



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900483883
Data Deposito	11/12/1995
Data Pubblicazione	11/06/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	01	D		

Titolo

CO-PRECIPITANTE PER IL TRATTAMENTO DI ACQUE REFLUE, COMPOSIZIONE DI ESSO,
METODO PER LA SUA PREPARAZIONE.

6

Titolo: "Coprecipitante per il trattamento di acque reflue,
composizione di esso, metodo per la sua preparazione
e impiego di esso"

a nome: TORGGLER CHIMICA SPA

* * * * *

L'invenzione si riferisce ad un coprecipitante per il trattamento di acque reflue, secondo la parte classificante della rivendicazione 1, una composizione di esso secondo la parte classificante della rivendicazione 2, un metodo per la preparazione di esso secondo la parte classificante delle rivendicazioni 3, 4 e 5.

Gli alluminati di sodio ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) sono conosciuti da molti anni e, soprattutto negli USA, sono utilizzati quale flocculante per acque reflue di tipo misto (civili ed industriali) con ottimi risultati.

Il classico modello di azione, comunemente accettato, dei flocculanti commerciali è quello in cui, dopo l'aggiunta del reattivo alle acque reflue e la correzione del pH, si ha la formazione di idrossidi metallici (Al o Fe) colloidali; tale fase è seguita, dopo un tempo variabile a seconda del flocculante, da una seconda fase (ortocinetica) in cui avviene un'agglomerazione del colloide in microparticelle solide entro le quali, nella precipitazione, vengono trascinate anche particelle estranee e, parzialmente, gli idrossidi dei metalli pesanti.

Dr. Ing. ANTON AUSSERER

Albo prot. N. 390D

Anton Ausserer

6a

Il meccanismo è pertanto quello di una coprecipitazione mista ad adsorbimento ovvero un meccanismo prevalentemente fisico.

E' da notare che il suddetto meccanismo è comunque molto sensibile ai vari parametri fisici, alla composizione della soluzione, alla forza ionica ecc.

I tradizionali flocculanti affermati e diffusi su scala industriale non si dimostrano pienamente efficaci nell'abbattimento di reflui contenenti, per esempio boro, rame, piombo e anche nitrati.

Scopo della presente invenzione è pertanto proporre la preparazione di un agente atto ad essere impiegato come coadiuvante di precipitazione, per permettere un trattamento di acque reflue che sia indirizzato a coprire con la massima efficacia l'abbattimento in particolare di boro e di idrati dei metalli pesanti contenuti nelle acque da trattare.

Questo scopo è raggiunto secondo l'invenzione dalle caratteristiche della prima rivendicazione.

Il coprecipitante secondo l'invenzione è un prodotto concettualmente nuovo rispetto ai classici flocculanti. Infatti tale prodotto non è un flocculante vero e proprio, ma è più correttamente definibile come "ausiliario di flocculazione". Tale definizione è data in relazione al meccanismo di azione del prodotto.

L'azione del nuovo coprecipitante è presumibilmente basata

Dr. Ing. ANTON AUSSERER

Albo prot. Nr. 390D

ler

su un meccanismo diverso rispetto a quello tradizionale.

Questo coprecipitante (studiato inizialmente per la problematica del boro) sembrerebbe sfruttare un meccanismo chimico a due stadi. Nel primo stadio si ha la formazione di complessi solubili tra vari composti quali boro, rame, piombo ed il prodotto, nel secondo tali complessi solubili vengono coprecipitati con un idrato (generalmente di calcio) e vengono fissati in modo stabile ai fanghi che sono poi facilmente separati dalla soluzione. Il pH in tale fase è molto importante ed è specifico per il refluo trattato.

Tale meccanismo supposto è stato dedotto da dati sperimentali.

Esempi di confronto

Per vedere meglio le differenze operative del prodotto basta considerare le differenze di comportamento tra questo ed altri prodotti commerciali.

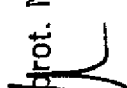
Si prende quale esempio (anche perché è quello ove si posseggono più dati) la metodica del boro.

Allo scopo sono state preparate 3 soluzioni diverse contenenti la stessa quantità di boro (30 ppm come B).

- a) Soluzione di acido borico in acqua distillata (con aggiunta di calcio e di magnesio per aumentare la durezza)
- b) Acqua di mare con contenuto in boro aumentato a 30 ppm.
- c) Soluzione salina corrispondente ad un'acqua di mare a contenuto di sali doppio (circa 40 g/l di cloruri e 20

Dr. Ing. ANTON AUSSERER

Albo Prot. Nr. 390D



62

g/litro di Na) ossia a forza ionica elevatissima.

Sono state eseguite prove su tutte e 3 le soluzioni sia con il coprecipitante secondo l'invenzione sia con altri prodotti commerciali.

A parità di condizioni operative (pH 9,5, dosaggio 0,5% , T = 50°C) si ottenevano i seguenti risultati:

PRODOTTO	abbattimento	abbattimento	abbattimento
	Boro	Boro	Boro
	soluzione a	soluzione b	soluzione c
Invenzione	90% o superiore	90% o superiore	90% o superiore
Cloruro ferrico	circa 40%	circa 30%	25-30%
40% e calce			
Alluminato di sodio o solfato di alluminio e calce	60-70%	55-60%	40-50%
Calce idrata	50%	40-50%	40%
polvere			

Si vede perfettamente la costanza del nuovo prodotto al variare della concentrazione salina della soluzione (forza ionica).

Tali prove sono state estese poi ai metalli pesanti dove si ha un ottimo comportamento, specie con piombo, rame e Cadmio.

Dr. Ing. ANTON AUSSERER
Albo prot. Nr. 390D

6

Resta ancora da verificare appieno un abbattimento dei Nitrati da parte del prodotto, osservato, ma non studiato a fondo.

Data la diversità del prodotto da quanto esiste in commercio è ovvio pensare che questo possa essere utilizzato ove gli altri prodotti falliscono.

Nel caso del Boro, come precedentemente citato, esistono allo stato attuale due metodi veramente efficaci per abbatterlo.

Il primo è quello utilizzando un brevetto americano US -A 4,755,298 ove il Boro viene complessato tramite opportune matrici organiche e quindi allontanato per ultracentrifugazione facendo parte di polimeri separabili fisicamente, il secondo invece considera l'utilizzo di resine a scambio anionico forte.

Per quanto riguarda il primo metodo è ovvio notare che questo è inapplicabile a grossi volumi di acqua quali quelli gestiti da un impianto di depurazione (anche per gli alti costi dei polimeri utilizzati). E' poi intuitivo pensare a quali ostacoli tecnici (e pericoli) presenterebbe la costruzione di ultracentrifughe adatte a tali volumi. Per il secondo metodo è ben noto che le resine funzionano ottimamente su quantità piccole di inquinanti e che quindi un carico superiore alle 10 ppm su volumi di acqua dell'ordine dei 10 m³/h vorrebbe dire 100 grammi ora di inquinante trattenu-

Dr. Ing. ANTON AUSSERER

Albo pro. Nr. 390D

65

to dalle resine. Tali carichi comporterebbero una rigenerazione delle resine in tempi molto brevi, addirittura dopo qualche ora di funzionamento anche perché non sarebbe il solo inquinante trattenuto. Bisogna poi considerare che il boro, come acido borico ha una K_a dell'ordine di 10^{-10} e quindi le resine dovrebbero operare in maniera adeguata su soluzioni con pH 11-12 con gli ovvi problemi impiantistici che ne conseguono.

Sarebbe poi interessante sapere dove andrebbero a finire gli scarti della rigenerazione delle resine. (È da notare che il rigenerante dovrebbe comunque essere una base forte e concentrata, il che creerebbe non pochi problemi di manipolazione e stoccaggio).

Il coprecipitante secondo l'invenzione a differenza di prodotti definibili "similari" è un liquido anziché un solido e può quindi essere facilmente dosato.

Può essere inoltre velocemente adattato alle strutture impiantistiche esistenti senza eccessivo aggravio di costi (necessita poi solo di un dosatore).

Per quanto riguarda i fanghi, pur essendo rilevanti come volume apparente sono ridotti drasticamente nei trattamenti successivi (quali essiccazione e pressatura) risultando alla fine minori di quelli ottenuti con altri flocculanti a parità di dosaggio.

In una prova comparativa con ferro cloruro a parità di do-

Dr. Ing. ANTON AUSSERER

Alba prot. Nr. 390D

6

saggio, di condizioni di reazione e di soluzione trattata (acque di lavaggio dei forni di una acciaieria) si è ottenuto un abbattimento confrontabile tra i 2 flocculanti per quanto riguarda ferro, alluminio e cromo, con risultati leggermente migliori da parte del nuovo coprecipitante, ma per quello relativo ai fanghi, dopo essiccazione a 105° C per 48 ore si è trovato un risultato in peso di fanghi sul trattamento con il nuovo prodotto di poco inferiore alla metà di quelli ottenuti con lo stesso trattamento tramite cloruro ferrico.

I pregi ed i difetti del prodotto vanno poi comunque saggiati sui particolari tipi di acqua dove il divario tra questo ed altri prodotti concorrenziali può in alcuni casi essere veramente notevole.

E' interessante notare che allo scarico l'effluente presenta una limpidezza particolare; infatti la torbidità misurata per altri flocculanti si aggira intorno alle 5 NTU, mentre quello del nuovo coprecipitante arriva anche alle 2 NTU senza grossi problemi.

Alla luce delle conoscenze attuali il nuovo prodotto ed i suoi cogeneri, pur non disdegnando acque di tipo cloacale, sembrano particolarmente efficaci nel trattamento di acque molto sporche ed in particolare di quelle contenenti inquinanti inorganici che interagiscono mineralogicamente con alluminio e silicio. Il calcio ed il magnesio comunque assumo-

Dr. Ing. ANTON AUSSERER

Albo prot. Nr. 390D

6

no un ruolo determinante nel funzionamento del sistema.

Esempio di una prova

Oggetto della prova:

Provare con tests su un campione reale l'efficacia del prodotto e confrontarlo con un flocculante commerciale.

Preparazione del campione:

Il campione (fornito dalla acciaieria precedentemente citata) è stato preparato utilizzando sia le acque provenienti dal lavaggio dei fumi del forno primario (acqua acida) sia le acque provenienti dal lavaggio fumi del forno secondario (acque altamente basiche). L'acqua basica presenta un pH di 11,85 u.pH mentre quella acida presenta un pH di 5,25 u.pH. Il campione da trattare contiene inoltre un altissimo sospeso (sotto forma di microsospensione di polveri finissime) ed è stato preparato utilizzando 4 parti di acqua acida ed una di alcalina. Il pH della soluzione ottenuta era circa alla neutralità ed è stato poi portato a 1,65 u.pH con acido solforico per simulare le condizioni operative reali.

Trattamento del campione:

Sono state aggiunte 20 ppm di Fe^{2+} alla soluzione per ridurre il cromo, presente come esavalente, a Cr^{3+} per poterlo abbattere.

Si sono trattati 500 cc di refluo con: 0,5 di coprecipitante nuovo (soluzione A) e 0,5 cc di Cloruro Ferrico 40% (soluzione B). Entrambe le soluzioni sono state portate a pH 8,50

Dr. Ing. ANTON AUSSERER

Albo prot. Nr. 390D

6a

con calce idrata, aggiungendo 2 cc di polielettrolita anionico 2540 dopo 15 minuti di agitazione.

Entrambe le soluzioni sono rimaste a sedimentare per diverse ore.

Risultati:

La soluzione trattata con il nuovo coprecipitante presenta un volume di fanghi equivalente a quella trattata con la medesima quantità di cloruro ferrico ed inoltre appare totalmente limpida a differenza di quella trattata con cloruro ferrico che presenta una microtorbidità dovuta a sospensioni di carattere browniano. Per quanto riguarda il pH, dopo 24 ore di sedimentazione la soluzione trattata con il coprecipitante secondo l'invenzione presentava lo stesso pH di fine processo, ossia 8,51, mentre quella trattata con cloruro ferrico era scesa a pH 8,11. Nella parte analitica si sono dosati i seguenti metalli:

ferro, cromo, alluminio

ottenendo i risultati sotto riportati

<u>soluzioni</u>	<u>Fe (mg/l)</u>	<u>Cr (mg/l)</u>	<u>Al (mg/l)</u>
<u>soluzione da trattare</u>	95.20	8.02	0.30
<u>soluzione A</u>	0.00	0.01	0.00
<u>trattata</u>			
<u>soluzione B</u>	0.02	0.02	0.00
<u>trattata</u>			

Jr. Ing. ANTON AUSSERER

Albo prof. Nr. 390D

6

Conclusioni:

Si può concludere che, su tale tipo di acqua trattata, il coprecipitante alluminosilicatico si comporta molto bene per quanto riguarda la chiarificazione dell'acqua in oggetto, inoltre si comporta altrettanto bene per quel che riguarda l'abbattimento dei metalli in esame ed è perfettamente confrontabile con il cloruro ferrico commerciale per quanto riguarda la resa chimica.

I fanghi alluminio-silicatici, comunque, pur essendo di pari volume a quelli del cloruro ferrico come volume si presentano molto più fioccosi e quindi facilmente disidratabili. (Infatti dopo essiccazione quelli alluminio-silicatici presentavano un peso pari alla metà di quelli ferrici).

Dr. Ing. ANTON AUSSENER
Albo prot. N. 390D

62

R I V E N D I C A Z I O N I

1. Coprecipitante per il trattamento di acque reflue, caratterizzato dai seguenti reattivi:

silicato di sodio tecnico	Bè 38-40
alluminato di sodio liquido	Al_2O_3 (18%) Na_2O (19%)
soda caustica tecnica	Soluzione al 50%
potassa caustica tecnica	Soluzione al 50%

2. Composizione di reattivi secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che essa presenta i seguenti dosaggi:

Reattivo	Dosaggio %
silicato di sodio	68,81
alluminato di sodio	6,88
soda caustica	18,35
potassa caustica	5,96
TOTALE	100,00

3. Metodo per la preparazione di una composizione secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che viene ottenuta una prima soluzione, in cui si uniscono la soda caustica ed il silicato di sodio e si pongono sotto agitazione sino ad ottenere una soluzione omogenea, e si prepara una seconda soluzione in cui si uniscono l'alluminato di sodio e la potassa caustica e si mettono sotto agitazione sino ad ottenere una soluzione omogenea.
4. Metodo secondo la rivendicazione 3 per ottenere un copre-

Dr. Ing. ANTON AUSSERER

Albo prot. Nr. 390D

6r

cipitante secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si mette in un becker opportuno la prima soluzione e, sotto forte agitazione, lentamente si aggiunge la seconda soluzione, il prodotto è pronto dopo circa 3 minuti di ebollizione vivace (aspetto limpido e trasparente).

5. Metodo per la preparazione di un prodotto secondo le rivendicazioni 1 e 4, caratterizzato dal fatto che si pone in un becker opportuno la prima soluzione, si riscalda fino all'ebollizione ed a questo punto si comincia ad aggiungere molto lentamente la seconda soluzione cercando di evitare la formazione di grossi agglomeri silicatici e, nel contempo di mantenere la soluzione in ebollizione; alla fine dell'aggiunta della seconda soluzione, raggiunta la trasparenza, il prodotto risulta pronto dopo circa 3 minuti di ebollizione continuata.
6. Impiego di un prodotto secondo la rivendicazione 1 per la precipitazione di boro da acque reflue.
7. Impiego di un prodotto secondo la rivendicazione 1 per la precipitazione dei metalli pesanti.
8. Impiego di un prodotto secondo la rivendicazione 1, per la precipitazione di nitrati e/o nitriti in acque reflue.

Per incarico della richiedente:

TORGGLER CHIMICA SPA

Il mandatario

Dr. Ing. ANTON AUSSERER

Albo prot. N. 390D
Anton Ausserer