



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900461553
Data Deposito	25/08/1995
Data Pubblicazione	25/02/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	D		

Titolo

PROCEDIMENTO DI DECONTAMINAZIONE E TRATTAMENTO A CONTROFLUSSO OSSIDANTE DI UNA MATRICE LIQUIDA, GASSOSA O SOLIDA.
--

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Procedimento di decontaminazione e trattamento a controflusso ossidante di una matrice liquida, gassosa o solida"

Di: SEA MARCONI TECHNOLOGIES di Wander TUMIATTI S.a.s., nazionalità italiana, Via Principi d'Acaja, 11, 10143 Torino

Inventori designati: Wander TUMIATTI, Shubhender KAPILA

Depositata il: 25 agosto 1995

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento di decontaminazione e trattamento di una matrice liquida, gassosa o solida, contenente contaminanti, sostanze o composti indesiderati.

Numerosi contaminanti organici rappresentano infatti un pericolo per l'ambiente e la salute pubblica. Alcune classi di essi (ad esempio gli alogenati) sono altamente prioritari, a causa della loro inerzia chimica e resistenza alla degradazione naturale nell'ambiente. Essi, infatti, mantengono caratteristiche di persistenza, nocività e tossicità per lungo tempo (decenni), con la possibilità di bioaccumulazione nelle varie specie, fino a determinare

danni permanenti agli organismi viventi ed all'uomo. Alcuni di questi composti alogenati (ad esempio PCDD e PCDF) presentano anche rischi cancerogeni, teratogeni e mutageni.

Negli ultimi decenni sono stati proposti diversi metodi per il trattamento e lo smaltimento di composti organici alogenati, come la termodistruzione controllata e l'uso di discariche "sicure". Tuttavia, si è trovato che, per lo smaltimento dei materiali contaminati da composti tossici e alogenati, questi metodi non sono pienamente soddisfacenti, soprattutto su larga scala, e quando è desiderabile il recupero di materiali riutilizzabili. Talvolta, risulta impossibile smaltire correttamente i rifiuti contenenti questi composti, perché alcuni paesi sono del tutto sprovvisti di idonei impianti di smaltimento (ad esempio attualmente l'Italia).

Diversi processi chimici per la decomposizione di composti organici alogenati sono anche stati sviluppati. Pytlewski e Smith nei loro brevetti statunitensi n.4.337.368 e n.4.236.090 dimostrarono che composti organici polialogenati venivano decomposti da una reazione realizzata con un reagente preformato di organo-sodio, come il sodio naftalenide, NaPEG. In questi casi, l'uso di sodio metallico ri-

chiede procedure di manipolazione speciali ed equipaggiamenti particolari, poiché anche solo tracce d'acqua in sospensione devono essere eliminate per evitare reazioni secondarie pericolose, che possono provocare scoppi e incendi.

In seguito, Brunelle della General Electric, nei brevetti statunitensi n.4.351.718 e n.4.353.793 ha proposto di rimuovere idrocarburi aromatici polichlorurati disciolti in solvente organico, come olio per trasformatori, trattando la soluzione con una miscela di glicolpolietilenico o polialchilenglicol alchiletere mono protetto ed un idrossido di metallo alcalino.

E' stato trovato che tali reazioni richiedono lunghi periodi di tempo per ridurre la concentrazione di contaminanti alogenati, come policlorobifenili (PCB), ad un livello generalmente accettabile dalle normative vigenti nei vari paesi.

Inoltre, Peterson della Niagara Mohawk Power Corporation nel brevetto statunitense n.4.532.028 ha proposto, per ridurre il livello degli aromatici alogenati in un flusso di idrocarburi, un trattamento con un reagente alcalino in un solvente solfossido. Questo procedimento richiede un ulteriore stadio di purificazione per rimuovere il solvente solfossi-

do dopo la decontaminazione, qualora il fluido decontaminato risultante debba essere riusato.

Nel brevetto statunitense n.4.632.742 e nel brevetto europeo n.0 118 858 della richiedente, Tundo propone un metodo per la decomposizione di composti organici alogenati con un reagente che consiste di (a) polietilenglicole, Nixolens®, un composto alcolico o poliossidrilico, (b) una base, come un carbonato o bicarbonato di metallo alcalino o alcalino terroso e (c) un agente ossidante, quale Na_2O_2 e BaO_2 , o una sorgente di radicali in assenza di ossigeno. Questo metodo è applicabile alla decontaminazione d'olio minerale, suolo e varie superfici porose. Però, l'uso di perossido di sodio, o altri agenti ossidanti e la sorgente di radicali liberi pongono pericoli di potenziali esplosioni ed incendi relativi alla loro formulazione ed impiego. Inoltre, questo metodo può risultare di costo proibitivo a causa del costo del perossido.

Inoltre nei brevetti statunitense n.4.839.042 ed europeo n.0 135 043 della richiedente, Tumiatto ed altri descrivono un procedimento di decontaminazione continua con un letto di dealogenazione, composto di glicolpolietilenico o un copolimero di vari alchene-ossidi in una certa proporzione ed un alco-

lato alcalino o alcalino terroso, che sono assorbiti su certi supporti solidi. Tuttavia, si è riscontrato che questo procedimento richiede un grande quantitativo di reagenti e lunghi periodi di tempo per ridurre la concentrazione di contaminanti alogenati, come PCB, ad un livello sotto le soglie limite previste dalle norme vigenti.

Nella domanda di brevetto PCT/EP93/03609 della richiedente del 20 dicembre 1993, pubblicata il 7 luglio 1994 con il n.WO94/14504, Tumiatti presentò un procedimento per la rimozione di composti alogenati organici da matrici fluide e solide contaminate, che permette il recupero funzionale di tali fluidi (principalmente oli minerali dielettrici in esercizio nei trasformatori elettrici), dopo che le sostanze pericolose sono facilmente decomposte dai materiali utilizzabili con questo procedimento di dealogenazione. In quest'ultimo, i composti organici alogenati sono decomposti rapidamente e completamente con un reagente consistente di un metallo non alcalino, un polialchilenglicole o un Nixolens®, e di un idrossido o un C₁-C₆alcolato di metallo alcalino o alcalino terroso. Questo reagente di dealogenazione supera le deficienze dei metodi precedentemente descritti e dà risultati più efficaci di quelli ot-

tenuti usando i precedenti metodi con reagente prodotto da un agente ossidante o una fonte di radicali. Questo reagente può essere direttamente mescolato con la matrice fluida o solida contaminata da composti organici alogenati sotto agitazione ed una preselezionata temperatura, tipicamente da 20° a 150°C (preferibilmente da 70° a 120°C). L'uso di ultrasuoni e sorgenti UV nel procedimento di dealogenazione sopra descritto aumenta l'efficienza della reazione del 10-15% e diminuisce la durata del 20-25% circa.

In particolare, questo reagente, combinato con supporti solidi porosi (ad esempio pomice), può diventare un letto stabile per la rimozione continua di composti organici alogenati in fluidi contaminati da PCB, utilizzando un dispositivo di appropriata forma e dimensione, come una colonna ed una cartuccia o una serie di cartucce.

Con l'introduzione del procedimento di dealogenazione appena descritto e la sua successiva industrializzazione, si è determinata l'esigenza di trovare la soluzione ottimale per il migliore sfruttamento applicativo del suddetto reagente di dealogenazione e per il recupero dei materiali eventualmente impiegati per supportarlo, dopo la dealogenazione

chimica del PCB e/o la distruzione dei composti organici ossidati, in alternativa ai tradizionali metodi di smaltimento dei rifiuti generati.

Inoltre, le realizzazioni industriali del procedimento di decomposizione sopra descritto risultano essere non convenientemente applicabili o del tutto inapplicabili in specifici impieghi, come ad esempio la distruzione di ASKAREL (PCB puro o in miscela con triclorobenzene), oli altamente contaminati da PCB o sostanze alogenate, altri fluidi sintetici contaminati (ad esempio siliconi e esteri), solidi (suolo, materiali metallici recuperabili da macchine/apparecchi altamente contaminati e destinati allo smaltimento per termodistruzione), matrici acquose e gas.

Allo scopo di soddisfare le suddette esigenze e di ovviare agli inconvenienti sopra evidenziati della tecnica nota, costituisce oggetto della presente invenzione un procedimento come descritto nella rivendicazione 1.

Il procedimento dell'invenzione può essere definito "a controflusso ossidante", prevedendo una fase in cui il fronte di fiamma si propaga in direzione opposta al flusso ossidante nel primo reattore. Grazie a questo è possibile pilotare accurata-

mente la reazione di termoossidazione, distruggendo completamente contaminanti, sostanze e composti indesiderati ed ottenendo prodotti di reazione innocui.

Il suddetto supporto particellare può essere direttamente una matrice solida da trattare, ad esempio terra impregnata da idrocarburi, oppure un supporto adsorbente che viene impregnato in detto primo reattore da una matrice liquida o gassosa da decontaminare, prima dell'inizio della reazione di termoossidazione. Il procedimento dell'invenzione è così utilizzabile per il trattamento di matrici liquide, gassose e solide.

In un procedimento del tipo di quello dell'invenzione i più importanti fattori critici sono: la perdita di materiale trattato, il costo dell'energia richiesta, la variazione della capacità adsorbente dei supporti e l'efficienza distruttiva dei materiali reagenti. Il procedimento dell'invenzione ha sorprendentemente dimostrato di essere intrinsecamente autopulente e praticamente capace di autosostenersi senza l'immissione di energia dall'esterno, richiedendo soltanto l'energia di innesco necessaria a far partire la reazione di termoossidazione. Inoltre esso mantiene ed addirittura migliora nel tempo l'in-

tegrità fisica del supporto particellare con un trascurabile effetto sulla sua superficie e capacità adsorbente.

Si è osservato che è possibile applicare il procedimento dell'invenzione in modo efficace ed economicamente vantaggioso ad una vasta gamma di matrici altamente contaminate che i procedimenti sopra descritti della tecnica nota non erano in grado di trattare compiutamente.

La presente invenzione rappresenta pertanto un'efficace ed economica alternativa allo smaltimento di matrici contaminate da composti organici altamente tossici o persistenti realizzato con la termodistruzione controllata, che richiede altresì impianti fissi di grosse dimensioni, elevati investimenti ed alti costi di esercizio, dovuti essenzialmente ad elevati consumi energetici, determinando un forte impatto ambientale nel territorio con notevoli problemi logistici, derivanti dal trasporto e movimentazione di grosse quantità di rifiuti, nonché alla alta criticità nelle relazioni sociali con la popolazione e/o l'autorità politica e/o amministrativa.

In una forma favorita di attuazione del procedimento dell'invenzione, prima dell'innesco della

reazione di termoossidazione, il suddetto supporto particellare è miscelato e/o trattato con un reagente decontaminante comprendente almeno uno dei componenti A), B) e C), rappresentando A) uno o più metalli o loro ossidi, B) un polialchilenglicole o un Nixolens® e C) un idrossido, un C1-C6 alcolato, un carbonato o un bicarbonato di metallo alcalino o alcalino-terroso.

Esempi non limitativi di matrici che possono essere decontaminate e trattate con il procedimento dell'invenzione, sono:

- acqua, ad esempio potabile, di scarico, di processo o di raffreddamento;
- un liquido, quale ad esempio solventi, intermedi chimici, fluidi di processo o alimentari, oli o fluidi con funzione dielettrica, diatermica, idraulica, lubrificante a base minerale, vegetale, animale o sintetica e loro miscele;
- aria, ad esempio proveniente da ambienti di lavoro, dall'ambiente esterno o di processo;
- un gas tecnico o di processo;
- un solido, quale ad esempio un supporto adsorbente o filtrante, un supporto di processo, terra, terreno, un componente o un apparecchiatura integrale;

- un rifiuto o un residuo, ad esempio urbano, speciale, tossico, nocivo o ospedaliero;
- un biofiltro.

Esempi non limitativi di contaminanti, sostanze e composti indesiderati, che possono essere trattati sia in forma pura che diluita con il procedimento dell'invenzione, sono:

- composti alogenati aromatici, quali ad esempio PCB, PCDD, PCDF, PBB, DDT, DDE;
- composti organici pericolosi, tossici, nocivi, cancerogeni, teratogeni, mutageni, ed inquinanti dannosi, clorofluorocarburi, esafluoruro di zolfo o idrocarburi poliaromatici;
- agenti chimici aggressivi, agenti batteriologici, virus, retrovirus, funghi e loro miscele, veicolati su matrici liquide, gassose, solide o biologiche;
- derivati di sottoprodotti polari e/o ossidati e/o degradati.

In particolare il procedimento secondo l'invenzione può essere applicato per trattare una matrice contenente reagenti esausti, utilizzati per la decomposizione di composti alogenati, del tipo descritto nella già menzionata domanda di brevetto WO94/14504 della richiedente. In questo caso, infat-

ti, si produce una sorprendente sinergia fra i fattori critici di successo della decontaminazione chimica e della termoossidazione ed è inoltre possibile recuperare materiali altrimenti destinati allo smaltimento in idonei impianti autorizzati.

Più in dettaglio, il procedimento dell'invenzione, finalizzato alla realizzazione di un sistema di rigenerazione e/o recupero dei suddetti reagenti - che sono usati eventualmente su supporto per la dealogenazione industriale con la completa distruzione dei composti organici indesiderati - è basato sull'interazione dei reagenti, che conservano una sufficiente capacità reologica, con i supporti adsorbenti e con il sistema a controflusso ossidante.

Il procedimento dell'invenzione viene realizzato in un reattore dove la zona di termoossidazione ad alta temperatura o fronte della fiamma, è attivato ed autosostenuto da aria/ossigeno a partire dalla base della colonna dei materiali da trattare e si propaga nella direzione contraria al flusso ossidante verso l'entrata dell'ossidante stesso. Il fronte di fiamma generato dal procedimento gassifica progressivamente una frazione dei materiali da trattare e produce componenti volatili ed un residuo poroso che viene rigenerato e può essere ripetutamente ri-

utilizzato. L'energia termica generata durante il procedimento è relativamente elevata e produce una miscela composta principalmente da ossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno e idrocarburi. Nella zona di termoossidazione si raggiungono temperature fino a 1500°C circa. Il residuo carbonioso prodotto dal procedimento di termoossidazione può anche essere usato come supporto adsorbente per la rimozione di contaminanti. Lo stesso residuo carbonioso ripetutamente riutilizzato, con una superficie porosa molto maggiore del carbone allo stato iniziale, diviene estremamente più efficiente ed è anche privo di catrame. L'ambiente altamente reattivo nella zona di termoossidazione ad alta temperatura è capace di distruggere virtualmente ogni composto organico. Questo, insieme alla natura adsorbente delle superfici del supporto carbonioso, permette la completa distruzione dei residui di prodotti organici rimasti nei supporti/reagenti trattati.

Più in generale, il procedimento dell'invenzione risolve una serie di importanti problemi connessi alla prevenzione di danni ambientali e alla conservazione e/o recupero di risorse vitali, quali ad esempio, ma non limitatamente:

- detossificare una grande varietà di contaminan-

ti organici alogenati quali ad esempio: fluidi askarel-policlorobifenili (PCB), idrocarburi poliaromatici, policloro-dibenzo-p-diossine (PCDD), policloro-dibenzo-furani (PCDF), polibromobifenili (PBB), clorofluorocarburi (CFC), dicloro-difenil-triclore-tano (DDT), 2,4,5 tricloro-fenolo, alchilbenzeni polialogenati, esafluoruro di zolfo ed altri;

- eliminare sottoprodotti polari e di ossidazione dagli oli e fluidi (come ad esempio nella rigenerazione di oli dielettrici, diatermici ed altri);

- rigenerare supporti inorganici e recuperare risorse e metalli da reagenti esausti e da apparecchi contaminati destinati allo smaltimento, (come ad esempio trasformatori e condensatori elettrici ed altre macchine); e

- decontaminare suoli inquinati da idrocarburi e da sostanze organiche pericolose.

Il procedimento dell'invenzione è compatibile con l'ambiente ed offre le opportunità uniche di un sistema integrato e flessibile, che richiede investimenti limitati per la realizzazione di configurazioni operative mobili o fisse da accoppiarsi anche ad altri impianti/processi di trattamento chimico/fisico nei vari scenari operativi con specifici contaminanti e/o loro miscele.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un supporto particellare rigenerato ottenuto al termine di un procedimento di decontaminazione e trattamento come precedentemente descritto.

Ulteriori vantaggi e caratteristiche della presente invenzione risulteranno evidenti dalla descrizione dettagliata che segue effettuata con riferimento ai disegni annessi, forniti a puro titolo di esempio non limitativo, in cui:

- la figura 1 rappresenta uno schema di impianto utilizzabile per l'effettuazione del procedimento dell'invenzione,
- la figura 2 è uno schema più dettagliato di un reattore facente parte dell'impianto di figura 1,
- la figura 3 è un diagramma di flusso, su cui è stato basato un bilancio di materiali (esempio 1),
- la figura 4 è uno schema di reazione di dealogenazione (esempio 1),
- la figura 5 è un cromatogramma dei residui di PCB in un tipico reagente di dealogenazione esausto (esempio 1),
- la figura 6 illustra cromatogrammi dei residui di PCB in carbone attivo impregnato dapprima - in varie proporzioni - di reagente di dealogenazione esausto e poi sottoposto al procedimento dell'in-

venzione (esempio 1),

- la figura 7 è un diagramma che riporta la percentuale di perdita di massa di carbone sottoposto al procedimento dell'invenzione in funzione del carico di reagente esausto addizionato al carbone (esempio 1),

- la figura 8 è un diagramma che riporta l'efficienza distruttiva del procedimento dell'invenzione rispetto alle sostanze da eliminare in funzione del carico di reagente esausto addizionato al carbone (esempio 1),

- le figure 9 e 10 rappresentano i cromatogrammi dei residui di PCB dopo applicazione del procedimento dell'invenzione a miscele in differenti proporzioni di Askarel e reagente di dealogenazione supportato su coke (esempio 2), e

- la figura 11 illustra il variare dell'area superficiale di carbone attivo Darco con il numero di cicli di rigenerazione a cui è stato sottoposto (esempio 3).

Un impianto di decontaminazione e trattamento comprende (figura 1) un primo 10, un secondo 12 ed un terzo 14 reattore disposti in serie ed al disotto dei quali è collocata una vasca 16 per il contenimento di eventuali perdite. Preferibilmente i reat-

tori 10, 12, 14 sono del tipo a colonna ed hanno un rapporto lunghezza/diametro compreso fra 2 e 25. Nelle realizzazioni industriali pratiche i suddetti tre reattori 10, 12, 14 possono eventualmente essere realizzati ognuno in forma modulare e comprendere più moduli da connettere in parallelo, secondo le necessità, per ottimizzare l'efficacia e l'efficienza del procedimento.

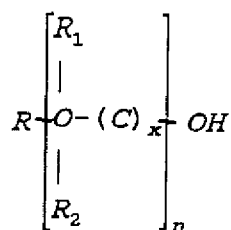
Il primo reattore 10 è provvisto di condotti 18, 20 per rispettivamente l'entrata e l'uscita di una matrice fluida da decontaminare e di un condotto 21 per l'immissione ad una sua estremità 23 di un flusso ossidante, ad esempio di aria o ossigeno.

Il primo reattore 10 è riempito (figura 2) di un supporto particellare 22, preferibilmente di tipo poroso e scelto ad esempio dal gruppo consistente di carbone, coke, carbone attivo, allumina attivata e non, silica gel, terra follare, diatomee, pomice, zeolite, perlite, setacci molecolari, detto reagente decontaminante, silicati, ceramica funzionalizzata e non, sabbia, argilla, polveri metalliche e/o sinterizzate, ossidi di metalli, media filtranti, media vegetali e loro miscele. La granulometria media del supporto particellare 22 è preferibilmente compresa fra 0,01 e 250 mm.

In una prima fase del procedimento dell'invenzione la matrice fluida da trattare viene fatta fluire, eventualmente con ricircolazione, attraverso il reattore 10, passando per i condotti 18, 20, in modo tale per cui il supporto 22 si impregna, preferibilmente fino a saturazione, di contaminanti, sostanze e composti indesiderati presenti nella matrice. A seconda delle esigenze, quest'ultima può essere fatta fluire dall'alto verso il basso, come indicato nella figura 1, o viceversa.

Qualora la matrice contenga composti organici alogenati, il supporto impregnato 22 può inoltre essere miscelato o trattato con un reagente decontaminante come sopra menzionato, in particolare del tipo dealogenante descritto nella precedente domanda di brevetto della richiedente WO94/14504, il cui contenuto è incorporato per citazione nella presente descrizione.

In sintesi, un polialchilenglicole utilizzabile nel suddetto reagente decontaminante ha preferibilmente formula generale (I):



nella quale $x \geq 2$; n è un numero intero da 1 a 500; R è idrogeno, un gruppo C_1-C_{20} alchile lineare o ramificato, un gruppo aralchile o un gruppo acile; R_1 e R_2 che possono essere uguali o differenti tra loro, sono idrogeno, un gruppo C_1-C_{20} alchile lineare o ramificato, un gruppo C_5-C_8 cicloalchile o un gruppo arile eventualmente sostituiti.

Il polialchileneglicole è ancor più preferibilmente Carbowax® 6000.

Nixolens® indica una serie di copolimeri random di vari alcheneossidi in diverse proporzioni, distribuiti dalla società italiana ENICHEM (Milano), utilizzabili nella realizzazione della presente invenzione a causa delle loro alta attività chimica e caratteristiche fisiche. Nixolens®, un comune fluido lubrificante industriale, comprende Nixolens®-NS; Nixolens®-VS e Nixolens®-SL. Di questi, è preferito Nixolens®-VS, quale VS-13, VS-40 e VS-2600, che contiene una bassa percentuale di monomeri di propilene ossido e una percentuale relativamente alta di monomeri di etilene ossido.

Idrossido ed alcolato si riferiscono preferibilmente ad idrossidi e C_1-C_6 alcolati di metalli alcalini e alcalino-terrosi.

Quando un polialchilenglicole o un copolimero di vari alchene ossidi, di peso molecolare medio maggiore di 6000, viene combinato con un metallo non alcalino e un idrossido o un alcolato, si ottiene una dealogenazione molto efficace, specialmente nel caso di contaminanti a più basso contenuto di alogeno, quali PCB nella miscela Aroclor® 1242, 1254 e numerosi altri alchilbenzeni alogenati.

Il rapporto molare tra polialchilenglicole o Nixolens® e l'alogeno varia da 1:1 a 30:1, e il rapporto molare tra idrossido o alcolato e alogeno varia da 10:1 a 200:1. In questo rapporto molare, la concentrazione del metallo non alcalino nella miscela di reazione, contenente il reagente di dealogenazione e la matrice contaminata, varia da circa 0,02% a 5% p/p; preferibilmente tra 0,1% e 2% p/p. In particolare, quando il reagente decontaminante è usato per decomporre composti organici alogenati in matrici solide contaminate, quali fanghi, viene impiegata una quantità relativamente grande di poliglicole o Nixolens® che serve sia come solvente, sia come reagente. In generale, la quantità dei vari componenti

dipende dal tipo e quantità di contaminanti alogenati presenti.

Il reagente decontaminante e il supporto particellare 22 possono inoltre essere preformati su letti funzionalizzati sotto forma di colonne o cartucce di forma e dimensioni opportune in vista delle differenti matrici, contaminanti, sostanze e composti indesiderati da trattare.

Naturalmente, qualora si debba trattare una matrice solida granulare inquinata da composti o sostanze indesiderate, ad esempio terreno impregnato da idrocarburi o un supporto granulare impregnato del suddetto reagente decontaminante esausto, si carica direttamente il solido nel reattore 10 senza effettuarne l'impregnazione. In seguito si effettua eventualmente un trattamento con reagente fresco decontaminante al fine di provocare una rimozione e/o decomposizione primaria dei contaminanti immobilizzati e/o adsorbiti sul supporto particellare.

La matrice da decontaminare e trattare e il reagente decontaminante possono essere mescolati con l'ausilio di mezzi meccanici ed eventualmente di ultrasuoni ed essere irradiati da una sorgente di raggi ultravioletti.

Le eventuali fasi di impregnazione e di tratta-

mento con reagente decontaminante, hanno luogo ad una temperatura preferibilmente compresa fra la temperatura ambiente e circa 200 °C.

Al termine di tali fasi si attiva (figura 2) all'estremità 23 del reattore 10 il flusso ossidante proveniente dal condotto 21 e si innesca all'estremità opposta 24 - ad esempio con un riscaldatore elettrico o una torcia a propano - una reazione di termoossidazione. Si genera così un fronte di fiamma 26 mobile in direzione opposta (indicata dalla freccia 28) a quella del flusso ossidante e avente una temperatura di almeno 1200°C, con i parametri termici specifici che dipendono dalla natura degli eventuali reagenti decontaminanti utilizzati e dal tipo e quantità dei composti indesiderati da trattare.

In particolare, la temperatura del fronte di fiamma o zona di termoossidazione può superare i 1500°C e provocare una degradazione termica/ossidativa, con la mineralizzazione dei contaminanti organici adsorbiti o presenti nel supporto particellare 22. Il movimento del fronte 26, similmente al tempo di residenza in più tradizionali processi di degradazione termica (come l'incenerimento), è controllato dal flusso ossidante ed è tale da mantenere in ciascuna sezione del primo reattore 10 per un

tempo compreso preferibilmente fra 2 e 10 secondi le condizioni necessarie allo sviluppo della reazione di termoossidazione.

L'energia termica necessaria per questa reazione è ottenuta primariamente dall'ossidazione degli stessi contaminanti organici, lasciando in buona misura intatto il supporto particellare 22, anche se costituito da materiale carbonioso. Questo consente di rigenerare adsorbenti carboniosi come il carbone attivo granulare, coke o altri. Il supporto rigenerato nella zona retrostante il fronte di fiamma 26 è inoltre in grado di rimuovere contaminante organici sfuggiti alla termoossidazione, dando al procedimento dell'invenzione la sua speciale e sorprendente caratteristica autopulente. Inoltre il procedimento è sostanzialmente autosostenuto ed energeticamente autoalimentantesi, non essendovi nel funzionamento a regime alcuna alimentazione energetica da fonti esterne.

I gas esausti ed il particolato uscenti dal primo reattore 10 possono tipicamente contenere composti acidi (clorurati, solforati, fluorurati o altri) a seconda del tipo e concentrazione dei contaminanti iniziali, sottoprodotti derivanti da un'ossidazione incompleta, soprattutto nella fase transi-

toria d'innescò ed eventuali microinquinanti.

Pertanto, al fine di neutralizzare questi composti, i gas esausti sono fatti gorgogliare, passando attraverso un condotto 30, sul fondo del secondo reattore 12, riempito con un liquido basificato, quale ad esempio acqua, idrocarburo, polialchilenglicole, Nixolens® o loro miscele.

Il liquido basificato può inoltre essere fatto ricircolare (in modo non illustrato nelle figure) attraverso una trappola adsorbente costituita da un supporto particellare - ad esempio carbone attivo, allumina attivata, pomice o simili - filtrante e/o adsorbente e/o detto reagente decontaminante, e eventualmente, a fini di recupero energetico, attraverso un'o scambiatore di calore .

All'esaurirsi dell'attività del liquido basificante contenuto nel secondo reattore 12 e della trappola, si interrompe l'alimentazione di gas proveniente dal primo reattore 10 ed il contenuto della trappola e del secondo reattore 12 è trasferito al primo reattore 10, dove è sottoposto ad un trattamento di controflusso ossidante. Nello stesso tempo il secondo reattore 12 può essere caricato con liquido basificante fresco ed essere di nuovo alimentato con il gas proveniente dal primo reattore 10.

Al fine di assicurare il massimo livello di protezione agli operatori ed all'ambiente, il flusso gassoso uscente dal secondo reattore 12 di neutralizzazione è portato con un condotto 32 nel terzo reattore 14 riempito preferibilmente di un supporto adsorbente poroso, ad esempio carbone attivo o una miscela formata da carbone attivo, allumina attivata e simili. Questo stadio finale ha lo scopo di eliminare eventuali microtracce di sostanze indesiderate dal punto di vista ambientale, come ad esempio composti solforati e altri che possono produrre cattivi odori, nonché tracce di microinquinanti, pur se già ridotti dai precedenti reattori 10, 12 a livelli inferiori alle soglie limite previste dalle norme vigenti o strumentalmente rilevabili. Il gas uscente dal terzo reattore 14 può infine essere ulteriormente fatto passare attraverso una torcia pirolitica 34 prima di essere immesso nell'atmosfera.

Quando il supporto poroso contenuto nel terzo reattore 14 è saturo di sostanza adsorbite, si interrompe l'alimentazione di gas provenienti dal secondo reattore 12 e si rigenera il terzo reattore 14, innescandovi una fase di controflusso ossidante analogamente a quanto descritto con riferimento al primo reattore 10. In alternativa il supporto poroso

del terzo reattore 14 può essere caricato nel primo reattore 10, dove è sottoposto al trattamento a controflusso ossidante.

Nel complesso quindi si ottengono, come prodotti del procedimento dell'invenzione, l'effluente gassoso uscente dalla torcia 34, che è completamente esente da contaminanti, sostanze e composti indesiderati, ed il supporto particellare 22 rigenerato, rimasto nel primo reattore 10, dove può essere utilizzato per un nuovo ciclo di trattamento di decontaminazione o da cui può essere prelevato in vista di altri impieghi.

Secondo una variante di realizzazione del procedimento dell'invenzione, quando il fronte di fiamma arriva all'estremità 23 del primo reattore 10, nella quale viene alimentato il flusso ossidante, si genera nell'estremità 23 un nuovo innesco della reazione di termoossidazione, in modo tale per cui il fronte di fiamma si muove ora in direzione discendente, concorde con quella del flusso ossidante, dopo la prima fase a controflusso.

In questa seconda fase di termoossidazione, la fiamma consuma tutta la massa carboniosa (contaminanti, reagente residuale e eventuale materiale carbonioso presente nel supporto), portando alla com-

pleta distruzione dei contaminanti adsorbiti. L'adozione di questa variante di procedimento, che non consente la rigenerazione del supporto particellare carbonioso, dipende ovviamente dalle necessità specifiche dell'operazione di trattamento.

Nel seguito vengono forniti alcuni esempi non limitativi di applicazione del procedimento della presente invenzione.

Esempio 1

Rigenerazione e recupero di supporti e reagenti esausti impiegati nella dealogenazione chimica

I reagenti decontaminanti utilizzati in particolare per la dealogenazione chimica, come descritti nella già citata domanda di brevetto W094/14504 della richiedente, hanno evidenziato uno sfruttamento che è tipicamente valutabile intorno a 10:25% della loro potenziale effettiva capacità reologica. Questa limitazione deriva dalla necessità di mantenere il loro livello di saturazione con concentrazioni residuali di composti aromatici alogenati (ad esempio PCB) entro i limiti prescritti dalle norme vigenti per la loro classificazione come rifiuti speciali, evitando di dover subire i vincoli ed i costi relativi a detenzione, trasporto e smaltimento di rifiuti tossico/nocivi. Con lo smaltimento, che ha un suo

costo intrinseco, vengono anche persi materiali recuperabili, come i solidi particellari eventualmente impiegati per supportare tali reagenti.

Al contrario, l'accoppiamento del procedimento secondo l'invenzione di rigenerazione e recupero dei reagenti usati al procedimento di dealogenazione chimica già noto, soprattutto in unità mobili, permette il pieno sfruttamento del reagente ed il suo successivo trattamento in loco, senza praticamente generare rifiuti. Per raggiungere gli obiettivi previsti, sono state eseguite quattro serie di esperimenti, che includono:

- a) caratterizzazione e quantificazione del reagente esausto da smaltire, portato ad un livello di saturazione di circa 15 volte superiore al valore attualmente tipico, per determinare il livello di residui di PCB, PCDD, PCDF, polietilenglicoli (PEG), cloro e sodio/potassio;
- b) esame dell'efficienza distruttiva del procedimento dell'invenzione su PCB residui;
- c) determinazione dell'efficienza della mineralizzazione;
- d) determinazione dell'area della superficie adsorbente del supporto del reagente esausto con un esame al microscopio elettronico.

Analisi del PCB residuo nel reagente esausto

E' stata attuata la seguente procedura sperimentale:

1 g di reagente esausto è stato disciolto in 100 ml di metanolo. Una quantità nota di metanolo è stata introdotta in una colonna di silica-gel per pulirla con 40 ml di cloruro di metilene. L'estratto è stato ottenuto con un evaporatore rotante e lavato due volte con 20 ml di iso-ottano. Il volume finale è stato fissato a 2 ml con flusso di azoto. Aliquote sono state analizzate per residui di PCB con gascromatografia ad alta risoluzione.

Un gascromatografo equipaggiato con un rilevatore a cattura d'elettroni è stato usato a questo fine. La separazione dei congeneri di PCB è stata eseguita con colonna capillare di silice 30 m x 0,25 mm con fase stazionaria 95% metil + 5% fenil polisilossano. E' stata realizzata una curva di calibrazione per le gamme di concentrazione per l'analisi del PCB. Inoltre, una quantità nota di Aroclor® 1242 è stata aggiunta all'estratto per identificare i componenti separati. I picchi del cromatogramma sono stati caratterizzati attraverso i tempi di ritenzione relativa con pentaclorobenzene. La quantificazione del PCB è stata eseguita misurando l'area del

picco relativa allo standard di calibrazione esterna sulla base del contributo percentuale di singoli clorobifenili con Aroclor 1242.

Rigenerazione del carbone

E' stato adottato un criterio di valutazione del bilancio dei materiali (figura 3) per documentare l'efficienza di distruzione dei PCB e monitorare la possibile formazione di sottoprodotti ossigenati, specialmente PCDD e PCDF e lo sviluppo di acido cloridrico, durante il procedimento dell'invenzione. Le più probabili reazioni che portano alla decomposizione del PCB sono schematizzate nella figura 4:

$$\text{PCB (C-Cl)} + \text{O}_2 + \text{Carbonio (C)} \rightarrow \text{Carbonio (C-Ossidi)} + \text{Residuo PCB (C-Cl)} + \text{Sottoprodotti (C-Cl)} + \text{Sottoprodotti (C-Cl-O)} + \text{HCl}_{(g)}.$$

Gassificazione ed analisi del PCB e PCDD/PCDF sul carbone

Una quantità di carbone attivo impregnato di una quantità nota (rispettivamente 5%, 10% e 20% peso/peso) di reagente di dealogenazione esausto è stato caricata in un reattore ed assoggettata al procedimento dell'invenzione a controflusso ossidante. Il reattore era costituito da una colonna avente dimensioni 25 mm di diametro per 250 mm di altezza, collegato con tubi in vetro ad una boccia avente le

funzioni di gorgogliatore d'acqua e due contenitori da 25 ml usati come trappole per i gas. Il flusso ossidante era di 2 l/min di ossigeno immesso dalla parte alta della colonna; la pressione di 2 bar; la temperatura di 1500°C; il tempo ciclo di controflusso 3 min.. L'innesco è avvenuto nella parte bassa della colonna con una torcia a propano. Dopo la rigenerazione, un'aliquota di 1 g di carbone è stata estratta in Soxhlet con 250 ml di benzene per almeno 20 ore, per rimuovere componenti fortemente adsorbiti dal carbone. L'estratto è stato lavato attraverso una colonna di silica-gel con 40 ml di cloruro di metilene e ridotto ad approssimativamente 3 ml con un evaporatore rotante, poi concentrato a 2 ml da corrente d'azoto.

L'estratto purificato è stato analizzato con gascromatografo e spettrometro di massa a bassa risoluzione interfacciato a gascromatografo capillare ad alta risoluzione.

Determinazione di residui PCB, possibili prodotti ossigenati e HCl nelle trappole

Le trappole e le tubazioni di collegamento sono state prima lavate con acqua deionizzata e il liquido di sciacquo è stato raccolto dalle trappole di intercettazione. Il liquido raccolto è stato estrat-

to due volte con esano. Le trappole e le tubazioni sono anche state lavate con esano. Il liquido estratto è stato usato per la determinazione dei cloruri. L'acido cloridrico è stato analizzato da un cromatografo ionico (Modello 14, Dionex, Sunnyvale, Ca) equipaggiato con colonne in resina ionica (colonna di separazione e soppressione). I campioni sono stati quantizzati dalla risposta del picco relativa ad una soluzione di cloro standard. L'estratto di esano è stato essiccato facendolo passare su solfato di sodio anidro. L'estratto essiccato è stato diviso in due porzioni. Una porzione è stata usata per determinare i residui totali di PCB. L'altra è stata usata per determinare PCB e PCDD/PCDF complanari. Per queste analisi l'estratto d'esano è stato estratto con DMSO (dimetilsolfossido). L'estratto DMSO contenente PCB e PCDD/PCDF complanari è stato retroestratto con 10% di benzene nell'esano. L'estratto benzene/esano è stato frazionato con colonna adsorbente multistrato per rimuovere prodotti interferenti. Le analisi del PCB e PCDD/PCDF sono state eseguite con gascromatografo e gascromatografo/spettrometro di massa.

Perdita di massa di carbone

Le prove sperimentali sono state condotte a

temperatura ottimale, e cioè dell'ordine di 1500 °C, per ottenere una minima perdita di massa del carbone e produrre carbone rigenerato di capacità adsorbente equivalente a quella del carbone vergine, mantenendo accettabile l'efficienza distruttiva del reagente esausto adsorbito. Per questa ragione, particolare attenzione è stata prestata alla perdita di carbone durante la fase di rigenerazione. La perdita di massa è stata misurata come una funzione del livello del flusso d'ossigeno a diversi rapporti di carico del reagente esausto aggiunto al carbone.

Determinazione dell'area superficiale ed esame al microscopio elettronico

La variazione nell'area superficiale dei carboni rigenerati è stata determinata con il metodo BET, che misura l'adsorbimento ed il desorbimento di azoto da parte del carbone attivo sotto condizioni variabili. La determinazione dell'area superficiale BET è stata eseguita con un analizzatore dell'area superficiale di assorbimento d'azoto tipo Quantasorb QS-10 (Quantachrome Corp. Syosset N.Y.).

Risultato e valutazione

Le prove sperimentali sono state eseguite per determinare PCB residuali su carbone attivo impregnato di reagente di dealogenazione esausto - impie-

gato cioè per trattare olio dielettrico contaminato da PCB - e sottoposto successivamente al procedimento dell'invenzione.

I congeneri di PCB più altamente clorurati (come Aroclor 1254 e 1260) sono estremamente reattivi rispetto alla reazione di sostituzione nucleofila aromatica con il suddetto reagente di dealogenazione, tipicamente a base di PEG/KOH. In tale reazione con idrossido di potassio e PEG che funge da nucleofilo si formano PCB a clorurazione ridotta, che sono più facilmente biodegradabili. Come previsto, il cromatogramma (figura 5) dei residui di PCB nel reagente di dealogenazione esausto è molto simile a quello dell'Aroclor 1242. Per questa ragione l'analisi quantitativa dei congeneri di PCB residui nel reagente di dealogenazione esausto è stata identificata con quella dell'Aroclor 1242, basandosi sul contributo percentuale in peso dei singoli clorobifenili. Le concentrazioni di ogni congenere di PCB residuo, misurate nel reagente di dealogenazione esausto da adsorbire su carbone attivo e da sottoporre al procedimento dell'invenzione, sono indicate in tabella 1. I dati riportati indicano che la concentrazione totale dei PCB residui è circa 774 mg/kg. Si osserva che la percentuale relativa dei tri-

clorobifenili rispetto al totale dei policlorobifenili è all'incirca il 30%, quella dei tetraclorobifenili circa il 45% e quella dei pentaclorobifenili circa il 20%.

Lo sviluppo del procedimento a controflusso ossidante ha previsto l'ottimizzazione di variabili come la quantità del flusso d'ossigeno, la temperatura ed il rapporto di carico del reagente esausto rispetto al carbone attivo. E' stato in particolare necessario bilanciare due parametri: la minimizzazione della perdita di massa del carbone e la massimizzazione dell'efficienza della distruzione dei residui di PCB nel reagente esausto adsorbito.

Le prove sperimentali sono state condotte con un rapporto di carico di reagente di dealogenazione esausto rispetto al carbone attivo compreso tra il 5 e il 20% per valutare i due parametri sopra menzionati. I dati gascromatografici relativi all'efficienza della distruzione al termine del procedimento a controflusso ossidante sono illustrati nella figura 6.

Come già detto, la tabella 1 riporta le concentrazioni di congeneri di PCB presenti in un reagente di dealogenazione esausto, mentre la tabella 2 riporta le concentrazioni di alcuni di tali congeneri

in carbone attivo impregnato di tale reagente e successivamente sottoposto al procedimento a controflusso ossidante secondo l'invenzione.

Dal confronto delle tabelle 1 e 2 risulta che i congeneri di PCB sono distrutti con efficienza maggiore del 96%, che via via si accresce al calare dal 20% al 5% del carico di reagente esausto rispetto al carbone.

Si osserva che si ottiene la più elevata efficienza di distruzione con un più basso rapporto di carico, con una perdita di carbone di circa il 10%, come illustrato nelle figure 7 e 8.

A più alti livelli di carico, diminuisce l'efficienza di distruzione e si verifica una più bassa perdita di carbone, come mostrato sempre nelle figure 7 e 8.

Inoltre, nello scarico o sul carbone rigenerato, non sono stati rilevati microinquinanti e sottoprodotti tossici policlorurati ossigenati al disopra dei limiti di rilevabilità.

E' stata anche rilevata una minima variazione dell'area superficiale del carbone sottoposto a ripetuti cicli di rigenerazione, ad indicare che la sua capacità adsorbente resta sostanzialmente intatta, anche dopo essere stato sottoposto al procedi-

mento dell'invenzione.

TABELLA I
Congeneri di PCB residuo e concentrazione nel reagente esausto

Clorobifenile n.	Struttura	PCB residuo in reagente (ppm)	Clorobifenile n.	Struttura	PCB residuo in reagente (ppm)
4	2,2'-	8,43	48	2,2',4,5-	18,70
10	2,6-	0,56	75	2,4,4',6-	2,51
7	2,4-	0,60	44	2,2',3,5'-	62,72
9	2,5-	0,54	41	2,2',3,4-	15,62
6	2,3'-	3,31	64	2,3,4',6-	13,78
5	2,3-	0,05	40	2,2',3,3'-	17,80
8	2,4'-	6,12	74	2,4,4',5-	17,36
15	4,4'-	1,21	66	2,3',4,4'-	6,64
17	2,2',4-	2,30	95	2,2',3,5',6-	11,48
18	2,2',5-	5,02	91	2,2',3,4',6-	5,58
25	2,3',4-	86,90	56	2,3,3',4'-	17,28
28	2,4,4'-	33,90	60	2,3,4,4'-	14,36
31	2,4',5-	28,55	90	2,2',3,4',5-	4,10
20	2,3,3'-	2,90	101	2,2',4,5,5'-	17,02
33	2',3,4-	34,49	99	2,2',4,4',5-	75,58
53	2,2',4,6'-	4,61	97	2,2',3',4,5-	26,52
22	2,3,4'-	43,65	85	2,2',3,4,4'-	7,21
51	2,2',4,6'-	2,94	77	3,3',4,4'-	2,16
46	2,2',3,6-	13,13	110	2,3,3',4',6-	7,34
52	2,2',5,5'-	45,25	105	2,3,3',4,4'-	5,50
49	2,2',4,5'-	73,44	132	2,2',3,3',4,6	1,92
47	2,2',4,4'	21,40	153	2,2,4,4,5,5'	4,35
				Totale	774,83

TABELLA II

Congeneri di PCB residuo e concentrazioni nel carbone dopo trattamento

Clorobifenile n.	Struttura	5% (p/p) residuo nel carbone	10% (p/p) residuo nel carbone	20% (p/p) residuo nel carbone
25	2,3',4-	-	2,4	10,0
28	2,4,4'-	-	1,0	2,9
31	2,4',5-	-	0,5	2,1
20	2,3,3'-	-	0,02	0,3
33	2',3,4-	-	0,4	5,7
53	2,2',5,6'-	-	0,06	0,8
22	2,3,4'-	-	0,6	1,6
51	2,2',4,6'-	-	0,04	0,1
49	2,2',4,5'-	2,0	1,2	3,6
47	2,2',4,4'-	-	-	0,9
48	2,2',4,5-	-	-	0,8
75	2,4,4',6-	-	-	0,1
44	2,2',3,5-	-	-	2,4
41	2,2',3,4-	-	1,2	0,7
64	2,3,4',6-	-	-	0,7
91	2,2',3,4',6-	-	-	0,2
90	2,2',3,4',5-	0,08	0,06	0,1
101	2,2',4,5,5'-	0,36	0,2'	0,5
Totale		2,44 ppm	7,68 ppm	33,50 ppm

Esempio 2Degradazione di fluidi dielettrici Askarel-PCB

Con il termine Askarel si intendono, secondo la definizione della Commissione Elettrotecnica Internazionale (IEC), idrocarburi sintetici aromatici clorurati non infiammabili, utilizzabili come fluidi dielettrici in macchine ed apparecchi elettrici

(trasformatori e condensatori). Questi fluidi sono composti da miscele di policlorobifenili (PCB) con o senza triclorobenzeni a seconda delle esigenze applicative. Specifiche combinazioni di PCB, comunemente definite dalle loro formulazioni commerciali: Aroclor®, Phenchlor®, ecc., e triclorobenzeni sono state usate in particolari applicazioni come, per esempio, una combinazione di Aroclor 1260 e triclorobenzene (rispettivamente il 60% e 40%). La produzione, l'impiego e lo smaltimento di questi composti è stato oggetto di numerose regolamentazioni internazionali OCSE, USEPA, CEE (Direttive CEE 76/769-85/467, ecc.) e italiane (D.P.R. 216/88 del 24 maggio 1988, ecc.) per oli/fluidi, macchine ed apparecchiature contenenti o contaminate da PCB oltre le soglie di limite previste (tipicamente >50 mg/kg).

A causa della loro alta criticità, lo smaltimento di PCB, nelle forme pure o ad alta concentrazione, risulta particolarmente difficile attraverso la termodistruzione. Se il processo non avviene ad altissima temperatura (>1200°C) ed in ambiente rigidamente controllato (eccesso di ossigeno; tempo di permanenza >2 sec), si formano infatti prodotti altamente tossici, cancerogeni, mutageni e teratogeni come policloro dibenzo-furani (PCDF) e policloro di-

benzo-p-diossine (PCDD). Mentre i processi di dealogenazione chimica della tecnica nota sono efficaci o economicamente vantaggiosi su matrici liquide e solide contaminate da PCB entro certi limiti (in concentrazioni tipiche fino 2000 mg/kg), il procedimento della presente invenzione si è sorprendentemente rivelato convenientemente applicabile anche nella distruzione di Askarel-PCB puro. Per questa applicazione, coke a basso contenuto di zolfo di pezzatura specifica (preferibilmente da 0,2 a 5 mm) è utilizzato come supporto particellare adsorbente e fonte d'energia a bassissimo costo ed è miscelato con il 10% in peso di reagente dealogenante secondo la già menzionata domanda di brevetto WO94/14504 della richiedente, per bilanciare il processo di degradazione. Il reagente dealogenante miscelato con coke è stato collocato in un reattore a colonna rivestito in ceramica ed impregnato da Askarel introdotto con uno spruzzatore a testa di doccia. Le efficienze distruttive del procedimento sono state valutate con carichi diversi di Askarel che vanno dal 5 al 20% in peso rispetto al peso complessivo del supporto / coke. Il procedimento è stato realizzato con una singola fase di termoossidazione a controflusso, al termine della quale il coke è stato

recuperato, o con due fasi di termoossidazione (dapprima a controflusso e quindi a flusso concorde), in cui il coke è stato consumato nella fase a flusso concorde. Un approccio di bilanciamento di massa è stato applicato per calcolare l'efficienza distruttiva. A questo fine, sono state determinate le concentrazioni residuali di PCB, PCDF, PCDD ed acido cloridrico (HCl). L'efficienza distruttiva dell'operazione in due fasi è stata superiore a 99,999% (figure 9 e 10). A seguito di trattamenti sia ad una che a due fasi, le concentrazioni di PCDD/PCDF sono state trovate inferiori ai limiti del metodo di rilevamento che è fissato a 100 parti per trilione (ppt), usando un gascromatografo con spettrometro di massa (GC/MS) in conformità ai protocolli U.S.E.P.A. ed a quanto esposto nella metodologia analitica dall'esempio 1. L'efficienza di mineralizzazione, rilevata attraverso la conversione di cloro organico in HCl, si è sorprendentemente rivelata praticamente completa al 98%, che è il limite intrinseco della metodologia analitica utilizzata.

Esempio 3

Rigenerazione di carbone attivo saturato

Il carbone attivo è, come noto, uno dei più versatili adsorbenti di contaminanti di varie matri-

ci (oli, acqua potabile, acque di scarico, aria, ecc.), ma è molto costoso. Quando tale carbone si è saturato, è necessario o procedere al suo smaltimento come rifiuto speciale o tossico/nocivo con conseguenti maggiori oneri, oppure si può procedere alla sua decontaminazione e rigenerazione in centri specializzati, che non sono comunque disponibili in ogni paese. I limiti principali che si pongono a tale rigenerazione sono legati alla lontananza di questi centri associata agli alti costi fissi e variabili di trattamento, trasporto e manipolazione. Il procedimento a controflusso ossidante dell'invenzione ha sorprendentemente dimostrato la sua particolare efficienza nel perseguire questo obiettivo in modo direttamente sequenziale al processo di adsorbimento, essendo attivato non appena si è arrivati alla saturazione del carbone attivo con contaminanti, sostanze e composti adsorbiti. I risultati ottenuti con una varietà di carboni attivi granulari hanno dimostrato che il procedimento dell'invenzione può efficacemente rigenerare questi materiali con una minima perdita totale dei materiali stessi, che è compresa tra il 5 ed il 10% per ogni ciclo di trattamento.

Esaustive prove sperimentali relative all'area

superficiale ed alla capacità adsorbente hanno sorprendentemente dimostrato che il procedimento esalta effettivamente sia la capacità adsorbente che l'area della superficie attiva. I risultati dell'analisi dell'area superficiale per un carbone commercialmente disponibile (Darco Carbon) sono riportate in figura 11 e sono ottenuti secondo le metodologie descritte nell'esempio 1 con riferimento all'assorbimento di azoto (BET).

Esempio 4

Distruzione di PCB con recupero dell'alluminio nei condensatori elettrici impregnati da Askarel

Il procedimento dell'invenzione è stato realizzato per recuperare alluminio elettrolitico di alta purezza (tipicamente > 30% in peso) da condensatori costruiti con isolanti solidi impregnati di Askarel-PCB. I pacchi di condensatori sono stati tritati alla corretta pezzatura (0,5 ÷ 50 mm), e mescolati al 10% in peso con coke a basso contenuto di zolfo. Il procedimento attuato in un reattore a colonna ha distrutto l'isolante a base di carta ed i PCB, lasciando l'alluminio praticamente intatto e permettendone il recupero con un'operazione di semplice setacciamento. La distruzione del PCB durante il procedimento è risultata maggiore del 99,999%, misu-

rata con GC/MS, in conformità al protocollo U.S.E.P.A. ed a quanto esposto nella metodologia analitica dell'esempio 1.

Esempio 5

Produzione di carbone attivo attraverso la conversione del Carbonio di pneumatici usati

Decine di milioni di pneumatici devono essere smaltiti ogni anno. Usi alternativi per questo materiale sono stati oggetto di ricerca e sperimentazione a livello mondiale. Tecniche di pirolisi sono state utilizzate per generare sottoprodotti riutilizzabili. Uno di questi sottoprodotti è il carbonio (>30% in peso). Il carbonio così ottenuto, però, contiene tipicamente grandi quantità di composti organici liquidi inquinanti e pericolosi che vengono rilasciati durante i tradizionali trattamenti e quindi lo rendono inutilizzabile come carbone adsorbente. Sono stati condotti esperimenti che dimostrano come questa miscela di composti organici liquidi inquinanti può essere convenientemente distrutta applicando il procedimento dell'invenzione a controflusso ossidante, con la produzione di carbone attivo da pneumatici usati. I supporti porosi, così ottenuti, hanno sorprendentemente rivelato un'area superficiale fino a 400 m²/g e capacità adsorbenti

comparabili con quelle di molti carboni attivi commerciali con un vantaggiosissimo rapporto costo/beneficio per le applicazioni di decontaminazione previste. Le metodologie analitiche utilizzate sono quelle esposte nell'esempio 1.

Naturalmente si intende che, fermo restando il principio dell'invenzione, i particolari di realizzazione e le forme di attuazione potranno ampiamente variare rispetto a quanto descritto ed illustrato nei disegni, senza per questo uscire dall'ambito della presente invenzione.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di decontaminazione e trattamento di una matrice, comprendente le fasi di:

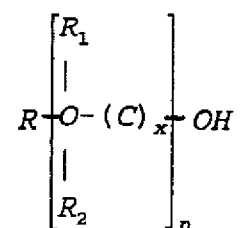
- riempire un primo reattore (10) con un supporto particellare (22), che è una matrice solida da decontaminare e trattare oppure è impregnato da una matrice liquida o gassosa da decontaminare e trattare, e

- immettere ad un'estremità (23) di detto primo reattore (10) un flusso ossidante ed innescare all'estremità opposta (24) una reazione di termoossidazione, in modo tale per cui si genera un fronte di fiamma (26) mobile in direzione opposta (28) a quella del flusso ossidante e avente una temperatura di almeno 1200°C, così da sostanzialmente decomporre o distruggere contaminanti, sostanze e composti indesiderati presenti inizialmente nella matrice.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui prima dell'innescio della reazione di termoossidazione detto supporto particellare (22) è miscelato e/o trattato con un reagente decontaminante comprendente almeno uno dei componenti A), B) e C), rappresentando A) uno o più metalli o loro ossidi, B) un polialchilenglicole o un Nixolens® e C) un idrossido, un C1-C6 alcolato, un carbonato o un bicarbonato

di metallo alcalino o alcalino-terroso.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui detto polialchileneglicole ha la formula (I)



nella quale x è ≥ 2 ; n è un numero intero da 1 a 500; R è idrogeno, un gruppo C_1-C_{20} alchile lineare o ramificato, un gruppo aralchile o un gruppo acile; R_1 e R_2 che possono essere uguali o differenti tra loro, sono idrogeno, un gruppo C_1-C_{20} alchile lineare o ramificato, un gruppo C_3-C_8 cicloalchile o un gruppo arile eventualmente sostituiti.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui il polialchileneglicole è Carbowax® 6000.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il Nixolens® è scelto fra Nixolens®-NS; Nixolens®-VS e Nixolens®-SL.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il rapporto molare tra polialchilenglicole o Nixolens® e alogeno presente nella matrice da decontaminare e trattare è compreso fra 1:1 e 30:1, il rapporto molare tra idrossido o C_1-C_6 alcolato e detto alogeno è compreso fra 10:1 e 200:1 e la concentra-

zione del metallo è compresa tra circa 0,02% e 5% p/p della miscela di reazione.

7. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 2 a 6, in cui la matrice da decontaminare e trattare e il reagente decontaminante sono mescolati, prima dell'inizio della reazione di termoossidazione, con l'ausilio di mezzi meccanici ed eventualmente di ultrasuoni.

8. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 2 a 6, in cui la matrice da decontaminare e trattare e il reagente decontaminante sono irradiati da una sorgente di raggi ultravioletti, prima dell'inizio della reazione di termoossidazione.

9. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui l'impregnazione del supporto particellare (22) ed il suo eventuale trattamento con detto reagente decontaminante hanno luogo ad una temperatura compresa fra la temperatura ambiente e circa 200 °C, detta impregnazione essendo condotta fino alla saturazione del supporto particellare (22).

10. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detto supporto particellare (22) è impregnato dalla matrice liquida o

gassosa da decontaminare e trattare, prima dell'inizio della reazione di termoossidazione.

11. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui il gas ed il particolato uscenti dal primo reattore (10) al termine della reazione di termoossidazione sono fatti gorgogliare sul fondo di un secondo reattore (12) riempito con un liquido basificato, quale ad esempio acqua, idrocarburo, polialchilenglicole, Nixolens® o loro miscele.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui detto liquido basificato è fatto ricircolare attraverso una trappola adsorbente costituita da supporto particellare filtrante e/o adsorbente e/o detto reagente decontaminante, e eventualmente attraverso uno scambiatore di calore.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 11 o 12, in cui il gas uscente dal secondo reattore (12) è fatto passare attraverso un terzo reattore (14) riempito di materiale poroso adsorbente.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui il gas uscente dal terzo reattore (14) è fatto passare attraverso una torcia pirolitica (34) prima di essere immesso in atmosfera.

15. Procedimento secondo una qualunque delle prece-

denti rivendicazioni, in cui detti reattori (10, 12, 14) sono del tipo a colonna ed hanno un rapporto lunghezza/diametro compreso fra 2 e 25.

16. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui la velocità di movimento del fronte di fiamma nel primo reattore (10) è tale da mantenere per un tempo compreso fra 2 e 10 secondi in ciascuna sezione del primo reattore (10) le condizioni necessarie allo sviluppo della reazione di termoossidazione.

17. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui, quando il fronte di fiamma (26) arriva all'estremità (23) del primo reattore (10), nella quale viene alimentato il flusso ossidante, si genera in questa estremità (23) un nuovo innesco della reazione di termoossidazione, in modo tale per cui il fronte di fiamma (26) si muove in direzione concorde con quella del flusso ossidante.

18. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detto supporto particellare (22) è poroso ed è scelto dal gruppo consistente di carbone, coke, carbone attivo, allumina attivata e non, silica gel, terra follare, diatomee, pomice, zeolite, perlite, setacci molecolari, detto

reagente decontaminante, silicati, ceramica funzionalizzata e non, sabbia, argilla, polveri metalliche e/o sinterizzate, ossidi di metalli, media filtranti, media vegetali e loro miscele.

19. Procedimento secondo la rivendicazione 18, in cui la granulometria media di detto supporto particellare (22) è compresa fra 0,01 e 250 mm.

20. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detto flusso ossidante è formato da aria o ossigeno.

21. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui si realizzano sequenzialmente una o più delle seguenti funzioni:

- decontaminazione della matrice da contaminanti, sostanze e composti indesiderati inizialmente presenti, ad esempio rimozione di PCB da olio;
- rigenerazione funzionale della matrice e/o del supporto particellare in conformità alle esigenze operative, ad esempio rimozione di sottoprodotti acidi, polari e ossidati da oli e fluidi e eliminazione dei contaminati da supporti adsorbenti saturi;
- recupero di materiali e/o risorse, ad esempio metalli quali alluminio, rame e ferro da componenti ed apparecchi, ad esempio condensatori e trasformatori contaminati da PCB;

- decomposizione e/o distruzione di contaminanti, sostanze e composti indesiderati inizialmente presenti nella matrice, ad esempio Askarel a base di PCB/TCB o CFC..

22. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui la matrice da decontaminare e trattare è:

- acqua, ad esempio potabile, di scarico, di processo o di raffreddamento;
- un liquido, quale ad esempio solventi, intermedi chimici, fluidi di processo o alimentari, oli o fluidi con funzione dielettrica, diatermica, idraulica, lubrificante a base minerale, vegetale, animale o sintetica e loro miscele;
- aria, ad esempio proveniente da ambienti di lavoro, dall'ambiente esterno o di processo;
- un gas tecnico o di processo;
- un solido, quale ad esempio un supporto adsorbente o filtrante, un supporto di processo, terra, terreno, un componente o un'apparecchiatura integrale;
- un rifiuto o un residuo, ad esempio urbano, speciale, tossico, nocivo o ospedaliero;
- un biofiltro.

23. Procedimento secondo una qualunque delle prece-

denti rivendicazioni, in cui detti contaminanti, sostanze e composti indesiderati, presenti in forma pura o diluita, sono:

- composti alogenati aromatici, quali ad esempio PCB, PCDD, PCDF, PBB, DDT, DDE;
- composti organici pericolosi, tossici, nocivi, cancerogeni, teratogeni, mutageni, ed inquinanti dannosi, clorofluorocarburi, esafluoruro di zolfo o idrocarburi poliaromatici;
- agenti chimici aggressivi, agenti batteriologici, virus, retrovirus, funghi e loro miscele, veicolati su matrici liquide, gassose, solide o biologiche;
- derivati di sottoprodotti polari e/o ossidati e/o degradati.

24. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detto supporto particellare (22) e/o detto reagente decontaminante sono preformati su letti funzionalizzati sotto forma di colonne o cartucce.

25. Supporto particellare rigenerato (22) ottenuto al termine di un procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni.

JACOBACCI & PERANI S.p.A.



PER INCARICO

Angelo Gerbino
Ing. Angelo GERBINO
N. ISCRIZ. ALBO 486
(in proprio e per gli altri)

fig. 1

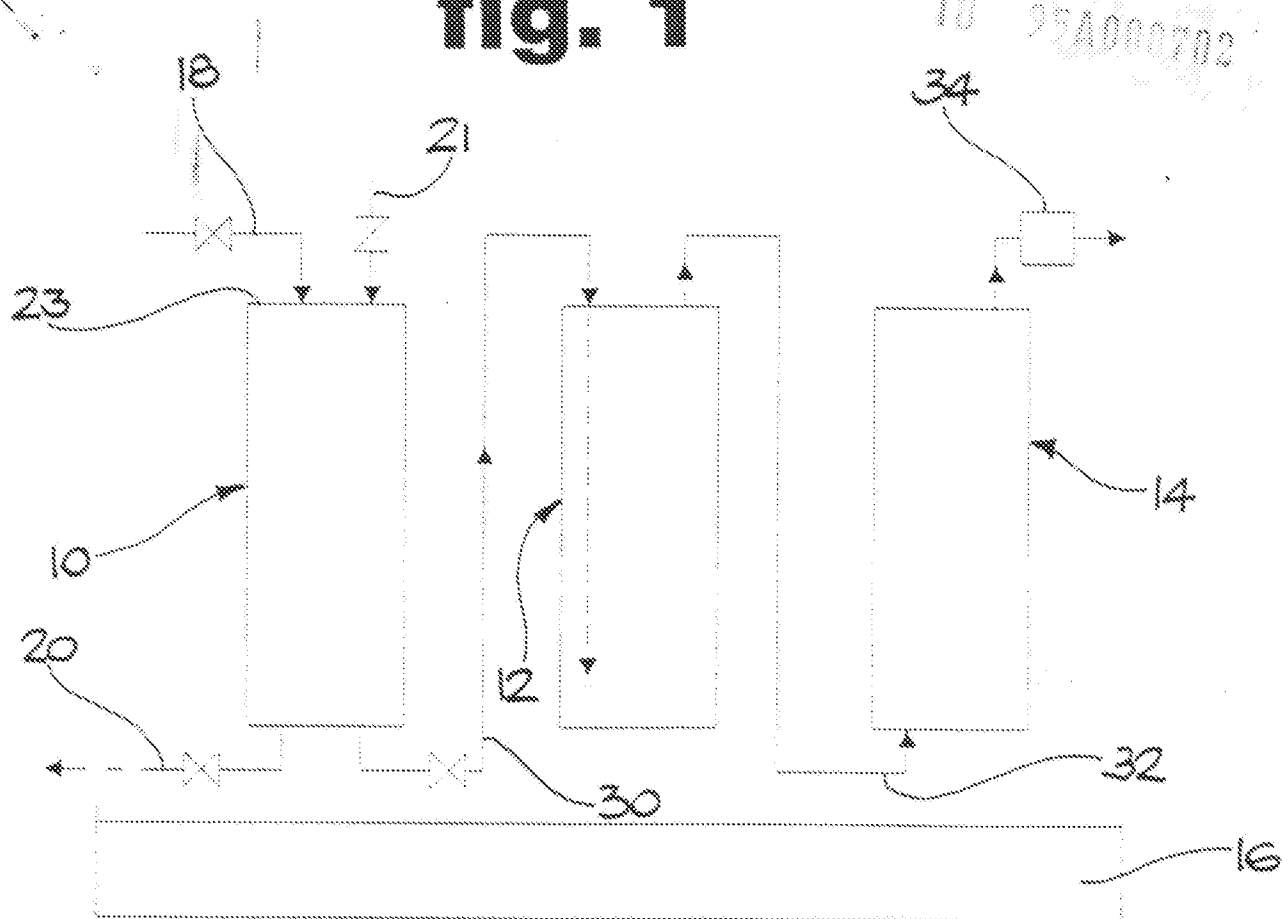
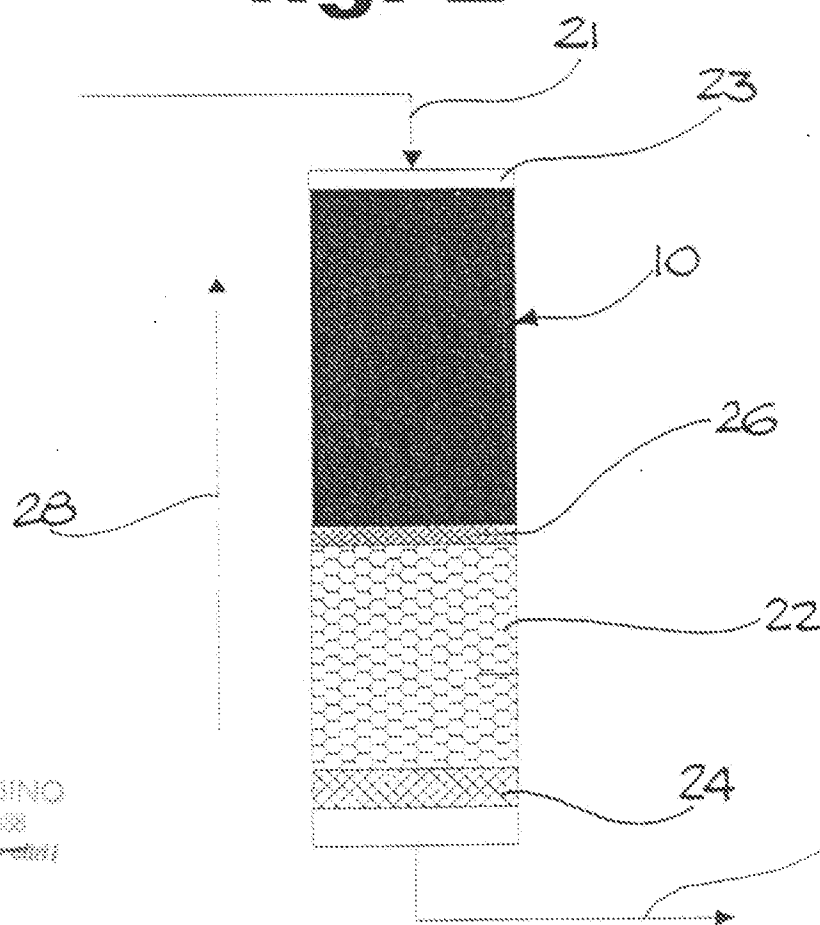


fig. 2



Ing. Angelo GERBINO
N. 1000 408
in provincia di ...
Angelo



fig. 3

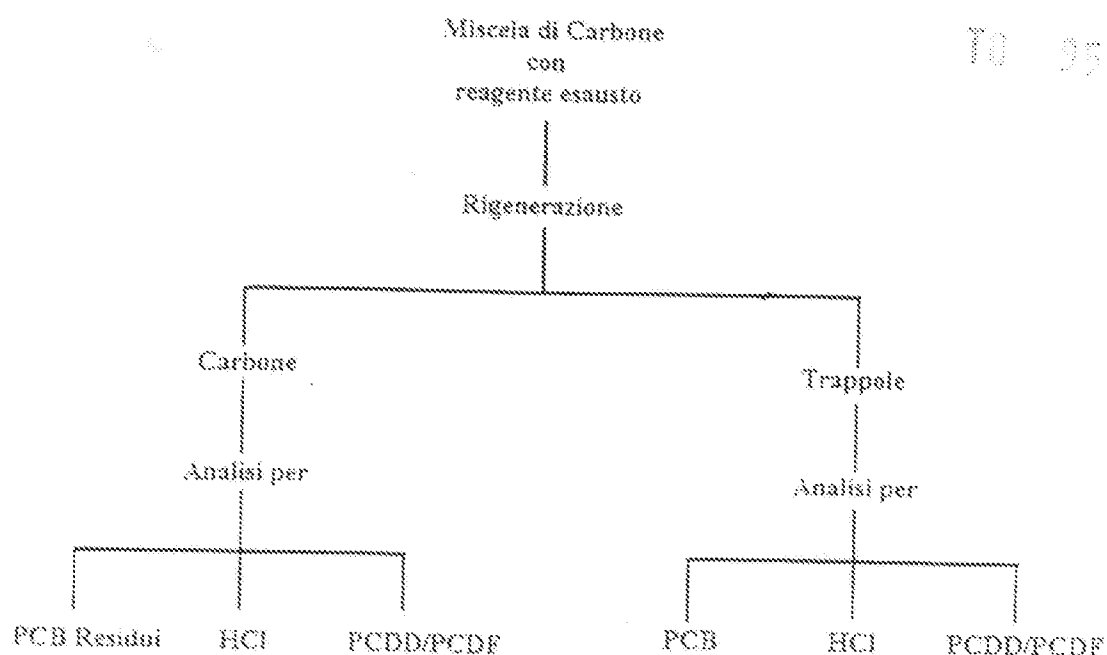
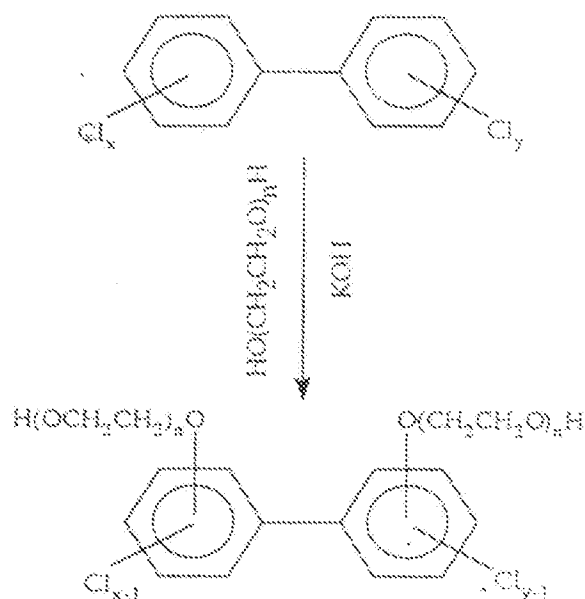


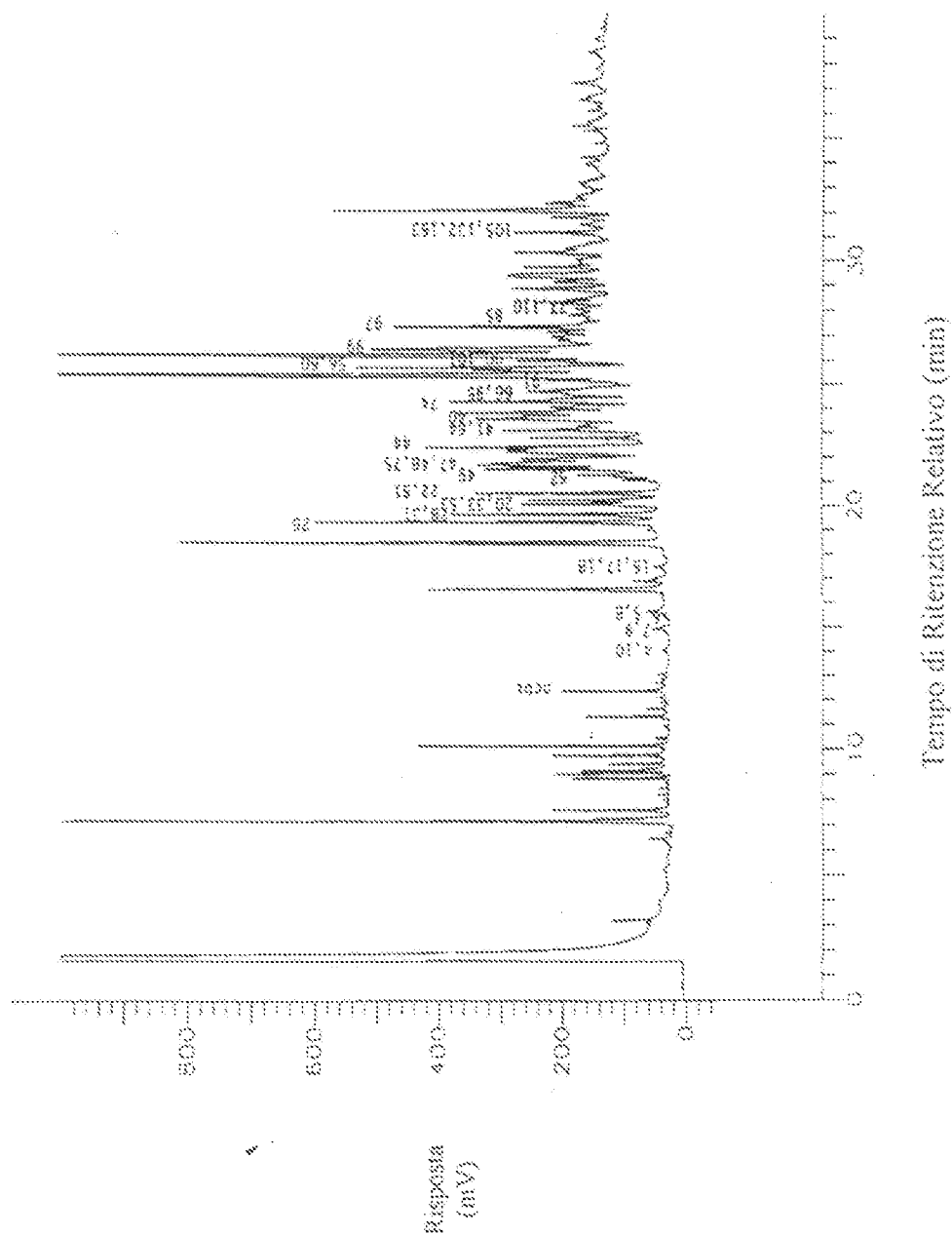
fig. 4



Ing. Angelo BERRINO
P. 02/27.00.455
(R. 02/27.00.455)



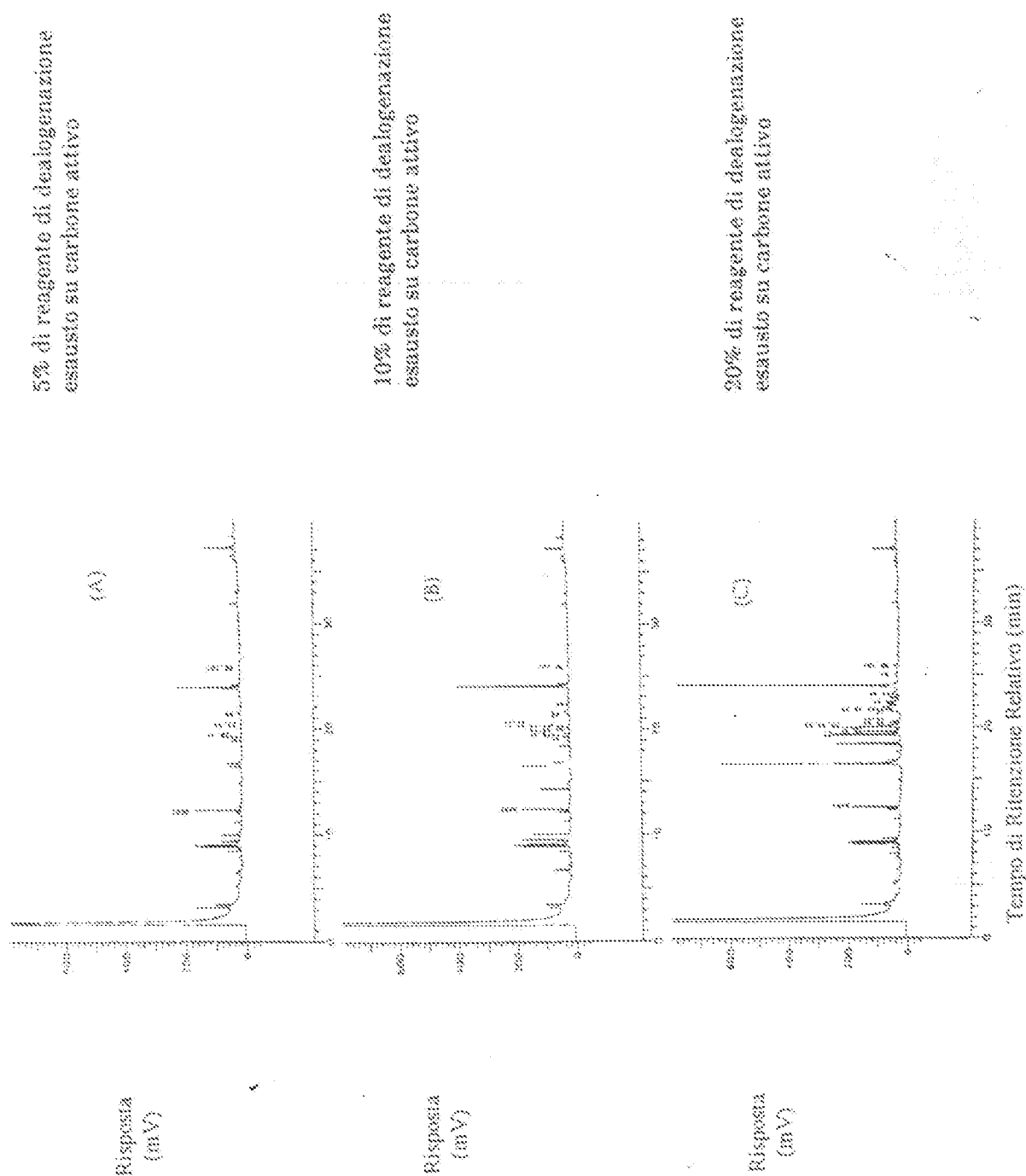
50



Angelo STEINO
1502-455-455
1502-455-455



fig. 6

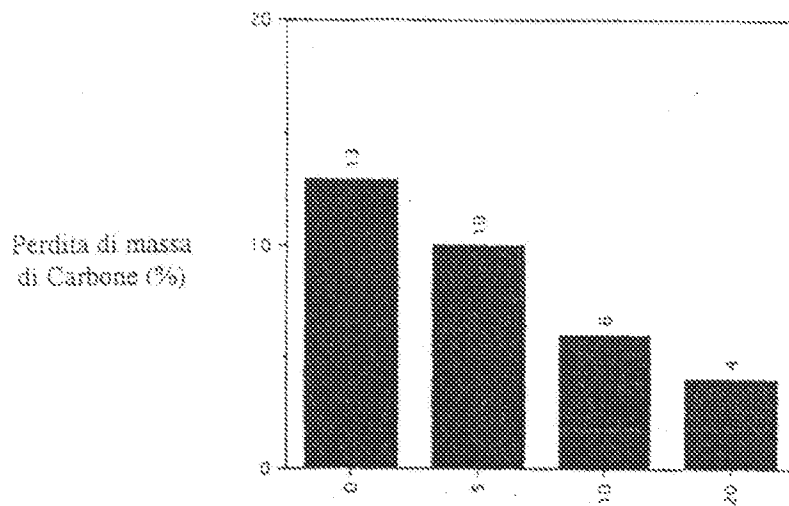


Incaricato da: **Angelo GEMINO**
 per incarico di: **SEA MARCONI TECHNOLOGIES DI WANDER TUMIATTI S.a.s.**



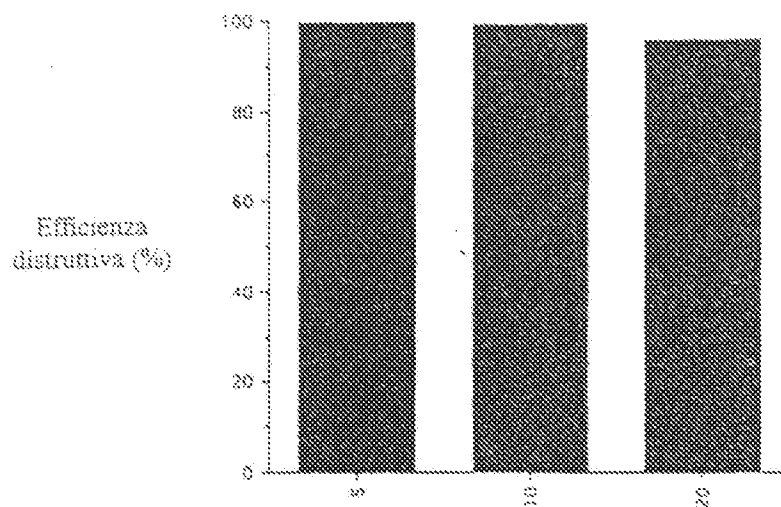
fig. 7

70 25A000702



Quantità di reagente di dealogenazione esausto aggiunto al Carbone (peso/peso%)

fig. 8



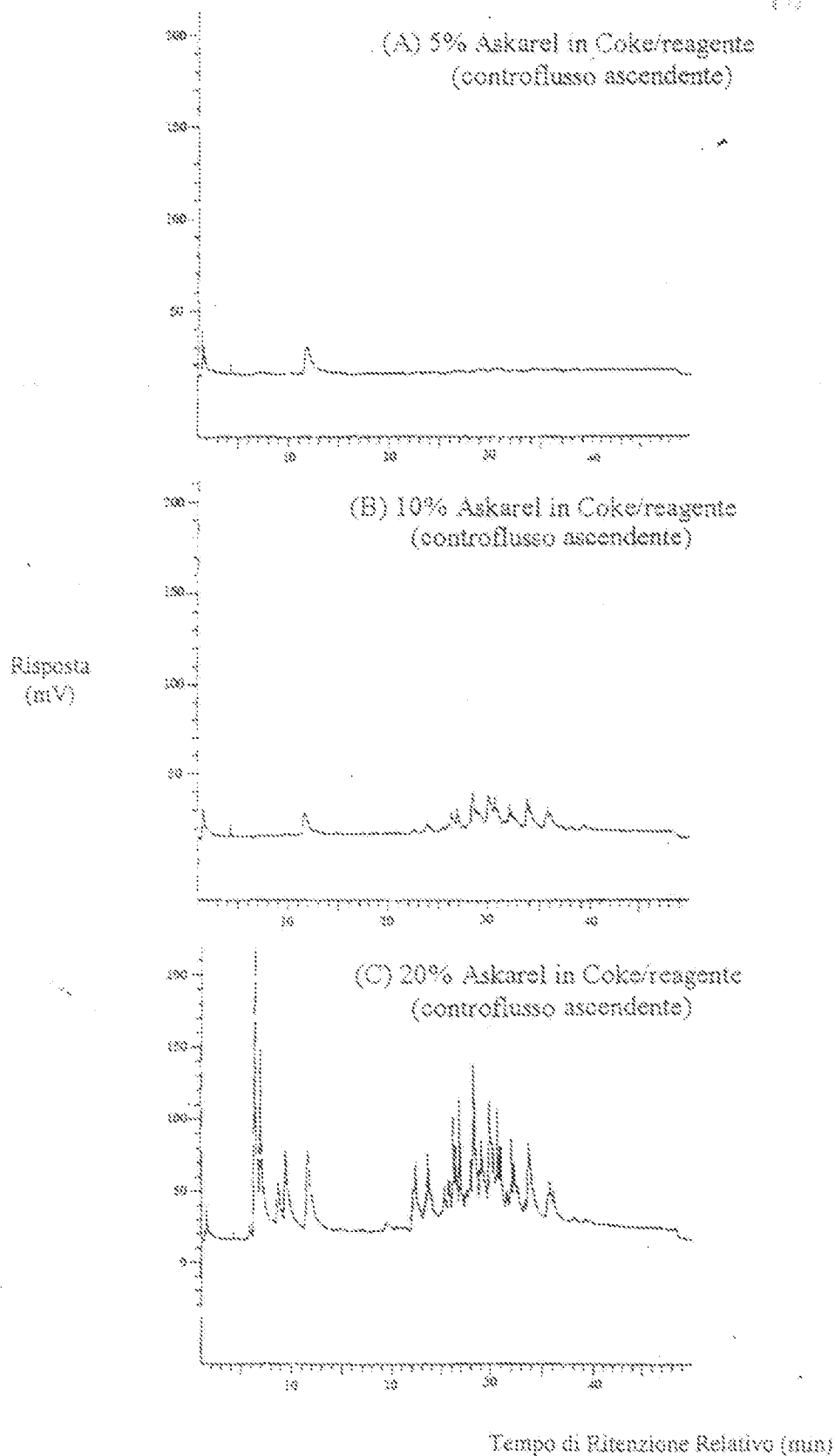
Quantità di reagente di dealogenazione esausto aggiunto al Carbone (peso/peso%)

Ing. Angelo GRENCO
N. Augusto
(in proprio e per gli altri)



fig. 9

T0 95A000702



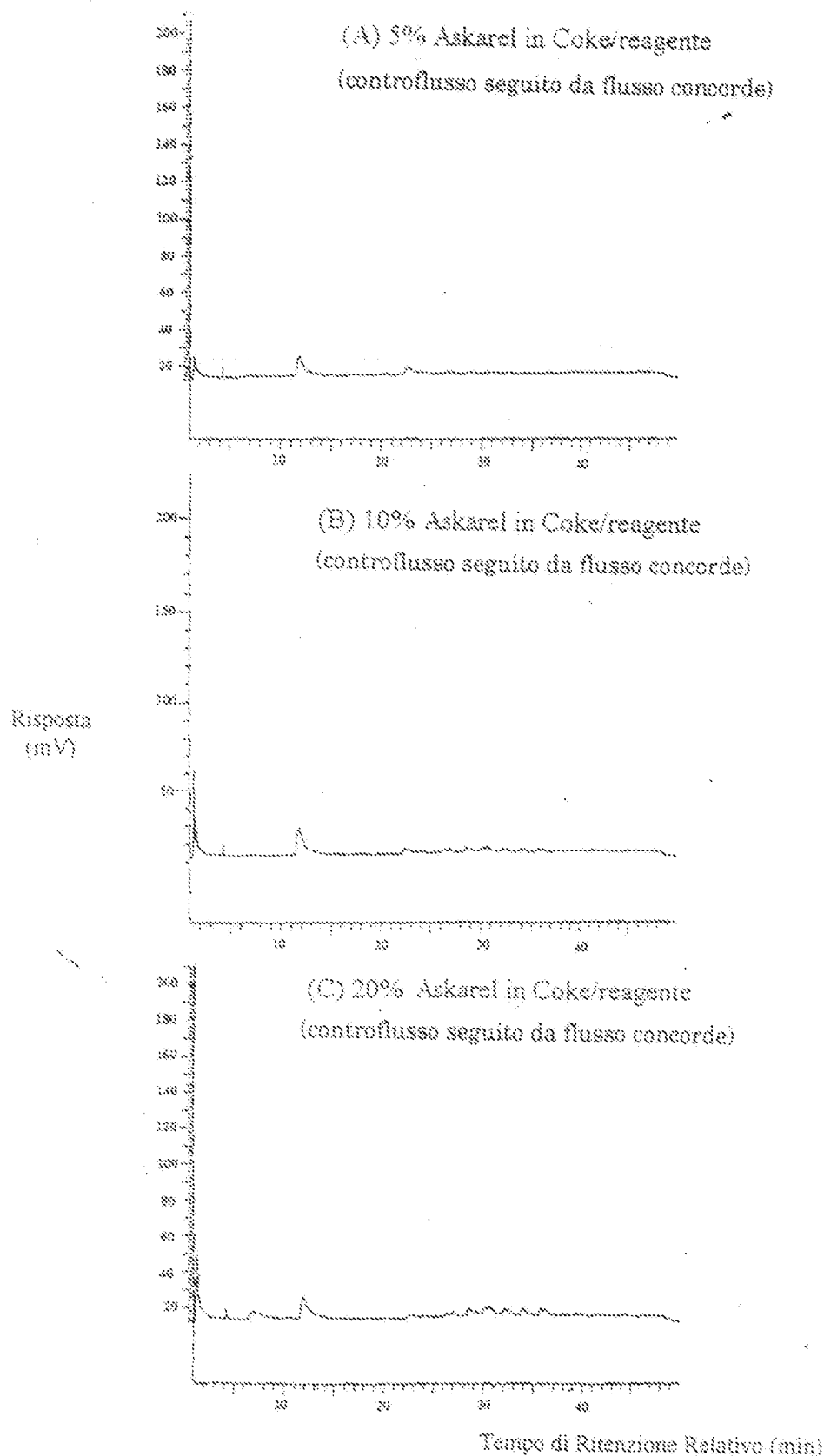
Ing. Antonio CERRINO
N. 10.000.000
(in proprio e per conto)

[Signature]

[Circular Stamp]

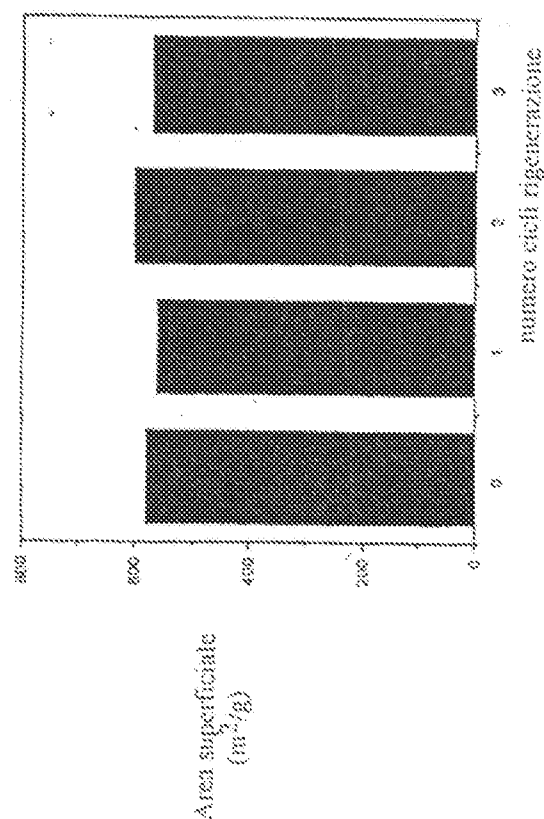
fig. 10

TJ 25A000702



Ing. Angelo CARANO
N. 12/12/1981
(in proprio)

100



per incarico di: SEA MARCONI TECHNOLOGIES DI WANDER TUMIATTI S.a.s.