

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901915054A1

Publication Date

20120810

Applicant

ECOTEC S.R.L.

Title

METODO PER DECONTAMINARE, CON L'USO DI ULTRASUONI, ACQUE  
AMBIENTALI, CIVILI ED INDUSTRIALI.

## METODO PER DECONTAMINARE, CON L'USO DI ULTRASUONI, ACQUE AMBIENTALI, CIVILI ED INDUSTRIALI

\*\*\*\*\*

La presente invenzione si riferisce al settore tecnologico della decontaminazione delle acque reflue. Essa ha per oggetto un metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti pericolosi per l'ambiente e la salute, ad esempio composti di ferro e manganese, idrocarburi aromatici e/o paraffinici e composti organici in generale, anche particolarmente resistenti ad altri trattamenti, mediante un processo di ossidazione con ozono e/o acqua ossigenata in presenza di ultrasuoni.

Come è noto, metodi di questo tipo fanno già parte dello stato della tecnica. US 2009/162258 descrive ad esempio un metodo per la decontaminazione di acque mediante trattamento con ultrasuoni di frequenza 20-100 KHz eventualmente in presenza di quantità indeterminate di ozono e/o perossido di idrogeno. In US 2010/0279373 viene descritto un metodo per distruggere i microrganismi contenuti in colture di cellule umane o animali con ultrasuoni di frequenza 200 KHz – 10MHz in presenza di una quantità indeterminata di microbolle di un gas che può essere aria, ossigeno o ozono.

L'adozione del metodo secondo la presente invenzione consente di ossidare anche composti particolarmente resistenti all'ossidazione, quali ad esempio MTBE metilterzbutiletere, molto più efficacemente rispetto all'utilizzo dell'ozono e/o dell'acqua ossigenata utilizzati sia singolarmente che in combinazione.

L'uso combinato di ultrasuoni con ozono ed eventualmente  $H_2O_2$  produce un sinergico aumento di resa e cinetica del processo di degradazione. Ad esempio, il solo trattamento di ozonizzazione consente di ottenere il 70 – 90 % di abbattimento ed è quindi molto più efficace del trattamento con i soli ultrasuoni, la cui efficienza è pari al 3 – 4 %. La combinazione dei suddetti trattamenti chimico e fisico secondo l'invenzione consente di raggiungere un abbattimento fino al 88 – 99%, che è quindi più efficace della somma dei due trattamenti

considerati singolarmente. Allo stesso modo, l'uso combinato dei trattamenti chimico e fisico consente di incrementare di più del 20% la cinetica di degradazione degli inquinanti rispetto alle cinetiche ottenute, con ciascuno dei due trattamenti di ossidazione, in assenza di ultrasuoni. Questo è dovuto alla elevata produzione di radicali ossidrilici, unita all'elevato grado di trasferimento di massa prodotto dalla presenza degli ultrasuoni.

L'invenzione consente, pertanto, di trattare acque ambientali, civili ed industriali per essere riutilizzate nei cicli produttivi, ad esempio per la produzione di vapore o per essere scaricate ai sensi di legge.

È quindi oggetto della presente invenzione un metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute, caratterizzato dal fatto di comprendere essenzialmente le seguenti operazioni:

- i) trattamento dell'acqua da decontaminare con ozono sotto pressione in quantità da 1 a 500 g/m<sup>3</sup> ed eventualmente con perossido di idrogeno al 30-60%, aggiunto all'acqua da decontaminare prima, durante o dopo l'aggiunta di ozono, in quantità compresa tra 0,01 e 3 g per grammo di ozono;
- ii) utilizzo di ultrasuoni (101-1000 KHz), ed eventualmente di radiazioni ultraviolette, prima, durante o dopo il trattamento sub i);

iii) eventuale trattamento finale dell'ozono residuo proveniente dal trattamento sub i) per l'eliminazione di ogni rischio ambientale;

iv) eventuale condizionamento del pH a valori alcalini, nel caso in cui l'acqua da decontaminare, per effetto del trattamento con ozono, esibisca un pH acido.

Lo stadio i) del metodo secondo la presente invenzione può preferibilmente aver luogo ad una pressione di ozono compresa fra 0,5 e 3 bar ( $0,5 \cdot 10^5$ - $3 \cdot 10^5$  Pa).

Lo stadio iii), relativo all'ozono residuo, può essere di tipo termico oppure catalitico. Nel caso di trattamento termico, la temperatura è compresa fra 300 e 400°C. Nel caso di trattamento catalitico, il catalizzatore può essere ad esempio scelto dal gruppo comprendente metalli di transizione, ossidi e sali di metalli di transizione e loro combinazioni. Buoni risultati si sono ad esempio ottenuti con sali d'argento.

La fase i) può essere effettuata in più stadi, con riciclo dell'ozono residuo dallo stadio precedente allo stadio successivo, o viceversa.

Nella fase ii) possono essere adottati sistemi di sonicazione diretti e/o indiretti.

Il pH dell'acqua da decontaminare, nello stadio iv), può essere condizionato a valori compresi fra 7,1 e 9,5. Il condizionamento del pH può essere fatto mediante aggiunta di un agente alcalinizzante. Preferibilmente, viene impiegata come agente alcalinizzante la soda caustica (NaOH) in soluzione acquosa.

Il metodo secondo l'invenzione per la decontaminazione di acque ambientali, civili e industriali contenenti sostanze dannose per l'ambiente e la salute, può essere applicato con successo ad acque di falda contaminate da oli minerali e/o idrocarburi, aromatici e/oppure alifatici, eventualmente alogenati; ad acque di falda contaminate da composti di ferro e/o di manganese; ad acque contaminate da composti inorganici o organici contenenti zolfo, solventi, metil t-butil etere ed eteri in generale, pesticidi, antiparassitari, clorurati, esteri, alcoli,

## **RIVENDICAZIONI**

1. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute, caratterizzato dal fatto di comprendere essenzialmente le seguenti operazioni:

- i) trattamento dell'acqua da decontaminare con ozono in quantità da 1 a 500 g/m<sup>3</sup> ed eventualmente con perossido di idrogeno al 30 - 60%, aggiunto all'acqua da decontaminare prima, durante o dopo l'aggiunta di ozono, in quantità compresa fra 0.01 e 3 g per grammo di O<sub>3</sub>;
- ii) utilizzo di ultrasuoni con frequenza compresa nell'intervallo 101-1000 KHz, ed eventualmente di radiazioni ultraviolette, prima, durante o dopo il trattamento sub i);
- iii) eventuale trattamento finale dell'ozono residuo proveniente dal trattamento sub i) per l'eliminazione di ogni rischio ambientale;
- iv) eventuale condizionamento del pH a valori alcalini, nel caso in cui l'acqua da decontaminare, per effetto del trattamento con ozono, esibisca un pH acido.

2. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da rivendicazione 1, in cui la pressione dell'ozono nello stadio i) è compresa fra 0,5 e 3 bar (0,5.10<sup>5</sup>-3.10<sup>5</sup> Pa).

3. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da rivendicazioni 1 o 2, in cui il trattamento iii) dell'ozono residuo è di tipo termico, essendo la temperatura di trattamento compresa fra 300 e 400°C.

4. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da rivendicazioni 1 o 2, in cui il trattamento iii) dell'ozono residuo è di tipo catalitico, essendo il catalizzatore scelto preferibilmente dal gruppo comprendente metalli di transizione, ossidi e sali di metalli di transizione, e loro combinazioni.

5. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da rivendicazione 4, in cui il catalizzatore è costituito da uno o più sali d'argento.

6. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il trattamento i) viene effettuato in più stadi, con riciclo dell'ozono residuo dallo stadio precedente allo stadio successivo, o viceversa.

7. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui il pH dell'acqua da decontaminare è condizionato a valori compresi fra 7,1 e 9,5.

8. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il condizionamento del pH è eseguito mediante aggiunta di un agente alcalinizzante.

9. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da rivendicazione 8, in cui l'agente alcalinizzante è preferibilmente NaOH in soluzione acquosa.

10. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le acque ambientali, civili ed industriali da decontaminare sono scelte dal gruppo comprendente: acque di falda contaminate da oli minerali e/o idrocarburi, aromatici e/oppure alifatici eventualmente alogenati; acque di falda contaminate da composti di ferro e/oppure manganese; acque contaminate da composti inorganici e organici contenenti zolfo, solventi, eteri, metil t-butil etere, pesticidi, clorurati, esteri alcoli, glicoli; acque a media ed alta salinità (acque di ballast) provenienti dal lavaggio di tanks e contaminate da solventi ed aromatici; acque di raffreddamento (cooling towers) a media salinità, contaminate da oli minerali ed aromatici.

11. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui nel trattamento i) vengono impiegate radiazioni ultraviolette.

12. Metodo di decontaminazione di acque ambientali, civili ed industriali, contenenti composti dannosi per l'ambiente e la salute come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il trattamento i) viene effettuato mediante ozono ed eventualmente  $H_2O_2$ , in presenza di sistemi di sonicazione diretti o indiretti.

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

PROCESS FOR DECONTAMINATION OF AMBIENT, CIVIL AND  
INDUSTRIAL WATERS BY ULTRASOUNDS

-----

CLAIMS

1. Process for decontamination of ambient, civil and industrial waters, containing compounds harmful for environment and health, characterized in that it essentially comprises the following operations:

i) treatment of water to be decontaminated by ozone in an amount between 1 and 500 g/m<sup>3</sup> and/or with 30% - 60% oxygen peroxide, added to the water to be decontaminated before, during or after the adding of ozone, in an amount between 0.01 and e g per gram of O<sub>3</sub>;

ii) use of ultrasounds at a frequency between 20 and 1000 KHz, and possibly ultraviolet radiations, before, while or after the treatment under step i);

iii) possible final treatment of residual ozone from treatment under step i) to eliminate every environmental risk;

iv) possible conditioning of pH at alkaline values, in case water to be decontaminated has an acid pH, due to treatment by ozone.

2. Process for decontamination of ambient, civil and industrial waters, containing compounds harmful for environment and health as claimed in claim 1, wherein pressure of ozone during step i) is included within the range of 0.5 and 3 bar (0.5 10<sup>5</sup> - 3 10<sup>5</sup> Pa).

3. Process for decontamination of ambient, civil and

industrial waters, containing compounds harmful for environment and health as claimed in claim 1 or 2, wherein treatment under step iii) of residual ozone is a thermal treatment, treatment temperature being included within the range of 300°C - 400°C.

4. Process for decontamination of ambient, civil and industrial waters, containing compounds harmful for environment and health as claimed in claim 1 or 2, wherein treatment under step iii) of residual ozone is of the catalytic type, catalyst being preferably chosen from the group comprising transition metals, their oxides and salts, and their combinations.

5. Process for decontamination of ambient, civil and industrial waters, containing compounds harmful for environment and health as claimed in claim 4, wherein catalyst is comprised of one or more silver salts.

6. Process for decontamination of ambient, civil and industrial waters, containing compounds harmful for environment and health according to one of the preceding claims, wherein treatment under step i) is carried out by different steps, recycling residual ozone from previous step or from following step, or vice versa.

7. Process for decontamination of ambient, civil and industrial waters, containing compounds harmful for environment and health according to one of the preceding claims, wherein pH of water to be decontaminated is conditioned at values within the range between 7.1 - 9.5.

8. Process for decontamination of ambient, civil and

industrial waters, containing compounds harmful for environment and health according to one of the preceding claims, wherein pH conditioning is carried out by adding an alkalizing agent.

9. Process for decontamination of ambient, civil and industrial waters, containing compounds harmful for environment and health as claimed in claim 8, wherein alkalizing agent is preferably NaOH within an aqueous solution.

10. Process for decontamination of ambient, civil and industrial waters, containing compounds harmful for environment and health according to one of the preceding claims, wherein ambient, civil and industrial waters to be decontaminated are chosen from the group comprising: groundwater contaminated by mineral oils and/or aromatic and/or aliphatic hydrocarbons, eventually halogenated hydrocarbons; groundwater contaminated by iron and/or manganese compounds; water contaminated by inorganic and/or organic compounds containing sulfur, solvents, ethers, methyl t-butyl ether, pesticides, chlorides, ester alcohols, glycols; water with medium and high salinity (ballast water) arriving from washing of tanks and contaminated by solvents and aromatic substances; cooling waters (cooling towers) with a medium salinity, contaminated by mineral and aromatic oils.

11. Process for decontamination of ambient, civil and industrial waters, containing compounds harmful for environment and health according to one of the preceding claims, wherein ultraviolet radiations are

employed in treatment of step i).

12. Process for decontamination of ambient, civil and industrial waters, containing compounds harmful for environment and health according to one of the preceding claims, wherein treatment i) is carried out by ozone and/or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in presence of direct or indirect sonic systems.

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.