglierino chiaro e di ridurre drasticamente il COD.

La Fig. 9 si riferisce alla depurazione di un bagno di blu marino (nero Reafix + giallo oro Drimaren + rosso brillante Levafix).

Le caratteristiche degli scarichi analizzati ed i risultati ottenuti sono riassunti nella Tab. 1.

Il processo si presta a due tipi di applicazione.

1) Depurazione e riutilizzo della soluzione salina.

È il più vantaggioso. Infatti uno scarico a 50 g/litro di cloruro di sodio vale almeno 5.000 lire a m³ e il costo di trattamento fra consumo di energia elettrica e carbone per la depurazione finale è di 2.000-3.000 lire/m³. Anche considerando l'ammortamento dell'impianto il bilancio è sicuramente positivo specialmente considerando che si riduce moltissimo l'inquinamento complessivo.

Ancora più vantaggioso il bilancio nel caso del solfato di sodio che è tre volte più costoso del cloruro.

2) Pretrattamento per abbattere colore e COD prima dell'invio all'impianto consortile, senza recupero del sale. In questo caso si potrebbe sottoporre a trattamento lo scarico del bagno di tintura + il 1° risciacquo che è ancora abbastanza inquinato, rinunciando alla filtrazione su carbone attivo. È sufficiente che il bagno abbia una conducibilità tale da consentire un adeguato passaggio di corrente a voltaggi modesti (almeno 10.000 μS/cm). È probabile, ma non è stata fatta alcuna verifica al riguardo, che il carico organico residuo risulti più facilmente biodegradabile.

Fra i vantaggi che il processo sembra offrire si possono annoverare i seguenti:

- a) abbattimento del COD (e del colore) notevolmente maggiore rispetto ad un trattamento biologico o chimico-fisico;
- b) facile da gestire, può essere condotto anche in discontinuo;
- c) non produce fanghi;
- d) non richiede reagenti chimici;
- e) occupa poco spazio;
- f) il costo di impianto e di esercizio (consumo di energia elettrica) è molto contenuto rispetto all'abbattimento di COD che si ottiene.

In Fig. 10 lo schema di un impianto industriale.

Tabella 1

Si sono trattati batch di 15 litri di scarico con tempi di 2-3 ore per gli scarichi contenenti cloruro e di 3-4 ore per quelli contenuti solfato. Si possono distinguere tre casi in funzione della conducibilità:

a) Alta conducibilità (60-80.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

In questo caso il potenziale applicato è stato di 3-4 V con una corrente risultante di 12-15 A, per una potenza media totale di 48 watt pari ad una potenza media specifica di 3.2 watt/litro.

b) Media conducibilità (intorno a 30.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Il potenziale applicato è stato di 6-8 V con una corrente risultante di 14-16 A, per una potenza media totale di 105 watt pari ad una potenza media specifica di 7 watt/litro.

c) Bassa conducibilità (intorno a 15.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Il potenziale applicato è stato di 10 V con una corrente risultante di 14-16 A, per una potenza media totale di 150 watt pari ad una potenza media specifica di 10 watt/litro.

Test	Elettrolità	Conducibilità $\mu\text{S}/\text{cm}$	COD (fra parentesi la percentuale di abbattimento)					dopo carbone
			00'	60'	120'	180'	240'	
N. 1	NaCl	81.000	1033	476 (53,9)	244 (76,4)	133 (87,1)		tracce (>>90)
N. 2	NaCl	81.000	2935			1715 (41,6)		150 (94,9)
N. 3	NaCl	81800	1120			600 (46,4)		192 (82,9)
N. 4	NaCl	77200	5436	5016 (7,7)	3896 (28,3)	2264 (58,3)		264 (95,1)
N. 5	Na ₂ SO ₄	72200	8085			1676 (79,3)	1455 (82,0)	
N. 6	Na ₂ SO ₄	30000	2354			1127 (52,1)	1000 (59,4)	559 (76,2)
N. 7	Na ₂ SO ₄	29100	7578				1774 (76,6)	507 (93,3)

Figura 1

Tintura in autoclave

Ricambi di acqua necessari per ridurre ad 1/1000 la concentrazione iniziale di un generico soluto

C_i = concentrazione iniziale [g/l] di una sostanza solubile nel bagno

C_1 = concentrazione [g/l] dopo il 1° risciacquo

L = quantità di acqua trattenuta dal materiale [l/kg]

R = rapporto bagno [l/kg]

$$C_1 = C_i \cdot L/R$$

$$C_2 = C_1 \cdot L/R = C_i \cdot (L/R)^2$$

.....

$$C_n = C_i \cdot (L/R)^n$$

Per ridurre ad 1/1000 la concentrazione iniziale dovrà essere $(L/R)^n = 10^{-3}$

Con L = 3 e R = 10 sarà $(0.3)^n = 10^{-3}$, da cui $n = 5.8$, in pratica 6 ricambi oltre allo scarico iniziale del bagno di tintura.

La tintura di 100 kg di filato comporta un riempimento iniziale con 1000 litri di acqua e poi 6 ricambi con 700 litri (1000 - 300 litri che rimangono nel materiale) per un totale di 5200 litri.



Figura 2

Tintura in autoclave

Ricambi e consumi di acqua necessari per ridurre ad 1/1000 la concentrazione iniziale di un generico soluto in funzione del rapporto bagno

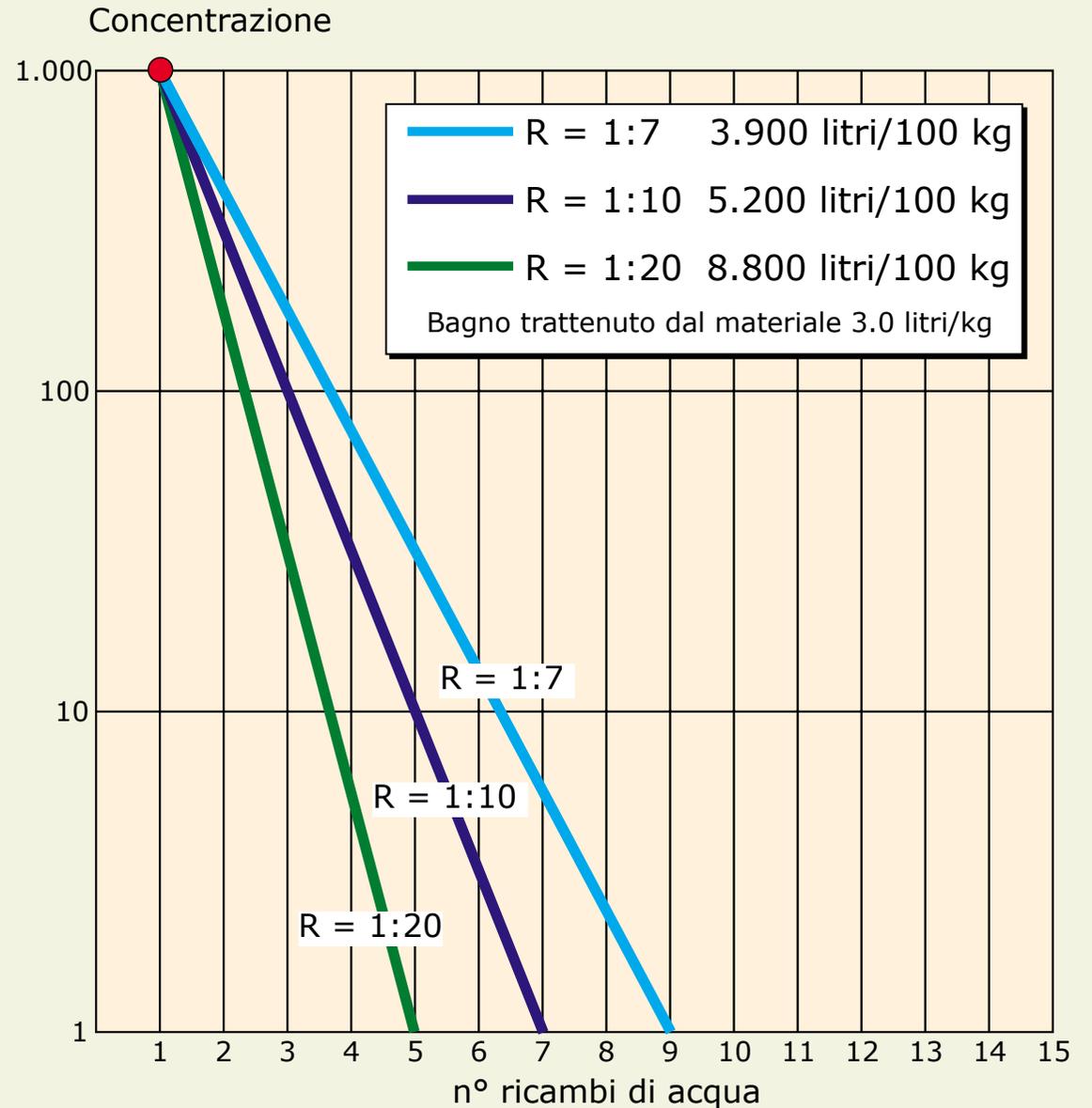


Figura 3

Tintura in autoclave

Ricambi di acqua necessari per ridurre ad 1/1000 la concentrazione iniziale di un generico soluto per due diversi valori della quantità di bagno trattenuta dal materiale

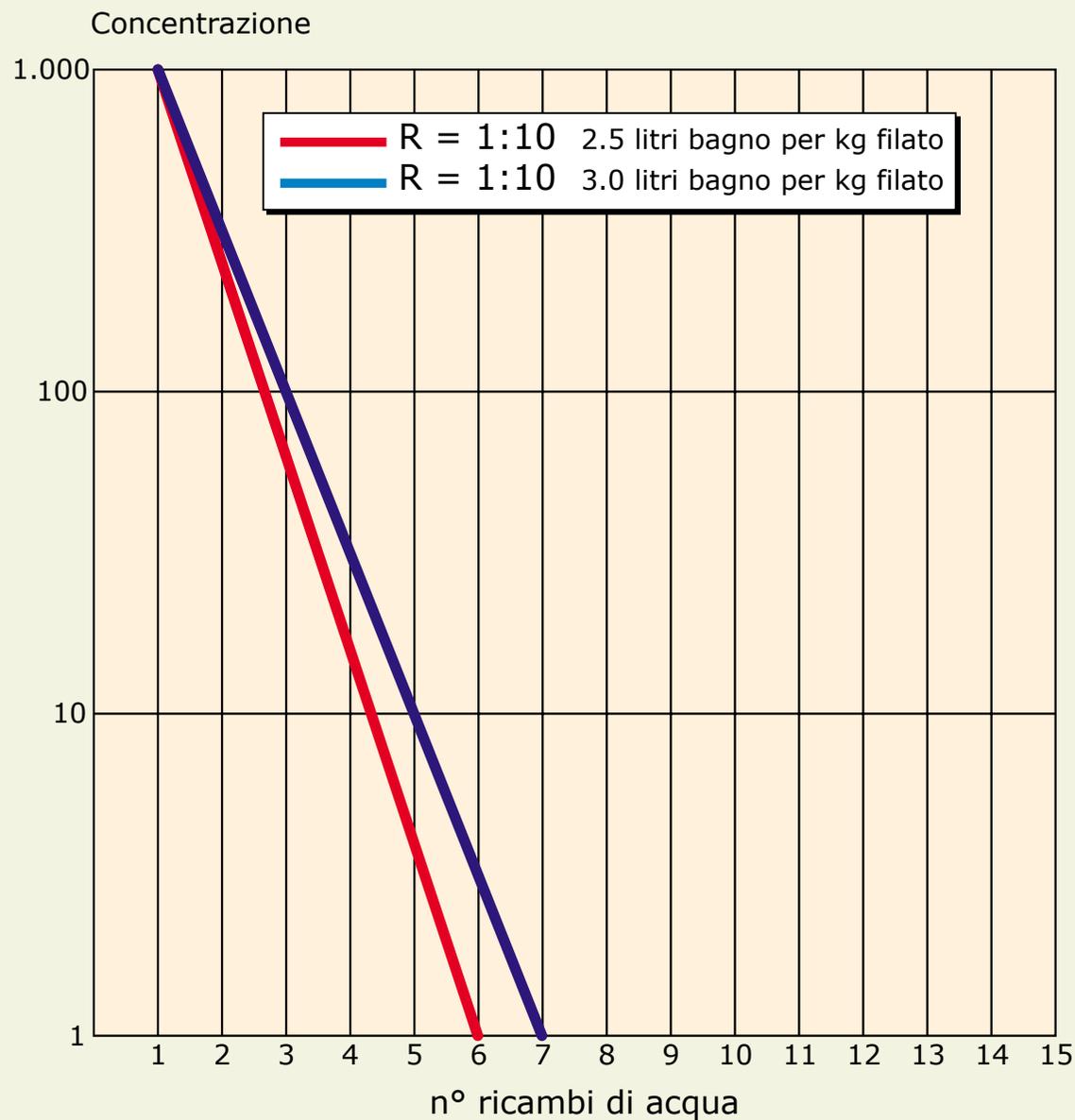


Figura 4

Tintura in autoclave

Andamento teorico della concentrazione di un generico soluto (inquinante) nei diversi ricambi di acqua.

Il 1° scarico - il bagno di tintura - contiene il 70% degli inquinanti.

Il 1°+2° scarico contengono il 91% degli inquinanti.

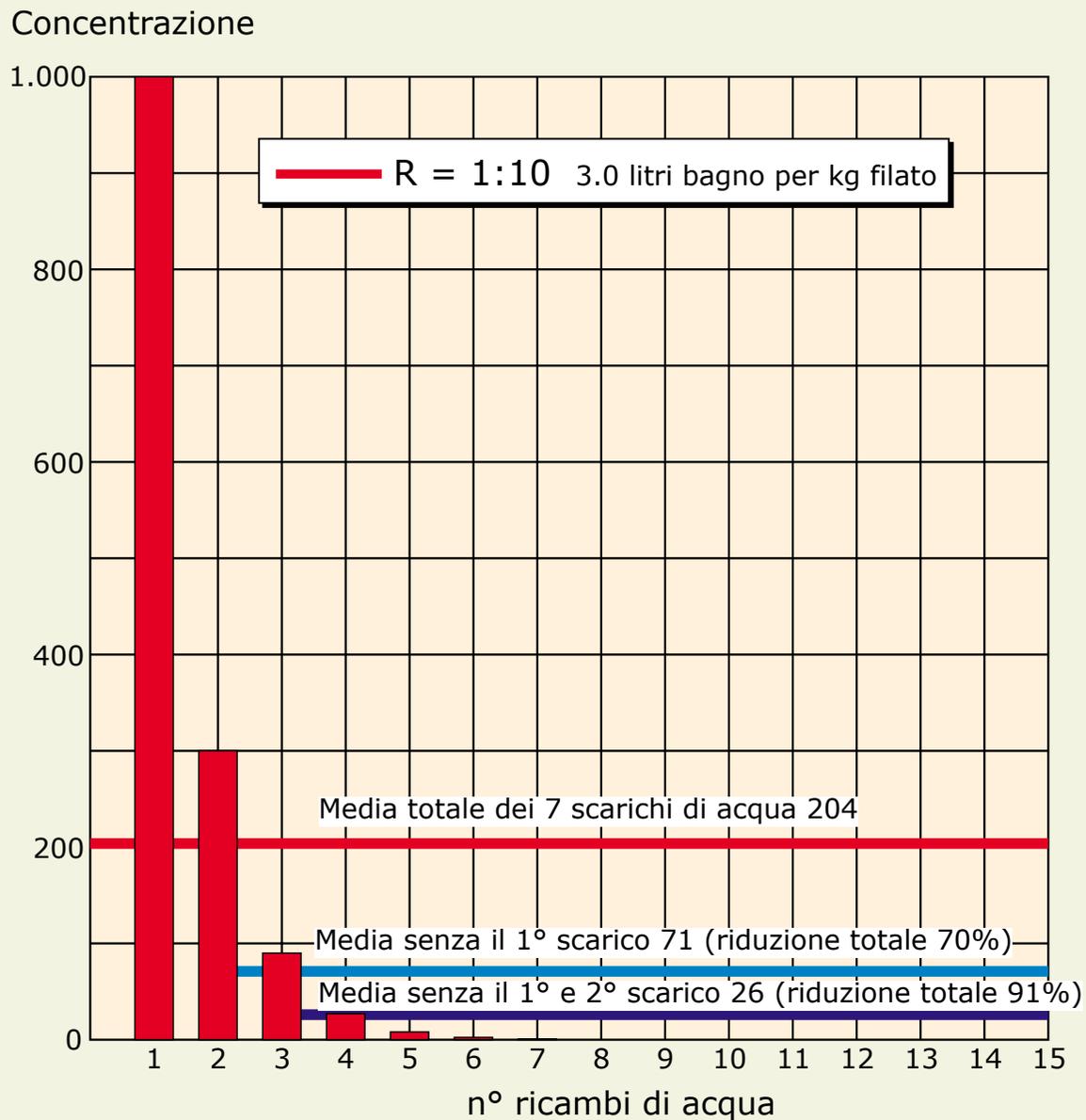


Figura 5 Tintura e sbianca in autoclave - Andamento reale del COD nei diversi ricambi di acqua. Valore medio dello scarico complessivo e valore medio escludendo il 1° e il 2° scarico.

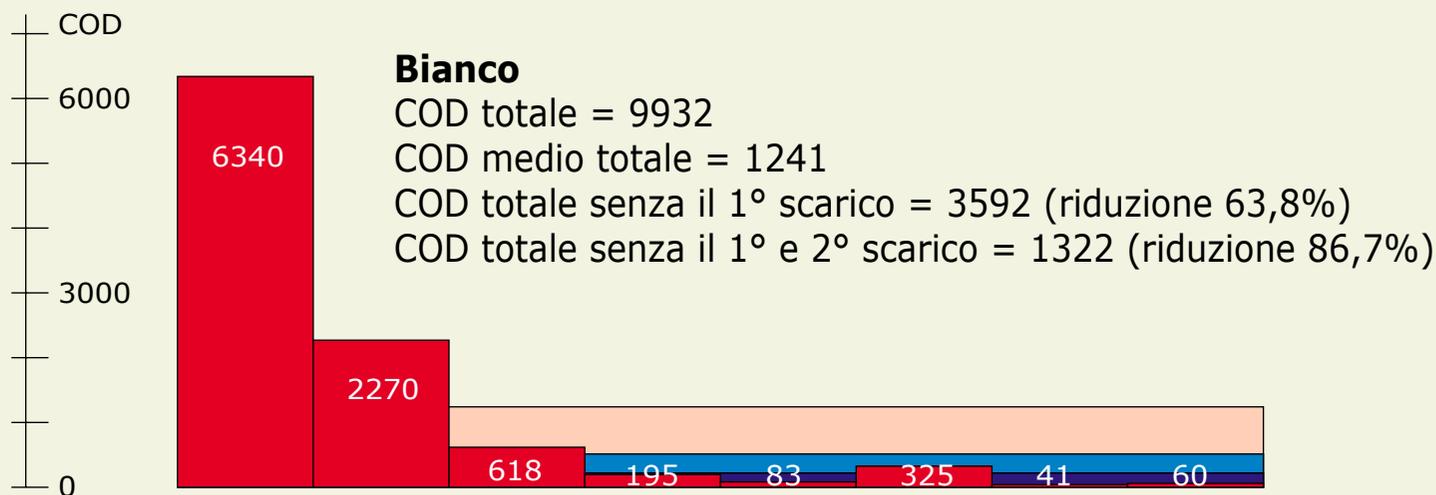
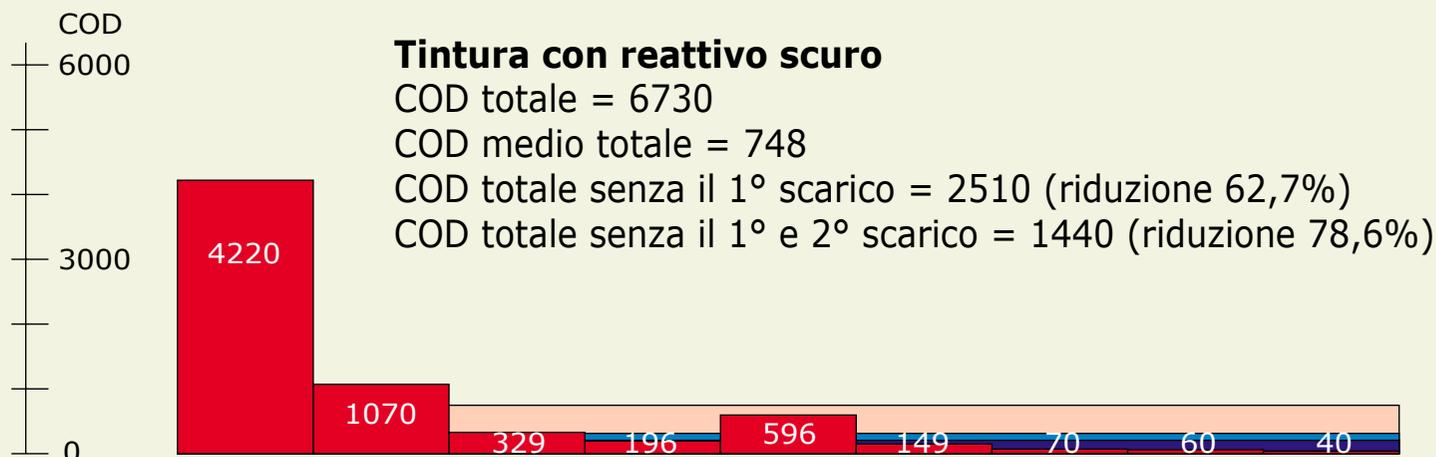
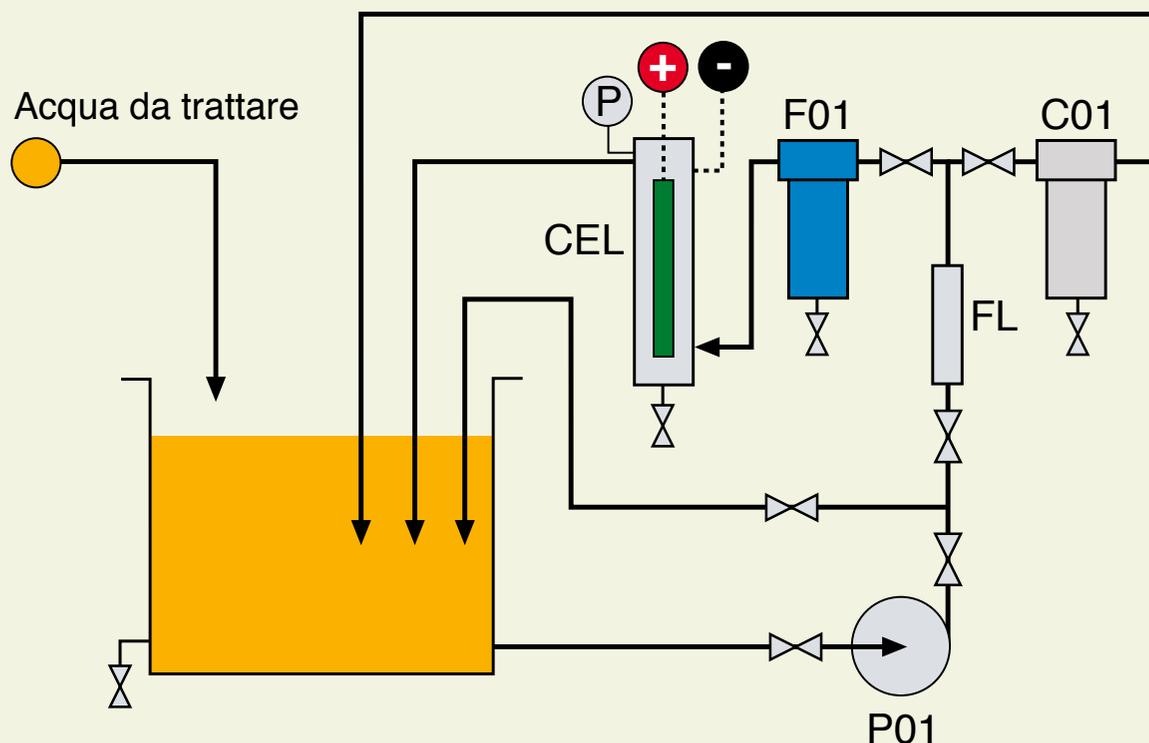


Figura 6 Schema di impianto pilota di ossidazione anodica da 10-20 l/h



- S01 Serbatoio di stoccaggio acqua
- P01 Pompa di circolazione a trascinamento magnetico
- CEL Cella di elettrolisi
- F01 Filtro a cartuccia 5-20 µm
- C01 Filtro a carbone attivo
- FL Flussimetro
- P Manometro

L'impianto lavora in discontinuo. Quando lo scarico è decolorato al valore voluto, lo stesso viene passato su filtro a carbone attivo. Il voltaggio è di 3-5 V e l'intensità di corrente intorno a 15 A. Il consumo specifico per l'elettrolisi è di 6 - 10 wattora/l di acqua trattata.



Figura 7 Esempi di reti di titanio trattate con ossidi di iridio e rutenio (quella scura) e di platino (la rete più chiara) per la realizzazione dell'anodo

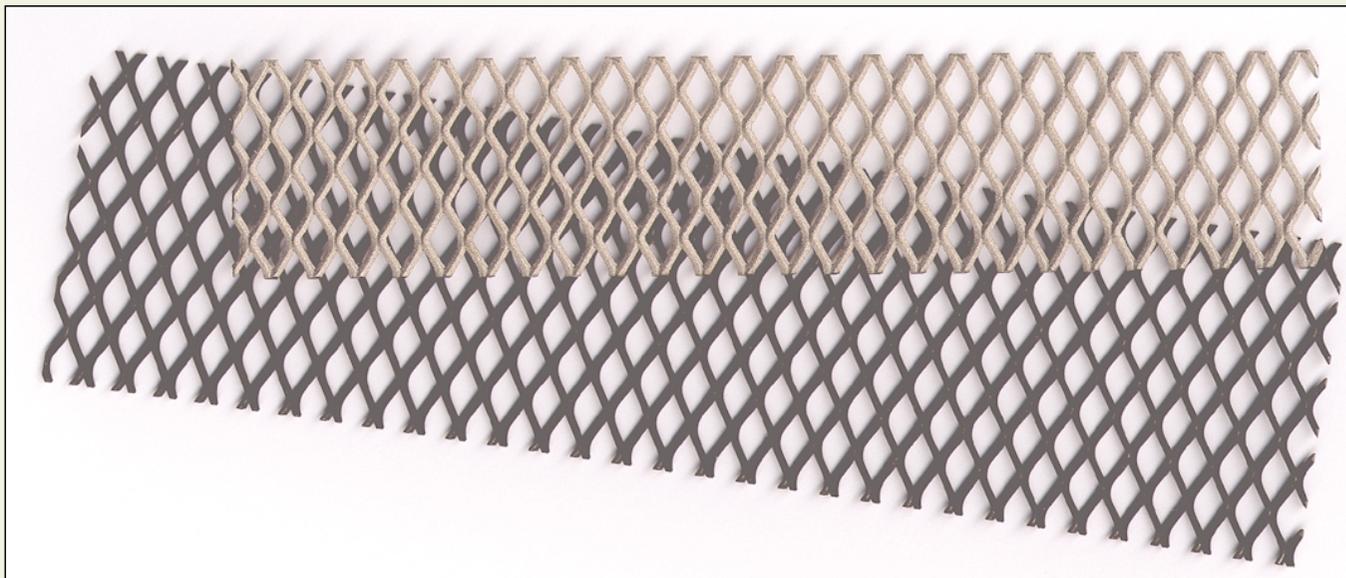


Figura 8 Vista dell'impianto pilota di ossidazione anodica da 10-20 l/h

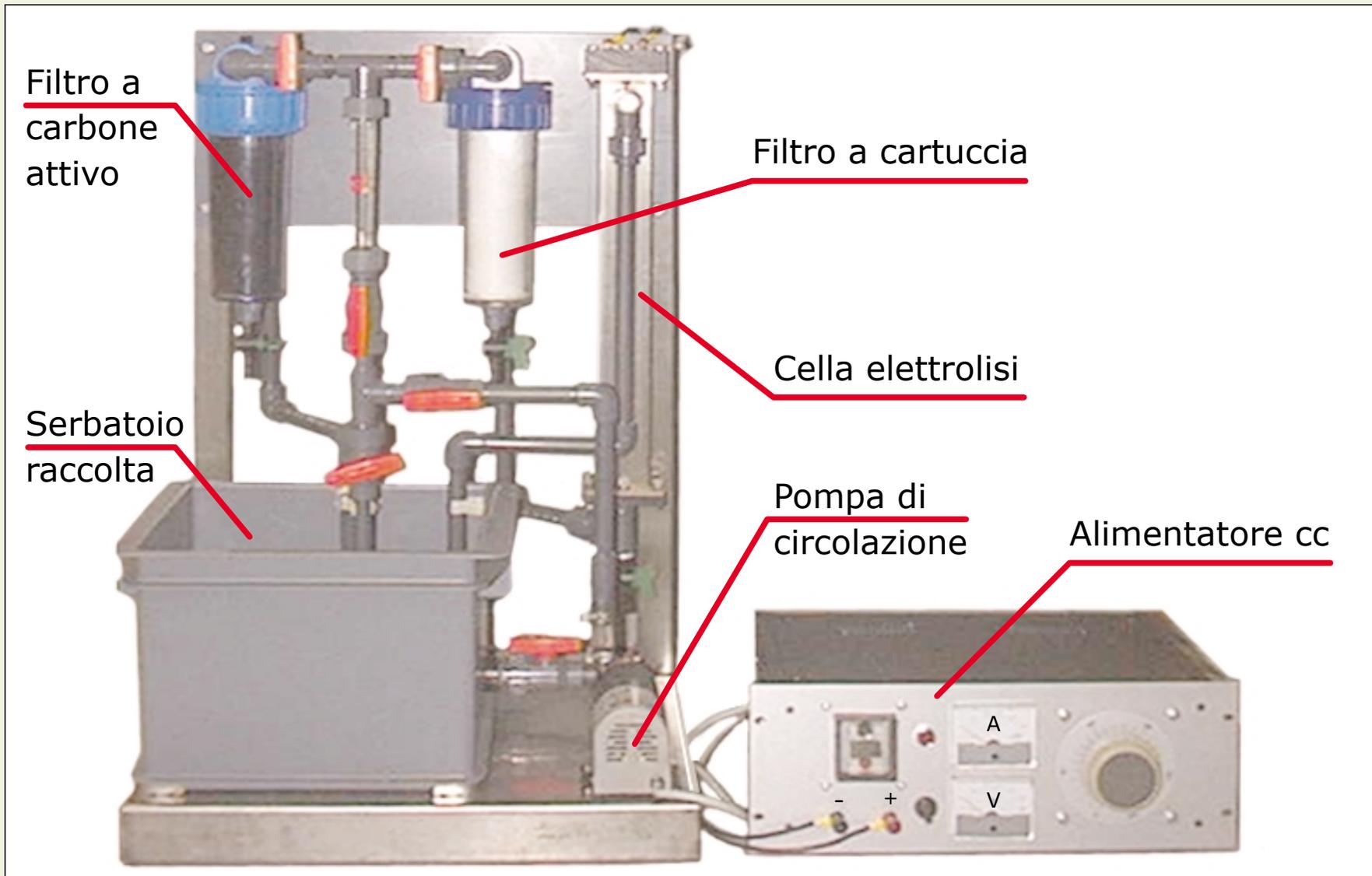


Figura 9 Decolorazione del bagno per ossidazione elettrolitica.
Il campione a sinistra è il bagno a fine tintura, gli altri sono prelevati durante l'ossidazione a distanza di 30' l'uno dall'altro.



Scarico bagno
pH 10,9
COD 1672
Conducibilità 81.800 $\mu\text{S}/\text{cm}$
NaCl circa 60 g/litro

Campione finale dopo 120' di ossidazione
pH 10,2
COD 214 (abbattimento dell'87.2%)
Conducibilità 81.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
NaCl circa 60 g/litro



Figura 10 Schema di impianto per la depurazione di 1-2 m³/h di scarico di tintoria ad alta salinità e recupero del sale.

