

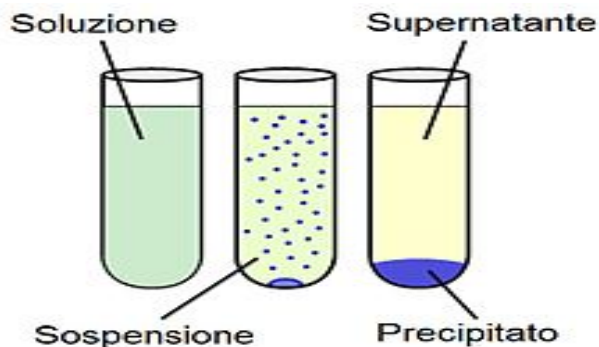
Attualità

DEPURAZIONE ACQUE.

NOTA 2: TRATTAMENTI CHIMICI

Ferruccio Trifirò

In questa nota si sono esaminati i trattamenti chimici della depurazione della acque che possono essere realizzati o nel primario o nel terziario. Essi sono: la chiariflocculazione, la precipitazione chimica, l'ossidazione chimica, l'ossidazione chimica avanzata, l'ozonolisi, lo scambio ionico, la riduzione chimica, l'adsorbimento chimico, l'elettrodialisi e la disinfezione chimica.



In questa seconda nota sulle tecnologie per la purificazione della acque (oggetto di una lezione in un corso per operatori nell'industria chimica tenutosi alla Simam, azienda specializzata nella depurazione acque) si prenderanno in considerazione i trattamenti chimici. Nella prima nota [1] si sono esaminati i trattamenti preliminari e quelli fisici e nella terza nota si analizzeranno i trattamenti biologici. I trattamenti chimici che sono realizzati sia nel trattamento primario che nel terziario [2-14], ossia a monte e a valle del trattamento biologico, sono i seguenti: la chiariflocculazione, per eliminare solidi non sedimentabili per aggiunta di sostanze chimiche; la precipitazione chimica, nel primario di ioni ed anioni che possono essere tossici per il biologico e nel terziario per abbattere i fosfati; l'ossidazione chimica per eliminare sostanze organiche non biodegradabili nel terziario e ossidare sostanze inorganiche per facilitare la loro successiva eliminazione nel primario; la riduzione di sostanze inorganiche e l'adsorbimento chimico per facilitare la loro eliminazione nel primario; lo scambio ionico su resine e zeoliti per eliminare cationi ed anioni nel primario, l'elettrodialisi per eliminare ioni con membrane ed elettrodi nel primario e nel terziario ed infine la disinfezione chimica nel terziario.

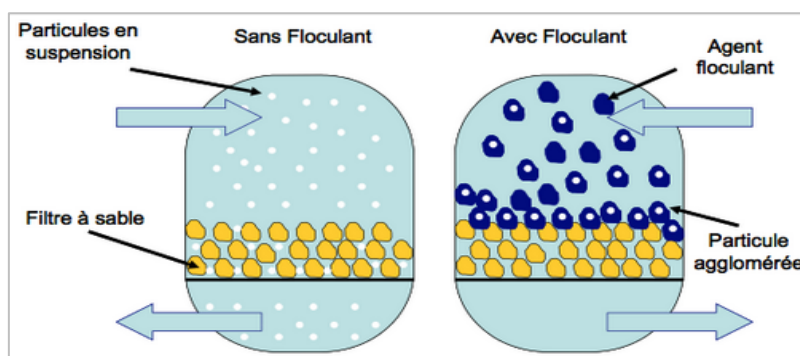
Chiariflocculazione

La chiariflocculazione è un trattamento chimico-fisico utilizzato per eliminare torbidità, colloidali, colori e facilitare la precipitazione di sostanze sospese non sedimentabili formando aggregati di maggiori dimensioni e di peso fino a costituire un precipitato. La chiariflocculazione consiste nelle seguenti fasi:

- 1) coagulazione, ossia la destabilizzazione di sostanze colloidali;
- 2) flocculazione, ossia l'agglomerazione di particelle destabilizzate che possono essere così più facilmente sedimentare;
- 3) chiarificazione o sedimentazione/precipitazione dei solidi (processi fisici già trattati nella nota precedente [1]).

Mentre nel primario la chiariflocculazione serve per eliminare sostanze che hanno bisogno di lunghi tempi per precipitare, nel terziario lo scopo è quello di rimuovere dalle acque trattate

biologicamente le sostanze colloidali e sospese residue, parte delle sostanze organiche non biodegradabili e i microrganismi residui. Nella chiariflocculazione si aggiungono prima i coagulanti e successivamente un “coadiuvante di coagulazione” o “flocculante” che promuove un’ulteriore destabilizzazione delle particelle colloidali. Nello stadio di coagulazione i cationi derivanti dai coagulanti utilizzati, interagiscono con la superficie di carica negativa che riveste la maggior parte di sostanze colloidali che di solito sono rivestite da cariche negative. I coadiuvanti utilizzati sono: $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Ca(OH)_2$ e CaO .



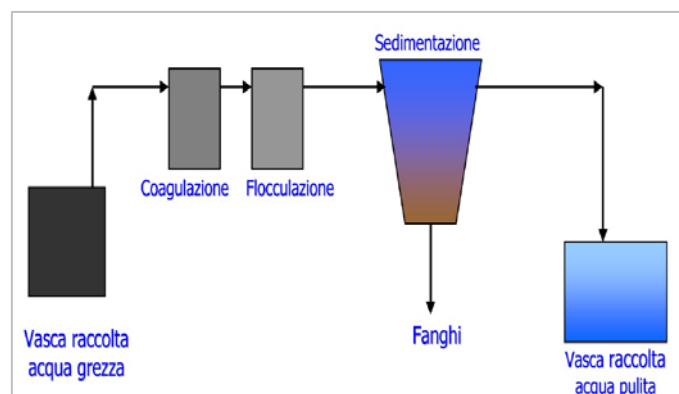
La flocculazione consiste nell’aggiunta di flocculanti che facilitino l’agglomerazione di particelle destabilizzate in microfocchi e poi in fiocchi grossolani che precipitano facilmente. I flocculanti sono sostanze di varia origine che esplicano la loro azione in valori di intervallo di pH ben definiti e sono in genere:

- 1) elettroliti inorganici o polielettroliti organici; i più utilizzati sono macromolecole organiche ottenute attraverso processi di polimerizzazione, solubili in acqua o ben disperdibili, caratterizzati dalla presenza di gruppi ionici lungo tutta la catena;
- 2) polimeri che presentano lungo la loro catena numerosi gruppi polari. Infatti, la presenza di gruppi ionici o di gruppi polari, uniformemente distribuiti lungo la catena di questi polimeri flocculanti, facilita l’aggregazione alla catena di più microfocchi, formando dei fiocchi di maggiore dimensione.

Sono numerosissime le sostanze usate come flocculanti, come la silice attivata, la sabbia fine silicea, la farina di diatomee, l’argilla, la bentonite, il carbone attivo in polvere, amidi, polisaccaridi e alginati, polimeri organici di sintesi come la poliacrilammide. La tecnologia alternativa alla chiariflocculazione è l’ultrafiltrazione con membrane.

Precipitazione chimica

La precipitazione chimica consiste nell’abbattimento di cationi ed anioni inorganici per aggiunta di un precipitante e viene effettuata sia nei trattamenti primari per eliminare sostanze che possono creare problemi nel trattamento biologico, sia nei trattamenti terziari, ma solo per abbattere i fosfati (che servono nel trattamento biologico e non possono essere eliminati prima).



I cationi sono precipitati per aggiunta di anioni OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} , con formazione di idrossidi, solfuri, carbonati e solfati. Gli anioni sono precipitati per aggiunta di ioni

Ca^{2+} o miscele di Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . Le operazioni che accompagnano la precipitazione sono le seguenti: la precipitazione può essere preceduta dall'eliminazione di sostanze chelanti di cationi, come cianuri e NH_4^+ ; la precipitazione può essere preceduta dalla riduzione di ioni non facilmente precipitabili, come Cr^{6+} a Cr^{3+} od ossidazione di As^{3+} ad As^{5+} ; la precipitazione può avvenire a pH variabile per precipitare i singoli cationi a pH fra 7 e 11, per esempio pH 7 per il Cr e pH 10,5 per lo Zn ed il Cd; il trattamento è completato da un'ulteriore fase di chiariflocculazione e filtrazione finale o può essere realizzato contemporaneamente. La precipitazione chimica è utilizzata: nell'addolcimento delle acque primarie (precipitazione di Ca^{2+} e Mg^{2+}); nell'eliminazione di metalli pesanti e/o tossici ed anche nel loro recupero specialmente nei trattamenti dei reflui di industrie metallurgiche; nell'eliminazione di ioni che possono inibire l'ossidazione biologica; nell'eliminazione di fosfati dopo il biologico. L'efficacia della precipitazione dipende dalla concentrazione dello ione ed è utile quando è elevata, dal pH, dall'assenza di sostanze che possono inibire la precipitazione (cianuri e ione NH_4^+), dai tempi richiesti e dalla composizione della miscela. Per esempio la precipitazione dei fosfati avviene per aggiunta di sali di ferro (FeSO_4 , FeCl_2 , FeCl_3), sali di alluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), calce ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) con formazione di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 e AlPO_4 . Le vie alternative alla precipitazione chimica per eliminare ioni e cationi tossici sono: l'osmosi inversa, lo scambio ionico, la filtrazione per adsorbimento chimico, la rimozione elettrochimica e la distillazione; solo per il fosforo è utilizzata anche la rimozione biologica solo parziale ed il trattamento con alghe. La precipitazione ha il vantaggio di essere più economica delle altre tecniche, ma produce maggiori quantità di rifiuti solidi.

Processi di ossidazione chimica

Questi trattamenti consistono nell'ossidazione di sostanze organiche e inorganiche. Le tipologie di ossidazione chimica hanno le seguenti denominazioni:

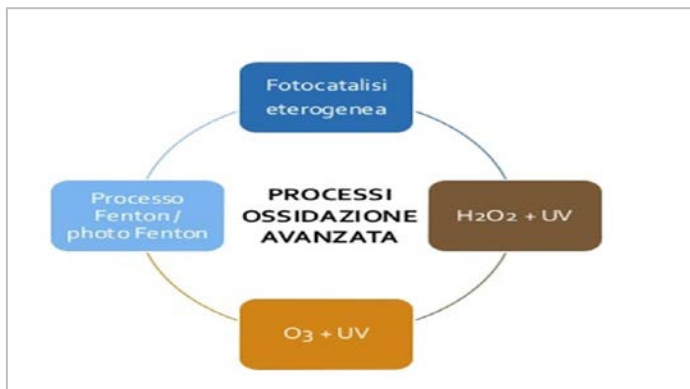
- 1) disinfezione, che è solo parzialmente un'ossidazione e sarà trattata in un paragrafo successivo;
- 2) ossidazione chimica, che è un'ossidazione per interazione diretta dell'ossidante con le sostanze da ossidare ed è usata essenzialmente nel trattamento di acque primarie;
- 3) ossidazione avanzata (AOP), che è un'ossidazione indiretta per formazione di radicali $\text{OH}\cdot$ che sono i più forti ossidanti ed è utilizzata per eliminare completamente sostanze presenti in acque reflue;
- 4) ozonolisi, che è l'utilizzo di O_3 ed è così chiamata solo l'interazione diretta di O_3 con fanghi di riciclo dell'ossidazione biologica, mentre l' O_3 è utilizzato come ossidante anche negli altri tre settori sopra menzionati.

Il trattamento ossidativo ha le seguenti diverse collocazioni: prima del trattamento biologico per eliminare le sostanze negative, per esempio l'ossidazione dei solfuri, degli ioni Fe^{2+} e Mn^{2+} e l'eliminazione dei cianuri, solfuri, nitrati e per aumentare la biodegradabilità delle sostanze organiche presenti; dopo il trattamento biologico per ossidare completamente le sostanze organiche non biodegradabili; in contemporanea con il trattamento biologico per trasformare le sostanze organiche a CO_2 nel ciclo dei fanghi e diminuirne la loro produzione.

Il trattamento chiamato "ossidazione chimica" è realizzato per interazione diretta degli inquinanti da eliminare con le seguenti sostanze (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , NaClO , H_2O_2 , KMnO_4 , O_2 , O_2/MnO_2 , $\text{Mn}^{2+}/\text{acido ossalico}/\text{O}_3$) ed è utilizzato per ossidare sostanze organiche non biodegradabili trasformandole in biodegradabili e per ossidare inquinanti inorganici. I trattamenti alternativi all'ossidazione chimica sono: l'adsorbimento su carboni attivi e la filtrazione con membrane.

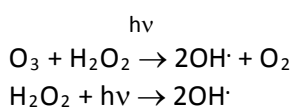
L'ossidazione avanzata si basa sull'ossidazione chimica degli inquinanti per mezzo di specie radicaliche ($\text{OH}\cdot$) a elevata reattività che permettono di degradare un'ampia gamma di composti organici in intermedi di peso molecolare inferiore, potenzialmente fino alla loro completa

mineralizzazione. L'ossidazione chimica avanzata è realizzata con miscele di ossidanti e/o radiazioni UV: H₂O₂/UV; O₃/UV; H₂O₂/O₃/UV; H₂O₂/O₃; H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton); H₂O₂/Fe²⁺ (o Fe³⁺)/UV (FotoFenton); TiO₂/hν(UV)/O₂, fotossidazione.



L'ossidazione chimica avanzata è utilizzata per ossidare tutte le sostanze organiche, anche quelle più recalcitranti, come i farmaci, i pesticidi, gli aromatici, le sostanze clorurate, a sostanze più semplici biodegradabili, anche fino alla formazione di CO₂, e per ossidare sostanze inorganiche, sia prima sia dopo l'ossidazione biologica. Sono

riportati alcuni esempi di formazione di radicali OH[•]:



L'“ozonolisi” è realizzata solo con O₃ ed è utilizzata per trattare i fanghi di depurazione allo scopo di ridurre il volume e/o di potenziare la produzione di biogas, questo trattamento è realizzato sui fanghi di riciclo al reattore di ossidazione biologica. Un'aliquota di fango di ricircolo viene prelevato e inviato ad un impianto di ozonolisi, che è un processo di lisi cellulare in grado di ridurre in maniera significativa la produzione di fango.

Riduzione chimica

La riduzione chimica serve per trasformare sostanze inquinanti, per poterle più facilmente eliminare. I reattivi più comunemente utilizzati sono: anidride solforosa, bisolfito di sodio/metabisolfito di sodio, solfato ferroso, solfuro di sodio e bisolfuro di sodio, urea o acido ammidosulfonico. Un esempio di applicazione della riduzione chimica nella purificazione delle acque è la riduzione di Cr⁶⁺ a Cr³⁺ con bisolfito di sodio, o solfato ferroso o solfuro di sodio.

Un altro esempio è la riduzione di Se⁶⁺ a Se⁴⁺ con idrossido ferroso.

Un altro riducente usato per il Se⁶⁺ è il ferro in presenza di ioni di rame. Il ferro elementare riduce sia il selenio che il rame e produce un seleniuro di rame sulla superficie del ferro.

Adsorbimento chimico

Un esempio di purificazione delle acque per adsorbimento chimico è la rimozione del Se⁴⁺ per adsorbimento su ferrierite (zeolite) a pH inferiore a 8. Un altro adsorbente chimico utilizzato è l'allumina attiva (ad alta area superficiale) per rimuovere principalmente arsenico e fluoruri da acque potabili. L'allumina viene impiegata anche nel trattamento finale delle acque di scarico di processi di lavorazioni del vetro, dell'alluminio, dell'acciaio, dell'industria dei semiconduttori, dei pesticidi e dei fertilizzanti.

Lo scambio ionico

Lo scambio ionico è un processo di adsorbimento chimico e consiste nell'eliminazione di cationi ed anioni da soluzioni acquose o nel recupero di cationi di valore per adsorbimento su solidi per scambio ionico, in particolare con ioni H⁺ o Na⁺ e OH⁻ presenti nei solidi (resine polimeriche o zeoliti). I solidi scambiatori possono essere presenti in colonne di adsorbimento o in filtri o in polvere in sospensione acquosa delle acque. Le resine e le zeoliti vengono rigenerate

successivamente con scambio con NaOH e HCl o H₂SO₄. I solidi utilizzati nei trattamenti a scambio ionico sono molteplici e sono i seguenti: resine fortemente acide a base di resine solfoniche R-SO₃H per la rimozione totale di cationi; resine debolmente acide a base di resine carbossiliche R-COOH per la rimozione parziale di cationi; resine fortemente basiche a base di composti di ammonio quaternario R₃-N-OH per la rimozione totale di anioni; resine debolmente acide a base di ammine primarie o secondarie R-NH₃-OH R₂-NH₂OH per la rimozione parziale di anioni; resine miste anioniche e cationiche per l'eliminazione di tutti gli ioni; resine chelanti a base di resine cationiche forti con gruppi R-EDTA-Na per la rimozione selettiva di cationi di metalli pesanti; zeoliti a base silicoalluminati (chabazite, clinoptilolite) che sono scambiatori di cationi di Na⁺ e H⁺ per la rimozione di tutti i cationi (anche NH₄⁺).

Da "La Chimica e l'Industria", 2010, (4)5



L'utilizzo delle resine a scambio ionico è il seguente: addolcimento delle acque (rimozione Ca²⁺ Mg²⁺ con Na⁺) rimozione Fe²⁺ e Mn²⁺ da acque di falda con Na⁺; recupero metalli costosi U, Ag, Au; demineralizzazione di acque per eliminazione di tutti i cationi ed anioni sostituendoli con H⁺ e OH⁻; desalinizzazione di acque;

produzione di acqua ultrapura per eliminazione di tutti gli ioni presenti; decarbonatazione, ossia la rimozione ioni CO₃²⁻, HCO₃⁻; rimozione di nutrienti NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻; rimozione di ioni radioattivi Sr, U, Cs⁺; passaggio da grossi volumi di acqua a piccoli volumi di solido; rimozione di metalli pesanti Pb, Ni, Cu, Cd e K; rimozione di anioni F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, arseniati, seleniati, cianati, bisolfiti, perclorati e cromati.

Le resine chelanti sono resine cationiche forti, che riescono a catturare selettivamente solo cationi di metalli pesanti. La proprietà chelante generalmente viene svolta dalla presenza di EDTA nella forma di sale bisodico sulla resina, che scambia il suo idrogenione con il metallo da rimuovere. Cationi ad alto impatto ambientale, che generalmente è possibile rimuovere con questo tipo di resine sono Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ e Pb²⁺.

Le fasi dello scambio ionico sono le seguenti: la prima fase è di esaurimento, in cui la resina cattura gli ioni inquinanti in soluzione fino a saturazione, rilasciando quelli funzionali di pari carica elettrica; la seconda fase è di rigenerazione, in cui gli ioni inquinanti adsorbiti devono essere eluiti e sostituiti con lo ione inizialmente presente sulla resina. Occorre utilizzare almeno due colonne di scambio ionico che lavorino in parallelo e con rigenerazioni alternate. I fattori che influenzano l'efficienza dello scambio ionico sono: il pH, la temperatura, la presenza di altre specie ioniche, la loro concentrazione, la presenza di possibili agenti ossidanti dei polimeri e la qualità della rigenerazione.

I vantaggi delle resine a scambio ionico rispetto all'osmosi inversa sono i seguenti: migliore qualità dell'acqua prodotta; minore consumo di acqua (l'acqua in ingresso viene totalmente demineralizzata, senza scarti); minore consumo di corrente.

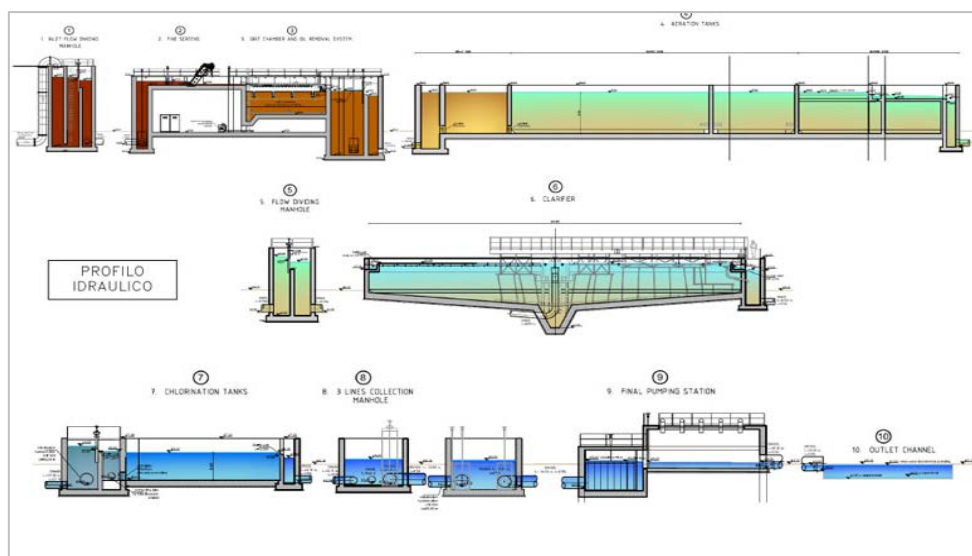
Le caratteristiche negative delle resine sono le seguenti: non esiste una resina assolutamente selettiva, avviene la rimozione non soltanto di uno ione specifico, ma anche degli altri ioni presenti nelle acque; la disattivazione delle resine; la presenza di materia organica di cui sono costituite le resine può favorire la proliferazione batterica, pertanto per acque per il consumo umano è necessaria l'installazione di un sistema di disinfezione; se sono presenti sostanze

organiche, che possono contaminare le resine ioniche, è necessario inserire un filtro a carbone granulare posto prima dei filtri a resina; produzione di eluati di rigenerazione destinati alla depurazione; consumo di reagenti acido e soda per le rigenerazioni e solfati o cloruri; necessità di una doppia linea per la continuità di esercizio; la disattivazione delle resine.

La disattivazione delle resine a scambio ionico avviene: per usura meccanica (polverizzazione e conseguente perdita di una parte della resina 4-5% all'anno); per avvelenamento chimico (dovuto al cloro libero che ossida o alla presenza di alcuni ioni, come il ferro, che sono molto affini e si legano alla resina in modo irreversibile); per la mancanza di un'adeguata prefiltrazione, che può causare lo sporco delle resine; per intasamento provocato da materiale organico. I reflui prodotti nel processo di rigenerazione (acque inquinate da alte concentrazioni di cloruri) sono fortemente inquinati ed il loro smaltimento crea problemi ed è la causa dell'abbandono di questa tecnologia a favore di trattamenti a più basso impatto ambientale, come l'osmosi inversa.

L'applicazione più diffusa dello scambio ionico è l'addolcimento delle acque, per la rimozione della durezza per abbassare la concentrazione di calcio e di magnesio.

I trattamenti di acque marine sono costituiti da impianti a membrana accoppiati con impianti a scambio ionico. I processi di demineralizzazione sono realizzati con le seguenti fasi: l'acqua viene pretrattata con osmosi inversa per ridurre il contenuto salino totale di più del 90%; poi viene trattata con scambiatori anionici e cationici. L'acqua ultrapura è utilizzata per l'industria farmaceutica elettronica e dei semiconduttori e viene ottenuta in un primo stadio per scambio ionico o a osmosi inversa e in un secondo stadio con resine a letto misto o con un elettrodeionizzatore. I decationizzatori sono composti da un filtro a sabbia quarzifera o carbone attivo e da un filtro a resina cationica. Le tecnologie alternative allo scambio ionico per togliere ioni dalle acque sono le seguenti: osmosi inversa (desalinizzazione), distillazione, congelamento, elettrodialisi e precipitazione. Lo scambio ionico è efficace per trattare soluzioni molto diluite e per arrivare alla rimozione completa degli ioni.



Elettrodialisi

L'elettrodialisi consente di rimuovere solo specie di tipo ionico, si presta in modo particolare al trattamento di reflui provenienti dall'industria galvanica e da lavorazioni di finitura dei metalli. Una cella di elettrodialisi è costituita da un anodo e da un catodo separati da membrane cationiche (permeabili solo ai cationi) e membrane anioniche (permeabili solo agli anioni).

Il liquido, immesso tra le membrane, è sottoposto al campo elettrico che devia verso gli elettrodi gli ioni presenti in soluzione (a seconda del segno della loro carica); in tal modo vengono a formarsi, grazie all'opportuna disposizione delle membrane selettive, un flusso concentrato e uno diluito.

La disinfezione

La disinfezione o sanificazione consiste nella rimozione, disattivazione ed uccisione di microrganismi patogeni (virus, batteri, protozoi) che causano malattie ed in genere è l'ultimo stadio di un trattamento depurativo di acque, a meno che serva dopo un ulteriore trattamento di dechlorazione. La sterilizzazione, invece, è un trattamento destinato alla completa eliminazione o distruzione di qualsiasi forma di microrganismo, patogeno e non patogeno incluse le spore. I disinfettanti possono essere di natura chimica, fisica (UV) o naturale (filtrazione lenta su sabbia, fitodepurazione e lagunaggio). I disinfettanti chimici sono: Cl_2 , ClO_2 , NaClO , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, O_3 , CH_3COOOH , NH_2Cl , NHCl_2 . La maggiore quantità di microrganismi patogeni è rimossa nei trattamenti primari, secondari e terziari e molti sono solidi in sospensione; per questo sono eliminati in gran parte nei processi di chiariflocculazione e filtrazione. Al termine di tutti questi stadi possono rimanere microrganismi patogeni dal 2 al 10%, ed alcuni possono anche formarsi durante i diversi trattamenti. La loro eliminazione totale avviene nell'ultimo stadio, quello della disinfezione. L'azione dei disinfettanti sulla struttura o sulle funzioni vitali dei microrganismi patogeni per eliminarli è dovuta a più azioni, non solo al potere ossidante, come: danneggiamento della membrane cellulare, alterazioni della permeabilità della membrana, alterazioni del protoplasma cellulare, alterazioni del DNA o RNA, inibizione dell'attività enzimatica. I problemi di tutti i disinfettanti chimici sono la produzione di sottoprodotti, inoltre il cloro è tossico e richiede un impianto a valle di dechlorazione; per questo la clorazione è sconsigliata, in particolare il cloro all'uscita viene ridotto oppure adsorbito su carbone attivo. L'ozono ha l'inconveniente che può formare aldeidi e chetoni ed è costoso. Lo svantaggio dell'UV è che è reso inattivo dalla presenza di torbidità; O_3 e ClO_2 sono considerati i disinfettanti migliori, seguiti dall'acido peracetico, mentre la clorazione è efficace contro virus e batteri, ma non contro cisti e oocisti di protozoi. Il ClO_2 non dà luogo a composti clorurati organici ma a cloriti, clorati e diclorati, sostanze tossiche ma instabili.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2019, 6(4), 8.
- [2] www.simamspa.it/it/trattamento-acque/www.culligan.it/la-depurazione-delle-acque-reflue/
- [3] www.stacque.com/impianti/depurazione-acque-reflue/impianti-chimico-fisici
- [4] www.nuoveenergie.com/it/impianti/trattamento-delle-acque
- [5] <http://guardiacivica.it/sito/documenti/acquereflue.pdf>
- [6] www.simpec.it/
- [7] www.carboplant.it
- [8] www.simamspa.it/
- [9] www.sapere.it/sapere/strumenti/studiafacile/chimica/La-chimica-del-carbonio/Chimica-e-ambiente/Depurazione-delle-acque.html
- [10] <http://ambiente.provincia.bz.it/acqua/%20funzionamento-impianto-depurazione.asp>
- [11] www.isprambiente.gov.it/it/temi/acque-interne-e-marino-costiere/la-depurazione-delle-acque-reflue
- [12] www.isprambiente.gov.it/it/temi/acque-interne-e-marino-costiere/la-depurazione-delle-acque-reflue
- [13] www.saitaimpianti.com/evaporatori-sottovuoto/
- [14] http://ec.europa.eu/environment/water/water-urbanwaste/info/pdf/waterguide_it.pdf