MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102008901683387
Data Deposito	02/12/2008
Data Pubblicazione	02/06/2010

Classifiche IPC

Titolo

METODO PER L'ABBATTIMENTO DI CONCENTRAZIONI RECALCITRANTI DI CROMO IN REFLUI ACQUOSI CON SOSTANZE ORGANICHE

I0133264/GZ

TITOLARE: UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DESCRIZIONE

Campo di applicazione

Forma oggetto della presente invenzione un metodo per l'abbattimento di concentrazioni recalcitranti di cromo in reflui acquosi con sostanze organiche.

Vantaggiosamente, il metodo secondo l'invenzione può essere applicato, in particolare, su reflui acquosi industriali, in particolare provenienti da concerie, già sottoposti a trattamenti tradizionali di abbattimento del cromo.

Stato della tecnica

Il problema del cromo come agente inquinante e cancerogeno è uno dei più sentiti nel settore ambientale.

Il cromo trivalente o Cr(III) non è di per sé tossico, ma può facilmente trasformasi in cromo esavalente (altamente nocivo, cancerogeno e mutageno) nelle normali condizioni delle aree di terreno inquinate dallo stesso. Infatti è sufficiente un ambiente acido in grado di attivarne l'ossidazione all'aria. Come è noto, di norma, le piogge formano un ambiente acido.

La pericolosità del cromo esavalente deriva dalla sua alta solubilità in acqua, che gli permette di

disperdersi velocemente all'interno delle falde acquifere e nel terreno. I composti formati dal cromo esavalente tendono così ad accumularsi nella catena alimentare degli organismi acquatici fino a raggiungere gli essere umani, causando gravi malattie a tutte le forme di vita coinvolte.

L'ammontare dei composti del cromo esavalente rilasciati nell'ambiente, principalmente ad opera delle industrie metallurgiche, delle attività agricole e delle discariche di rifiuti, ha registrato un enorme incremento negli ultimi vent'anni.

La direttiva quadro sulle acque 2000/60/CE considera, pertanto, il cromo esavalente tra le sostanze pericolose da bandire. Le stesse norme prevedono una graduale diminuzione dei limiti di rilascio di cromo nell'ambiente, individuando il limite di 4 μg/L al di sotto del quale entro il 2008 dovrà scendere la concentrazione di cromo totale nei corpi idrici naturali (0,7 μg/L nel caso delle acque marine), valore che dovrà ridursi ulteriormente al di sotto di 0,7 μg/L (0,5μg/L per le acque marine) entro il 2015 e fissando per il 2020 il termine ultimo per la cessazione di ogni forma di rilascio nell'ambiente. Gli attuali limiti di legge prevedono che possa essere scaricata in corpi d'acqua superficiali una concentrazione limite di 2

mg/L per quanto riguarda il Cr(III) e 0,2 mg/L per quanto riguarda il Cr(VI).

Nel settore del trattamento di reflui al cromo provenienti da concerie, industrie tessili e dei coloranti, industrie chimiche di sintesi, industrie galvaniche e dell'acciaio, è quindi sempre più sentita l'esigenza di ridurre lo scarico di Cr(III) in acque di superficie al fine di rientrare nei limiti sopra citati.

Particolarmente sentita è l'esigenza per società che trattano anche o in particolare reflui al cromo provenienti da concerie. Almeno per il momento non è infatti possibile ipotizzare l'eliminazione di trattamenti al cromo nel settore conciario. Come è noto, la concia delle pelli al cromo è, infatti, uno dei processi di concia più apprezzati per la qualità delle pelli prodotte, che risultano essere più resistenti e versatili alla pigmentazione. Nonostante ci siano numerose tecniche di concia alternative, quella al cromo risulta essere ancora la più utilizzata appunto per l'ineguagliabile qualità.

Più in dettaglio, l'aggiunta del cromo avviene sotto forma di un sale trivalente. In particolare il sale più utilizzato è il solfato basico di cromo $Cr(OH)SO_4$. Il cromo trivalente utilizzato nei bagni di concia viene

solo parzialmente recuperato e riciclato durante i processi di lavorazione delle pelli, perché, in generale, il recupero risulta poco conveniente e soprattutto perché le pelli conciate con cromo di riciclo risultano essere meno pregiate.

Il problema del trattamento di reflui conciari al cromo si pone anche per impianti che non effettuano direttamente la concia al cromo ma che trattano pelli già conciate. Anche semplici processi di lavaggio, riconcia, rasatura, tintura o rifinizione di pelli conciate al cromo comportano la produzione di reflui con alte concentrazioni di cromo trivalente.

Generalmente, i trattamenti tradizionali di abbattimento del cromo da reflui industriali contenenti cromo prevedono una prima fase di sedimentazione primaria dove circa l'80% del Cr(III) viene abbattuto come $Cr(OH)_3$ tramite aggiustamento del pH a valori fortemente basici (generalmente fino a pH pari a 10) con agenti coagulanti, quali sali e basi di ferro e alluminio. Seguono quindi fasi di trattamento biologico con una durata di alcuni giorni che permettono un'ulteriore importante riduzione della concentrazione di Cr(III). Considerando un refluo in ingresso al depuratore con concentrazioni di Cr(III) dell'ordine di circa 90-100 mg/L, nelle migliori condizioni operative

il refluo trattato in uscita avrà concentrazioni residue di Cr(III) dell'ordine di circa 0,5 - 0,4 mg/L. Generalmente, il refluo trattato ha valori di pH leggermente basici (pH non superiori a 8).

Un refluo trattato in uscita ad un depuratore funzionante come sopra descritto ha quindi valori di concentrazione del Cr ben al di sotto degli attuali limiti di immissione in corpi d'acqua superficiali (2 mg/L), tenendo conto anche dell'effetto di diluizione del refluo al momento dell'immissione nei corpi idrici di scarico.

Tali valori di concentrazione non sono però generalmente sufficienti per raggiungere il limite di 0,7 μg/L di Cr totale disciolto nei corsi d'acqua imposto per il 2008 e quindi neppure per i limiti futuri, a meno di non ipotizzare lo scarico in corsi d'acqua poco inquinati a monte e aventi una portata d'acqua notevole.

In realtà, la situazione più frequente è proprio quella di reflui trattati immessi in corpi idrici di scarsa portata e con qualità dell'acqua già pessima a monte del depuratore. In queste condizioni si può stimare, in generale, che per raggiungere il valore di 0,7 μg/L di Cr totale il limite massimo di concentrazione di Cr prima della diluizione deve scendere a 0,2 mg/L. In

altre parole è necessario dimezzare gli attuali valori di scarico in uscita da un depuratore di tipo tradizionale.

Ad oggi non sono tuttavia noti trattamenti che permettano di abbassare le concentrazioni di Cr al di sotto di 0,5 - 0,4 mg/L senza portare il pH del refluo a valori sensibilmente basici. Gli attuali processi di abbattimento del cromo non sono infatti in grado, neppure se protratti ad oltranza, di raggiungere i livelli di concentrazioni imposti dalla normativa più recente. Il problema si accentua nel caso di grandi volumi di refluo da trattare, che possono anche essere dell'ordine di 50.000 m^3/giorno.

L'aggiustamento del pH a valori fortemente basici, comunque non oltre pH 12 (valore oltre il quale si ha nuovamente la solubilizzazione del cromo), non è tuttavia operativamente praticabile se si devono trattare elevate portate di refluo da trattare. Si avrebbero infatti costi elevati legati al consumo di reagenti e la generazione di quantità notevoli di fanghi.

Concentrazioni di Cr di circa 0,5 - 0,4 mg/L in reflui con pH leggermente basici sono quindi ad oggi considerate non abbattibili e definite come recalcitranti.

In realtà il Cr(III) - specie maggiormente presente nei reflui - avrebbe di per sé una solubilità in ambiente acquoso molto bassa. Come è noto, la solubilità del Cr(III) in acqua è tuttavia fortemente influenzata da diversi fattori, come le concentrazioni di specie inorganiche come i cloruri ed i solfati e le concentrazioni di specie organiche capaci di formare complessi con il Cr(III) molto stabili e solubili.

Tenuto conto del fatto che negli impianti di depurazione vengono convogliati reflui di produzioni diversificate, contenenti elevate concentrazioni di specie organiche, in questo contesto assume rilevanza particolare il ruolo giocato dalle concentrazioni organiche nel refluo da trattare. È tipico da questo punto di vista il caso dei reflui provenienti dall'industria conciaria, aventi una componente organica variegata e composta, in particolare, da residui proteici derivanti dalle pelli, tannini sintetici e naturali, acidi policarbossilici usati in fase di concia come mascheranti per migliorare la penetrazione del Cr (III) nelle pelli e quindi migliorarne la qualità.

Presentazione dell'invenzione

Pertanto, scopo della presente invenzione è quello di eliminare gli inconvenienti della tecnica nota sopra

descritta, mettendo a disposizione un metodo per l'abbattimento di concentrazioni recalcitranti di cromo da reflui acquosi con sostanze organiche, che permetta di abbassare sensibilmente le concentrazioni di cromo in reflui a pH neutro o leggermente basico rispetto a quelle attualmente ottenibili senza aggiunta di reagenti basici.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è quello di mettere a disposizione un metodo per l'abbattimento di concentrazioni recalcitranti di cromo da reflui acquosi con sostanze organiche, che permetta di abbattere in maniera sostanzialmente completa il cromo presente in soluzione senza aggiunta di reagenti basici.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è quello di mettere a disposizione un metodo per l'abbattimento di concentrazioni recalcitranti di cromo da reflui acquosi con sostanze organiche, che sia operativamente semplice ed economicamente conveniente anche se applicato per il trattamento di portate di refluo dell'ordine di alcune decine di migliaia di m^3 al giorno.

Breve descrizione dei disegni

Le caratteristiche tecniche dell'invenzione, secondo i suddetti scopi, sono chiaramente riscontrabili dal

contenuto delle rivendicazioni sotto riportate ed i vantaggi della stessa risulteranno maggiormente evidenti nella descrizione dettagliata che segue, fatta con riferimento ai disegni allegati, che ne rappresentano una o più forme di realizzazione puramente esemplificative e non limitative, in cui:

- la Figura 1 mostra un diagramma schematico di una prima forma applicativa del metodo secondo l'invenzione;
- la Figura 2 mostra l'andamento della concentrazione di cromo totale in funzione del consumo di carica elettrica in un refluo trattato con il metodo secondo una prima forma applicativa dell'invenzione;
- la Figura 3 mostra un diagramma schematico di una variante particolarmente preferita di una seconda forma applicativa del metodo secondo l'invenzione;
- le Figure 4 e 5 mostrano l'andamento della concentrazione di cromo totale in funzione del consumo di carica elettrica in un refluo trattato con il metodo in accordo ad una seconda forma applicativa dell'invenzione utilizzando durante una fase di elettrocoagulazione rispettivamente coppie di elettrodi sacrificali in ferro e coppie di elettrodi sacrificali, di cui uno in ferro e l'altro in alluminio;
- le Figure 6 e 7 mostrano l'andamento del TOC in

funzione del consumo di carica elettrica in un refluo trattato con il metodo in accordo ad una seconda forma applicativa dell'invenzione utilizzando durante una fase di elettrocoagulazione rispettivamente coppie di elettrodi sacrificali in ferro e coppie di elettrodi sacrificali di cui uno in ferro e l'altro in alluminio; e

- le Figure 8 e 9 mostrano uno schema semplificato rispettivamente di un impianto pilota e di un impianto di depurazione per l'implementazione del metodo in accordo ad una variante particolarmente preferita di una seconda forma applicativa dell'invenzione.

Descrizione dettagliata

La presente invenzione si riferisce ad un metodo per l'abbattimento di concentrazioni recalcitranti di cromo in reflui acquosi con sostanze organiche.

Vantaggiosamente, il metodo secondo l'invenzione si presta ad essere applicato, in particolare, su reflui acquosi industriali, specialmente quelli provenienti da concerie, già sottoposti a trattamenti tradizionali di abbattimento del cromo.

Qui e nel seguito della descrizione il termine di "abbattimento" si riferisce in via del tutto generale ad una riduzione delle concentrazioni di cromo in soluzione, e non necessariamente alla sua eliminazione.

Con l'espressione "concentrazioni recalcitranti di cromo" ci si riferisce a soluzioni acquose di cromo, sia esso trivalente Cr(III) o esavalente Cr(VI), aventi concentrazioni di cromo totale nell'ordine di 0,4 - 0,5 mg/L e pH leggermente basici, i.e non superiori a 9.

In via del tutto generale il metodo secondo l'invenzione si propone di favorire la precipitazione del Cr(III) (di per sé poco solubile a pH leggermente basici) agendo sui complessi che legano il Cr(III) alle sostanze organiche trattenendolo in soluzione. In particolare il metodo si propone quindi di ridurre la concentrazione di cromo passando anche attraverso un abbattimento delle sostanze organiche in soluzione.

In accordo ad una prima forma applicativa dell'invenzione, il metodo per l'abbattimento di concentrazioni recalcitranti di cromo in reflui acquosi con sostanze organiche prevede una fase di trattamento del refluo per elettrocoagulazione.

La tecnica dell'elettrocoagulazione è di per sé nota e non sarà pertanto oggetto di specifica descrizione.

Preferibilmente, per il trattamento di elettrocoagulazione come anodi sacrificali si utilizzano coppie di elettrodi in ferro, alluminio e/o loro leghe. A tale scopo possono essere utilizzati coppie di elettrodi in ferro, coppie di elettrodi in

alluminio oppure coppie di anodi, di cui uno in ferro e l'altro in alluminio.

È preferibile che gli anodi utilizzati, indipendentemente dal fatto che siano in ferro o alluminio, non contengano cromo.

Durante il trattamento di elettrocoagulazione, per elettrolisi degli anodi sacrificali vengono a prodursi ioni Fe(II) e Fe(III) (quest'ultimi generati per ossidazione degli ioni Fe(II) e/o ioni Al(III). Questi ioni tendono a formare con le sostanze organiche complessi più stabili e meno solubili di quelli formati dal Cr(III). Con conseguenza, si ha che gli ioni Fe(II) e Fe(III) e/o Al(III) tendono a sostituire il cromo decomplessandolo, permettendogli quindi di precipitare come idrato o coprecipitare assieme ai complessi (meno solubili) formati da tali ioni con le sostanze organiche.

Preferibilmente, si utilizzano coppie di elettrodi sacrificali in ferro.

In accordo ad una variante preferita della suddetta prima forma applicativa, il trattamento di elettrocoagulazione viene condotto utilizzando coppie di elettrodi entrambi in ferro.

Come sarà ripreso più avanti, utilizzando elettrodi in ferro invece di elettrodi di ferro e alluminio, si

rileva infatti - a parità di altre condizioni - una riduzione più marcata della concentrazione del cromo.

Preferibilmente, ciascuna coppia di elettrodi viene fatta operare alternando la polarità ossia facendo operare alternativamente ciascun elettrodo come anodo sacrificale e come catodo.

Questo è particolarmente vantaggioso nel caso in cui si utilizzino coppie di elettrodi in ferro, dato che si riesce a dimezzare la produzione di fanghi. Ciò è dovuto al fatto che se all'anodo c'è dissoluzione di Fe metallico a Fe(II), al catodo c'è, almeno in parte, la riduzione del Fe(II) a Fe metallico secondo la reazione $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ (con potenziale standard pari a -0,440 V vs SHE, Standard Hydrogen Electrode).

In questo modo si riesce a decomplessare il cromo e quindi a farlo precipitare sfruttando sostanzialmente l'azione di tutti gli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} generati, lasciando però nel refluo - a generare complessi che precipitano in forma di fanghi - solo una parte degli ioni generati.

Preferibilmente, il trattamento di elettrocoagulazione è condotto con una densità di corrente compresa tra 8 e 70 mA/cm^2.

Come sarà ripreso nel seguito, con elettrodi in ferro i risultati migliori in termini di abbattimento del cromo

totale si hanno con densità di corrente pari a 64 mA/cm^2, mentre con elettrodi di ferro e alluminio i risultati migliori si hanno con densità di corrente pari a 16 mA/cm^2.

Si è potuto verificare che per ottenere risultati significativi è preferibile protrarre il trattamento di elettrocoagulazione fino ad arrivare ad un consumo di carica pari almeno a 100 C/L. Si è anche potuto verificare che non si hanno, invece, miglioramenti significativi protraendo il trattamento di elettrocoagulazione oltre consumi di carica di 250 – 300 C/L.

Come si può osservare nella Figura 2, applicando il metodo secondo la suddetta prima forma di applicazione si è infatti rilevato che - indipendentemente dalla densità di corrente scelta - la diminuzione della concentrazione totale di Cromo all'aumentare alla carica elettrica ha un andamento di tipo esponenziale con asintoto.

Il metodo secondo la suddetta prima forma applicativa (che prevede una fase di elettrocoagulazione del refluo) permette di ottenere significative riduzioni della concentrazione di cromo totale (anche prossime al 50%) a fronte di un contenuto consumo energetico. Ciò rende economicamente possibile e conveniente applicare

il metodo allo scopo di ridurre sensibilmente concentrazioni recalcitranti di cromo nel trattamento di portate di reflui dell'ordine di decine di migliaia di m^3 al giorno.

Vantaggiosamente, al termine della fase di trattamento per elettrocoagulazione si può prevedere l'aggiunta di un agente flocculante, come ad esempio un polielettrolita anionico, allo scopo di facilitare la coagulazione e la precipitazione dei flocculi generati dagli idrossidi e dai complessi che si sono formati tra sostanze organiche e gli ioni di ferro e/o alluminio generati.

Preferibilmente, il polielettrolia anionico viene aggiunto in quantità tali da avere nel refluo concentrazioni dell'ordine di 5 mg/L.

Ad esempio, come polielettrolita anionico si può usare il DRYFLOC® prodotto e distribuito da SNF-Italia succursale italiana della società francese SNF-FLOERGER. Si tratta di una composizione di acrilammide e acrilati di sodio in differenti proporzioni e contraddistinti da un alto peso molecolare e una carica ionica negativa. Altri polielettroliti anionici utilizzabili sono il FLOPAM® AN 923 SH, il FLOPAM® AN 923 VHM, il FLOPAM® AN 934 SH e il FLOPAM® AN 934 VHM prodotti da SNF-FLOERGER, il Polidal A57 del Gruppo

Chimico Dalton oppure il Prodefloc® A, il Prodefloc® A/PWG e il Prodefloc® A/E prodotti da Caffaro Group.

Vantaggiosamente, il refluo così trattato, al termine della fase di elettrocoagulazione e dopo l'aggiunta del flocculante, può essere sottoposto ad una fase di separazione liquido - solido (ad es. sedimentazione e/o filtrazione) per eliminare la fase solida ancora in sospensione, come illustrato nella Fig. 1, dove è riportato uno schema del metodo secondo una variante preferita di applicazione.

Si riportano di seguito i dati di abbattimento del cromo totale e del Carbonio Organico Totale (TOC, Total organic carbon) ottenuti su un refluo acquoso con sostanze organiche avente concentrazioni recalcitranti di cromo sottoposto al metodo secondo la suddetta prima forma applicativa dell'invenzione. Nella Tabella 1 qui sotto riportata è indicata la composizione media del refluo sottoposto a trattamento. Il refluo presenta una conducibilità specifica media di 8,5 mS/cm (a 25°C) e un pH di circa 8.

Cromo totale	mg/L	0,365
Carbonio Organico Totale (TOC)	mg/L	42,7
Cloruri	mg/L	2565
Solfati	mg/L	2250
Alcalinità	mg/L $CaCO_3$	440
Bicarbonati	mg/L HCO_3	8,8
Cadmio	mg/L	<0,005
Ferro	mg/L	0,18
Alluminio	mg/L	<0,2
Manganese	mg/L	0,05
Nichel	mg/L	<0,03
Piombo	mg/L	<0,03
Rame	mg/L	<0,03
Zinco	mg/L	0,06
Boro	mg/L	0,83
Calcio	mg/L	215
Magnesio	mg/L	98
Sodio	mg/L	2575
Potassio	mg/L	27

Tab.1

Il metodo secondo l'invenzione è stato implementato su scala ridotta trattando un volume di 2 L di refluo utilizzando un'apparecchiatura comprendente un potenziostato-galvanostato che lavora in corrente continua ed applica una corrente costante ai due elettrodi ai quali è collegato. Come elettrodi si è utilizzata una coppia di elettrodi in ferro (Fe 320) e, in alternativa, una coppia formata da un elettrodo in ferro e uno in alluminio. Gli elettrodi consistevano in lamine con superficie attiva di 15 cm^2. I due elettrodi sono immersi nella soluzione di refluo contenuta in un cristallizzatore che funge da batch del volume di 2 L e tenuto sotto lenta, ma costante agitazione. Ciascun

elettrodo ha lavorato ad intervalli alternati prima come anodo e dopo come catodo. La polarità degli elettrodi è stata invertita ogni 7,5 secondi attraverso un programma impostato da un generatore di onda quadra accoppiato al potenziostato-galvanostato. Al termine del trattamento di elettrocoagulazione, al refluo è stato aggiunto polielettrolita anionico DRYFLOC® con una concentrazione di 3-5 mg/L per facilitare la coagulazione e la precipitazione dei flocculi. Il refluo così trattato è stato poi filtrato su carta con porosità di 0,46 µm.

Nelle Tabelle 2 e 3 qui sotto riportate sono indicati i risultati in termini di abbattimento di Cromo totale e di TOC del refluo utilizzando rispettivamente anodi sacrificali di ferro (Tab. 2) e anodi sacrificali di ferro e di alluminio (Tab. 3), per diversi valori di densità di corrente (J). In tutti i casi il trattamento di elettrocoagulazione è stato protratto fino ad avere un consumo di 500 C/L. L'abbattimento del cromo è stato valutato attraverso analisi ICP (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) su campioni di refluo, mentre il TOC è stato valutato con TOC-V analyzer Shimadzu. I valori di TOC riportati sono stati valutati prima dell'aggiunta del poliettrolita.

J	Cr tot refluo	Cr tot refluo trattato	% abbatt. Cr tot	TOC refluo	TOC Refluo trattato	% abbatt. TOC
mA/cm^2	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	
8	0,370	0,22405	39,4%	42,7	38,4	10.1%
16	0,370	0,21625	41,5%	42,7	37,1	13,1%
32	0,370	0,21155	42,8%	42,7	36,8	13.6%
64	0,370	0,18695	49,5%	42,7	36,7	13.8%

Tab. 2

J	Cr tot refluo	Cr tot Refluo trattato	% abbatt. Cr tot	TOC refluo	TOC Refluo trattato	% abbatt. TOC
mA/cm^2	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	
8	0,370	0,25455	31,2%	42,7	37.9	11.2%
16	0,370	0,20675	44,1%	42,7	36,9	13,4%
32	0,370	0,25175	31,9%	42,7	35,2	17.5%
64	0,370	0,21135	42,9%	42,7	34,9	18.2%

Tab. 3

Nella Figura 2 allegata, è riportato - per diverse densità di corrente - il profilo della concentrazione di cromo totale (espressa in mg/L) in funzione della carica consumata (espressa in Coulomb per litro, C/L) durante il trattamento di elettrocoagulazione condotto con anodi in ferro. Dal grafico di Figura 2 si può osservare chiaramente l'esistenza di un asintoto e l'assenza di miglioramenti significativi per trattamenti protratti oltre consumi di carica di 250 - 300 C/L.

In accordo ad una seconda forma applicativa

dell'invenzione, il metodo per l'abbattimento di concentrazioni recalcitranti di cromo in reflui acquosi con sostanze organiche prevede - prima della fase di elettrocoagulazione - una fase di trattamento ossidativo delle sostanze organiche del refluo.

Come si può osservare dai dati riportati nelle Tabelle 2 e 3, il trattamento di elettrocoagulazione non permette di ottenere percentuali particolarmente significative di abbattimento del TOC. L'elettrocoagulazione produce effetti particolari non tanto in termini di mineralizzazione e ossidazione delle sostanze organiche, quanto piuttosto in termini di complessamento e conglobamento.

Alla luce del ruolo giocato dalle sostanze organiche nella solubilità del Cr(III) in acqua, la fase di trattamento ossidativo - antecedente alla fase di elettrocoagulazione - è finalizzata essenzialmente a mineralizzare (i.e. trasformare in CO_2) e ossidare le sostanze organiche del refluo, oppure, congiuntamente e in alternativa all'effetto di mineralizzazione, semplicemente a destabilizzare i complessi organici che legano il Cromo così da favorire il decomplessamento del cromo stesso e quindi la sua precipitazione.

Si è potuto tuttavia rilevare che un elevato abbattimento del TOC durante la fase di trattamento

ossidativo delle sostanze organiche non è di per sé condizione sufficiente per garantire un elevato abbattimento del cromo.

Preferibilmente, come sarà ripreso nel seguito il trattamento ossidativo viene condotto per ozonizzazione.

Possono tuttavia essere utilizzati anche altre tecniche di tipo elettrochimico, che utilizzano, ad esempio, anodi a base di grafite, anodi a base di carbonio vetroso o elettrodi di diamante drogati al boro. Le tecniche qui citate sono di per sé note e non saranno pertanto oggetto di specifica descrizione.

In accordo ad una prima variante della suddetta seconda forma applicativa del metodo secondo l'invenzione, il trattamento ossidativo è condotto utilizzando anodi a base di grafite (in seguito identificato con l'acronimo GE, Graphite Electrode). Come sarà ripreso nel seguito il metodo così implementato, nel caso di elettrocoagulazione con elettrodi in ferro, permette di avere abbattimenti di cromo totale anche del'ordine del 60%, e quindi superiori agli abbattimenti ottenibili con un trattamento di elettrocoagulazione (come invece previsto nella prima forma applicativa dell'invenzione).

In accordo ad una seconda variante della suddetta

seconda forma applicativa del metodo secondo l'invenzione, il trattamento ossidativo è condotto utilizzando elettrodi a base di carbonio vetroso (in seguito identificato con l'acronimo GC, Glassy Carbon). Come sarà ripreso nel seguito il metodo così implementato, nel caso di elettrocoagulazione con anodi in ferro, permette di avere abbattimenti di cromo totale del'ordine del 50%, e quindi paragonabili agli abbattimenti ottenibili con il trattamento di elettrocoagulazione (come invece previsto nella prima forma applicativa dell'invenzione).

In accordo ad una terza variante della suddetta seconda forma applicativa del metodo secondo l'invenzione, il trattamento ossidativo è condotto utilizzando elettrodi di diamante drogati al boro (in seguito identificato con l'acronimo BDD, Boron-Doped Diamond). Come sarà ripreso nel seguito il metodo così implementato, nel caso di elettrocoagulazione con elettrodi in ferro, permette di avere abbattimenti di cromo totale del'ordine del 30%, e quindi, seppure rilevanti in valore assoluto, inferiori agli abbattimenti ottenibili con il trattamento di elettrocoagulazione (come invece previsto nella prima forma applicativa dell'invenzione).

Preferibilmente, per tutte e tre le varianti sopra

descritte, la fase di trattamento ossidativo è preceduta da una prima fase di separazione liquido-solido (ad es. per sedimentazione e/o filtrazione) per eliminare dal refluo (non ancora trattato con il metodo secondo l'invenzione) eventuali solidi sospesi.

Preferibilmente, il trattamento ossidativo delle sostanze organiche - se condotto utilizzando anodi a base di grafite (GE), anodi a base di carbonio vetroso (GC) o anodi di diamante drogati al boro (BDD) - viene protratto fino ad arrivare ad un consumo di carica elettrica pari almeno a 1000 C/L. Si è potuto verificare che non si hanno, invece, miglioramenti significativi protraendo il trattamento ossidativo oltre consumi di carica di circa 2000 C/L.

Vantaggiosamente, al termine della fase di trattamento ossidativo delle sostanze organiche può essere prevista una seconda fase di separazione liquido-solido (ad es. per sedimentazione e/o filtrazione) del refluo per eliminare eventuali solidi sospesi generatisi a seguito del trattamento ossidativo.

Per tutte e tre le varianti sopra descritte il trattamento di elettrocoagulazione viene condotto in maniera analoga a quanto descritto facendo riferimento alla prima forma applicativa del metodo secondo l'invenzione.

In particolare, si è potuto verificare che per ottenere risultati significativi è preferibile protrarre il trattamento di elettrocoagulazione fino ad arrivare ad un consumo di carica pari almeno a 100 C/L. Si è anche potuto verificare che non si hanno, invece, miglioramenti significativi protraendo il trattamento di elettrocoagulazione oltre consumi di carica di 250 - 300 C/L.

Vantaggiosamente, è possibile prevedere una fase di aggiunta di un agente flocculante (ad esempio un poliettrolita anionico) al refluo al termine della fase di elettrocoagulazione allo scopo di facilitare la coagulazione e la precipitazione dei flocculi generati dagli idrossidi e dai complessi che si sono formati tra sostanze organiche e gli ioni di ferro e/o alluminio generati.

Preferibilmente, il polielettrolia anionico viene aggiunto in quantità tali da avere nel refluo concentrazioni dell'ordine di 5 mg/L.

In particolare, come polielettrolita anionico si può usare, ad esempio, il DRYFLOC® prodotto e distribuito dalla SNF-Italia succursale italiana della società francese SNF-FLOERGER. Si tratta di una composizione di acrilammide e acrilati di sodio in differenti proporzioni e contraddistinti da un alto peso

molecolare e una carica ionica negativa.

Altri polielettroliti anionici utilizzabili sono il FLOPAM® AN 923 SH, il FLOPAM® AN 923 VHM, il FLOPAM® AN 934 SH e il FLOPAM® AN 934 VHM tutti prodotti da SNF-FLOERGER, il Polidal A57 prodotto dal Gruppo Chimico Dalton oppure il Prodefloc® A, il Prodefloc® A/PWG e il Prodefloc® A/E tutti prodotti da Caffaro Group.

Dopo l'aggiunta dell'agente flocculante si può sottoporre il refluo ad una terza fase di separazione liquido-solido che può prevedere, ad esempio, sedimentazione ed eventualmente filtrazione del refluo così trattato).

In accordo ad una quarta variante della suddetta seconda forma applicativa del metodo secondo l'invenzione, il trattamento ossidativo è condotto per ozonizzazione (in seguito identificato con "O_3" nelle Figure allegate).

Come accennato in precedenza, questa quarta variante rappresenta la variante preferita dell'invenzione.

Il metodo per l'abbattimento di concentrazioni recalcitranti di cromo in reflui acquosi con sostanze organiche implementato secondo la suddetta quarta variante permette infatti di ottenere un abbattimento praticamente completo del cromo totale, con percentuali che possono essere anche superiori al 99%.

Preferibilmente, la fase di trattamento ossidativo per ozonizzazione può essere preceduta da una prima fase di separazione liquido-solido (ad es. di sedimentazione e/o di filtrazione) per eliminare dal refluo (non ancora trattato con il metodo secondo l'invenzione) eventuali solidi sospesi.

Preferibilmente, il trattamento ossidativo per ozonizzazione viene condotto iniettando nel refluo una quantità di ozono pari ad almeno 1 g/L.

Vantaggiosamente, al termine della fase di trattamento ossidativo per ozonizzazione può essere prevista una seconda fase di separazione liquido-solido (ad es. di sedimentazione e/o filtrazione) del refluo per eliminare eventuali solidi sospesi generatisi a seguito del trattamento ossidativo.

Il trattamento di elettrocoagulazione viene condotto in maniera analoga a quanto descritto facendo riferimento alla prima forma applicativa del metodo secondo l'invenzione.

Diversamente da quanto previsto per la prima forma applicativa del metodo (trattamento di elettrocoagulazione senza trattamento ossidativo) e per le prime tre varianti della seconda forma applicativa del metodo, si è potuto verificare che implementando la suddetta quarta variante si ottengono risultati

particolarmente significativi già dopo avere protratto il trattamento di elettrocoagulazione con consumi di carica elettrica inferiori a 100 C/L.

Come sarà ripreso nel seguito, nel caso il trattamento di elettrocoagulazione sia condotto utilizzando elettrodi in ferro, si ottengono risultati particolarmente significativi anche soltanto con consumi di carica elettrica di poche decine di Coulomb per litro.

Si è anche potuto verificare che non si hanno, invece, miglioramenti significativi protraendo il trattamento di elettrocoagulazione oltre consumi di carica di 150 - 250 C/L.

Vantaggiosamente, anche nella suddetta quarta variante è possibile prevedere una fase di aggiunta di un agente flocculante (ad esempio un poliettrolita anionico) al refluo al termine della fase di elettrocoagulazione allo scopo di facilitare la coagulazione e la precipitazione dei flocculi generati dagli idrossidi e dai complessi che si sono formati tra sostanze organiche e gli ioni di ferro e/o alluminio generati.

Preferibilmente, il polielettrolita anionico viene aggiunto in quantità tali da avere nel refluo concentrazioni dell'ordine di 5 mg/L.

In particolare, come polielettrolita anionico si può

usare, ad esempio, il DRYFLOC® prodotto e distribuito dalla SNF-Italia succursale italiana della società francese SNF-FLOERGER. Si tratta di una composizione di acrilammide e acrilati di sodio in differenti proporzioni e contraddistinti da un alto peso molecolare e una carica ionica negativa.

Altri polielettroliti anionici utilizzabili sono il FLOPAM® AN 923 SH, il FLOPAM® AN 923 VHM, il FLOPAM® AN 934 SH e il FLOPAM® AN 934 VHM tutti prodotti da SNF-FLOERGER, il Polidal A57 prodotto dal Gruppo Chimico Dalton oppure il Prodefloc® A, il Prodefloc® A/PWG e il Prodefloc® A/E tutti prodotti da Caffaro Group.

Dopo l'aggiunta dell'agente flocculante si può sottoporre il refluo ad una terza fase di separazione liquido-solido (ad esempio, di sedimentazione e/o di filtrazione) del refluo così trattato.

Nella Figura 3 è riportato uno schema delle fasi del metodo secondo la suddetta quarta variante preferita di applicazione in una sua forma completa.

Si riportano di seguito i dati di abbattimento del cromo totale e del Carbonio Organico Totale (TOC, Total organic carbon) ottenuti su un refluo acquoso con sostanze organiche avente concentrazioni recalcitranti di cromo sottoposto al metodo secondo la suddetta seconda forma applicativa dell'invenzione, nelle

quattro diverse varianti.

La composizione del refluo sottoposto a trattamento è la stessa di quella indicata nella Tabella 1 precedentemente riportata. Il refluo presenta una conducibilità specifica media di 8.5 mS/cm (a 25°C) e un pH di circa 8.

Le prove hanno seguito il seguente schema: filtrazione del refluo su carta (porosità 0,46 µm); trattamento ossidativo; filtrazione su carta (porosità 0,46 µm); trattamento di elettrocoagulazione; aggiunta di polielettrolita anionico; centrifugazione e filtrazione del refluo su carta (porosità 0,46 µm).

Per quanto concerne la fase di trattamento ossidativo delle prime tre varianti il metodo secondo l'invenzione è stato implementato trattando un volume di 5 L di refluo mantenuto sotto continua agitazione magnetica. Si è utilizzato un contenitore largo e basso (contenitore circolare, 12 cm di altezza e 25 cm di diametro) per garantire una maggiore facilità di precipitazione e flocculazione. Come anodo si è usato un elettrodo dimensionalmente stabile di Grafite (GE), di Glassy Carbon (GC) o di diamante drogato al boro (BDD); come catodo si è usata una rete di titanio platinato. Gli anodi di BDD e di GC hanno forma laminare con superficie di 100 cm^2, mentre l'anodo di

grafite è un cilindro con pari superficie attiva. Il trattamento è stato protratto fino ad avere un consumo di 2000 C/L.

Per quanto concerne il trattamento ossidativo per ozonizzazione, si è utilizzato un batch del volume di 5 L, alto e stretto (contenitore circolare, 27 cm di altezza e 18 cm di diametro) per garantire la più lunga permanenza possibile del gas all'interno del refluo. La quantità di ozono iniettata è all'incirca di 5 g/h ed il refluo è trattato per un'ora. Si è usato un ozonizzatore collegato al recipiente tramite un tubo con diffusore di vetro per garantire la formazione e massima diffusione di bollicine di gas miscela O_3 ed O_2. La miscela di gas è fatta gorgogliare all'interno del recipiente contenente il refluo e l'agitazione magnetica dello stesso è impostata ad una velocità tale da garantire la massima diffusione del gas stesso.

Per tutte e quattro le varianti il trattamento di elettrocoagulazione è stato condotto usando l'apparecchiatura già descritta con riferimento alle prove condotte secondo la prima forma applicativa del metodo secondo l'invenzione. In particolare come elettrodi si è utilizzata una coppia di elettrodi in ferro (Fe 320) e, in alternativa, una coppia formata da un elettrodo in ferro e uno in alluminio. La densità di

corrente è stata sempre mantenuta pari a 64 mA/cm^2. Ciascun elettrodo ha lavorato ad intervalli alternati prima come anodo e dopo come catodo. La polarità degli elettrodi è stata invertita ogni 7,5 secondi attraverso un programma impostato da un generatore di onda quadra accoppiato al potenziostato-galvanostato.

Al termine del trattamento di elettrocoagulazione al refluo è stato aggiunto polielettrolita anionico (PE) DRYFLOC® con una concentrazione di 3-5 mg/L per facilitare la coagulazione e la precipitazione dei flocculi. Il refluo così trattato è stato poi filtrato su carta con porosità di 0,46 µm.

Nelle Tabelle 4 e 5 qui sotto riportate sono indicati i risultati in termini di abbattimento rispettivamente di Cromo totale e di TOC del refluo utilizzando anodi sacrificali di ferro, mentre nelle Tabelle 6 e 7 qui sotto riportate i risultati in termini di abbattimento rispettivamente di Cromo totale e di TOC del refluo utilizzando anodi sacrificali di ferro e di alluminio. In tutti i casi il trattamento di elettrocoagulazione è stato protratto fino ad avere un consumo di 500 C/L. L'abbattimento del cromo è stato valutato attraverso analisi ICP (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) su campioni di refluo, mentre il TOC è stato valutato con TOC-V analyzer Shimadzu. I valori di

TOC riportati sono stati valutati prima dell'aggiunta del poliettrolita.

Trattam. Ossidat.	Cr Refluo mg/L	Cr Refluo dopo tratt. ossid. mg/L	% abbatt. Cr tot dopo tratt. ossid	Cr refluo finale con PE mg/L	% abbatt. Cr tot
Ozono	0.370	0.318	14,0%	0.001	99,7%
BDD	0.370	0.328	11,3%	0.263	28,9%
GC	0.370	0.332	10,3%	0.179	51,6%
GE	0.370	0.357	3,5%	0.131	64,6%

Tab. 4

Trattam. Ossidat.	TOC Refluo mg/L	TOC Refluo dopo tratt. ossid. mg/L	% abbatt. TOC dopo tratt. ossid	TOC refluo finale con PE mg/L	% abbatt. TOC
Ozono	38,74	32,39	16,4%	23,54	39,2%
BDD	38,74	33,06	14,7%	24,89	35,7%
GC	38,74	37,63	2,9%	32,67	15,7%
GE	38,74	37,62	2,9%	31,51	18,7%

Tab. 5

Trattam. Ossidat.	Cr Refluo mg/L	Cr Refluo dopo tratt. ossid. mg/L	% abbatt. Cr tot dopo tratt. ossid	Cr refluo finale con PE mg/L	% abbatt. Cr tot
Ozono	0.370	0.318	14,0%	0.001	99,7%
BDD	0.370	0.328	11,3%	0.275	25,7%
GC	0.370	0.332	10,3%	0.185	50,5%
GE	0.370	0.357	3,5%	0.197	46,8%

Tab. 6

Trattam. Ossidat.	TOC Refluo mg/L	TOC Refluo dopo tratt. ossid. mg/L	% abbatt. TOC dopo tratt. ossid	TOC refluo finale con PE mg/L	% abbatt. TOC
Ozono	38,74	28,94	25,3%	19,39	49,9%
BDD	38,74	33,06	14,7%	25,77	33,5%
GC	38,74	37,63	2,9%	31,22	19,4%
GE	38,74	37,62	2,9%	29,14	24,8%

Tab. 7

Nella Figure 4 e 5 allegate, è riportato – per ciascuna delle quattro varianti della seconda forma applicativa del metodo secondo l'invenzione - il profilo della concentrazione di cromo totale (espressa in mg/L) in funzione della carica consumata (espressa in Coulomb per litro, C/L) durante il trattamento di elettrocoagulazione condotto rispettivamente con coppia di elettrodi in ferro e con coppia di elettrodi di cui uno in ferro e l'altro in alluminio.

Nelle Figure 6 e 7 allegate, è riportato – per ciascuna delle quattro varianti della seconda forma applicativa del metodo secondo l'invenzione - il profilo del TOC (espresso in mg/L) in funzione della carica consumata (espressa in Coulomb per litro, C/L) durante il trattamento di elettrocoagulazione condotto rispettivamente con coppia di elettrodi in ferro e con coppia di elettrodi di cui uno in ferro e l'altro in alluminio.

Le prove condotte hanno messo in luce che il metodo per

l'abbattimento di concentrazioni recalcitranti di cromo da reflui acquosi con sostanze organiche secondo l'invenzione - in tutte le diverse varianti contemplate - permette di abbassare sensibilmente concentrazioni recalcitranti di cromo in reflui leggermente basici senza aggiunta di reagenti basici. Si hanno infatti percentuali di abbattimento superiori almeno al 25 %.

Nella forma preferita di applicazione che prevede un trattamento ossidativo per ozonizzazione seguito da un trattamento di elettrocoagulazione, il metodo secondo l'invenzione consente di abbattere in maniera sostanzialmente completa il cromo presente in soluzione senza aggiunta di reagenti basici, con percentuali di abbattimento che possono essere superiori al 99%.

Sempre facendo riferimento alla suddetta forma applicativa preferita, il metodo secondo l'invenzione può essere applicato in maniera operativamente semplice ed economicamente conveniente per il trattamento di portate di refluo dell'ordine di alcune decine di migliaia di m^3 al giorno ottenendo abbattimenti praticamente completi del cromo.

In tal senso particolarmente preferito è l'implementazione del trattamento di elettrocoagulazione con elettrodi in ferro. In questo caso, infatti, l'abbattimento del cromo avviene quasi

completamente dopo poche decine di coulomb/litro forniti alla soluzione (vedi grafico di Fig. 4). Ciò è particolarmente vantaggioso in quanto consente di ridurre il consumo energetico.

In particolare si osserva che quando si utilizzano due elettrodi di ferro l'abbattimento del cromo è quasi totale già dopo 50 C/L. Questo significa che per abbattere il cromo presente sono sufficienti all'incirca 7,5 mg/L di ferro introdotti per dissoluzione elettrodica, quantità comunque che viene totalmente recuperata nei fanghi, in quanto dalle analisi condotte risulta che la concentrazione di ferro nel refluo trattato è addirittura inferiore a quella naturalmente presente nel refluo stesso.

Nel caso di trattamento di elettrocoagulazione condotto con elettrodi in ferro e alluminio si continua a rilevare un abbattimento della concentrazione di cromo totale pari quasi 100%, anche se il raggiungimento di tale valore avviene in maniera meno veloce rispetto ad un trattamento di elettrocoagulazione condotto con elettrodi in ferro, come si può evincere da un confronto tra i grafici di Figura 4 e Figura 5.

Interessanti risultano essere anche la prima e la seconda variante della seconda forma applicativa del metodo secondo l'invenzione (in particolare se

l'elettrocoagulazione è condotta con elettrodi di ferro), ossia le due varianti che prevedono un pretrattamento ossidativo elettrochimico con anodi in GE e GC. Si hanno infatti percentuali di abbattimento del cromo nell'ordine rispettivamente del 60% e del 50%. Rispetto alla variante preferita (ozonizzazione) impongono consumi energetici più elevati.

Per quanto concerne l'abbattimento completo del cromo si rileva che una fase di pretrattamento ossidativo e quindi di abbattimento delle sostanze organiche (TOC) non è garanzia di efficace abbattimento del cromo nella successiva fase di elettrocoagulazione.

In tal senso - come già evidenziato - solo la variante (preferita) del metodo che prevede un pretrattamento ossidativo per ozonizzazione a monte dell'elettrocoagulazione è efficace in tal senso.

Al contrario si rileva che la variante del metodo con trattamento ossidativo mediante anodi di BDD porta addirittura a risultati peggiori in termini di abbattimento di cromo rispetto alla prima forma applicativa del metodo che non prevede una fase di pretrattamento ossidativo a monte dell'elettrocoagulazione. Ciò è dovuto essenzialmente al diverso meccanismo e alle diverse specie ossidanti che intervengono durante i tipi di pretrattamento

ossidativo.

In particolare, una spiegazione di questo comportamento (che non deve essere intesa in alcun modo come limitante) potrebbe essere che l'ozonizzazione sia più efficace nella mineralizzazione delle sostanze organiche di natura proteica rispetto al trattamento con anodi di BDD e che in generale l'ozonizzazione sia più selettiva rispetto alle specie in grado di complessare e solubilizzare il cromo.

In aggiunta, si rileva che il trattamento con anodi BDD oltre ad essere meno selettivo rispetto a queste specie, degrada le sostanze organiche producendo specie, come l'acido ossalico, che possono dare maggiore interazione e solubilizzazione del cromo rendendo di fatto più difficile il suo abbattimento.

Analisi XRD (X-Ray Diffraction) dei fanghi ottenuti sottoponendo il refluo a ozonizzazione ed elettrocoagulazione hanno rilevato la presenza di cromo nella forma esavalente Cr(VI) nel complesso $NH_4Fe(CrO_4)_2$. Ciò starebbe ad indicare che l'ozonizzazione comporta l'ossidazione del Cr(III) a Cr(VI) e la distruzione dei complessi di Cr(III) con le sostanze organiche.

L'abbattimento del cromo sotto forma di sale di ferro ammoniacale indicherebbe che fattori importanti sono la

concentrazione del Fe(III) e dello ione ammonio. Ciò può spiegare in parte perché l'elettrocoagulazione con coppie di elettrodi in ferro sia più efficace rispetto a l'elettrocoagulazione con coppie di elettrodi di cui uno in ferro e uno in alluminio e inoltre che lo ione ammonio non può che provenire dalla degradazione della parte proteica del substrato organico. Quindi, condizione fondamentale per l'abbattimento del cromo sembrerebbe essere la formazione del complesso $NH_4Fe(CrO_4)_2$. Il fatto che pretrattando il refluo con anodi di BDD non si abbia un'efficace formazione di tale complesso può essere attribuito alla degradazione dello ione ammonio che avviene ad opera dell'ipoclorito, formatosi all'elettrodo per ossidazione dei cloruri presenti, in condizioni di pH basico.

Nella Figura 8 è riportato uno schema semplificato di un impianto pilota utilizzabile per l'implementazione del metodo secondo l'invenzione in accordo con la variante preferita.

Più in dettaglio, con 1 è indicato un serbatoio del refluo, con 2 un generatore di ozono, con 3 una vasca (batch) per il trattamento ossidativo per ozonizzazione, con 4 mezzi di pompaggio, con 5 una vasca (batch) per il trattamento di

elettrocoagulazione, con 7 mezzi di agitazione meccanica e con 8 mezzi di filtrazione. Gli elettrodi indicati con 6 sono raffigurati in particolare con una disposizione di tipo monopolare, anche se è possibile una disposizione bipolare. Con R è indicato il refluo da trattare, con A il refluo trattato e con F i fanghi generati.

Nella Figura 9 è riportato uno schema semplificato relativo ad una possibile integrazione di un impianto di depurazione per l'implementazione del metodo secondo l'invenzione in accordo con la variante preferita.

Più in dettaglio, con 10 è indicata la linea del refluo e con 50 la linea dei fanghi. Con 20 è indicata una vasca di aerazione nella quale può essere effettuato il trattamento di ozonizzazione. L'impianto di ozonizzazione (alimentato ad ossigeno o ad aria) è indicato nel suo complesso con 30. Con 60 è indicata la vasca di flottazione, dove può essere effettuato il trattamento di elettrocoagulazione. Gli elettrodi, indicati con 70, sono raffigurati in particolare con una disposizione di tipo monopolare, anche se è possibile una disposizione bipolare. Con 90 è indicata la vasca di sedimentazione, dalla quale può essere derivata una linea di riciclo della fase liquida alla vasca di aerazione 20. Infine con 80 sono indicati i

mezzi di flitrazione del refluo dopo il trattamento di elettrocoagulazione. Con R è indicato il refluo da trattare, con A il refluo trattato e con F i fanghi generati.

L'invenzione così concepita raggiunge pertanto gli scopi prefissi.

Ovviamente, essa potrà assumere, nella sua realizzazione pratica anche forme e configurazioni diverse da quella sopra illustrata, senza che, per questo, si esca dal presente ambito di protezione.

Inoltre tutti i particolari potranno essere sostituiti da elementi tecnicamente equivalenti e le dimensioni, le forme ed i materiali impiegati potranno essere qualsiasi a seconda delle necessità.

I0133264/GZ

TITOLARE: UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per l'abbattimento di concentrazioni recalcitranti di cromo in reflui acquosi con sostanze organiche, comprendente la fase di sottoporre un refluo ad un trattamento di elettrocoagulazione.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detto trattamento di elettrocoagulazione prevede l'impiego di coppie di elettrodi sacrificali, detti elettrodi essendo in ferro, alluminio e/o loro leghe.

3. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui gli elettrodi di dette coppie sono entrambi in ferro.

4. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui gli elettrodi di dette coppie sono uno in ferro e uno in alluminio.

5. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 2 a 4, in cui i due elettrodi sacrificali di ciascuna coppia sono fatti operare alternativamente come anodo e come catodo.

6. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto trattamento di elettrocoagulazione è condotto con una densità di corrente compresa tra 8 e 70 mA/cm ^{2}.

7. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni

precedenti, in cui detto trattamento di elettrocoagulazione è protratto fino ad arrivare ad un consumo di carica pari almeno a 100 C/L.

8. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto trattamento di elettrocoagulazione è protratto fino ad arrivare ad un consumo di carica al massimo di 250 – 300 C/L.

9. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 6, comprendente una fase di trattamento ossidativo di detto refluo da condurre prima di detta fase di trattamento per elettrocoagulazione.

10. Metodo secondo la rivendicazione 9, in cui detto trattamento ossidativo è di tipo elettrochimico.

11. Metodo secondo la rivendicazione 10, in cui detto trattamento ossidativo è effettuato utilizzando anodi a base di grafite.

12. Metodo secondo la rivendicazione 10, in cui detto trattamento ossidativo è effettuato utilizzando anodi di carbonio vetroso.

13. Metodo secondo la rivendicazione 10, in cui detto trattamento ossidativo è effettuato utilizzando anodi di diamante drogato al boro.

14. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni da 10 a 13, in cui detto trattamento ossidativo elettrochimico è protratto fino ad arrivare ad un

consumo pari almeno a 1000 C/L.

15. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni da 10 a 14, in cui detto trattamento ossidativo è protratto fino ad arrivare ad un consumo di carica al massimo di 2000 C/L.

16. Metodo secondo la rivendicazione 9, in cui detto trattamento ossidativo è di tipo chimico.

17. Metodo secondo la rivendicazione 16, in cui detto trattamento ossidativo di tipo chimico è effettuato mediante ozonizzazione.

18. Metodo secondo la rivendicazione 17, in cui durante detto trattamento ossidativo per ozonizzazione si inietta in detto refluo una quantità di ozono pari a almeno 1 g/L.

19. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni da 16 a 18, in cui detto trattamento di elettrocoagulazione è protratto fino ad arrivare ad un consumo di carica pari almeno a 50 C/L.

20. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, comprendente una prima fase di separazione liquido-solido di detto refluo volta ad eliminare i solidi sospesi da condurre come prima fase del metodo.

21. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti comprendente una seconda fase di separazione liquido-solido di detto refluo al termine di detta fase

di trattamento ossidativo delle sostanze organiche.

22. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, comprendente una fase di aggiunta di un agente flocculante al refluo al termine di detta fase di elettrocoagulazione.

23. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti comprendente una terza fase di separazione liquido-solido di detto refluo dopo detta fase di aggiunta di un agente flocculante.

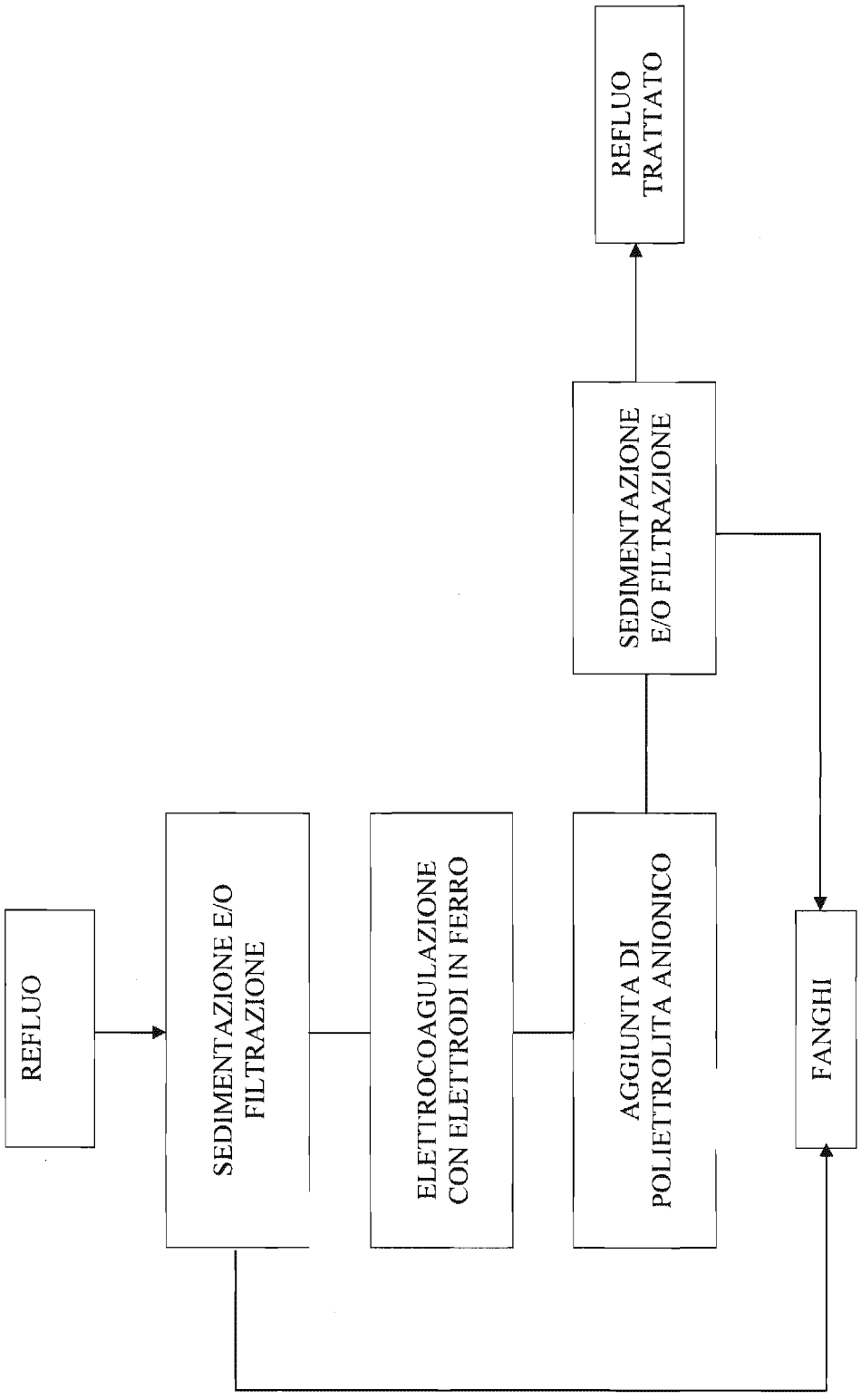
REFLUO
SEDIMENTAZIONE E/O FILTRAZIONE
ELETTROCOAGULAZIONE CON ELETTRODI IN FERRO
AGGIUNTA DI POLIELETTROLITA ANIONICO
SEDIMENTAZIONE E/O FILTRAZIONE
REFLUO TRATTATO
FANGHI

Fig. 1

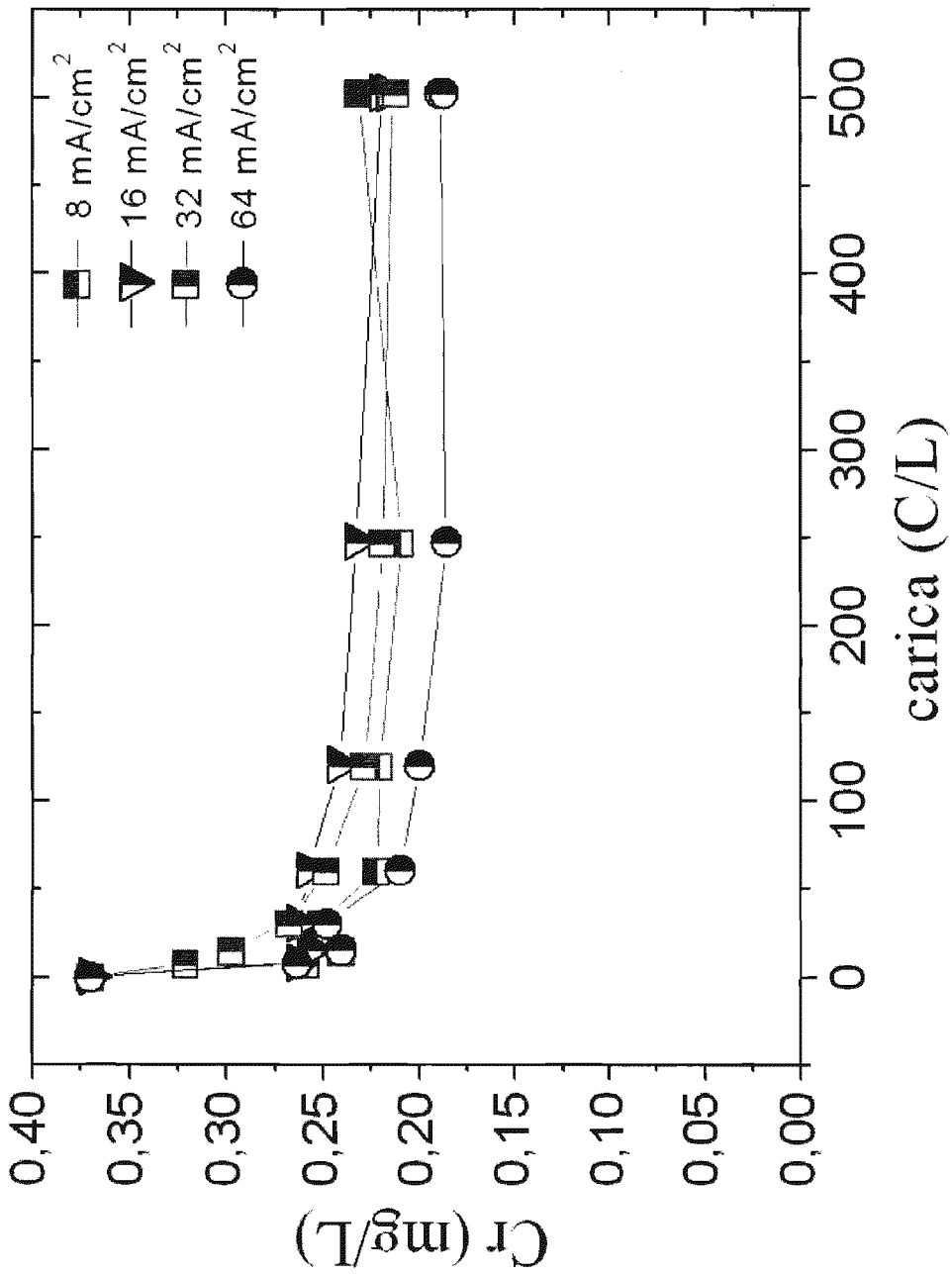
8 mA/cm2
16 mA/cm2
32 mA/cm2
64 mA/cm2
Cr (mg/L)
carica (C/L)
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
0
100
200
300
400
500

Fig. 2

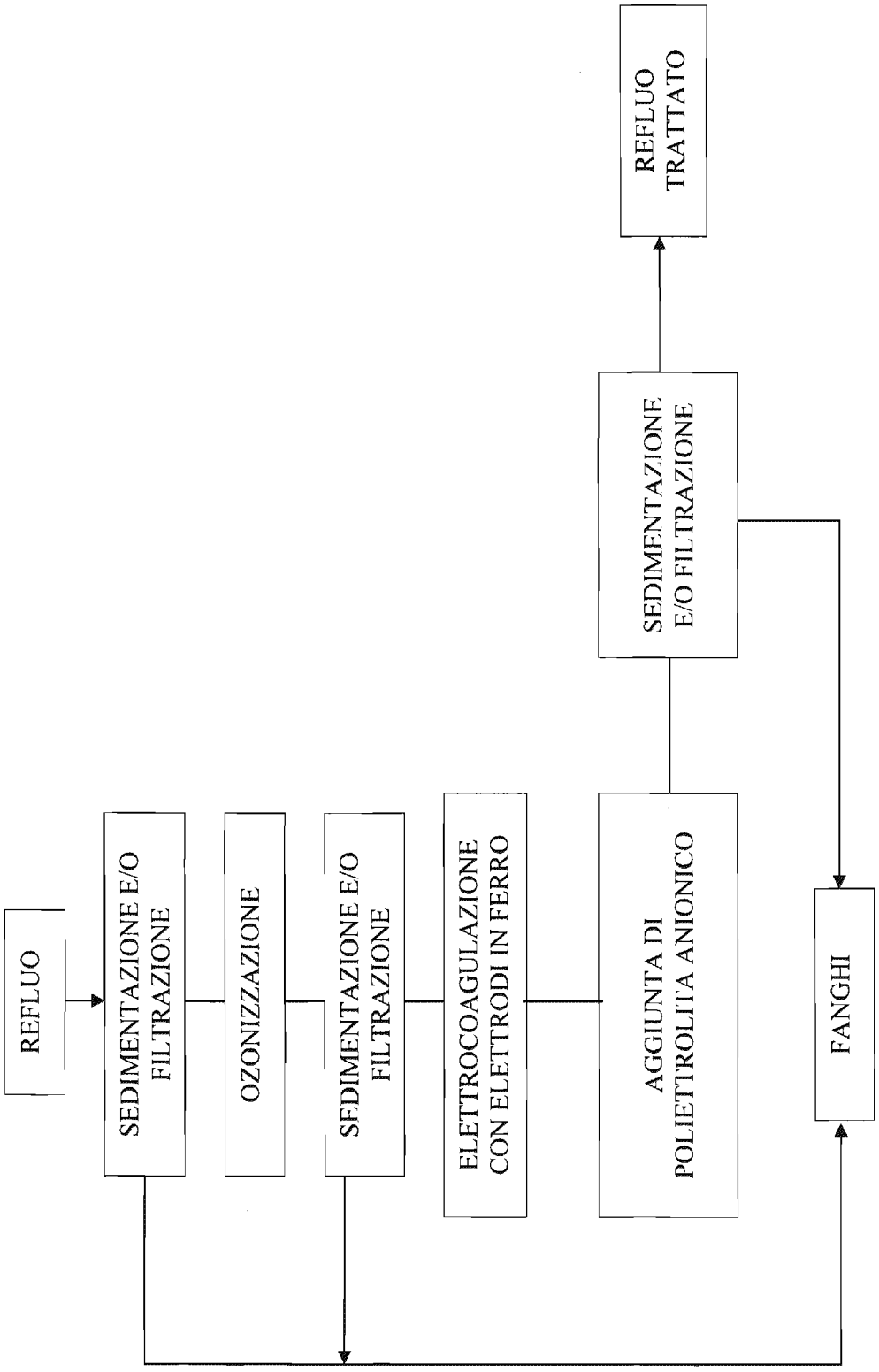
REFLUO
SEDIMENTAZIONE E/O FILTRAZIONE
OZONIZZAZIONE
SEDIMENTAZIONE E/O FILTRAZIONE
ELETTROCOAGULAZIONE CON ELETTRODI IN FERRO
AGGIUNTA DI POLIETTROLITA ANIONICO
SEDIMENTAZIONE E/O FILTRAZIONE
REFLUO TRATTATO
FANGHI

Fig. 3

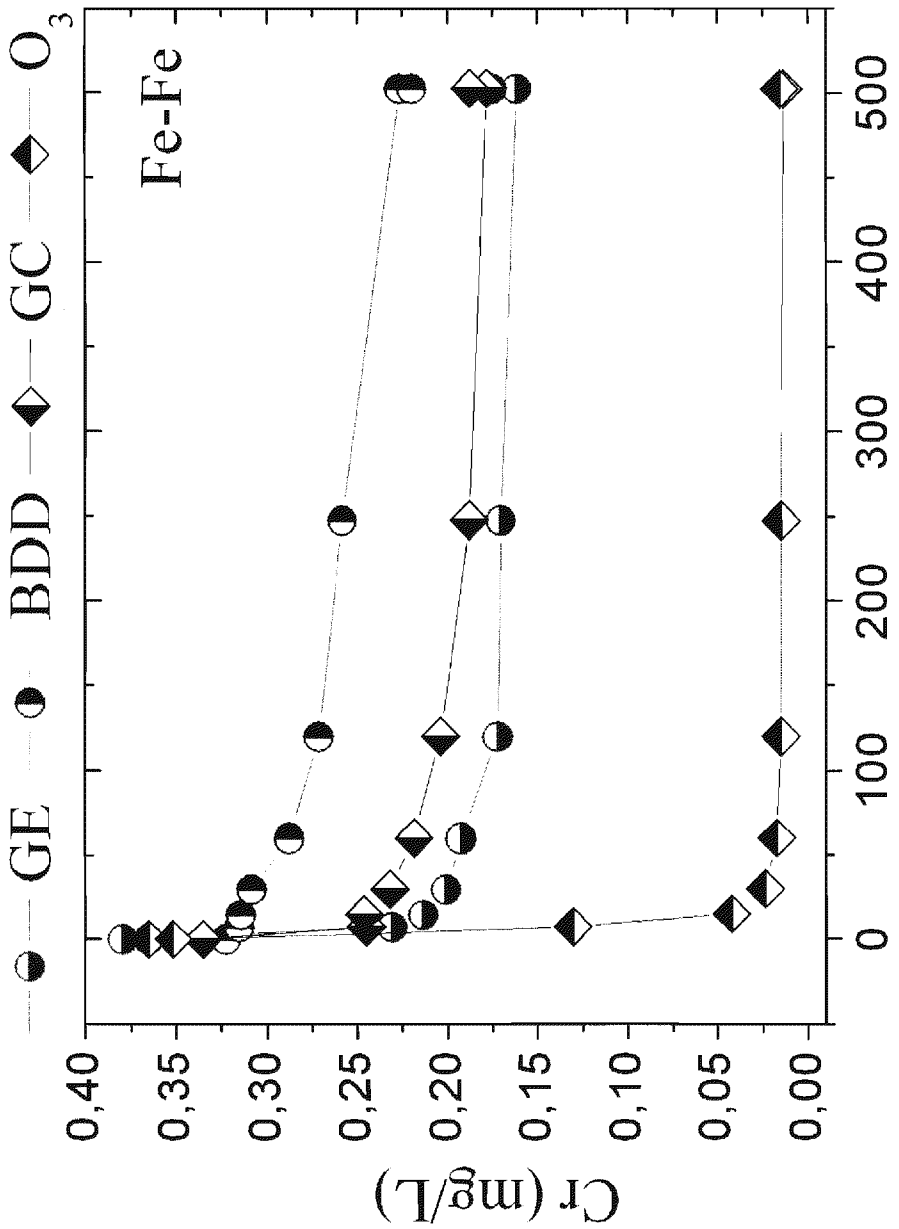
GE
BDD
GC
O_3
Fe-Fe
Cr (mg/L)
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
0
100
200
300
400
500
carica (C/L)

Fig. 4

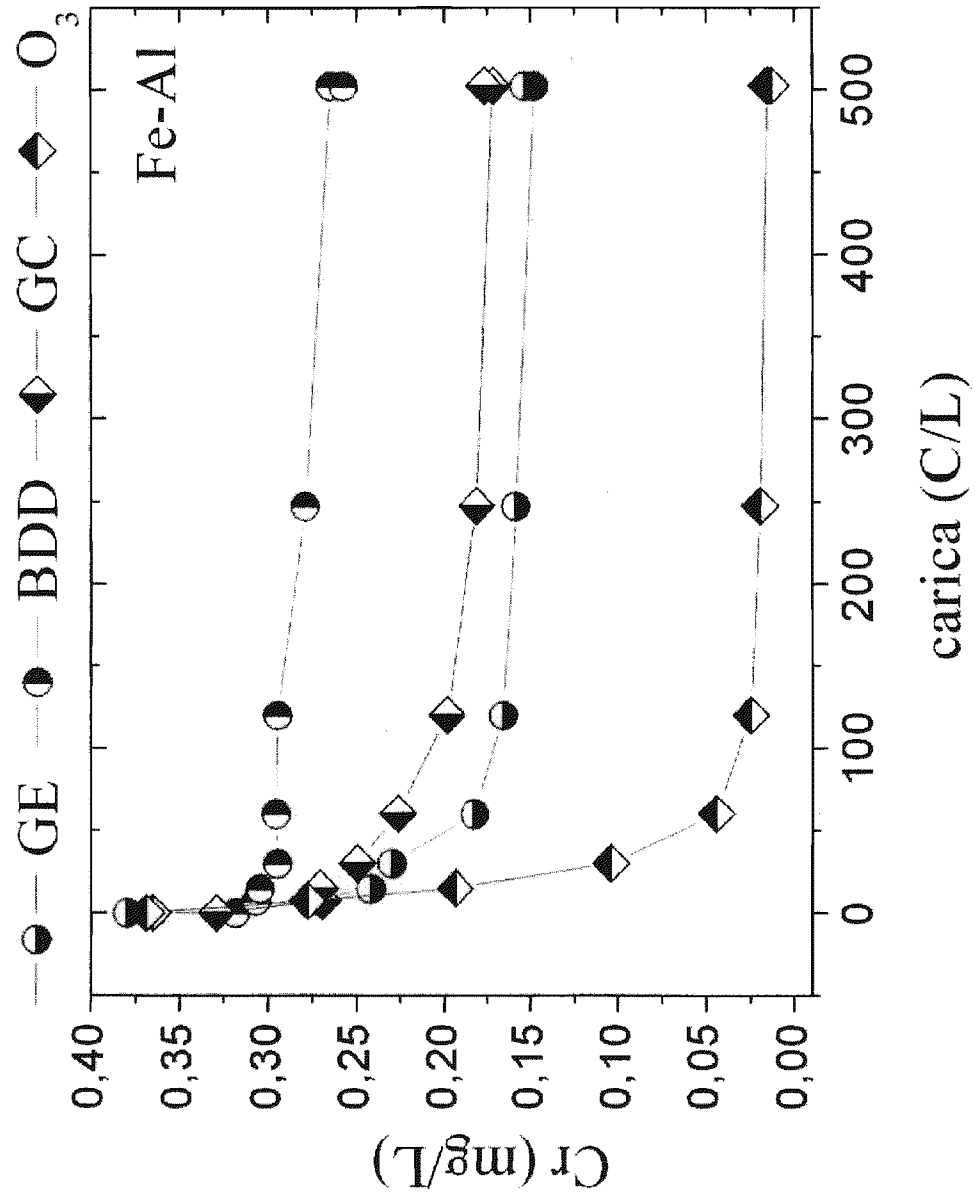
GE
BDD
GC
O_3
Fe-Al
Cr (mg/L)
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
0
100
200
300
400
500
carica (C/L)

Fig. 5

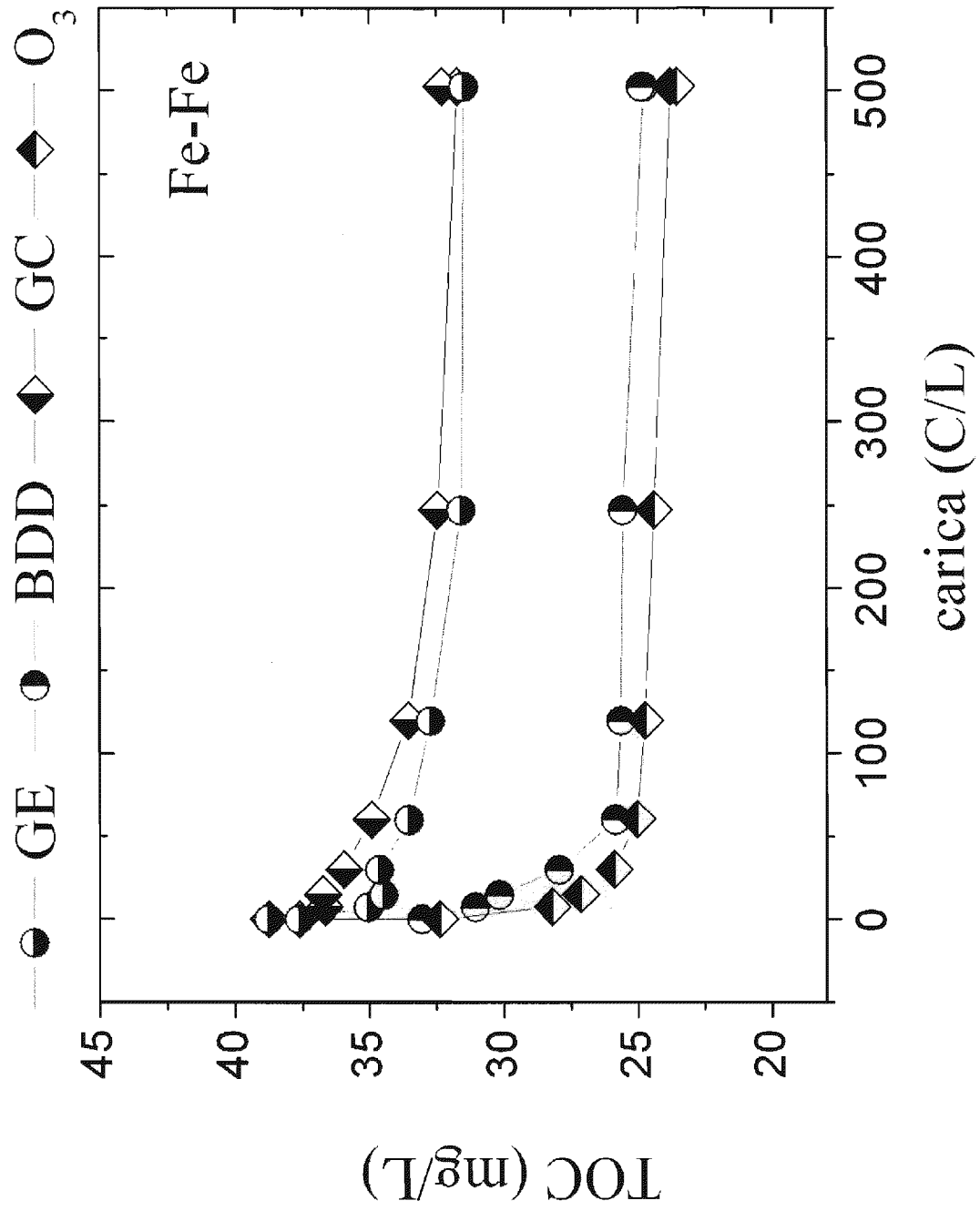
GE
BDD
GC
O_3
Fe-Fe
TOC (mg/L)
carica (C/L)
45
40
35
30
25
20
0
100
200
300
400
500

Fig. 6

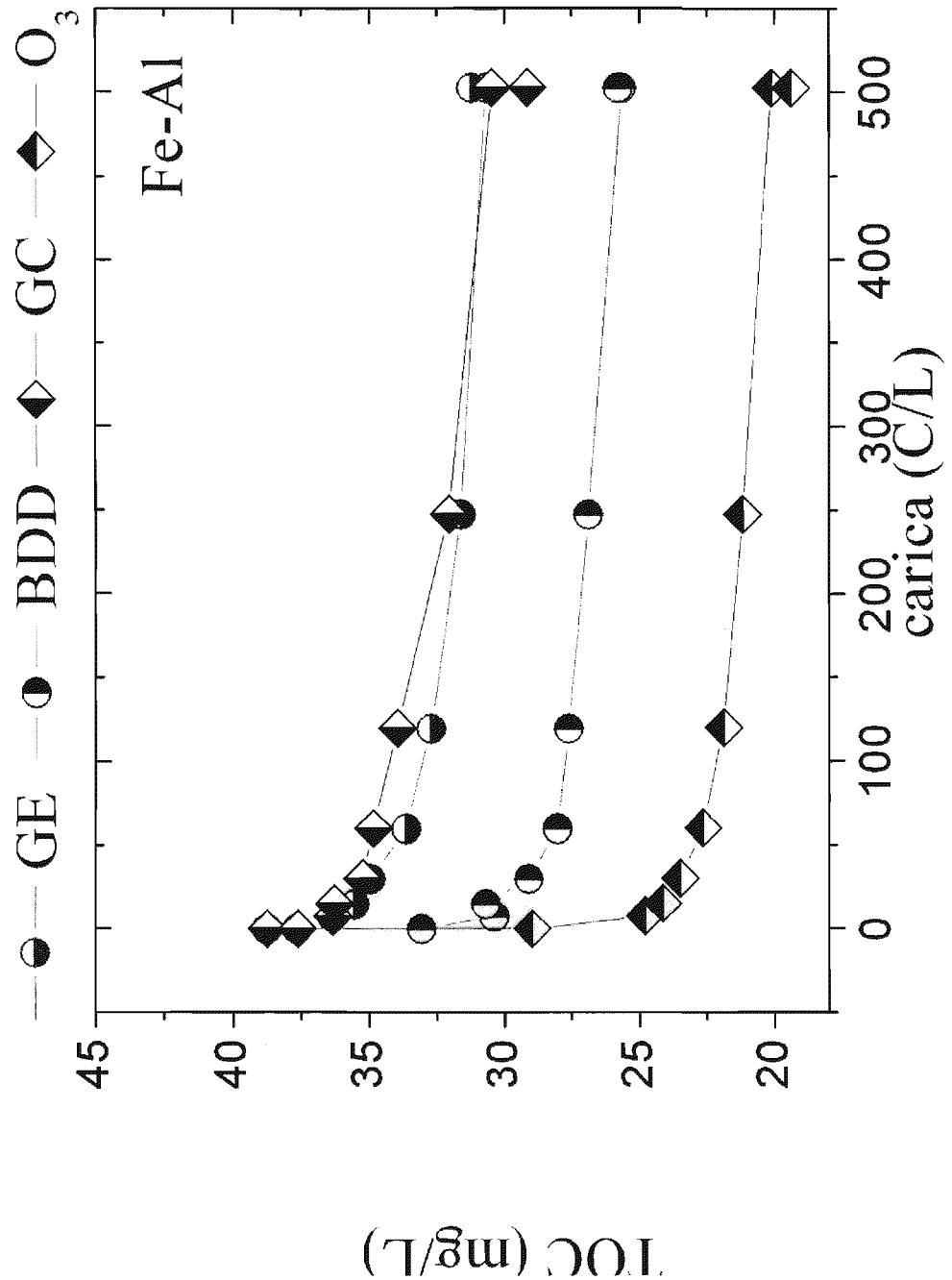
GE
BDD
GC
O_3
Fe-Al
TOC (mg/L)
carica (C/L)
0
100
200
300
400
500
20
25
30
35
40
45

Fig. 7

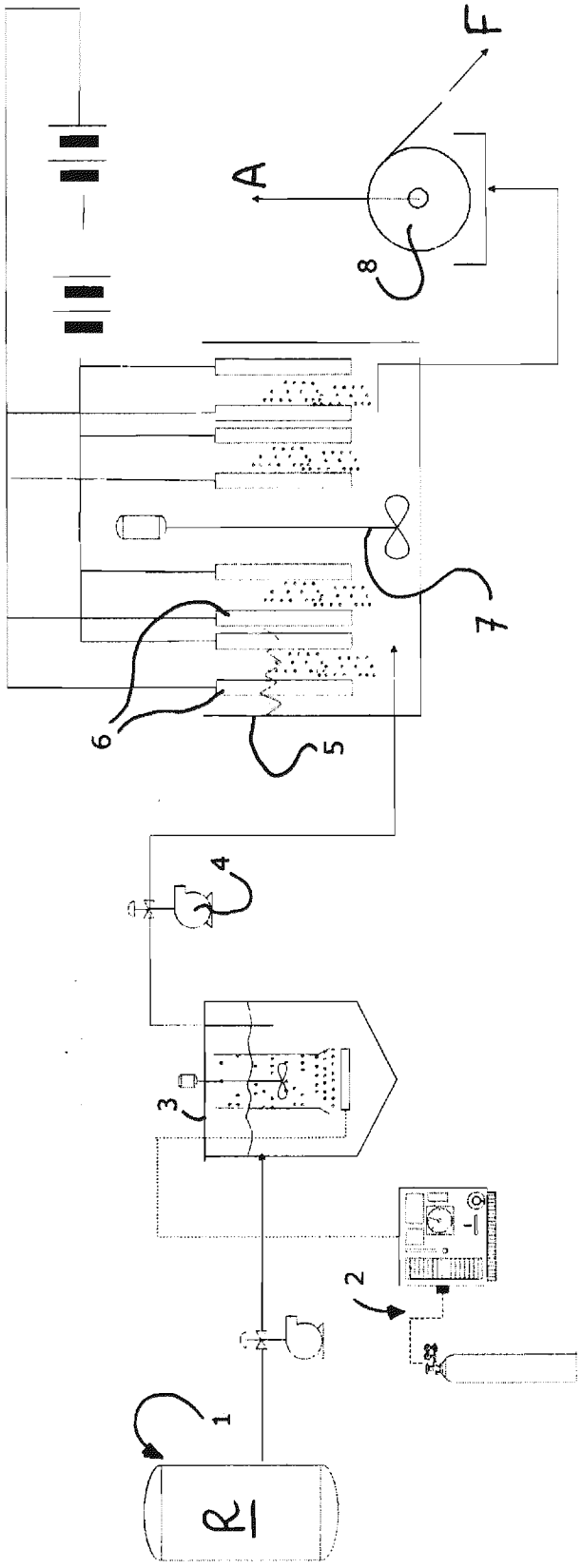

Fig. 8

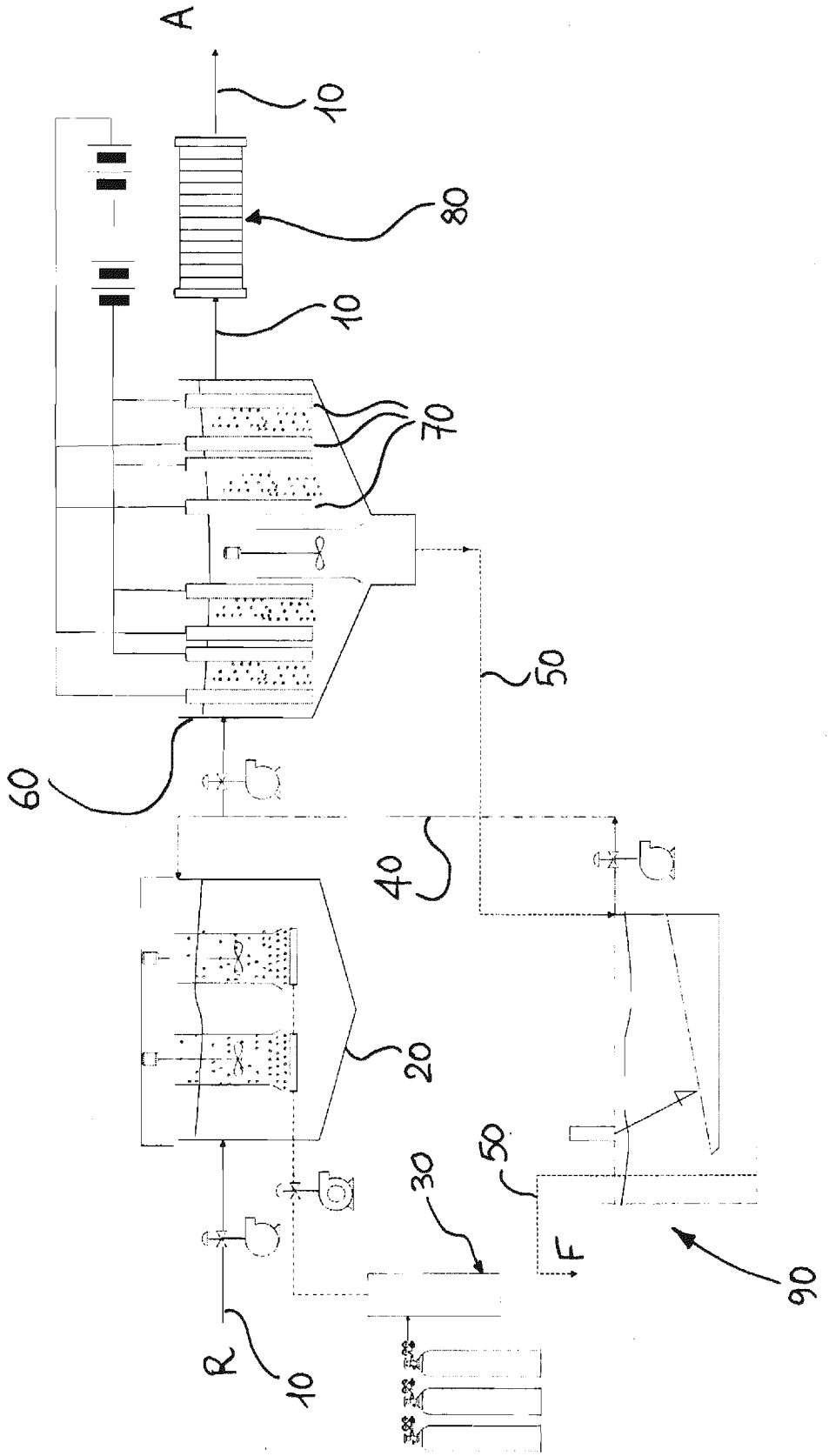

Fig. 9