



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑪ CH 652 707 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 02 F 1/62**Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein**

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ **FASCICOLO DEL BREVETTO** A5

⑲ Numero della domanda: 7693/81	⑦③ Titolare/Titolari: Anic S.p.A., Palermo (IT)
⑳ Data di deposito: 01.12.1981	
㉑ Priorità: 11.12.1980 IT 26563/80	⑦② Inventore/Inventori: Bianchi, Angelo, Ravenna (IT) Palmese, Nicola, Ravenna (IT)
㉔ Brevetto rilasciato il: 29.11.1985	
④⑤ Fascicolo del brevetto pubblicato il: 29.11.1985	⑦④ Mandatario: Dr. A. R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ **Procedimento per l'eliminazione del mercurio da acque di scarico.**

⑤⑦ La demercurizzazione di acque di scarico contenenti mercurio chimicamente legato, tramite la precipitazione, sotto forma di solfuro di mercurio con solfuro di sodio in presenza di un flocculante, viene eseguita a pH compreso tra 7 e 12, dopo di che i fanghi alcalini formati, dopo decantazione, sono trattati con una porzione, compresa tra il 10% in peso ed il 20% in peso del totale, dell'acqua di scarico ancora da sottoporre a demercurizzazione, detta porzione essendo successivamente riciclata, previa filtrazione, alla precipitazione con solfuro di sodio.

RIVENDICAZIONE

Procedimento per la demercurizzazione di acque di scarico contenenti mercurio chimicamente legato, tramite la precipitazione di solfuro di mercurio con solfuro di sodio in presenza di un flocculante, caratterizzato dal fatto di eseguire il trattamento a pH compreso tra 7 e 12 e far reagire i fanghi alcalini formati, dopo decantazione, con una porzione compresa in un rapporto tra il 10% in peso ed il 20% in peso del totale, della stessa acqua di scarico ancora da sottoporre a demercurizzazione, riciclando successivamente detta porzione, previa filtrazione, alla precipitazione con solfuro di sodio.

La presente invenzione riguarda un procedimento per la demercurizzazione di acque di scarico contenenti mercurio chimicamente legato, tramite la precipitazione, sotto forma di solfuro, del mercurio presente, con solfuro di sodio in presenza di un flocculante. Il procedimento è caratterizzato dal fatto di eseguire il trattamento ad un pH compreso tra 7 e 12 e far reagire i fanghi alcalini formati, dopo decantazione, con una porzione compresa in un rapporto tra il 10% in peso e il 20% in peso del totale della stessa acqua di scarico ancora da sottoporre a demercurizzazione, riciclando successivamente detta porzione, previa filtrazione, alla precipitazione con solfuro di sodio.

È ben noto quanto sia importante il problema dell'inquinamento da mercurio, soprattutto dopo che si sono verificati gravissimi casi di avvelenamento, addirittura alcuni letali, e dopo che si è riscontrata la presenza di grandi quantità di mercurio nelle carni dei pesci di zone fortemente inquinate da scarichi industriali contenenti mercurio. La gravità del problema ha spinto le autorità governative dei paesi maggiormente industrializzati ad emettere norme estremamente rigide per la riduzione del contenuto di mercurio, sia allo stato di metallo che dei suoi composti negli effluenti industriali, particolarmente quelli liquidi.

In Italia il limite massimo consentito è di 5 µg/litro. Una delle maggiori fonti di inquinamento delle acque da parte del mercurio è ritenuto il processo per la produzione elettrolitica di cloro, che utilizza celle a mercurio, seguito da quei processi catalitici che impiegano sali di mercurio come catalizzatori per la sintesi organica, quali ad es. la produzione di acetaldeide e di cloruro di vinile a partire da acetilene.

Le industrie interessate si sono impegnate estremamente per la risoluzione del problema e vari sistemi sono stati messi a punto per ridurre il contenuto di mercurio negli effluenti industriali ai valori imposti dalle nuove leggi.

Così, per il mercurio metallico si è ricorso a particolari filtrazioni, come quella su carbone attivo, od alla formazione di amalgami metallici, mentre per quello sotto forma di composto, si è ricorso a precipitazione, o ad adsorbimento su resine scambiatrici di ioni, o a riduzione allo stato di mercurio metallico come metodi chimici od elettrochimici.

Tra i metodi per precipitazione è principalmente usato quello che porta alla formazione di solfuro mercurico. Esso viene realizzato generalmente per trattamento delle acque contenenti composti di mercurio con soluzioni di solfuro o solfidrato di sodio, a pH intorno a 8, con flocculazione del precipitato colloidale formato ad es. con cloruro ferrico e con altro flocculante adatto, e successiva filtrazione, dopo decantazione, del fango formato.

Un sistema di questo genere però presenta pur sempre qualche inconveniente. Infatti per ottenere una precipitazione il più possibile quantitativa del mercurio, occorre usare un forte eccesso di solfuro sodico, il quale è facilmente soggetto ad idrolisi, con conseguente sviluppo di idrogeno solforato, di per sé altamente tossico.

L'impiego di cloruro ferrico come flocculante inoltre porta

con se il problema della formazione di grossi quantitativi di idrossido di ferro, precipitato estremamente voluminoso, che si filtra con difficoltà, e che, oltre al problema del consumo dei sali di ferro, pone quello più grave del trattamento di grandi quantità di fango, con basso contenuto di mercurio ed elevatissimo tenore di umidità (fino al 60-70% in peso).

Anche l'uso di agenti flocculanti non ionici, se non prospetta il problema del consumo del ferro, non risolve tuttavia quello della quantità di fanghi e delle difficoltà connesse con la loro filtrazione e con il loro trattamento. Attualmente la filtrazione dei precipitati colloidali voluminosi viene effettuata con filtri rotativi dotati di un rivestimento di dicalite che costituisce un supporto ed un ausilio alla filtrazione, dal quale il precipitato viene asporato per raschiamento con un coltello. Il supporto di dicalite evita il danneggiamento della tela del filtro nella fase di distacco del precipitato; si ha comunque sempre un'asportazione di dicalite, che quindi viene consumata in continuo nella filtrazione.

È stato ora trovato che gli inconvenienti sopra accennati possono essere in gran parte evitati, seguendo il procedimento della presente invenzione, che verrà più ampiamente descritto qui di seguito e che consiste nel sottoporre, dopo decantazione, il fango alcalino proveniente dalla precipitazione con solfuro di sodio, all'azione di una piccola parte (da 10 al 20% in peso del totale) dell'acqua da depurare. Si è trovato che questo trattamento permette la dissoluzione delle sostanze amorfe flocculate, lasciando come residuo il precipitato di solfuro mercurico facilmente filtrabile con filtro-prensa normale o comunque senza ausiliari di filtrazioni (come la dicalite), con un minimo residuo di umidità.

Il solfuro mercurico così ottenuto inoltre è praticamente esente da impurezze grossolane tanto da poter essere direttamente utilizzato nel processo di arrostitimento per l'ottenimento del mercurio.

Per illustrare meglio il procedimento dell'invenzione verranno descritte qui di seguito prove di precipitazione di composti del mercurio contenuti in acque di scarico provenienti da unità per la sintesi catalitica del cloruro di vinile da acetilene. Le prove riportate sono state eseguite dapprima in apparecchiature di laboratorio e successivamente in unità di dimensioni industriali.

Nella figura è dato uno schema a blocchi del processo. In essa 1 rappresenta il flusso della sospensione di idrossido di calcio, 2 la soluzione acquosa di flocculante, 3 il flusso dell'acqua di scarico da demercurizzazione, 4 la soluzione acquosa di solfuro di sodio, 5 l'equalizzatore, ossia il recipiente di reazione, a pH superiore a 7 - 9, munito di agitatore, 6 il decantatore, 7 i filtri a silice, 8 i filtri a carbone attivo su cui passa l'acqua che contiene ancora tracce di solfuro mercurico, 9 lo scarico dell'acqua demercurizzata, 10 il flusso dei fanghi alcalini, 11 il dissolvente, al quale giunge una parte di flusso 3 dell'acqua da demercurizzare, 14 il filtro-prensa o altro sistema di filtrazione diretta, 12 il riciclo dell'acqua da demercurizzare e 13 il fango acido umido da filtrazione.

Esempio

L'acqua di scarico proveniente dall'impianto di sintesi del cloruro di vinile è acida, ad un pH intorno ad 1,8 e contiene composti di mercurio in quantità pari a circa 10 mg/litro. Per soddisfare le esigenze legislative il mercurio dovrà essere ridotto almeno a 5 µg/l.

Nelle prove di laboratorio, essa è stata trattata, sotto agitazione, con latte di calce (sospensione acquosa di calce) per alcalizzarla, fino a raggiungere un pH intorno a 10: contemporaneamente si sono aggiunti 5 ml/litro di una soluzione acquosa di flocculante non ionico a base di poliacrilammide (marchio Prodefloc N2M della Società PRODECO), alla concentrazione di 1 g/litro; successivamente si è aggiunta una soluzione acquosa di solfuro di sodio, alla concentrazione di 5 g/litro, in quan-

tità tripla dello stechiometrico del Hg, continuando l'agitazione per un'ora circa. Questa è stata poi cessata per far decantare il precipitato.

Dopo riposo di circa tre ore è stata separata l'acqua limpida sovrastante, per inviarla alla filtrazione su carbone attivo, dove si separa il solfuro mercurico residuo in essa contenuto.

Il solfuro mercurico, che era presente nelle acque di decantazione in quantità di poco inferiore a 100 µg/litro, dopo filtrazione era ridotto a valori compresi tra 2 e 5 µg/litro.

Il fango alcalino del decantatore intanto è stato trasferito ad un recipiente dissolutore, nel quale è stata aggiunta una porzione dell'acqua di scarico da demercurizzare tal quale (cioè a pH circa 1,8) fino a raggiungere un pH compreso tra 2,2 e 2,5. A questo punto circa l'80% in peso del fango si era disciolto mentre erano rimasti indisciolti, sotto forma di precipitato pesante soltanto i solfuri di mercurio e dei metalli del 1° e 2° gruppo eventualmente presenti nell'acqua.

Il precipitato residuo è stato filtrato agevolmente sotto vuoto su tela filtrante senza necessità del supporto di filtrazione di dicallite; l'acqua filtrata, contenente ancora composti di sodio.

Il precipitato filtrato, risultante in una quantità di circa 0,1 gr per litro di acqua trattata, aveva un contenuto di circa il 10% in peso del mercurio (espresso come metallo). Le prove su scala industriale sono state condotte nella stessa successione di operazioni seguite in laboratorio. Sono stati solo usati materiali metallici anziché in vetro a dimensioni molto maggiori.

Le dimensioni delle apparecchiature industriali sono: equalizzatore 5 (recipiente di alcalinizzazione) ca 300 m³, flocculatore 6 ca 120 m³, filtro a carbone attivo 8 3 m³; dissolutore fanghi alcalini 11 3 m³.

Anche nella procedura industriale si è provveduto a neutralizzare con latte di calce alimentato per mezzo di un dosatore, fino a raggiungere un pH 8 - 9. La soluzione alcalinizzata è passata al flocculatore, al quale venivano pure inviati solfuro di sodio (in quantità tripla di quella stechiometrica necessaria per la precipitazione del solfuro di mercurio allo scopo di precipitare anche gli altri metalli eventualmente presenti) ed il flocculante non ionico precedentemente inviato.

È stato rilevato che il consumo di flocculante, nella procedura industriale, era metà di quella della procedura di laboratorio.

L'eventuale eccesso residuo di solfuro sodico è adsorbito da filtro a carbone attivo.

Il fango flocculato, dopo decantazione, è stato inviato al dissolutore, mentre l'acqua chiarificata è stata inviata al filtro a carbone attivo.

L'acqua uscente dal flocculatore-decantatore ha un contenuto di mercurio compreso tra 50 e 200 µg/l. Dopo l'adsorbimento su filtro a carbone attivo, la concentrazione media di mercurio nell'acqua in uscita era ridotta a valori compresi tra 2 e 5 µg/l.

Per evitare che qualche fiocco galleggiante intasasse il filtro a carbone attivo, è stato inserito, prima di questo, un filtro a silice.

I fanghi inviati al dissolutore sono stati trattati con l'acqua acida ancora da demercurizzare.

Il rapporto acqua acida/fanghi alcalini è funzione del pH dell'acqua e della concentrazione dei solidi sospesi nei fanghi e va da un minimo di 10 ad un massimo di 20.

Dopo ogni dissoluzione i fanghi acidificati sono stati fatti riposare per poter allontanare l'acqua con un sifone. Questa è stata riciclata alla vasca di equalizzazione. Il fango acido dal dissolutore viene inviato a filtrazione in filtro-prensa, ottenendo un pannello compatto che si stacca facilmente dalla tela.

Sono state eseguite anche prove di demercurizzazione delle stesse acque senza trattamento del fango alcalino con l'acqua ancora da demercurizzare; la differenza più evidente consisteva nella necessità quotidiana di scaricare il decantatore e filtrare il

fango alcalino, che raggiungeva volumi eccessivi, mentre nel caso della marcia con dissoluzione era sufficiente, anche se non necessario, procedere alla filtrazione una volta alla settimana.

La rigenerazione del carbone del filtro a carbone attivo è stata effettuata in loco dopo oltre un mese e mezzo di esercizio, mediante lavaggio con una soluzione al 3% in peso di acido cloridrico additivato con inibitore di corrosione. Nelle tabelle che seguono vengono raccolti i dati relativi ad un certo numero e, per confronto, senza trattamento dei fanghi, fornendo rispettivamente i valori del mercurio contenuto nell'acqua da trattare e nell'acqua all'uscita dal filtro a carbone; le quantità di fango in uscita nei due casi, il rispettivo contenuto di mercurio ecc.

Tabella 1

Contenuto di mercurio nell'acqua in entrata ed uscita impianto demercurizzazione

Numero prova		Contenuto di mercurio nell'acqua in µg/litro		
		Entrata impianto di trattamento	Uscita flocculatore	Uscita filtro carbone attivo
Prove in laboratorio	1	5'900	65	4,0
	2	8'400	80	4,6
	3	6'500	40	3,6
	4	10'600	35	2,2
Prove industriali	5	4'000	83	6,0
	6	1'600	20	3,0
	7	2'100	39	3,6
	8	1'100	78	2,1
	9	3'400	60	3,7
	10	3'600	37	3,2
	11	3'400	83	2,9
	12	8'000	95	4,0

Tabella 2

Caratteristiche fanghi ottenuti per precipitazione solfuro di mercurio da acque di scarico

Numero prove	Quantità kg/m ₃		Composizione fanghi dopo filtrazione (% in peso)			
			Umidità	Analisi sull'umido (% in peso)		
				Mercurio	Ferro	Calcio
Prove di laboratorio	1	0,05	50	8,90	4,56	5,28
	2	0,06	55	9,5	3,85	4,85
	3	0,048	51	8,85	4,2	5,3
	4	0,051	53	10,5	3,6	5,0
	13(*)	0,38	72	3,33	3,26	6,24
	14(*)	0,311	74	1,75	2,85	5,8
Prove di laboratorio	15(*)	0,4	68	2,5	3,3	4,2
	16(*)	0,35	60	3,2	2,80	5,0

Tabella 2 (continuazione)

	Numero prove	Quantità kg/m ₃	Composizione fanghi dopo filtrazione (% in peso)			
			Umidità	Analisi sull'umido (% in peso)		
				Mercurio	Ferro	Calcio
Prove industriali	5	0,056	52	9,2	4,25	5,35
	6	0,04	48	10,1	4,00	4,95
	7	0,048	50	8,9	3,25	5,00
	8	0,060	53	9,9	3,80	5,20
	9	0,050	50	8,95	3,90	5,40
	10	0,042	52	8,4	4,15	4,8
	11	0,055	51	9,2	3,95	5,3
	12	0,051	49	10,3	4,30	4,9
	17(*)	0,311	71	2,2	2,9	5,5
	18(*)	0,330	70	1,8	3,2	4,9

Tabella 2 (continuazione)

	Numero prove	Quantità kg/m ₃	Composizione fanghi dopo filtrazione (% in peso)			
			Umidità	Analisi sull'umido (% in peso)		
				Mercurio	Ferro	Calcio
Prove industriali	19(*)	0,295	68	2,3	2,85	5,8
	20(*)	0,300	65	3,2	2,7	6,2
	21(*)	0,350	69	3,5	3,5	4,5
	22(*)	0,310	64	2,9	3,3	5,9
	23(*)	0,298	60	3,35	2,95	5,0
	24(*)	0,308	65	2,85	3,00	4,8

(*) Le prove contraddistinte da asterisco si riferiscono a precipitazione del mercurio come solfuro senza successivo trattamento del fango con parte dell'acqua de demercurizzare.

