Trattamenti chimico fisici acque

RUOLO DEL CHIMICO

PROCESSI TECNOLOGICI

DOTT. CHIMICO MASSIMO FARNE'

massimo.farne@chimici.it

LIBERO PROFESSIONISTA- CONSULENTE SETTORE AMBIENTALE ORDINE INTERPROVINCIALE DEI CHIMICI E DEI FISICI EMILIA ROMAGNA

IL RUOLO DEL CHIMICO

ACQUE DI VARIA TIPOLOGIA POSSONO ESSERE SOTTOPOSTE A TRATTAMENTI DI TIPO

meccanico - biologico - chimico fisico

- ❑ per ottenere acque per il consumo umano
- ❑ per depurare scarichi industriali / civili
- ❑ per riutilizzo agricolo / industriale

I TRATTAMENTI SONO GENERALMENTE CLASSIFICATI	
Trattamento primario	separazione solidi sospesi sedimentabili...
Trattamento secondario	biologico per ridurre sostanza organica biodegradabile azoto/ fosforo/ gas.....
Trattamento terziario	**chimico fisici per ridurre sostanze organiche non biodegradabili/ inorganiche/ attivita' microbica**.....

TRATTAMENTI CHIMICO FISICI / IL CHIMICO PROFESSIONISTA

IL RUOLO DEL CHIMICO

PERCHE' VALUTARE
I TRATTAMENTI CHIMICO FISICI DELLE ACQUE/LIQUAMI
IN MERITO ALLA PROFESSIONE DI CHIMICO

D.P.R. 5 giugno 2001, n. 328 Modifiche ed integrazioni della disciplina dei requisiti per l'ammissione all'esame di Stato e delle relative prove per l'esercizio di talune professioni, nonché della disciplina dei relativi ordinamenti

36. Attività professionali. 1. Formano oggetto dell'attività professionale degli iscritti

d) *progettazione e realizzazione di laboratori chimici e di impianti chimici industriali,* ***compresi gli impianti pilota, per la lavorazione di prodotti alimentari, di depurazione, di smaltimento rifiuti,*** *antinquinamento; compilazione dei progetti, preventivi, direzione dei lavori, avviamento, consegne, collaudo;*

f) assunzione della responsabilità tecnica di impianti di produzione, di depurazione, di smaltimento rifiuti, *utilizzo di gas tossici, ecc; trattamenti di demetallizzazione dei vini con ferrocianuro di potassio secondo quanto previsto dal decreto 5 settembre 1967, del Ministro per l'agricoltura e foreste, di concerto con Ministro della sanità, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 236 del 1967;*

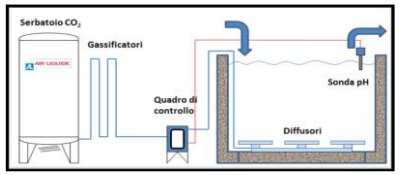
IL RUOLO DEL CHIMICO

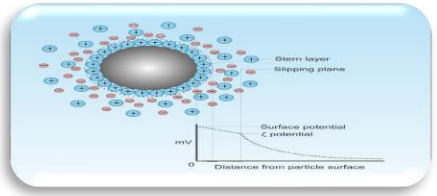
- CAMBAMENTI CLIMATICI
- SERVIZIO IDRICO INTEGRATO (DEPURAZIONE / POTABILIZZAZIONE)
- VALUTAZIONE DEL RISCHIO SULLA FILIERA IDROPOTABILIE
- INQUINANTI EMERGENTI
- RECUPERO RIUTILIZZO ACQUE
- RECUPERO COMPOSTI
- USO AGRICOLO ACQUE
- TRATTAMENTI ACQUE TECNOLOGICHE/ INDUSTRIALI
- APPROCCIO SOSTENIBILE NELLA GESTIONE IDRICA

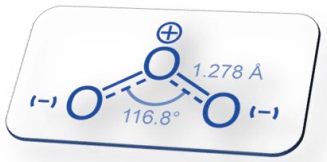
Il professionista chimico ha un ruolo fondamentale nelle problematiche esposte, sia in ambito pubblico che privato, alla luce delle nuove direttive europee e del chimico Professionista Sanitario

PROCESSI TECNOLOGICI

APPLICAZIONE DELLE TECNOLOGIE
NEUTRALIZZAZIONE
COAGULAZIONE- FLOCCULAZIONE
OSSIDAZIONE CHIMICA OSSIGENO PURO
OSSIDAZIONE CHIMICA OZONO
OSSIDAZIONE CHIMICA OZONO UV H_2O_2
OSSIDAZIONE CHIMICA FENTON
OSSIDAZIONE CHIMICA PHOTO-FENTON
OSSIDAZIONE CHIMICA CLORAZIONE
OSSIDAZIONE CHIMICA IPOCLORITO
OSSIDAZIONE CHIMICA BIOSSIDO CLORO
CARBONI ATTIVI
RESINE SCAMBIO IONICO
SEPARAZIONE MEMBRANE





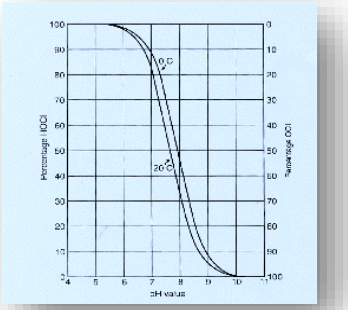


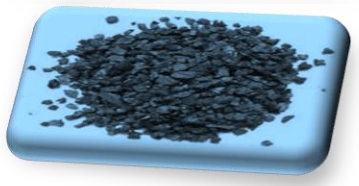
$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

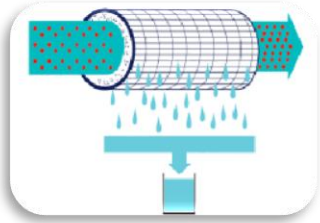
$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO\cdot + H^+$$

$$Cl_2 + H_2O \Leftrightarrow H^+ + Cl^- + HClO$$

Agente ossidante	Potenziale Redox (E°/ V)
$OH\cdot$	2.80
0	2.42
0_3	2.08
H_2O_2	1.78
ClO_2	O.95
HClO	1.49
ClO^-	0.90
Cl_2	1.36
O_2	1.23







NEUTRALIZZAZIONE

La neutralizzazione e quindi **correggere il pH** rappresenta un parametro di processo estremamente importante nella gestione del trattamento acque.

Regolare il pH è necessaria come pretrattamento di processi :

Biologici

Coagulazione/Flocculazione

Rimozione metalli

Disinfezione

NEUTRALIZZAZIONE

CONTROLLO DEL pH

Il pH va tenuto costantemente sotto controllo evidenziando che i limiti di legge impongono in fase di scarico valori compresi tra 5.5 - 9.5 acque reflue / 6.5 - 9.5 acque consumo umano .

APPROCCIO CHIMICO AL CONTROLLO DEL pH			
	DOSAGGIO REAGENTE		
Riduzione alcalinità	Acido cloridrico	Acid solforico	Co_2
Riduzione acidità	Idrossido di Sodio Idrossido Potassio	Calce idrata	Idrato di ammonio

Attenzione
alle reazioni esotermiche
sviluppo di gas
e fenomeni di corrosione

IMPIANTISTICA

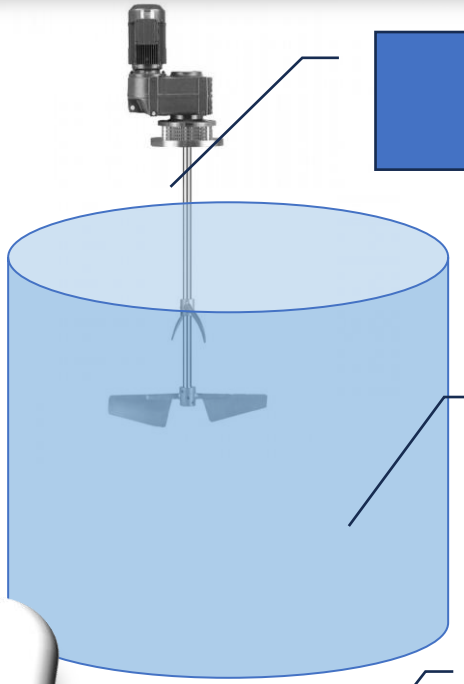
Il dosaggio di reagenti in fase liquida avviene tramite

- Serbatoio stoccaggio
- Serbatoio miscelazione
- Miscelatore
- Pompa dosatrice
- Sonda pH

NEUTRALIZZAZIONE

Serbatoio Stoccaggio Reagenti

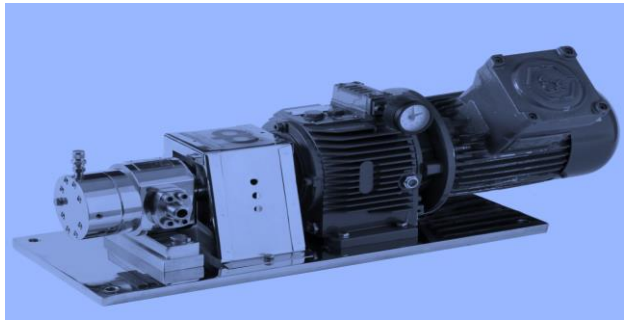
Miscelatore

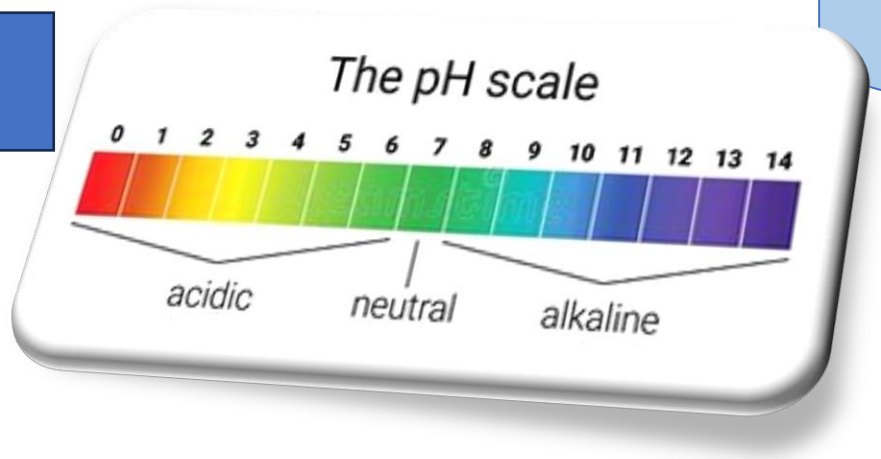


IMPIANTISTICA

Serbatoio Miscelazione

Pompa Dosatrice





Sonda pH

NEUTRALIZZAZIONE

UTILIZZO DI ANIDRIDE CARBONICA

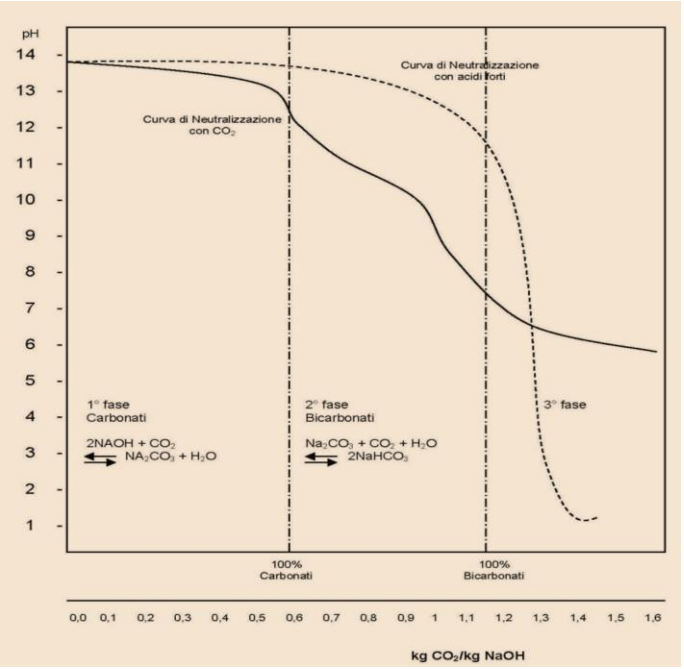
Dosando *anidride carbonica*, si eliminano i pericoli di manipolazione e stoccaggio per i lavoratori in quanto la CO_2 non è corrosiva, si riesce a controllare meglio il pH e non si corrono rischi di sovradosaggi acidi ; infatti la CO_2 disciolta in acqua da origine ad un acido "debole" H_2CO_3.
Carbonati e/o bicarbonati che si formano nella reazione non sono considerati sottoprodotti inquinanti

1° fase $2NaOH + CO_2 \Rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$ (pH 11,0)

2° fase $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \Rightarrow 2NaHCO_3$ (7,5 pH 8,5)

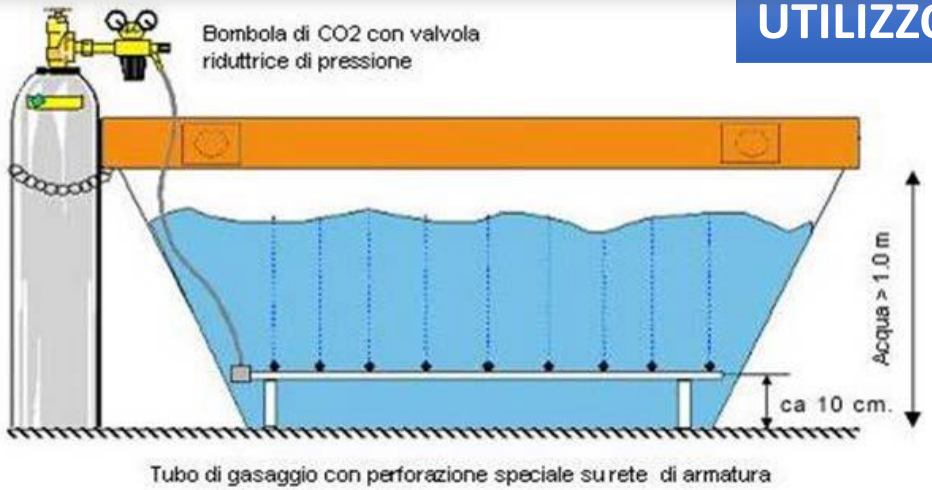
3° fase $NaHCO_3 + CO_2 + H_2O \Rightarrow NaHCO_3 + H_2CO_3$ (pH 6,0)

Tab. 2 T (°C)	Velocità di solubilizzazione (kg_{gas}/m^3_{acqua}; g_{gas}/l_{cqua})		
	N2	O2	CO2
0	0,029	0,070	3,393
4	0,027	0,063	2,955
5	0,026	0,061	2,700
8	0,025	0,057	2,517
10	0,023	0,054	2,350
12	0,022	0,051	2,196
14	0,022	0,049	2,070
15	0,021	0,049	1,985
16	0,021	0,048	1,900
18	0,020	0,046	1,822
20	0,019	0,044	1,721
22	0,019	0,042	1,625

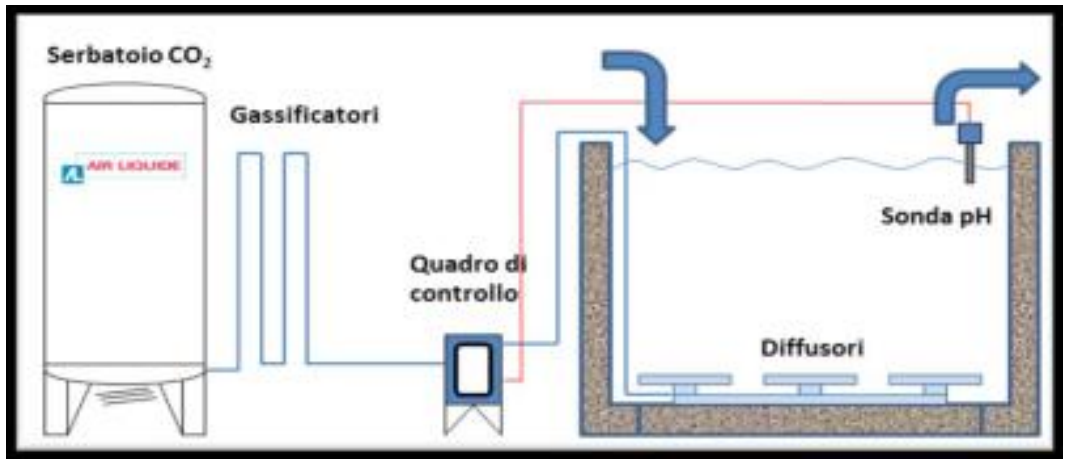


NEUTRALIZZAZIONE

UTILIZZO DI ANIDRIDE CARBONICA



Tratto da libreria Air Liquide



Impianto per applicazioni semplici

IMPIANTISTICA

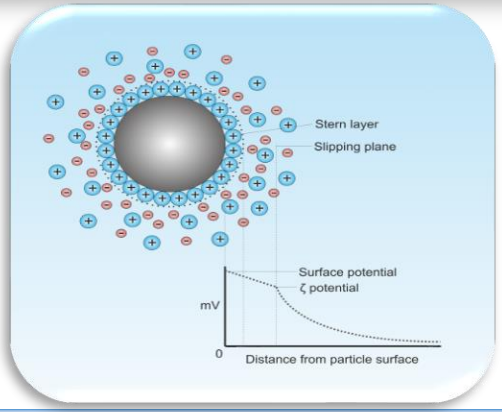
Impianto per applicazioni complesse con stoccaggio criogenico

COAGULAZIONE

Con la coagulazione andiamo a rimuovere i composti sotto forma di solidi sospesi non sedimentabili < 10 μm, e particelle colloidali (1 nm / 0.1 nm), quindi abbiamo a che fare con sistemi eterogenei finemente dispersi

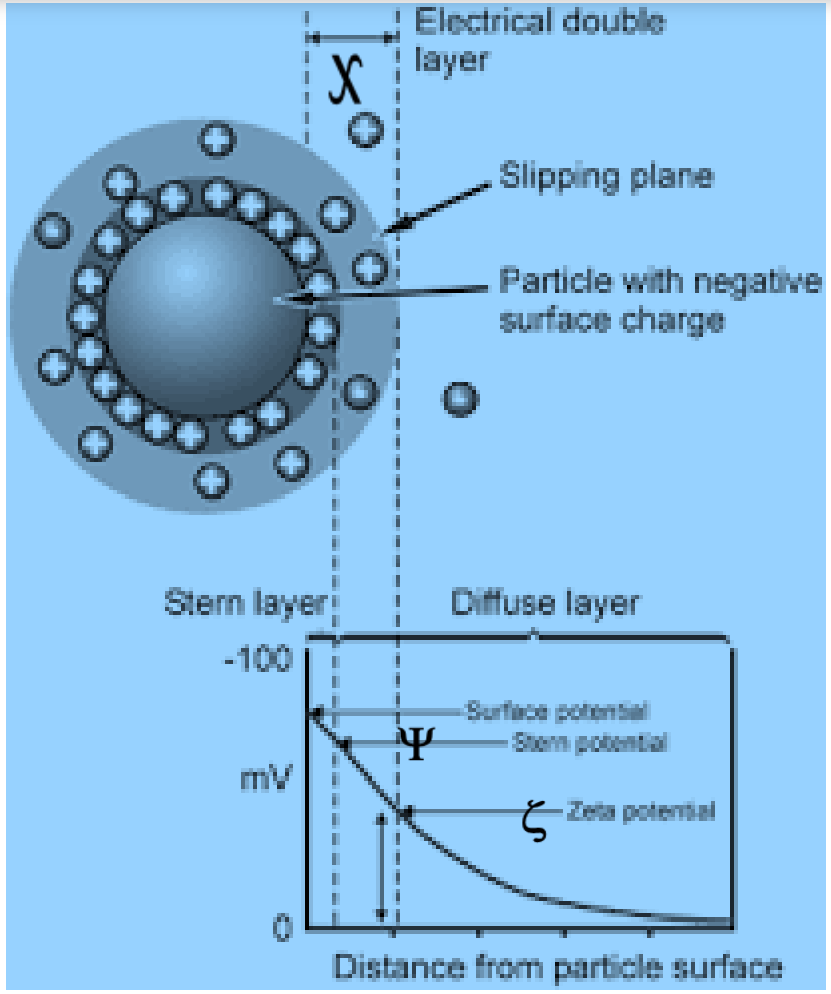
I colloidi possiedono proprietà elettrostatiche che generano **forze repulsive** impedendo l'agglomerazione e sedimentazione. Quindi per indurre la coagulazione flocculazione e precipitazione è necessario **neutralizzare le cariche elettriche**

COLLOIDI IDROFILI : proteine, acidi carbossilici, polimeri.....
COLLIDI IDROFOBICI : argille, sabbie....



Ioni stabilizzanti sono adsorbiti ad uno **strato fisso interno** caricato elettricamente , gli ioni di carica opposta formano uno **strato esterno diffuso** trattenute da forze attrattive di **Van der Wals**

COAGULAZIONE



Potenziale Ψ	Differenza di potenziale interfaccia tra colloide e soluzione
Potenziale ζ	Differenza di potenziale tra il piano separazione e soluzione Correlato alla carica elettrica particella e spessore doppio strato χ
Doppio strato χ	Inversamente proporzionale a concentrazione e valenza degli elettroliti aspecifici

Il potenziale ζ zeta può essere calcolato tramite cella di prova

$$\zeta = 4\pi\eta\nu/\varepsilon\, X = 4\pi\eta\, EM/\varepsilon$$

ν	Velocità traslazione particella
ε	Costante dielettrica del mezzo liquido
η	Viscosità del mezzo liquido
X	Potenziale elettrico della cela di prova
EM	Mobilita' elettroforetica

La coagulazione avviene efficacemente entro

range ± 0.5 mV

COAGULAZIONE-FLOCCULAZIONE

Coagulazione pericinetica

1. ll potenziale zeta viene ridotto con ioni di carica elettrica elevata ed opposta
2. Dosaggio sali coagulanti di Al^{3+} / Fe^{3+}
3. Dosaggio di poliettrolita cationico come coadiuvante di coagulazione
4. Moti browniani
5. Formazione di microfiocchi

Coagulazione ortocinetica

1. I microfiocchi in sospensione si aggregano formando agglomerati di dimensioni maggiori
2. Formazione di idrati fioccosi poco solubili con meccanismi di adsorbimento dei colloidi e rapida sedimentazione
3. Moti tangenziali
4. Dosaggio polielettroliti cationici anionici non ionici come coadiuvanti di flocculazione
5. Flocculazione massiva

COAGULAZIONE-FLOCCULAZIONE

REAGENTI

Solfato di alluminio	$Al_2(SO_4)_3$;
Cloruro di alluminio	$AlCl_3$
Policloruri basici di alluminio	$Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$
Cloruro ferrico	$FeCl_3$
Solfato ferrico	$Fe_2(SO_4)_3$
Solfato ferroso	$FeSO_4$
Idrossido di calcio	$Ca(OH)_2$

COAGULANTI INORGANICI

Sali di **Alluminio –Ferro- Calcio**

IDROLISI

Poliettrolita anionico	acido poliacrilico	$(CH_2\text{-}CHCO_2H)_n$
Poliettrolita cationico	acido acrilico + composto quaternario	$CH_2=CH\text{-}COOH + R_4N^+$
Polielettrolita non ionico	acrilammide	$CH_2=CH\text{-}CO\text{-}NH_2$
Silice attivata	Silicato di sodio	Na_2SiO_3
Bentonite	Fillosilicato	$Al_2O_3\text{-}4\ SiO_2 – 4\ H_2O$

COADIUVANTI DI COAGULAZIONE FLOCCULANTI ORGANICI INORGANICI

Polimeri organici di sintesi, idrosolubili derivanti da **acido acrilico** ed **acrilammide** con gruppi ionici distribuiti sulla macromolecola

SEDIMENTAZIONE

COAGULAZIONE-FLOCCULAZIONE

FATTORI OPERATIVI

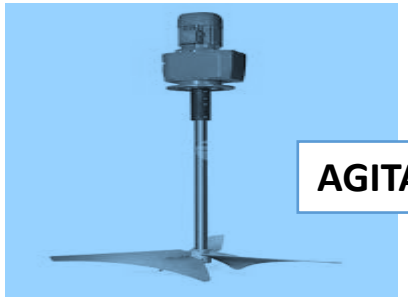
FATTORE	ASPETTI OPERATIVI	
pH ottimale	composti Al^{+3} 6 ÷ 7.5	composti di Fe^{+3} > 5
Temperatura	coagulazione è direttamente proporzionale alla temperatura	
Tempo ritenzione	coagulazione pericinetica : 30 secondi ± 3 minuti coagulazione ortocinetica / flocculazione : 20 ± 30 minuti	
Velocità di agitazione	coagulazione pericinetica : G 200 ÷600 coagulazione ortocinetica/ flocculazione : G <100	
Dosaggio	Tramite Jar-Test	

COAGULAZIONE-FLOCCULAZIONE

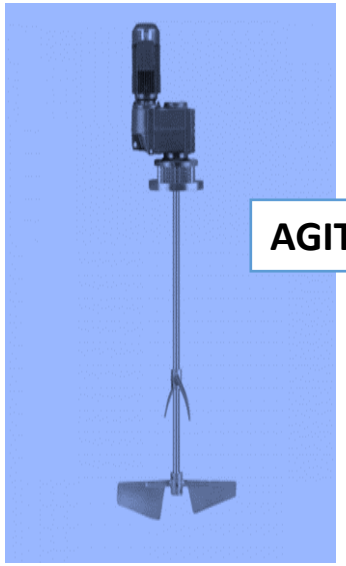
VELOCITA' AGITATZIONE

$$G = \sqrt{P/\mu V}$$

		Gradiente medio di velocità	
	G	Gradiente medi velocita	S^{-1}
	P	Potenza dissipata	W
	μ	Viscosita dinamica	Pa·s
	V	Volume liquame in cui dissipata la potenza	m^3



AGITATORE LENTO



AGITATORE VELOCE

COAGULAZIONE-FLOCCULAZIONE

DOSAGGIO

I Jar-Test vengono effettuati per individuare **la dose ottimale di un reagente chimico**, al fine di favorire il processo di coagulazione e flocculazione dei solidi non sedimentabili presenti in un liquame. In particolare, questo tipo di test consente un confronto diretto fra diversi tipi di coagulanti per scegliere il più adatto al trattamento.

APPARECCHIATURA

Agitatore a stand multipli e velocità variabili · n Beaker da 1 litro (tanti quanti sono gli stand dell'agitatore) · pH-metro · pipetta graduata · reagenti coagulanti e flocculanti

INDICAZIONI PRATICHE

Visto che l'efficienza dell'agente coagulante dipende molto dal pH a cui lavora, può essere utile operare effettuando una prima sperimentazione con dosaggio medio a diversi pH; poi, una volta stabilito il pH ottimale, si effettua una seconda prova portando il campione a pH ottimale usando diversi dosaggi di coagulante per vedere a quel pH qual è la concentrazione migliore da usare.

Standard di riferimento ASTM, D2035-80, Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water AWWA, Manuale M-12, Simplified Procedures for Water Examination

OSSIDAZIONE CHIMICA

UTILIZZIAMO AGENTI OSSIDANTI PER TRATTARE SOSTANZE INQUINANTI COMPLESSE DI NATURA ORGANICA ED INORGANICA AL FINE DI OTTENERE: **COMPOSTI DEGRADATI PIÙ SEMPLICI, PIÙ FACILMENTE TRATTABILI, NON REFRATTARI, CONFORMI AL DETTATO DI NORMA.**

SOSTANZA ORGANICA

- PROTEINE-AMMINE-OLI-GRASSI-ACIDI GRASSI-CARBOIDRATI-ALCOLI-FENOLI-TENSIOATTIVI-FARMACI-PESTICIDI-IPA

SOSTANZA INORGANICA

- SOLFURI-SOLFITI-TIOSOLFATI-CIANURI-IPOCLORITI-AMMONIACA-NITRITI-FERRO-MANGANESE-ARSENICO

OX

Composti organici degradati

(ossidazione completa)
CO_2 - H_2O – N_2

Solfati-Bicarbonati

Cloruri-Nitrati-Azoto- Idrossidi

OSSIDAZIONE CHIMICA

Agente ossidante	Potenziale Redox (E°/ V)
$OH^{\cdot}$	2.80
0	2.42
0_3	2.08
H_2O_2	1.78
ClO_2	O.95
HClO	1.49
ClO^-	0.90
Cl_2	1.36
O_2	1.23

OSSIDAZIONE CONVENZIONALE

Utilizzo di agenti ossidanti

O_3 / O_2 / H_2O_2 / HClO.....

OSSIDAZIONE AVANZATA

Utilizzo di radicali $OH^{\cdot}$

prodotti da agente ossidante + UV + catalizzatore

O_3+UV / O_3+H_2O_2 / H_2O_2 +UV / O_2 +O_3+UV

Processi Fenton Fe^{2}+ H_2O_2 +UV

OSSIDAZIONE CHIMICA

OSSIGENO PURO

L'utilizzo di ossigeno puro nelle vasche di aerazione (esempio impianti depurazione a fanghi attivi) in sostituzione ad ossigeno atmosferico comporta **rese di ossidazione molto più elevate.**

η_{ox}
RENDIMENTO DI OSSIGENAZIONE

$$\frac{OC_h}{q_a \cdot p_a \cdot f_{o2}}$$

FATTORE	UNITA' DI MISURA
OC_h	Capacita ossigenazione oraria KgO_2/h
q_a	Portata aria insufflata in condizioni standard m_3/h
p_a	Densita aria alla temp Ta e pressione Pa Kg/m^3
f_{o2}	0.2318 kgo_2/ kg aria

OSSIGENO ATMOSFERICO η_{OX} O_2= 10 ÷20%

OSSIGENO PURO η_{OX} O_2= 90 ÷95%

OSSIDAZIONE CHIMICA

OSSIGENO PURO

1 - m³

ARIA

secca

Densità
STD
1,292 Kg/m³

≅ 280 gr. 0_2 / m³

STD

PRESSIONE = 101.3 kPa = 1.013 x 10^5 Pa

TEMPERATURA = 273.16 K = 0°C

1 - m³

O_2

Densita'
STD
1,429 Kg/m³

≅ 1429 gr. 0_2 / m³

gas / vapore (sostanza)	peso mol g	densità in cond. std kg/m3	percentuale volumetrica % o ppm		contenuto molare moli/m3	contenuto in molecole molecole/m3
azoto (N_2)	28,01	1,251	78,084	%	34,87436059	2,10E+25
ossigeno (O_2)	32	1,429	20,946	%	9,353698125	5,63E+24
argon (Ar)	39,95	1,783	0,934	%	0,416851564	2,51E+23
neon (Ne)	20,18	0,9	18,18	ppm	8,108E-04	4,88E+20
elio (He)	4,003	0,1785	5,24	ppm	2,337E-04	1,41E+20
monossido di azoto (NO)	30,01	1,34	5	ppm	2,233E-04	1,34E+20
kripton (Kr)	83,8	3,68	1,14	ppm	5,006E-05	3,01E+19
metano (CH_4)	16,04	0,7167	1,7	ppm	7,596E-05	4,57E+19
idrogeno (H_2)	2,02	0,0899	0,55	ppm	2,448E-05	1,47E+19
ossido di diazoto (N_2O)	44,01	1,98	0,5	ppm	2,249E-05	1,35E+19
xeno (Xe)	131,3	5,85	0,087	ppm	3,876E-06	2,33E+18
ossido di carbonio (CO)	28,01	1,2501	0,2	ppm	8,926E-06	5,38E+18
biossido di zolfo (SO_2)	64,06	2,9268	0,01	ppm	4,569E-07	2,75E+17
ozono (O_3)	48	2,144	0,02	ppm	8,933E-07	5,38E+17
anidride carbonica (CO_2)	44	1,9768	412,5	ppm	1,853E-02	1,12E+22
vapor acqueo (H_2O)	18,016	0,804	1924,1	ppm	8,587E-02	5,17E+22

OSSIDAZIONE CHIMICA

OSSIGENO PURO

Alta efficienza trasferimento ossigeno
Bassa richiesta energetica

Solubilita' O_2 puro
in acqua alla saturazione
45 mg /litro temp 20°C

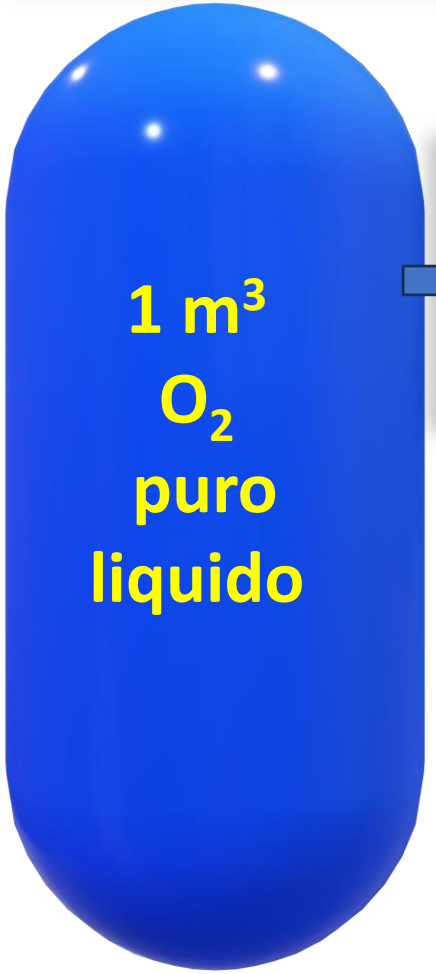
O_2 disciolto
2,0÷ 6,0 mg/l
Condizioni operative

Solubilita' O_2 atmosferico
in acqua alla saturazione
9.2 mg /litro temp 20°C

O_2 disciolto
1,5÷ 2,0 mg/l
Condizioni operative

OSSIDAZIONE CHIMICA

OSSIGENO PURO



Serbatoio criogenico

1 m^3
1.141 Kg O_2

1 litro= dm^3
1,141 Kg O_2

PRODUCE

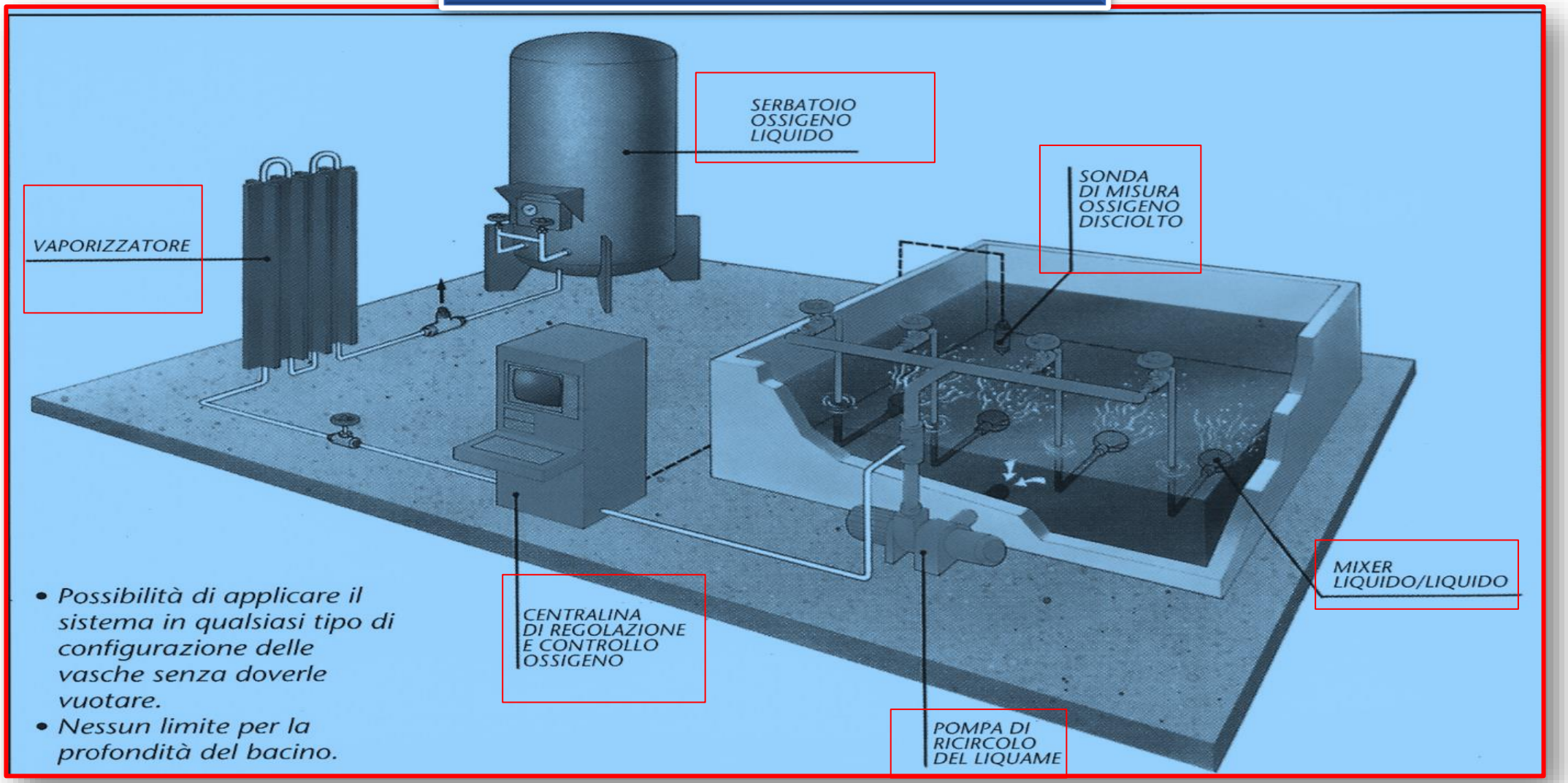
870 litri
O_2
GASSOSO

REAZIONI PERICOLOSE

Ossida violentemente i materiali organici.
Evitare l'umidità negli impianti.
Può reagire violentemente con materiali combustibili.
Può reagire violentemente con agenti riducenti.
Mantenere l'apparecchiatura libera da olio e grasso.

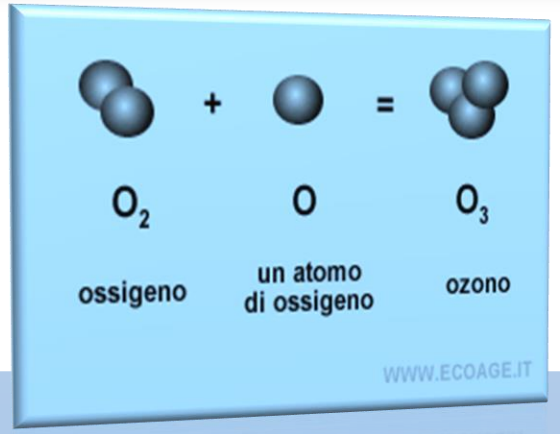
OSSIDAZIONE CHIMICA

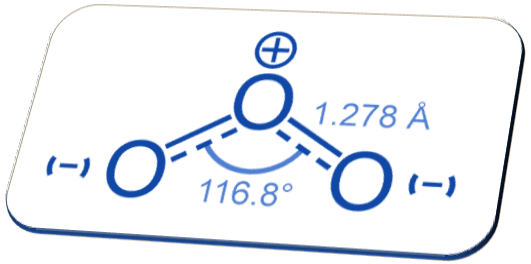
IMPIANTO OSSIGENO PURO



OSSIDAZIONE CHIMICA

OZONO





Potenziale REDOX 2,08 V

O_3

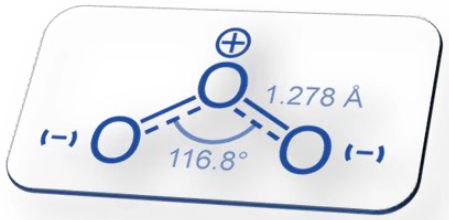
- è un gas a temperatura e pressione ambiente,
- ossidante potente e rapido secondo solo al fluoro, e può essere impiegato nel trattamento delle acque, sia nel campo della potabilizzazione sia in quello della depurazione,
- instabile con velocità decomposizione direttamente proporzionale alla temperatura e pH dell'acqua, con tempo di vita da alcuni secondi a 25 minuti,
- solubilità in acqua dipendente dalla temperatura dalla pressione parziale della fase gassosa soprastante e forza ionica,
- dopo qualche minuto di contatto con l'acqua si possono considerare completate le reazioni d'ossidazione delle sostanze inorganiche ed organiche.

OSSIDAZIONE CHIMICA

OZONO

MOLECOLA DIPOLARE

COME AGISCE



Meccanismi indiretti

REAZIONI NON SELETTIVE

Radicaliche

$R^{\cdot}$ $OH^{\cdot}$ $HO_2^{\cdot}$

Meccanismi diretti

REAZIONI SELETTIVE

Cicloaddizione

Elettrofile

Nucleofile

ALCUNI MECCANISMI

$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet}$

$HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2^{\bullet -} + H^+ \quad (pK_a = 4{,}8)$

$O_3 + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2$

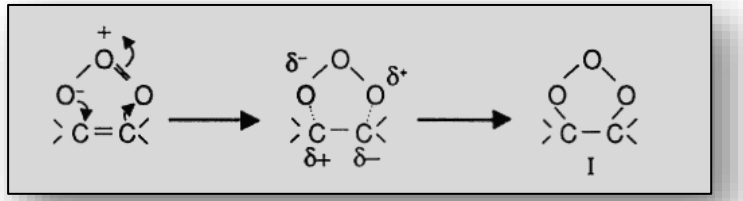
$O_3^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_3^{\bullet} \quad (PH < \approx 8)$

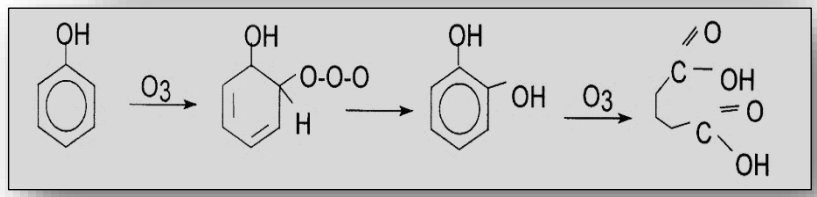
$OH^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO_4^{\bullet}$

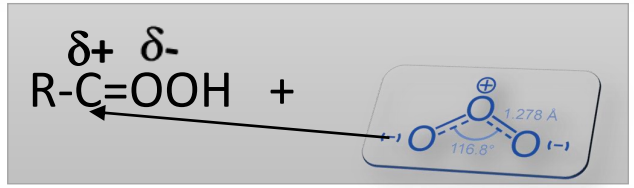
$HO_4^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO_2^{\bullet}$

$OH^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow OH^- + HCO_3^{\bullet}$

Le reazioni avvengono in simultanea con diverse cinetiche pH-dipendeti







OSSIDAZIONE CHIMICA

OZONO

PRODUZIONE

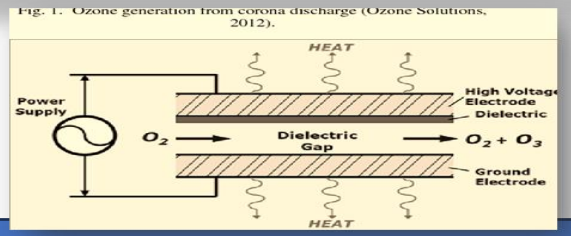


Fig. 1. Ozone generation from corona discharge (Ozone Solutions, 2012).

Produzione ozono

- **SCARICA ELETTRICA** (EFFETTO CORONA) → metodo piu utilizzato → Scarica elettrica con effetto corona in gas a pressione atmosferica che produce ossigeno atomico $O^{\cdot}$ in grado di ricombinarsi con O_2
- **SCARICA ELETTRICA** PLASMA → Scariche elettriche in gas, termiche e non-termiche che producono ioni positivi, elettroni, particelle neutre
- **FOTOCHIMICA** → Radiazioni UV - (185 n.m)
- **ELETTROCHIMICA** → Processo di elettrolisi

OSSIDAZIONE CHIMICA

OZONO

PRODUZIONE

EFFETTO CORONA

GAS ALIMENTAZIONE

ARIA / O_2 PURO

SISTEMA DI PURIFICAZIONE

GAS ALIMENTAZIONE

GENERATORE DI OZONO SCARICA ELETTRICA EFFETTO CORONA

5000 V - 10000 V

SISTEMA RAFFREDDAMENTO

AD ACQUA/ ARIA

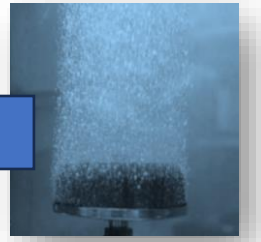
DISTRUTTORI TERMO CATALITICI

O_3 in eccesso

O_3

distribuzione O_3

TRAMITE DIFFUSORE



TRAMITE POMPA EIETTORE

VASCA CONTATTO

O_3 /LIQUIDO

OSSIDAZIONE CHIMICA

OZONO SOTTOPRODOTTI

FORMAZIONE

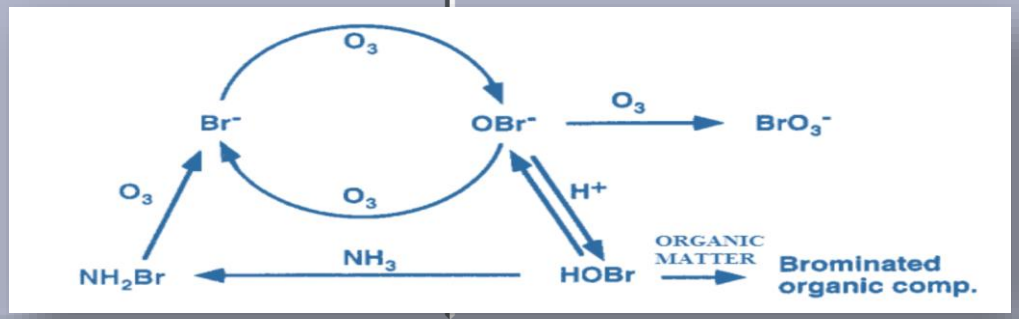
La formazione di sottoprodotti è **spesso trascurabile** vista la decomposizione di ozono in ossigeno. Non si ha produzione di **THM** (alometani) contrariamente a quanto avviene con utilizzo di ossidanti appartenenti alla famiglia del cloro.

PARAMETRI DI LIMITAZIONE

Ridotti dosaggi di ozono, **ridotti** tempi in vasca di contatto, **pH** intorno a valori 6.5 ÷ 7, controllo della **sostanza organica**

SOTTOPRODOTTI ORGANOALOGENICI	SOTTOPRODOTTI INORGANICI	SOTTOPRODOTTI NON ORGANI ALOGENICI
$CHBr_3$ Bromoformio	**BrO_3^-** Bromato	**H_2CO** Formaldeide **C_2H_4O** Acetaldeide **HCOOH** Acido formico **CH_3COOH** Acido acetico

IN ALCUNE ACQUE E' PRESENTE IL BROMURO (SORGENTI)



O_3 + Substrato organico →
Aldeidi / Acidi Carbossilici/ Chetoni

OSSIDAZIONE CHIMICA

OZONO
+ H_2O_2 + UV

PROCESSI DI OSSIDAZIONE AVANZATA

Ozono accoppiato ad H_2O_2, oppure Ozono accoppiato a radiazioni UV, sono processi tecnologici in grado di degradare composti organici altamente recalcitranti (pesticidi, solventi clorurati, interferenti endocrini) resistenti all'azione di una ossidazione convenzionale condotta con solo ozono.

+ attivatore chimico H_2O_2

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow OH\bullet + HOO\bullet + O_2$$
$$H_2O_2 + H_2O \leftrightarrow HOO^- + H_3O^+$$
$$O_3 + HOO^- \rightarrow OH\bullet + O_2^{-\bullet} + O_2$$

+ attivatore fisico UV

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_1(D) + O_2$$
$$O_1(D) + H_2O \rightarrow H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH\bullet$$

$OH^\bullet$
FAVORITO DA CONDIZIONI ALCALINE

OSSIDAZIONE CHIMICA

OZONO

APPLICAZIONI

TRATTAMENTO	RIMOZIONE INQUINANTI
ACQUE CONSUMO UMANO	MICRORGANISMI ALGHE (DISINFEZIONE) ODORI SAPORI FERRO MANGANESE RAME CONTAMINANTI ORGANICI
ACQUE REFLUE	MICRORGANISMI ALGHE (DISINFEZIONE) COLORANTI DETERGENTI E TENSIOATTIVI COMPOSTI ORGANICI ALOGENATI PESTICIDI CIANURI FENOLI NITRITI SOFURI SOLFITI COD NON DEGRADABILE MICROINQUINANTI EMERGENTI

SETTORE INDUSTRALE	PROCESSO
ALIMENTARE	DISINFEZIONE FRUTTA VERDURA PESCE STERILIZZAZIONE CONTENITORI
ELETTRONICA	PRODUZIONE SUPERCONDUTTORI
EMISSIONI GASSOSE	TRATTAMENTO ACQUE LAVAGGIO EMISSIONI
PISCINE	DISINFEZIONE
FARMACEUTICA	TRATTAMENTO ACQUE DI SCARICO

OSSIDAZIONE CHIMICA

H_2O_2 / REAZIONI FENTON

H_2O_2 è un forte ossidante, il suo Potenziale Standard è di 1.70 V
ma a volte non è efficace ossidare con solo H_2O_2.

Con elevate concentrazioni di alcuni contaminanti organici refrattari, come i composti aromatici clorurati, idrocarburi policiclici aromatici, tensioattivi anionici e contaminanti inorganici quali cianuri, solfuri,
è necessario utilizzare altre tecnologie .

QUINDI

Per aumentare il potere ossidante **utilizzo catalizzatori in fase omogenea,** **sali di ferro, radiazioni UV,** in grado di decomporre efficacemente **H_2O_2** in radicali **OH•** con Potenziale Standard di 2.80 V.

Utilizzo catalizzatori in fase eterogenea, **dove il ferro non è in soluzione ma presente allo stato solido in ossidi, in zeoliti, adsorbito su membrane, abbinato alla radiazione UV**

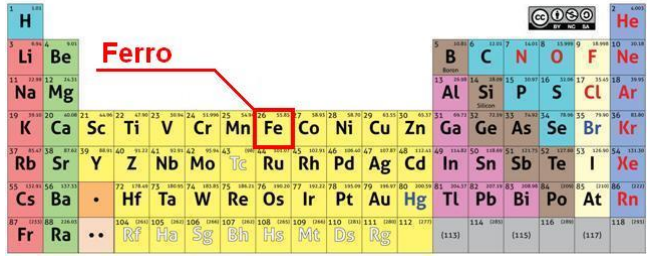
OSSIDAZIONE CHIMICA

H_2O_2 + Fe^{2+} / Fe^{3+} REAZIONE FENTON

REAZIONE OMOGENEA IN SOLUZIONE ACIDA CATALIZZATA DALLA COPPIA REDOX Fe^{2+}/Fe^{3+}

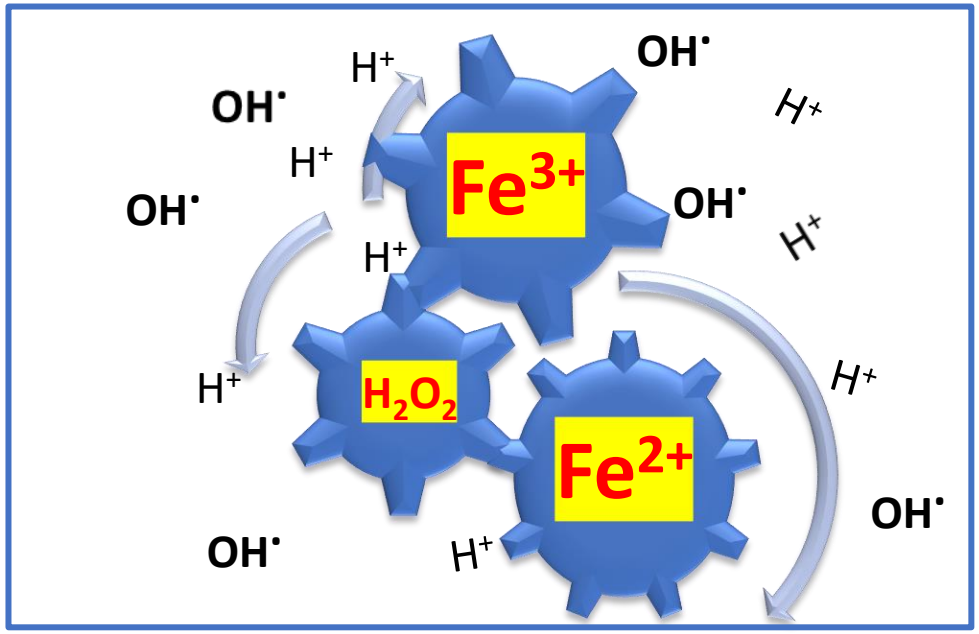
Possibili meccanismi in contesto inorganico ed organico

$$Fe^{II} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{III} + \cdot OH + OH-$$
$$Fe^{III} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{II} + HO_2 \cdot + H+$$
$$\cdot OH + Fe^{II} \rightarrow Fe^{III} + OH-$$
$$RH + \cdot OH \rightarrow H_2O + \cdot R$$
$$\cdot R + Fe^{III} \rightarrow R+ + Fe^{II}$$



IPOTESI
di formazione di complessi idrossido ferrici e specie idrolizzate in funzione del pH ($(Fe(H_2O)_5OH)2+$)

Ciclicamente il Ferro passa dallo stato ox $2^+ \leftrightarrow 3^+$

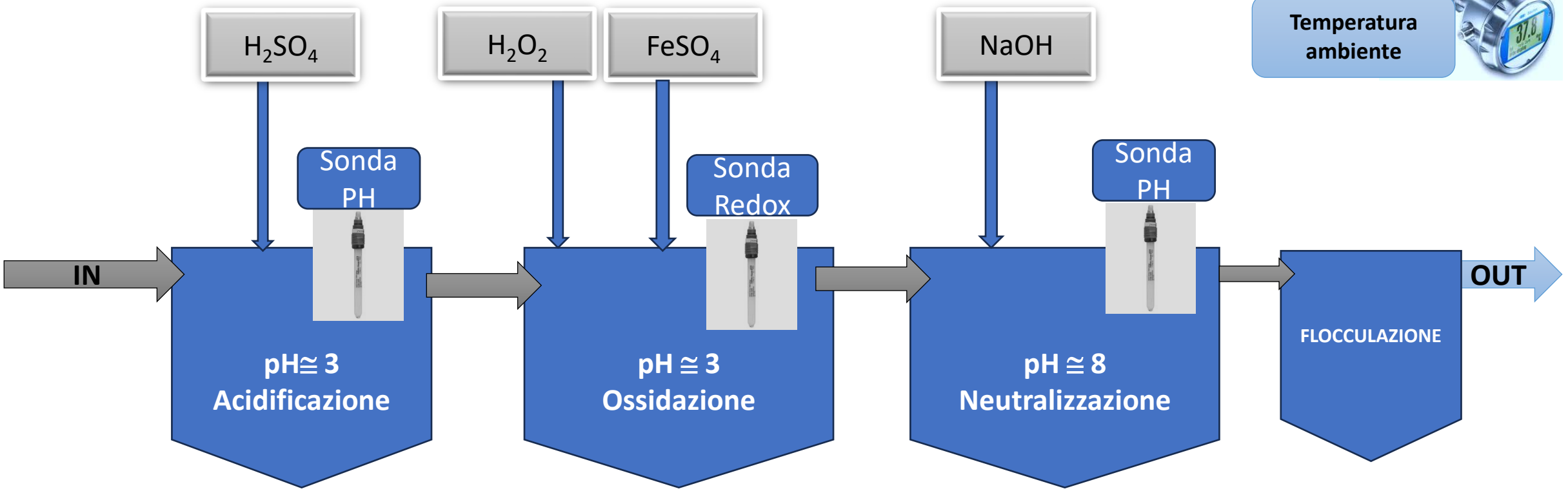


$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Baeyens J., Neyens E., (2003), "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", Journal of Hazardous Materials B9

OSSIDAZIONE CHIMICA

$H_2O_2 + Fe^{2+/3+}$ REAZIONE FENTON

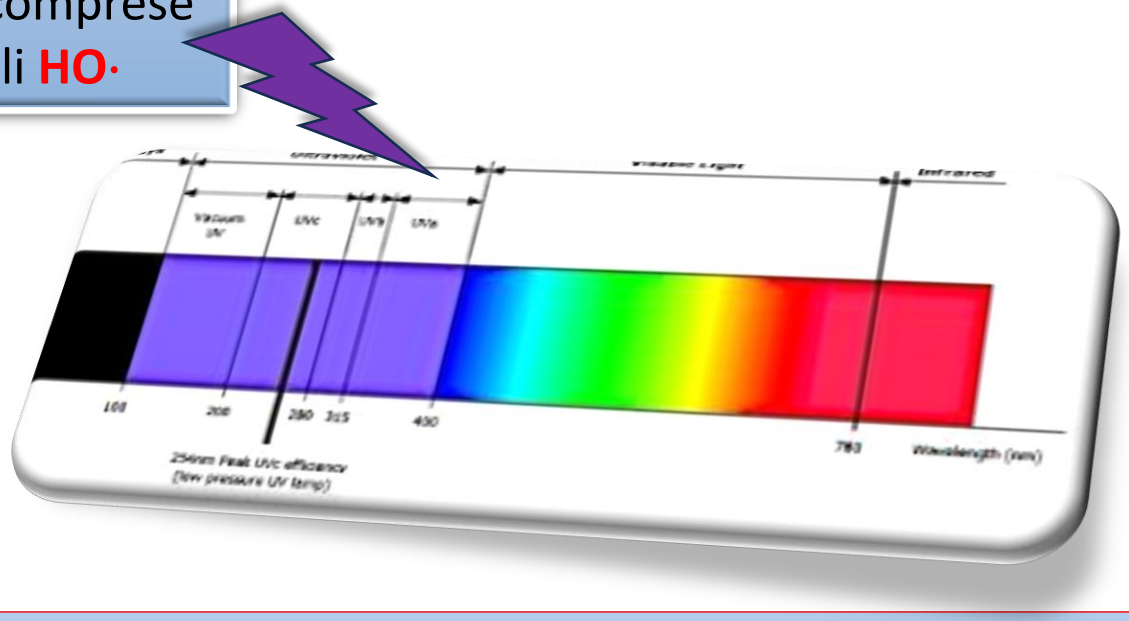


SCHEMA DI FLUSSO

OSSIDAZIONE CHIMICA

H_2O_2-Fe $^{2+/3+}$ - UV - REAZIONE PHOTO-FENTON

Reazione in fase omogenea
La radiazione ultravioletta UV con lunghezze d'onda comprese tra 200 e i 400 nm catalizza la formazione di radicali **HO·**



$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO\cdot + H^+$

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$

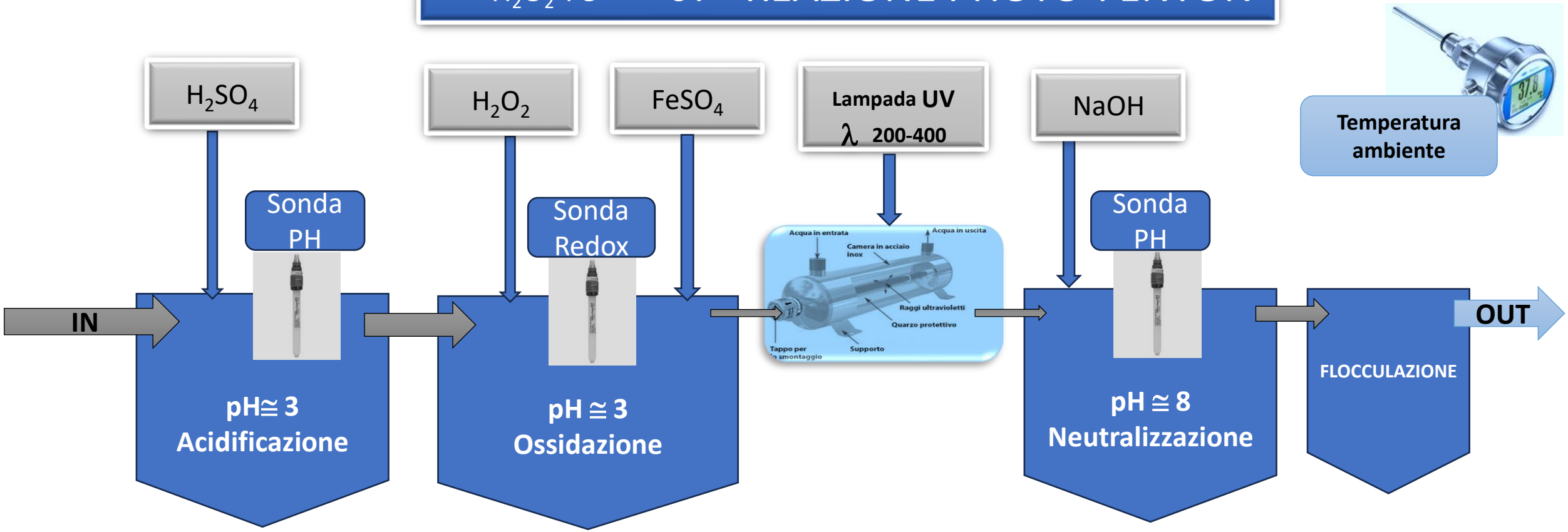
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ HO\cdot$

OSSERVAZIONI

- Il Fe^{3+} viene ridotto a Fe^{2+} mediante la sola radiazione UV ed acqua.
- Si produce un radicale ossidrile senza la presenza di H_2O_2.

OSSIDAZIONE CHIMICA

H_2O_2-Fe $^{2+/3+}$ - UV - REAZIONE PHOTO-FENTON

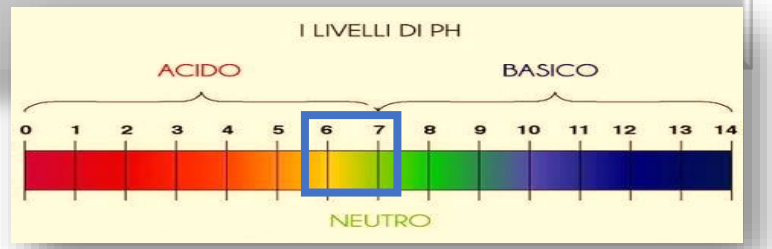


SCHEMA DI FLUSSO

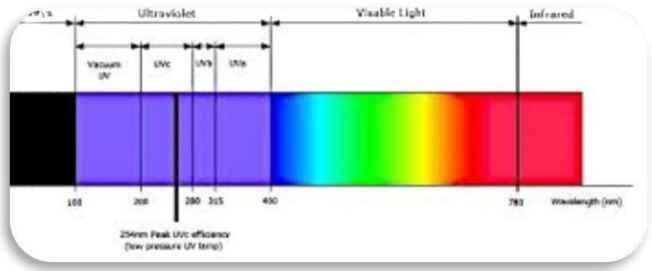
OSSIDAZIONE CHIMICA

Ferrocomplessi - REAZIONI FENTON

Agenti chelanti, permettono di mantenere **Fe^{3+} in soluzione** (e non precipitato come idrossido) a pH prossimi e superiori alla neutralità, con conseguente riduzione di impiego di acidi e di basi, negli stadi successivi del trattamento e quindi con **un minor impatto economico ed ambientale**.



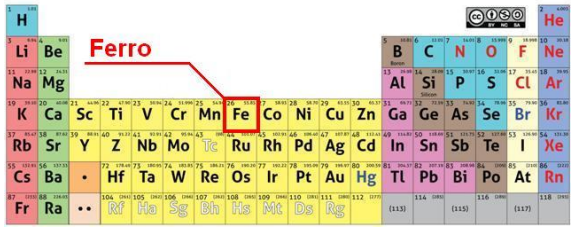
POSSIBILI CHELANTI



OSSALATO | **CITRATO**

Fe^{3+}

EDTA | **NTA**



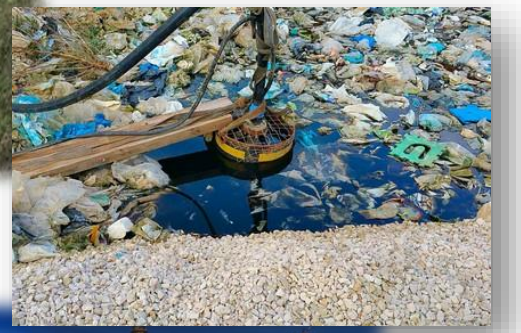
REAZIONI FENTON

L'utilizzo di agenti chelanti permette di ottenere rendimenti maggiori, ma va evidenziato come **il chelante debba essere scelto e dosato in funzione delle acque da trattare**

OSSIDAZIONE CHIMICA

APPLICAZIONI REAZIONI FENTON

SETTORE INDUSTRALE	PROCESSO	INQUINANTI
TESSILE CONCERIE	TRATTAMENTO REFLUI	DEGRADAZIONE MOLECOLE ORGANICHE CROMOFORE
CARTARIA	TRATTAMENTO REFLUI	COMPOSTI ORGANICI CLORURATI
VERNICI	TRATTAMENTO REFLUI	DEGRADAZIONE MOLECOLE ORGANICHE CROMOFORE
DISCARICA	TRATTAMENTO PERCOLATO	FENOLI, IPA , PCB, CIANURI, PESTICIDI
BONIFICHE	TRATTAMENTO FALDE INQUINATE	SOLVENTI CLORURATI, POPs, PESTICIDI
CHIMICA PETROLCHIMICA	TRATTAMENTO REFLUI E ACQUE ABBATTIMENTO FUMI	FENOLI
DETERGENTI	TRATTAMENTO REFLUI	TENSIOATTIVI ANIONICI CATIONICI NON IONICI
LAVANDERIE	TRATTAMENTO REFLUI	TENSIOATTIVI ANIONICI CATIONICI NON IONICI, SOLVENTI CORURATI



OSSIDAZIONE CHIMICA

CLORAZIONE

IL CLORO E COMPOSTI SONO UTILIZZATI COME AGENTI OSSIDANTI E DISINFETTANTI SIA PER IL TRATTAMENTO DI ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO CHE PER REFLUI CIVILI E INDUSTRALI, ACQUE PRIMARIE.

AGENTE CHIMICO	UTILIZZO PREVALENTE
CLORO GAS O LIQUIDO	Scarso utilizzo a causa della pericolosita' e tossicita'
IPOCLORITO D SODIO/ CALCIO	Ossidazione e Disinfezione
BIOSSIDO DI CLORO	Ossidazione e Disinfezione

Dal punto di vista chimico il cloro, o un suo composto, a contatto con l'acqua viene idrolizzato secondo la seguente reazione:

$Cl_2 + H_2O \Leftrightarrow H^+ + Cl^- + HClO$ → **DISROPORZIONE**

$HClO \leftrightarrow H^+ + ClO^-$ → **DIPENDE DAL pH**

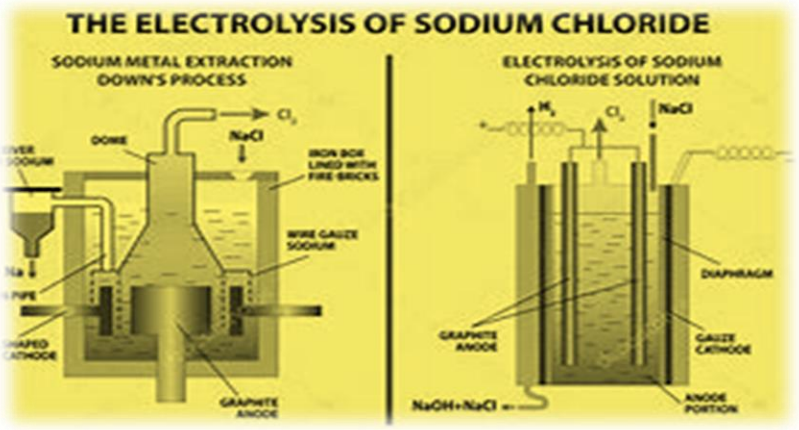
COPPIA REDOX	E°v
$HClO + H^+ + 2\ e^- = Cl^- + H_2O$	1.48
$ClO_3^- + 6\ H^+ + 6\ e^- = Cl^- + 3\ H_2O$	1.45
$Cl_2 + 2e^- = 2\ Cl^-$	1.36
$ClO_2 + e^- = ClO_2^-$	1.15
$ClO_2\ (aq) + e^- = ClO_2^-$	0.95
$ClO^- + H_2O + 2\ e^- = Cl^- + 2\ OH^-$	0.90

OSSIDAZIONE CHIMICA

CLORO $_{g/l}$ -CLORAZIONE

- **Il cloro liquido** viene trasportato in bombole (sottoposto a delicato Reg. ADR)
- **Il cloro gassoso** viene prodotto sul posto per elettrolisi del cloruro di sodio
- **Sostanza altamente reattiva e corrosiva**

Tali impiantistiche - utilizzate per meccanismi clorossidanti - sono di COMPLESSA APPLICAZIONE



La dissoluzione in acqua avviene in automatico tramite pompe dosatrici asservite a centraline di controllo del cloro (es. celle amperometriche)

OSSIDAZIONE CHIMICA

CLORAZIONE

COME VARIA LA PERCENTUALE DI IONIZZAZIONE
IN FUNZIONE DEL pH

REATTIVITA' CHIMICA E POTENZIALE GERMICIDA MOLTO MAGGIORE

% HClO

REATTIVITA' CHIMICA E POTENZIALE GERMICIDA MOLTO MINORE

% ClO-

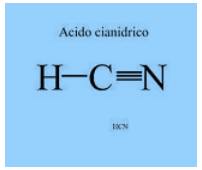
pH 5

pH 10

OSSIDAZIONE CHIMICA

APPLICAZIONE IPOCLORITO

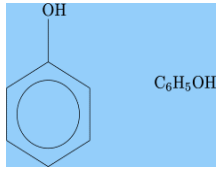
LA REAZIONE DI OSSIDAZIONE DEI CIANURI



$CN^- + NaOCl \rightarrow CNO^- + Cl^- + NaCl$

$3\ NaOCl + 2\ CNO^- \rightarrow CO_3^{2-} + CO_2 + N_2 + 3\ NaCl$

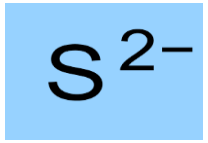
LA REAZIONE DI OSSIDAZIONE DEI FENOLI

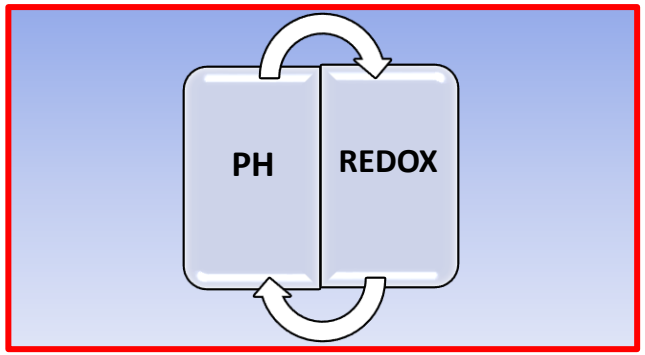


$C_6H_5OH\ 14\ NaOCl \rightarrow 6\ C0_2 + 3H_2O + 14\ NaCl$

LA REAZIONE DI OSSIDAZIONE DEI SOLFURI

$S^{2-} + 4NaOCl \rightarrow SO_4^{2-} + 4\ NaCl$



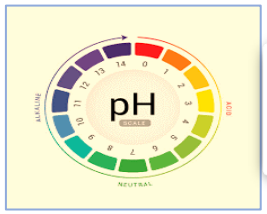


Le applicazioni impiantistiche vanno sempre progettate dopo rigorose prove in laboratorio valutando pH e Potenziale Redox ottimali,
AL FINE DI EVITARE LA FORMAZIONE DI SOTTOPRODOTTI TOSSICI PER L'UOMO E L'AMBIENTE

OSSIDAZIONE CHIMICA

APPLICAZIONE IPOCLORITO
ossidazione cianuri

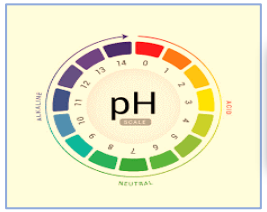
$CN^- + NaClO \rightarrow CNO^- + Cl^- + NaCl$



pH
10 ± 11

REDOX
400 mV± 450

$3\ NaClO + 2\ CNO^- \rightarrow CO_3^{2-} + CO_2 + N_2 + 3\ NaCl$

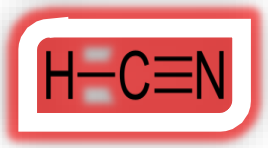


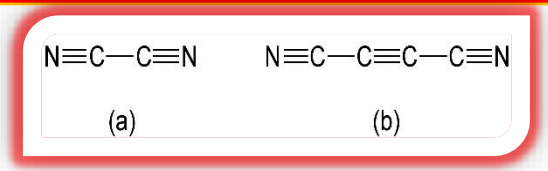
pH
8.5 ± 9.0

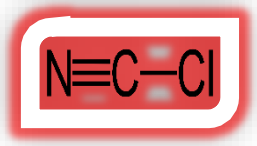
REDOX
500 mV ±600

Occorre mantenersi a pH e potenziali elevati per evitare la formazione di composti estremamente tossici

ACIDO CIANIDRICO **CIANOGENO** **CLORURO CIANOGENO**

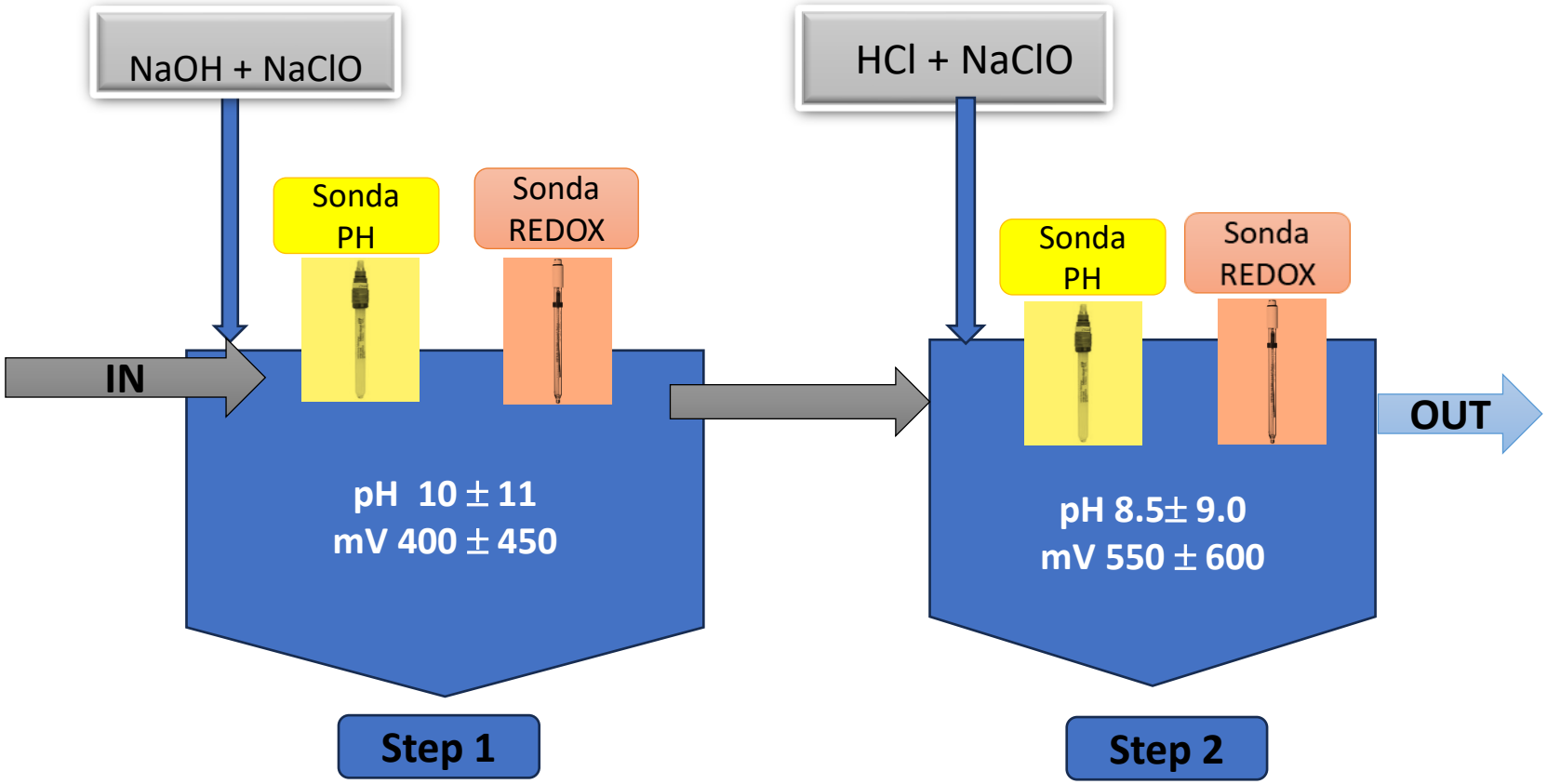






OSSIDAZIONE CHIMICA

APPLICAZIONE IPOCLORITO
ossidazione cianuri



Step 1
degradazione dei cianuri

Step 2
Degradazione dei cianati

SCHEMA DI FLUSSO

OSSIDAZIONE CHIMICA

BIOSSIDO DI CLORO

- Il gas disperso in soluzione non idrolizza è molto solubile
- Agente ossidante e disinfettante più flessibile del cloro ed ipoclorito
- Utilizzato in un range di pH piuttosto esteso **4 ±10**.
- Come ossidante abbatte odori sapori fenoli ferro manganese
- Allo stato puro è instabile è quindi opportuno preparalo sul posto
- Stabilizzato con componente chimico può essere dosato direttamente

Il ClO_2 è prodotto e dosato generalmente sul posto, tramite la reazione di acidi con $NaClO_2$

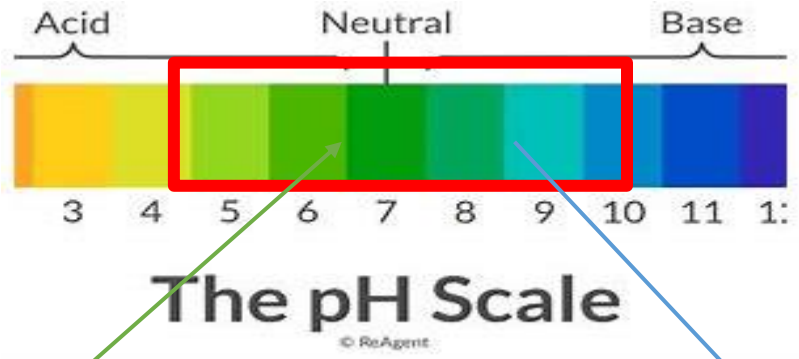
$$5\ NaClO_2 + 4\ HCl \rightarrow 4\ ClO_2 + 5\ NaCl + 2\ H_2O$$

$$5\ NaClO_2 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow 4\ ClO_2 + NaCl + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Attenzione

Mantenere le reazioni a pH < 7 per evitare in ambiente basico la disproporzione di ClO_2

ClO_2^- ClO_3^-

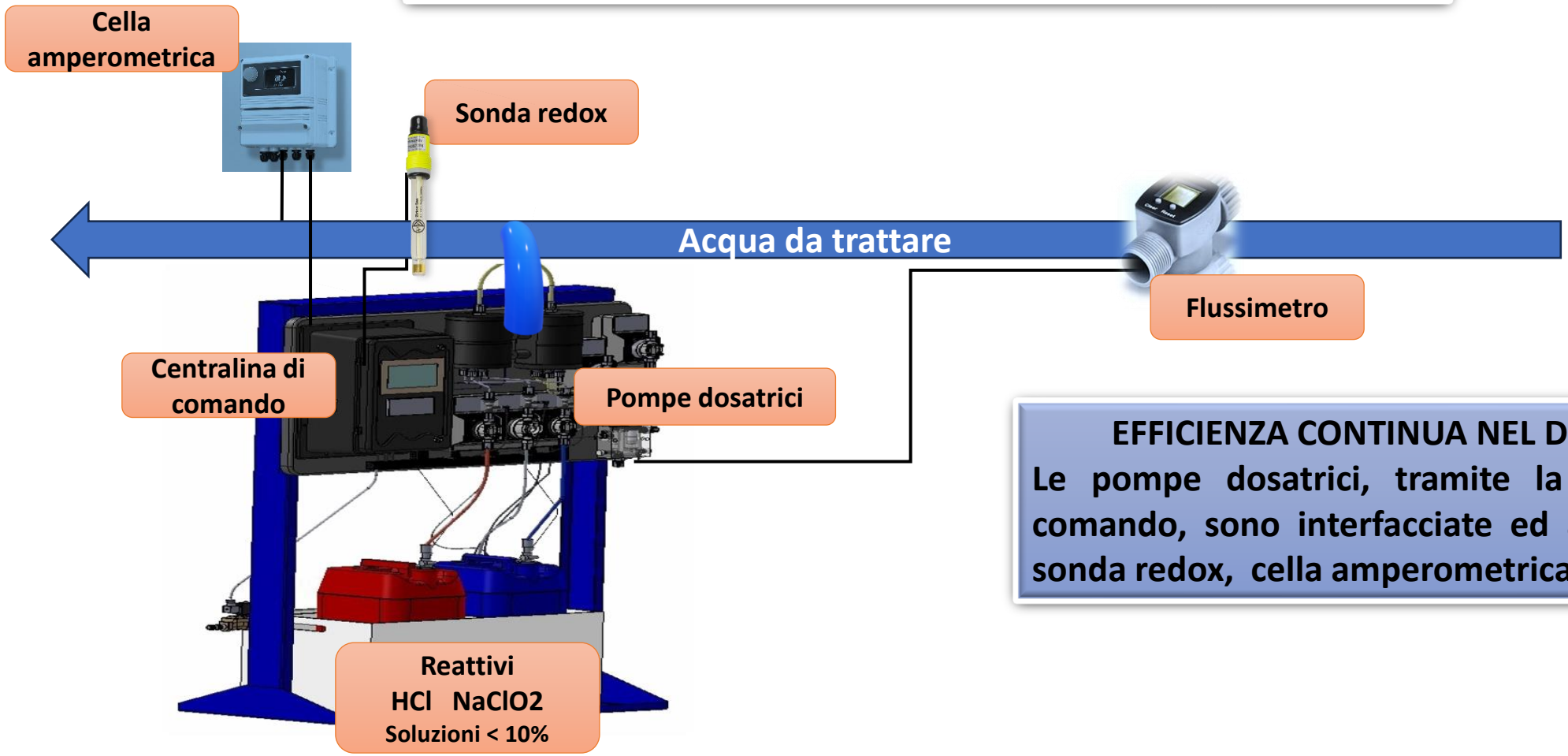


CAPACITA' OSSIDANTE ClO_2 MAGGIORE

CAPACITA' OSSIDANTE ClO_2 MINORE

OSSIDAZIONE CHIMICA

PRODUZIONE DI BIOSSIDO DI CLORO



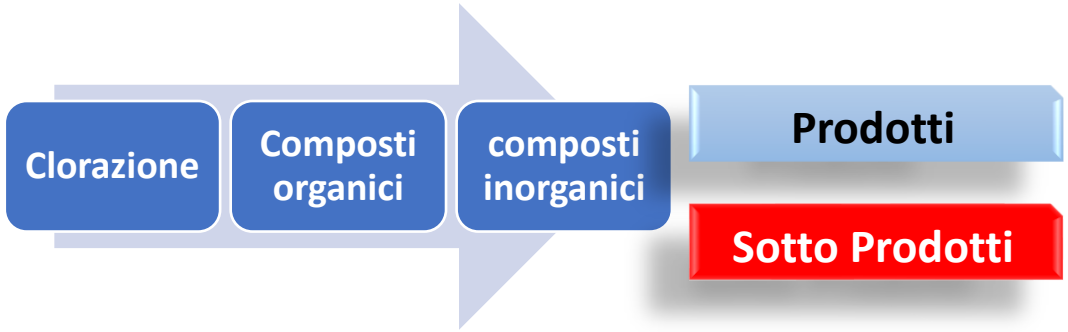
EFFICIENZA CONTINUA NEL DOSAGGIO

Le pompe dosatrici, tramite la centralina di comando, sono interfacciate ed asservite alla sonda redox, cella amperometrica, flussimetro.

SCHEMA DI FLUSSO

OSSIDAZIONE CHIMICA

SOTTOPRODOTTI CLORAZIONE



COME RIDURRE I SOTTOPRODOTTI

Ottimizzare i parametri

- ❑ Temperatura
- ❑ pH
- ❑ Tempo contatto
- ❑ Concentrazione

Agente clorante	Sottoprodotto	Normativa
Cloro $_{g/l}$ **Ipoclorito**	**THMs** (trialometani) **HAAs** (Acidi aloacetici) **BROMATI**	I contaminanti così prodotti, durante trattamenti di CLORAZIONE, diventano di fondamentale importanza per la qualità delle acque destinate al consumo umano. Tali parametri necessitano di monitoraggio continuo in modo particolare nei processi di disinfezione. ***Riferimento*** ***Direttiva UE 2020/2184 Allegato 1***
Biossido di cloro	**CLORITO** **CLORATO**	

ADSORBIMENTO

CARBONI ATTVI

L'adsorbimento mediante carboni attivi e una delle tecnologie di rimozione più diffuse nel trattamento delle acque, grazie all'elevata capacita adsorbente del materiale abbinate ad applicazioni impiantistiche non complesse.

Il trattamento

è preferibilmente impiegato nella rimozione di composti organici disciolti, apolari, bassa solubilità, alto peso molecolare.

Vengono rimossi anche parte dei metalli pesanti.

Gruppo	Composto
Solventi aromatici	Benzene -Toluene - Xilene
IPA	Naftalene – Antracene - Pirene
Aromatici clorurati	Clorobenzene – Aldrin - Endrin - PCB
Fenoli	Fenolo – Cresolo - Resorcinolo - Bisfenolo
Ammine alifatiche	Anilina - Diammina
Tensioattivi	Alchilbenzensolfonati
Coloranti organici	Coloranti tessili
Solventi clorurati	Tetracloruro di carbonio – Percloroetilene
Inquinanti emergenti	Perfluoroalchilici – Diclofenac - Estrogeni-– Bentazone-Glifosate - Cosmetici

ADSORBIMENTO

CARBONI ATTIVI

ADSORBIMENTO ASPETTI TEORICI

Processo chimico/fisico che consente il trasferimento di uno o più composti da una fase liquida a una fase solida a causa di forze di attrazione che si generano sulla superficie di interfaccia solido/liquido.

ADSORBIMENTO CHIMICO

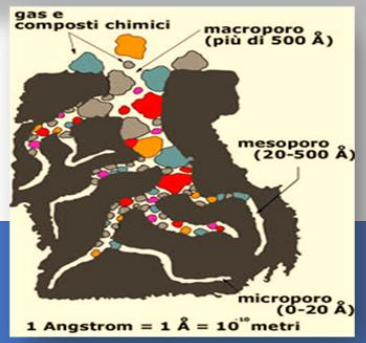
Prodotto da l'instaurarsi di legami chimici fra le molecole dell'adsorbente (carbone attivo)e le molecole dell'adsorbato (sostanza inquinante rimossa)

ADSORBIMENTO FISICO

Prodotto da forze di natura fisica – Forze di attrazione elettrostatica e Forze di Van der Waals

ADSORBIMENTO

CARBONI ATTIVI
COSA SONO



Vasta gamma di materiali a base di carbonio, amorfi, pronti ad esibire un alto grado di porosità e un'elevata area specifica.

Residui bituminosi

Residui cellulosici vari

Ossa animali

Gusci noci di cocco

Attivati tramite trattamento termico

300 ° 1000°

La superficie specifica

Superficie totale (tutti i pori compresi) per unità di volume.

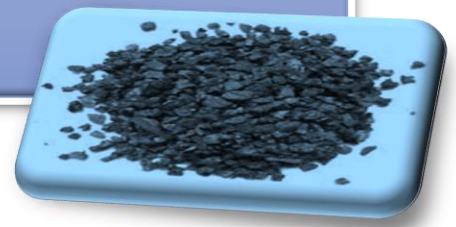
500-1500-2000 m^2/g

dimensione conforme

0.4 > Ø <2.0 mm

Carboni attivi granulari

Porosità 5 A° 10000 A°



dimensione non conforme

0.4 < Ø <2.5 mm

Frantumato in polvere

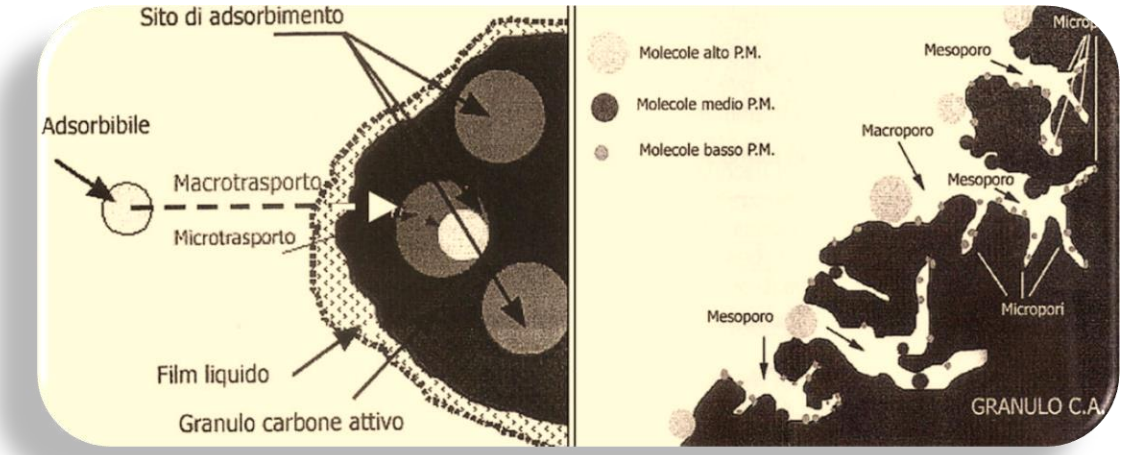
Carboni attivi in polvere

ADSORBIMENTO

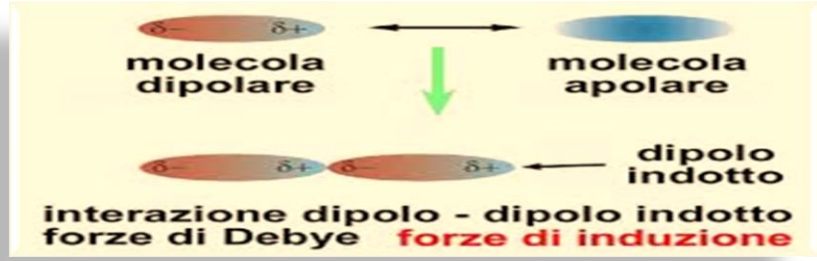
CARBONI ATTIVI

MECCANISMO

Il processo di adsorbimento avviene in tre stadi	
1	La molecola adsorbato passa dal liquame all'interfaccia solido-liquido.
2	L' adsorbato penetra attraverso i macropori e micropori fino ai siti attivi, una piccola quantità di adsorbato è fissata sulla superficie esterna.
3	La molecola è adsorbita, si creano legami che fissano il contaminante all'interno della cavità.



Le rese di adsorbimento	
Temperatura	mammano aumenta si riduce l' adsorbimento
pH	influenza solubilità dell'adsorbato
Solubilità	maggiore è la solubilità dell'adsorbato minore è l'adsorbimento
Polarità	molecole a bassa polarità son più adsorbibili di molecole a polarità maggiore
Tempo ritenzione	maggiore è il tempo di ritenzione maggiore è l'adsorbimento
Stereochimica	molecole ramificate più adsorbibili di molecole lineari



ADSORBIMENTO

CARBONI ATTIVI

ISOTERME

L'ADSORBIMENTO diminuisce al crescere della TEMPERATURA è un processo esotermico.
L'ADSORBIMENTO all'aumentare della PRESSIONE aumenta.
IL GRADO DI ADSORBIMENTO di un composto può essere descritto dalle seguenti relazioni

ISOTERMA DI LANGMUIR
MODELO TEORICO

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1 + aC_e}$$

x/m=quantità adsorbita per unità di peso dell'adsorbente
a, b= costanti empiriche dipendenti dall'adsorbente e dall'adsorbato
C_e= concentrazione residua nella fase liquida

ISOTERMA DI FREUNDLICH
MODELLO EMPIRICO

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

x/m= quantità adsorbita per unità di adsorbente
Kf,n= costanti empiriche
Ce= concentrazione residua nella fase liquida
L' equazione può essere espressa in forma logaritmica .

Queste equazioni possono essere espresse in funzione di P

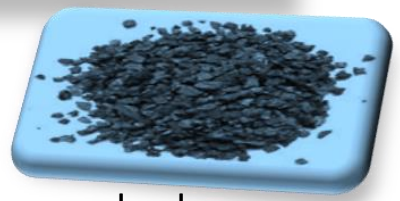
$$x/m = Kp^{1/n}$$

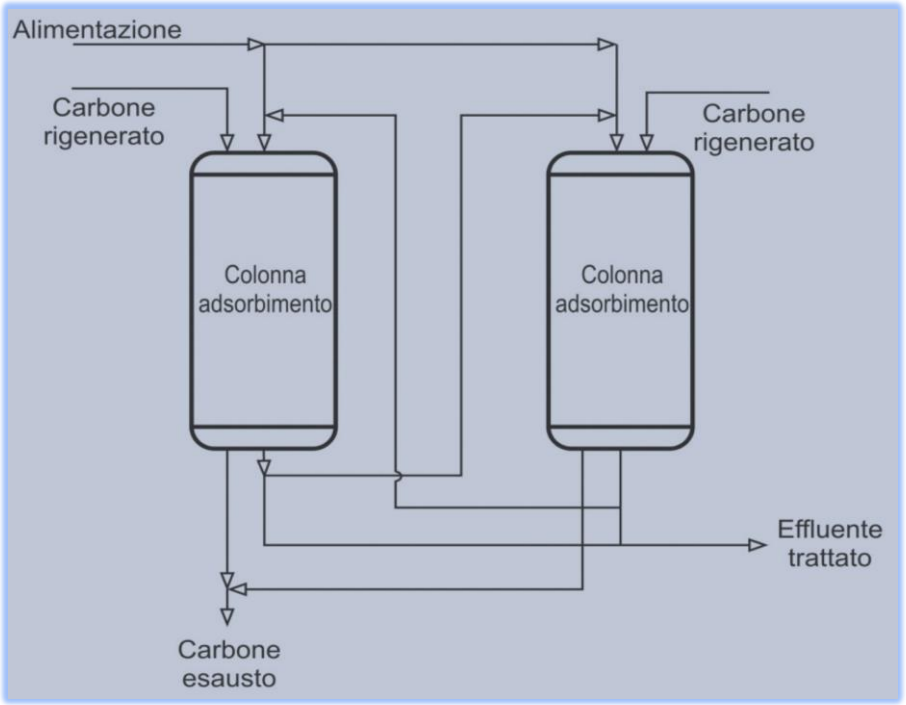
K= costante
P= pressione
n= 0<n<1

ADSORBIMENTO

CARBONI ATTIVI

IMPIANTO (carboni granulari)





L'unita a carboni attivi, nella sua configurazione classica, prevede due reattori a colonna che operano alternativamente, in modo tale da permettere gli interventi di sostituzione del letto adsorbente esausto mantenendo sempre una colonna in esercizio ed eliminando in tal modo il fermo impianto. In altri casi si usano più reattori a colonne in parallelo. I reattori possono essere in acciaio (INOX) o materiale plastico (Vetroresina). Il flusso può essere ascendente/ discendente.

E' utile disporre di filtri a quarzite a monte del trattamento a carbone per preservare più a lungo il materiale adsorbente da solidi sospesi.

Per valutare fattibilità e economicità dei processi di adsorbimento è opportuno condurre prove pilota in laboratorio valutando i tempi di contatto per raggiungere condizioni di equilibrio

ADSORBIMENTO

CARBONI ATTIVI

CARBONI GRANULARI ESAUSTI

carbone esausto

SMALTIMENTO

• EVITARE DISPERSIONI AMBIENTALI INCONTROLLATE

Attribuire Codice CER

Rif. Decisione UE 18 dicembre 2014

Elenco Europeo Rifiuti

19 Rifiuti prodotti da impianti di trattamento dei rifiuti, impianti di trattamento delle acque reflue fuori sito, nonché dalla potabilizzazione dell'acqua e dalla sua preparazione per uso industriale

RECUPERO

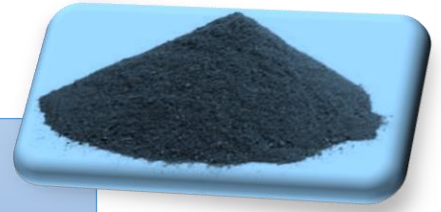
• RIGENERAZIONE RECUPERANDO LE PROPRIETA' ADSORBENTI

- Processi termici
- Metodi chimici
- Rigenerazione biologica
- Flusso vapore e gas inerte

ADSORBIMENTO

CARBONI ATTIVI

IMPIANTO (carboni in polvere)

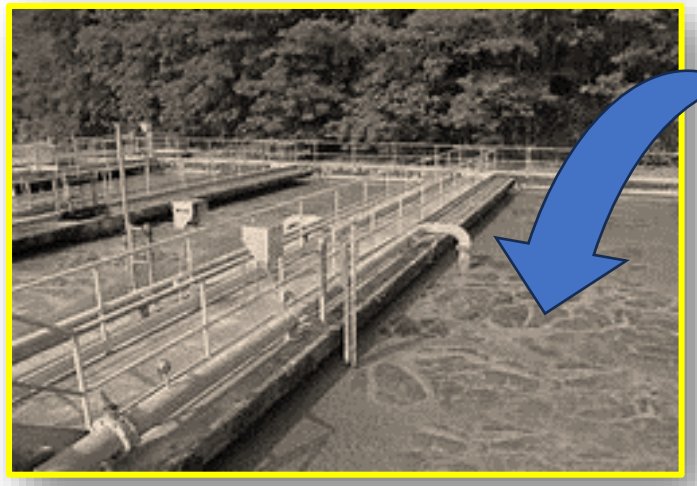


Il processo consiste nell'aggiunta di carbone attivo in polvere

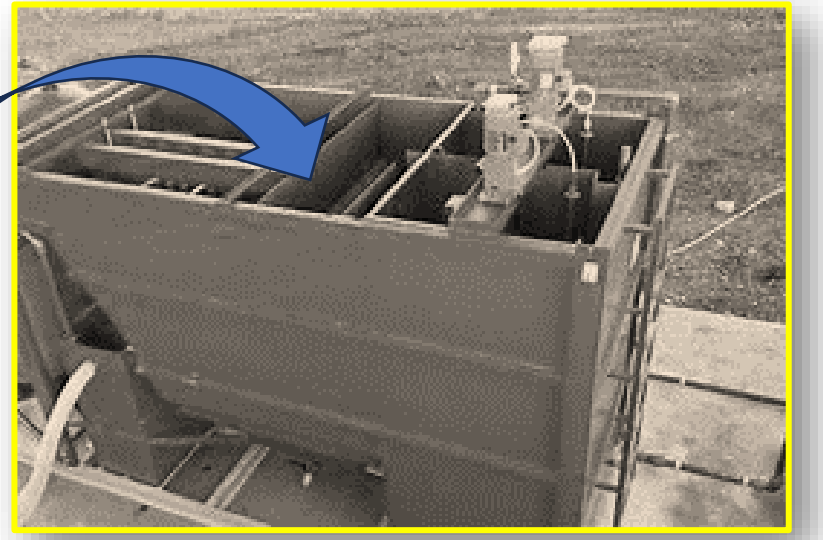
- **nei bacini di aerazione in impianti a fanghi attivi,**
- **nelle vasche di reazione in impianti chimico fisici.**

Il trattamento in batch oppure continuo con dosaggio manuale oppure automatico.

FACILITARE LA DEGRADAZIONE DI SOSTANZE NON DEGRADABILI



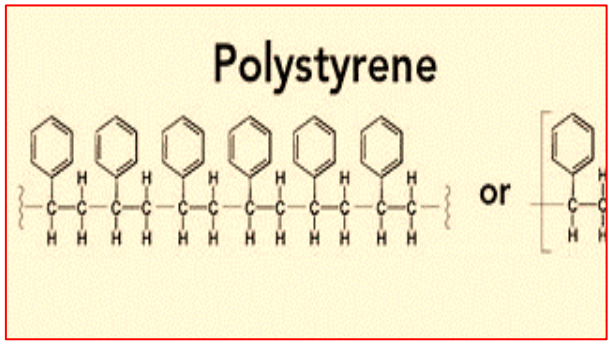
Impianto fanghi attivi

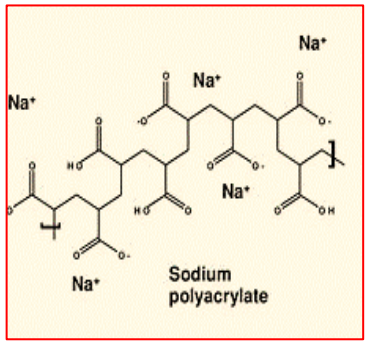


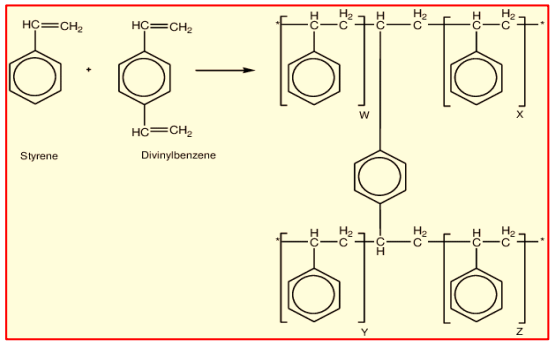
Impianto chimico fisico

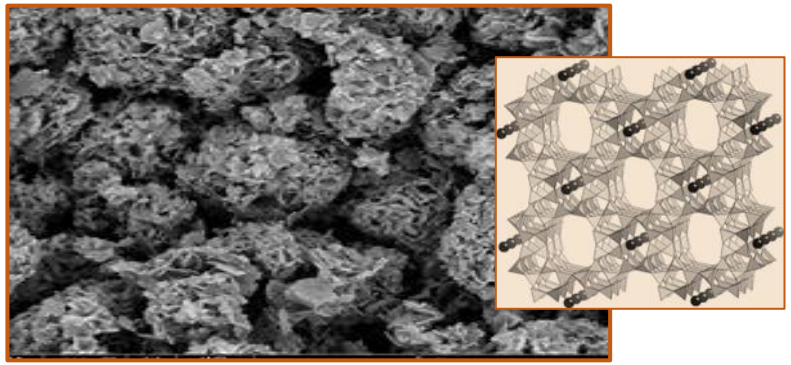
RESINE SCAMBIO IONICO

Le resine a scambio ionico sono strutture reticolate solide insolubili in forma di sfere, con gruppi funzionali attivi, in grado di fissare ioni indesiderati presenti in soluzione acquosa e rilasciare ioni non dannosi per le finalità del trattamento. **Le strutture** possono essere formate da **POLIMERI /COPOLIMERI** (sintesi) **– ZEOLITI** (naturali) .









RESINE SCAMBIO IONICO

CARATTERISTICHE STRUTTURALI

Il processo di copolimerizzazione (stadi/catena) fra **stirene e divinilbenzene** è il più utilizzato: lo stirene ha funzione di matrice, mentre il divinilbenzene conferisce robustezza alla struttura. In sospensione acquosa si ottengono piccole sfere di diametro compreso fra 0,3 e 1,3 mm e densità di 1,2-1,3 Kg/l, rigonfiate mediante aggiunta di solventi . Superficie e grado di porosità, numero siti attivi, sono alla base della diffusione e dell'entità dello scambio ionico.

In funzione della porosità classifichiamo le resine in

LE RESINE DI TIPO GEL hanno una porosità correlata alle distanze intermolecolari. È una struttura di tipo microporoso con dimensioni fino a 30 Angstrom. Gli ioni diffondono attraverso la superficie liscia omogenea fino ai siti attivi .

- Dimensioni pori 2-4 nm
- Struttura omogenea
- Scarsa elasticità
- Stabili in ambienti acidi, basici, ossidanti e riducenti.
- Termicamente resistenti.
- **Elevata capacità di scambio**.

LE RESINE MACROSCOPICHE hanno pori con diametri, molto maggiori rispetto a quelli delle resine di tipo gel. Tale struttura consente l'interazione con sostanze ad alto peso molecolare.

- Dimensioni pori 10 nm- alcune migliaia di nm
- Struttura eterogenea
- Elevata stabilità chimica
- Elevata stabilità termica
- Scarsa stabilità meccanica
- **Minore capacità di scambio rispetto alle resine in gel , ma tempi di esercizio maggiori.**

CAPACITA' DI SCAMBIO: *eq/L--eq/Kg.*

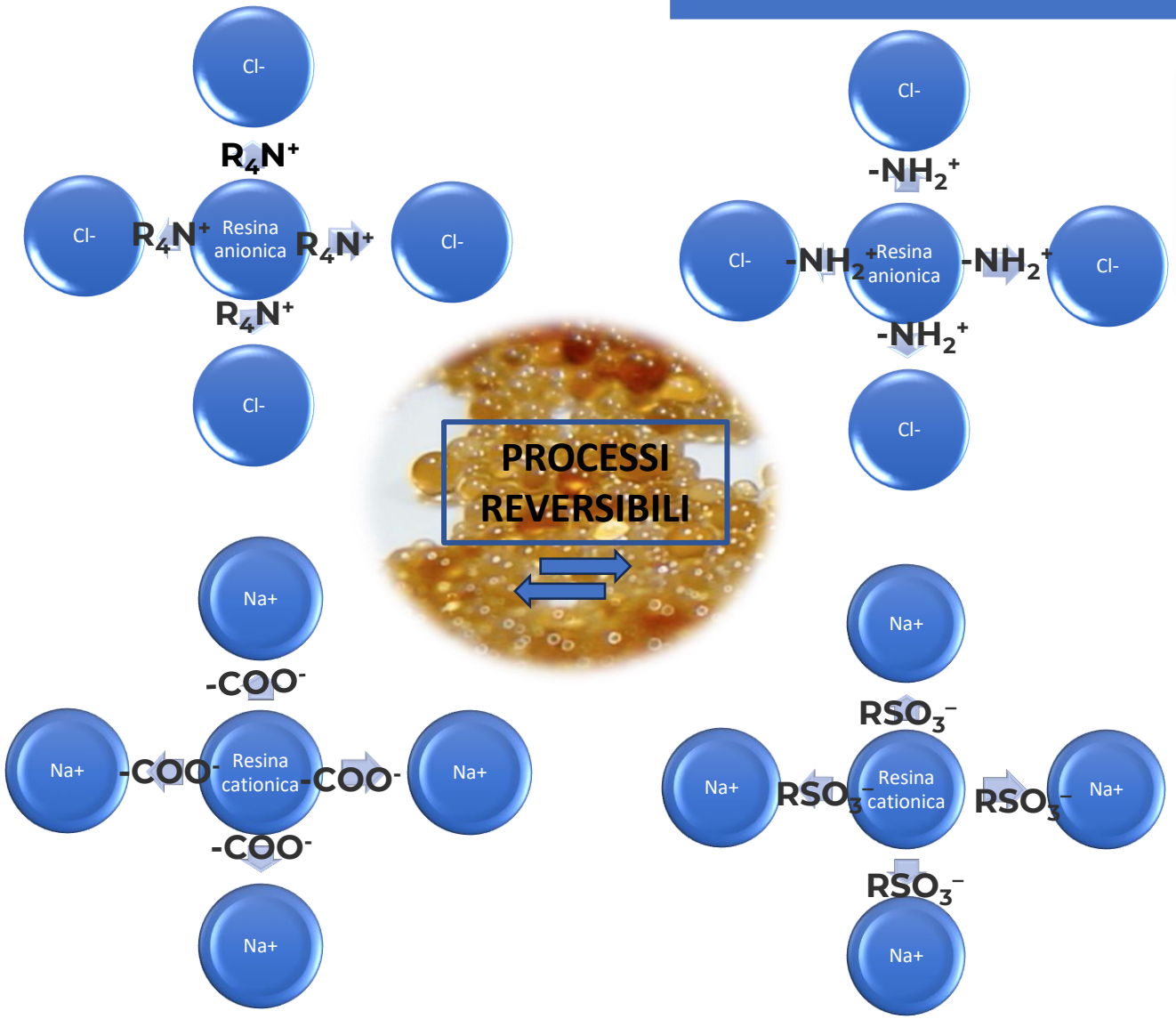
Essa viene definita come il numero equivalente di ioni scambiabili per unità di volume o peso.

Resine di sintesi : 2 - 10 eq/ Kg resina.

Zeoliti 0.05 - 0.1 eq/Kg resina

RESINE SCAMBIO IONICO

CARATTERISTICHE CHIMICHE



RESINE ANIONICHE FORTE / DEBOLE

I gruppi funzionali attivi, fisati alla matrice polimerica, sono **cationi ammonio** (**$-R_4N^+$/ $-NH_2$ / -NHR / $-NR_2$**) a cui sono legati **anioni come Cl^- OH^-** che si scambiano liberamente con gli anioni presenti nella soluzione da trattare.

RESINA	MATRICE	GRUPPO FUNZIONALE	PH	IONE MOBILE
Anionica forte	Stirene / DVB	$-N(CH_3)_3^+$	0-14	Cl^- ,OH^-
Anionica debole	Stirene / DVB	$-NH_2$ -NHR - NR_2	0-7	Base libera
Cationica forte	Stirene / DVB	- SO_3^-	1-14	H^+ , Na^+
Cationica debole	Acrilico metacrilato /DVB	$-COO^-$	6-14	H^+

RESINE CATIONICHE FORTE / DEBOLE

I gruppi funzionali attivi, fissati alla matrice polimerica sono **anioni solfonato e/o carbossilici** (**RSO_3^- / $-COO^-$**) a cui sono legati **cationi come Na^+ H^+** che si scambiano liberamente con i cationi presenti nella soluzione da trattare.

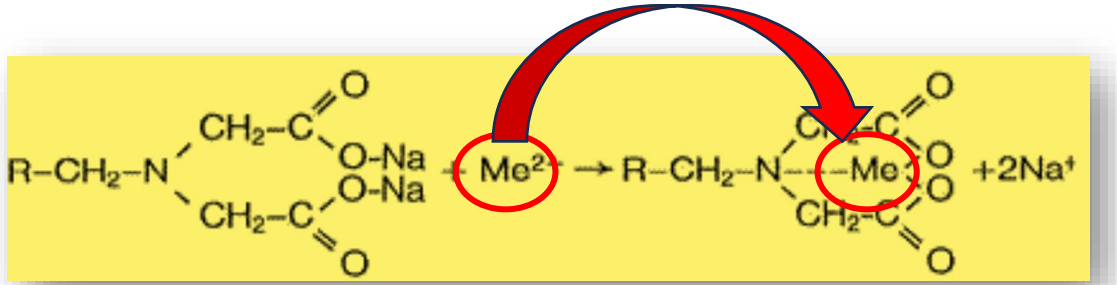
RESINE SCAMBIO IONICO

CARATTERISTICHE CHIMICHE

Nella categoria resine cationiche troviamo le RESINE CHELANTI, caratterizzate da gruppi funzionali in grado di formare specifici complessi, ad alta stabilità, che conferiscono elevata selettività separativa.
Le resine chelanti sono adatte in processi separativi problematici.

RESINA	MATRICE	GRUPPO FUNZIONALE	PH	IONE MOBILE
Cationica forte	Stirene / DVB	- SO_3^-	1-14	H^+ , Na^+
Cationica debole	Acrilico metacrilato /DVB	$-COO^-$	6-14	H^+
Resine chelanti	Stirene / DVB	Iminodiacetato **R-N-CH2-CH2-COO-COO-** Tiourea **CH2-SC-NHNH2-**	1-14	H^+ , Na^+

Rimozione metalli
Ferro
Rame
Zinco
Cromo
Nichel
Piombo
Cobalto
Arsenico
Boro
Mercurio
Metalli preziosi



RESINE SCAMBIO IONICO

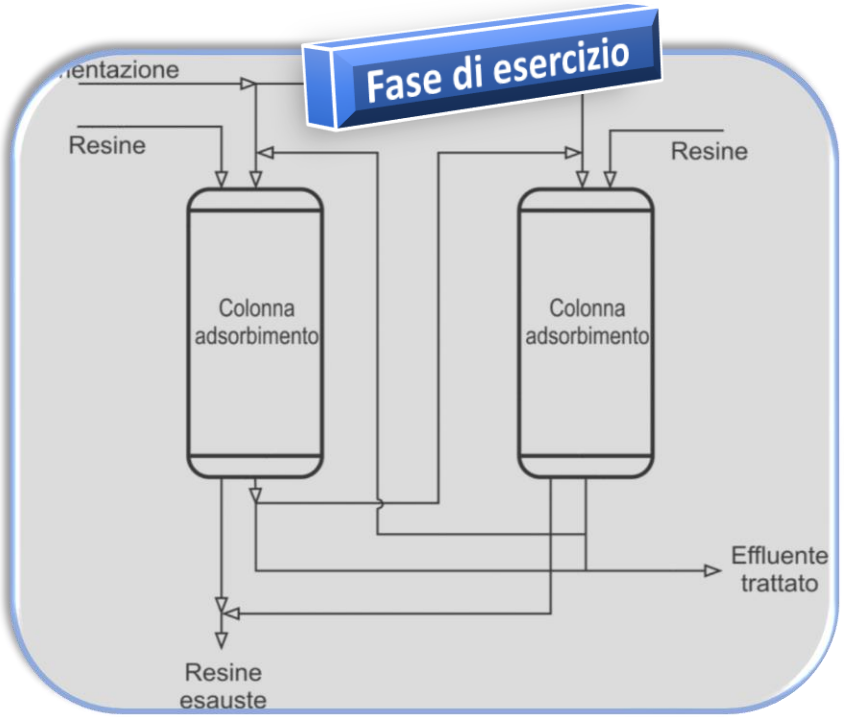
IMPIANTI

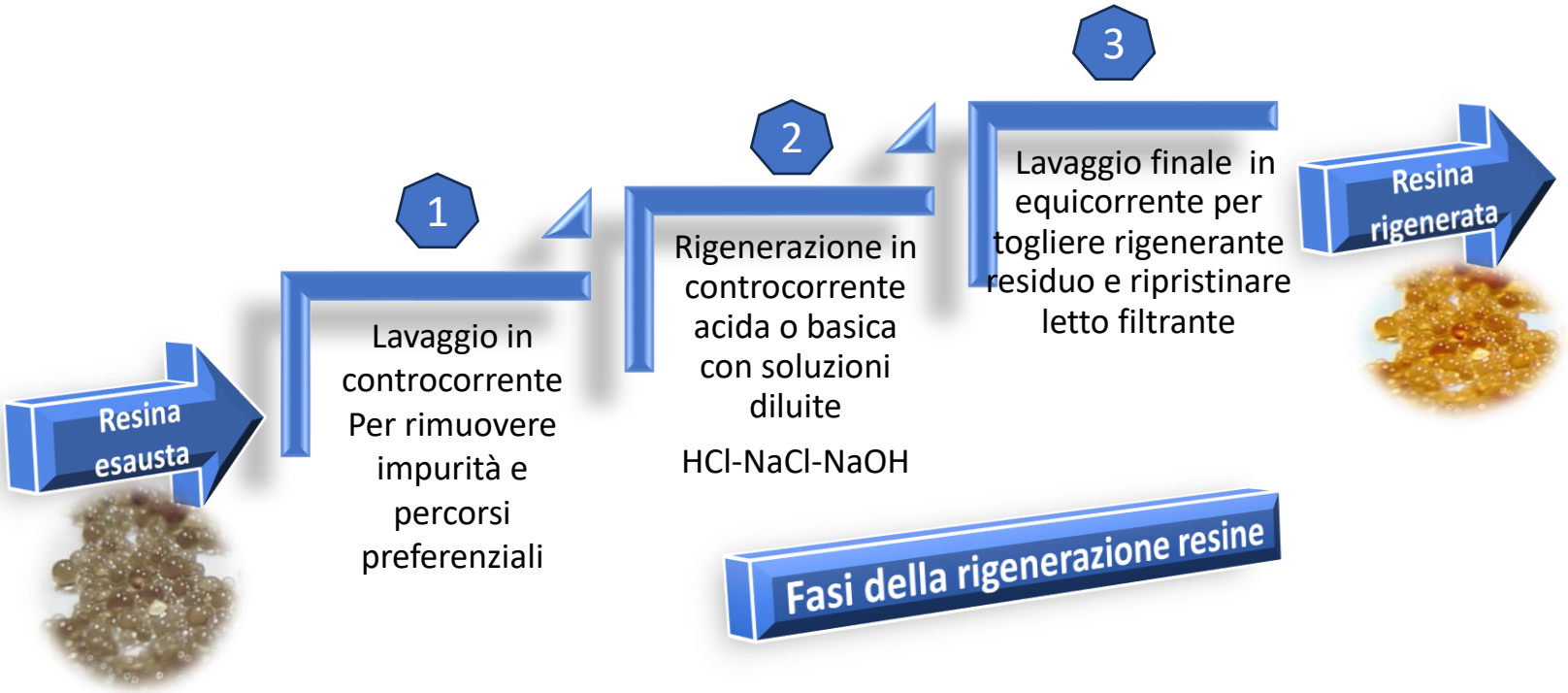
Rimozione sostanze

- Metalli : sotto forma di cationi anioni solubili
- Anioni : alogenuri, solfati, nitrati, nitriti, cianuri
- Composti organici ionici solubili: acidi carbossilici, solfonici, fenoli
- Ammine quaternarie alchilsolfati

Trattamenti classici *(continuo /batch)*

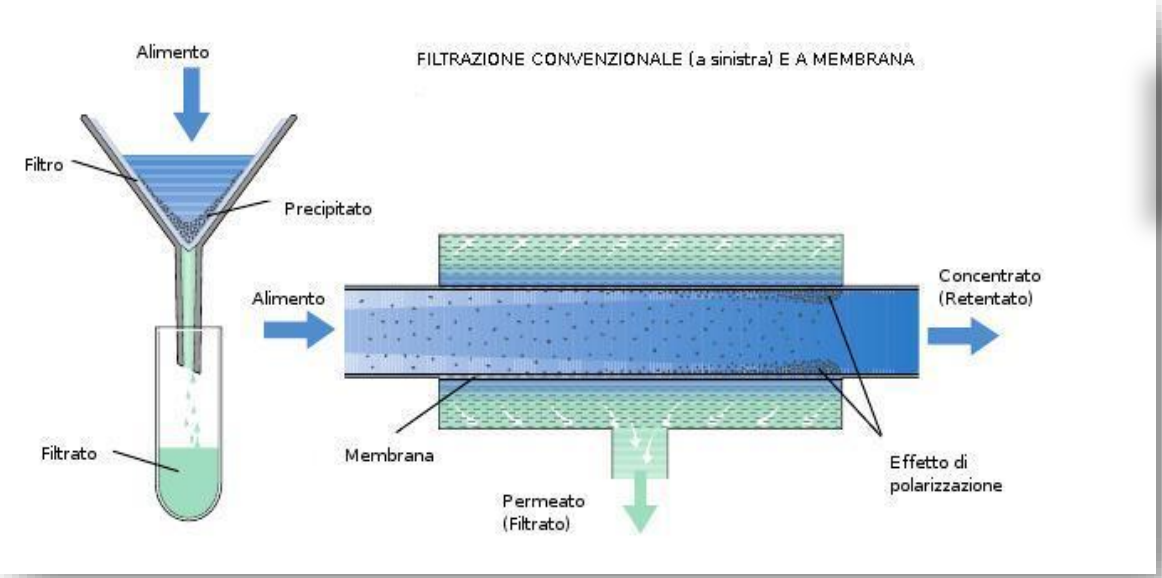
- Addolcimento
- Decarbonatazione
- Demineralizzazione
- Acqua ultrapura
- Purificazione
- Ricircolo acque





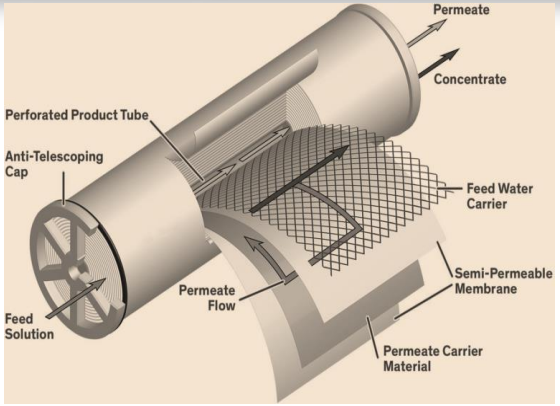
SEPARAZIONE A MEMBRANE

Una membrana può essere definita come una barriera **permeabile solo ad alcune specie molecolari e/o ioniche** quindi una barriera con proprietà **selettive in funzione del diametro dei pori.**
La membrana è interposta fra due fasi: sotto l'azione di una **driving force** i componenti (soluti) organici ed inorganici vengono separati dalla fase (solvente) in cui sono disciolti oppure si trovano in sospensione (colloidi).
Il processo fisico selettivo è definito tecnologia di **filtrazione tangenziale** quando la rimozione dei componenti dalla superficie della membrana è determinata **tramite flussi tangenziali e non perpendicolari**.
Il processo è applicabile anche ad attività microbica.



Filtrazione perpendicolare e tangenziale
Fonte ENEA report 2009/19

La velocità tangenziale del fluido, permette di rimuovere dalla superficie della membrana le particelle (o i soluti), che vi si accumulano per effetto della reiezione, **quindi ottenendo prestazioni molto elevate rispetto alla filtrazione perpendicolare**



DRIVING-FORCE

PROCESSI FISICI

Pressione idraulica

Gradiente di concentrazione

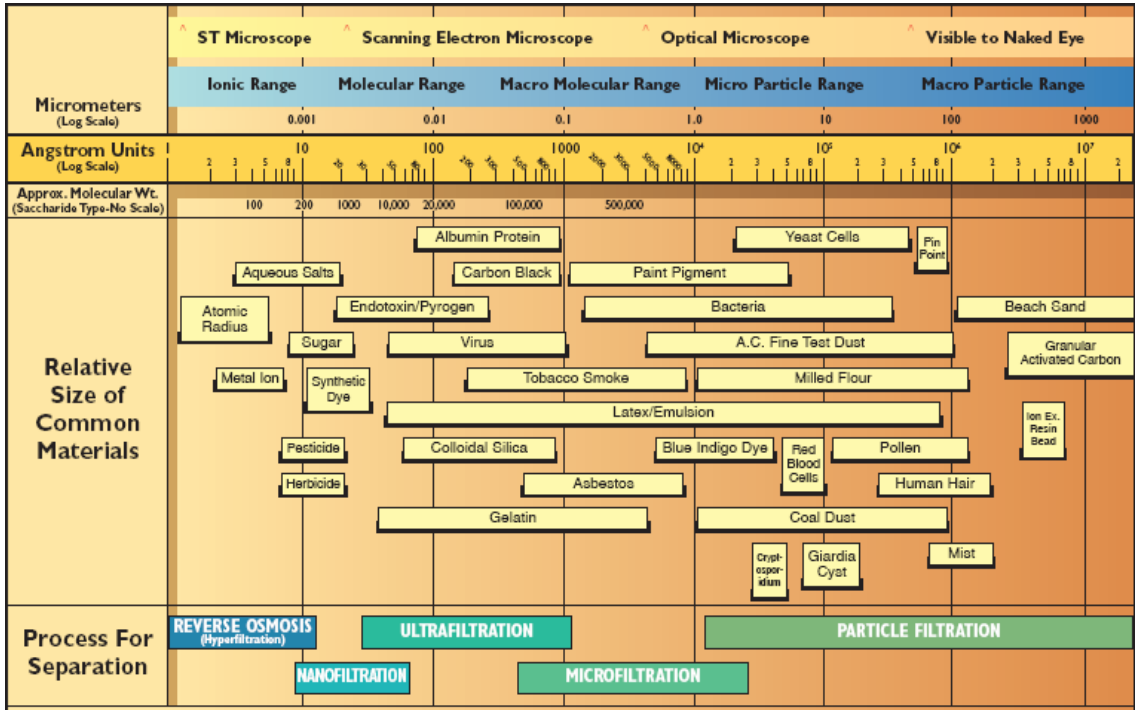
Differenza di temperatura

SEPARAZIONE A MEMBRANE

CLASSIFICAZIONE

La differenza fra le varie tecnologie risiede nella dimensione dei pori delle particelle trattenute e nel livello di pressione usato

Microfiltrazione (MF),
Ultrafiltrazione (UF),
Nanofiltrazione (NF)
Osmosi Inversa (OI)



Filtrazione perpendicolare e tangenziale

Fonte ENEA report 2009/19

PROCESSO	DIAMETRO PORI	Δ P	ORDINE DI GRANDEZZA	SOSTANZE TRATTENUTE
Microfiltrazione	100-200 A°	1-2	0.1-20 μm	Colloidi Grassi Microrganismi Solidi sosp.
Ultrafiltrazione	20-100 A°	2-6	10^3 D	Proteine Colloidi
Nanofiltrazione	10-20 A°	10-20	200 D	Zuccheri Sali
Osmosi inversa	1-10 A°	20-80	18 D	Sali

Il dalton D è l'unità di misura del peso molecolare ed è pari a 1/12 della massa del C_{12}. Nel SI si ha: 1 g = 6,02213665168 10_{20} D.

SEPARAZIONE A MEMBRANE

CONFIGURAZIONI

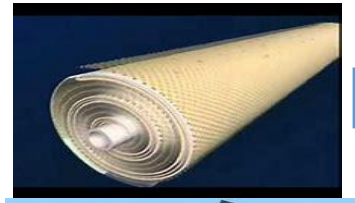
MEMBRANE

- **AVVOLTA A SPIRALE** : è costituita da strati consecutivi di membrana e materiale di supporto avvolti attorno a un tubo centrale di acciaio o materiale plastico, perforato. Le membrane, assemblate a coppie, incollate su tre lati e un quarto lato collegato al tubo centrale di raccolta del permeato. Le coppie di membrana sono separate tra loro da rete spaziatrice.

- **MEMBRANA TUBOLARE** La soluzione di alimentazione scorre attraverso il nucleo della membrana, il permeato passa attraverso la membrana e viene raccolto nell'alloggiamento tubolare all'esterno.

- **MEMBRANA A FIBRA CAVA** : i moduli contengono diversi tubi o fibre di piccole dimensioni (da 0,6 a 2 mm di diametro). Mentre la soluzione di alimentazione scorre attraverso i nuclei aperti delle fibre, il permeato viene raccolto nell'area della cartuccia che circonda le fibre.

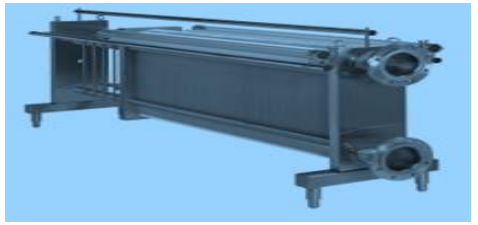
- **PIANA** : Le membrane sono fogli piani distribuiti su piastre di supporto, separati da strati drenati per la raccolta del permeato, assemblati in verticale oppure orizzontale



Area filtrante/Volume ≈ 10_2-10_3 (m_2/m_3)

Area filtrante/Volume ≈ 10_1-10_2 (m_2/m_3)

Area filtrante/Volume ≈ 10_3-10_5 (m_2/m_3)



Area filtrante/Volume ≈ 10_2-10_3 (m_2/m_3)

MODULI

Sono strutture di supporto in acciaio inox oppure in materiali plastici, contenenti al loro interno le membrane.

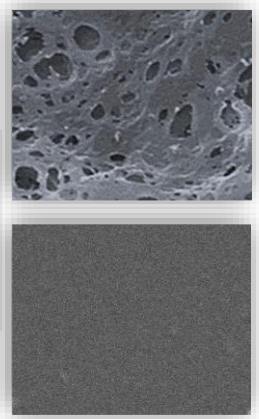
I MODULI sono unità indipendenti che possono essere collegati in serie oppure parallelo alla linea idraulica

SEPARAZIONE A MEMBRANE

Analizziamo le strutture

Porose: con pori tortuosi diversi in lunghezza e dimensione
Dense: struttura omogenea non contenente pori ma spazi vuoti nella matrice polimerica

Microscopia a scansione elettronica



MEMBRANE SIMMETRICHE
ISOTROPE
Presentano pori di dimensioni uniformi in tutta la membrana, facilmente ostruibili con marcata riduzione dei flussi

MEMBRANE ASIMMETRICHE
ANISOTROPE
Strato superficiale sottile attivo denso
Strato interno elevata porosità
La separazione avviene sulla superficie

MEMBRANE COMPOSITE
ANISOTROPE
Generalmente tre strati
1-supporto microporoso
2- strato nanofibroso
3- rivestimento sottile polimerico con nanotubi

Analizziamo i materiali

POLIMERI
poliammidi-poliacrilammidi
polietersulfone-polipropilene
polivinilidenefluoruro-acetatocellulosa

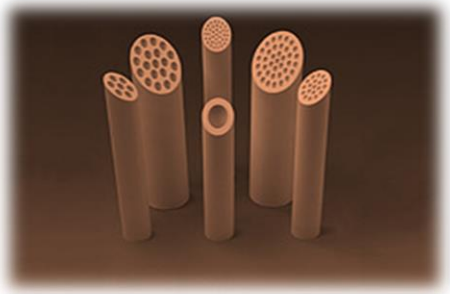
- Facile fabbricazione
- Ampio intervallo dimensione pori
- Limitazioni per intervalli estremi di pH
- Limitazioni con temperature elevate
- Scarsa resistenza a solventi
- Scarsa resistenza a prodotti clorati

ACCIAIO INOX

- Elevata resistenza agli shock termici meccanici pressori
- Facilmente sterilizzabili con vapore
- Tempi di esercizio molto lunghi

CERAMICA

- Stabili chimicamente, termicamente e meccanicamente
- Materiali bio-inerti
- Tempi di esercizio maggiori rispetto alle membrane polimeriche



SEPARAZIONE A MEMBRANE

MANUTENZIONE

Riduzione delle prestazioni

Intasamento fisico dei pori

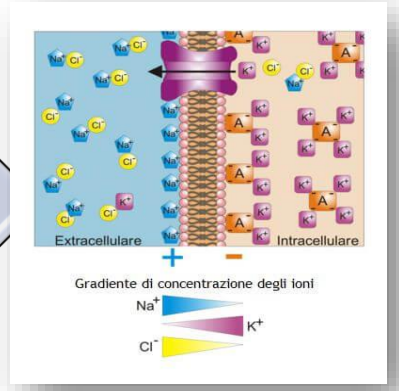
- Depositi e accumuli di particelle, incrostazioni di soluto, biofilm, sulla superficie della membrana ed all'interno dei pori

RISOLUZIONE

- ❑ Lavaggi con antincrostanti
- ❑ Lavaggi con anticorrosivi
- ❑ Lavaggi con detergenti
- ❑ Lavaggi con antimicrobici
- ❑ Ricircolo acqua controcorrente

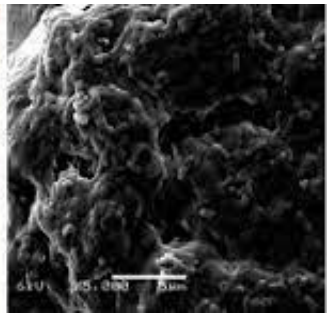
Polarizzazione di concentrazione

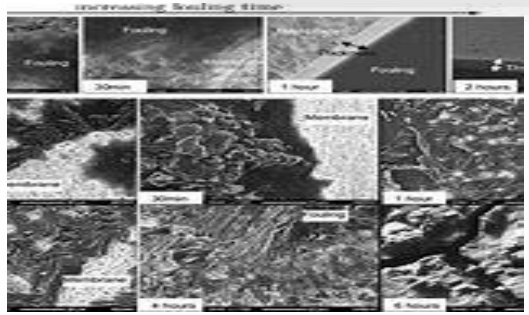
- Causata da aumento della concentrazione di soluti nello strato prossimo alla superficie di membrana con inversione del flusso nel bulk della soluzione



RISOLUZIONE

- ❑ Aumentare velocità del fluido
- ❑ Aumentare turbolenza del fluido
- ❑ Riduzione pressione
- ❑ Ricircolo acqua controcorrente





SEPARAZIONE A MEMBRANE

FLUIDODINAMICA

PROCESSI FLUIDO DINAMICI PREVALENTI

Microfiltrazione (MF), trasporto convettivo
Ultrafiltrazione (UF), trasporto convettivo
Nanofiltrazione (NF), trasporto convettivo e diffusivo
Osmosi Inversa (OI), trasporto convettivo e diffusivo

Nel caso di *trasporto convettivo*, tipico delle membrane porose che operano in fase liquida, i soluti, insieme al solvente, si muovono per effetto di una **differenza di pressione esistente** tra i due lati della membrana e passano attraverso i suoi pori

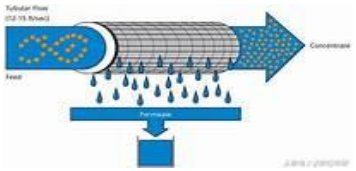
$$J = -Lp \cdot \Delta P/\Delta x$$

Dove: J è il flusso di solvente (in $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), Lp è la permeabilità idraulica della membrana (in $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$), ΔP è il gradiente di pressione (in bar) esistente tra le due facce della membrana e Δx è lo spessore della membrana (in metri).

Nell'Osmosi Inversa le specie trattenute sono molecole semplici e ioni, la membrana non va più considerata un mezzo poroso (essendo i pori di dimensione molecolare). Più che dalle dimensioni delle particelle **la separazione è determinata dalle proprietà chimiche dei componenti la soluzione e della membrana**. In generale vengono altamente trattenute particelle cariche mentre molecole neutre permeano facilmente anche se di peso molecolare relativamente elevato.

Si parla di *trasporto diffusivo* in presenza di membrane dense o con pori estremamente piccoli. In questo caso i soluti e il solvente si muovono per effetto di **un gradiente di concentrazione o di potenziale chimico**.

$$P = S \cdot D$$



Dove: P è la permeabilità, S è la solubilità e D è la diffusività. La solubilità rappresenta la quantità di penetrante assorbito dalla membrana, mentre la diffusività ci dice quanto rapidamente il penetrante è trasportato attraverso la membrana.

Istituto Tecnologie Membrane
Fonte CNR

SEPARAZIONE A MEMBRANE

MANUTENZIONE

Un sistema MBR

INTEGRA un processo biologico a fanghi attivi con un processo a separazione a membrana di tipo MF / UF

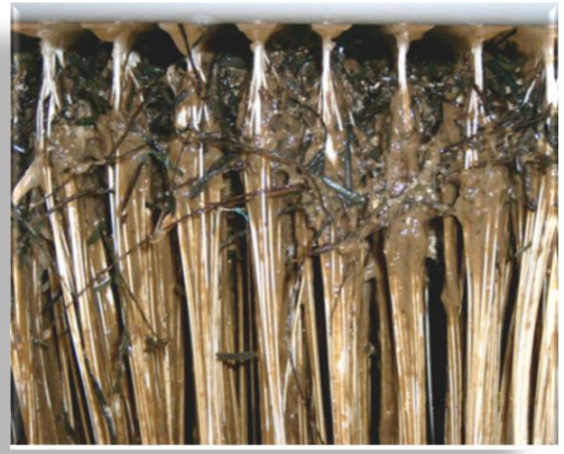
La membrana assemblate in moduli (piane/piastre) vengono immerse nel vasca di aerazione a fanghi attivi. Tramite depressione con aspirazione, l'acqua depurata permea internamente alla membrana.

Con cicli automatizzati le membrane vengono pulite tramite controlavaggi oppure utilizzando aria compressa.

MODULO

VASCA DI AERAZIONE

RIGENERAZIONE TRAMITE PULIZIA



SEPARAZIONE A MEMBRANE

APPLICAZIONI

I processi a membrana trovano applicazioni in molti **trattamenti delle acque**

SETTORE	OBIETTIVO
Acque consumo umano	Rimozione Sali Dissalazione
Acque consumo umano	Rimozione attività microbica Disinfezione
Acque consumo umano Acque tecnologiche	Rimozione metalli calcio magnesio ferro Addolcimento
Acque consumo umano	Rimozione inquinanti emergenti Pesticidi pfas farmaci nanoparticelle
Acque reflue civili industriali	Rimozione inquinanti generici Depurazione
Liquami discariche	Trattamento percolato Depurazione

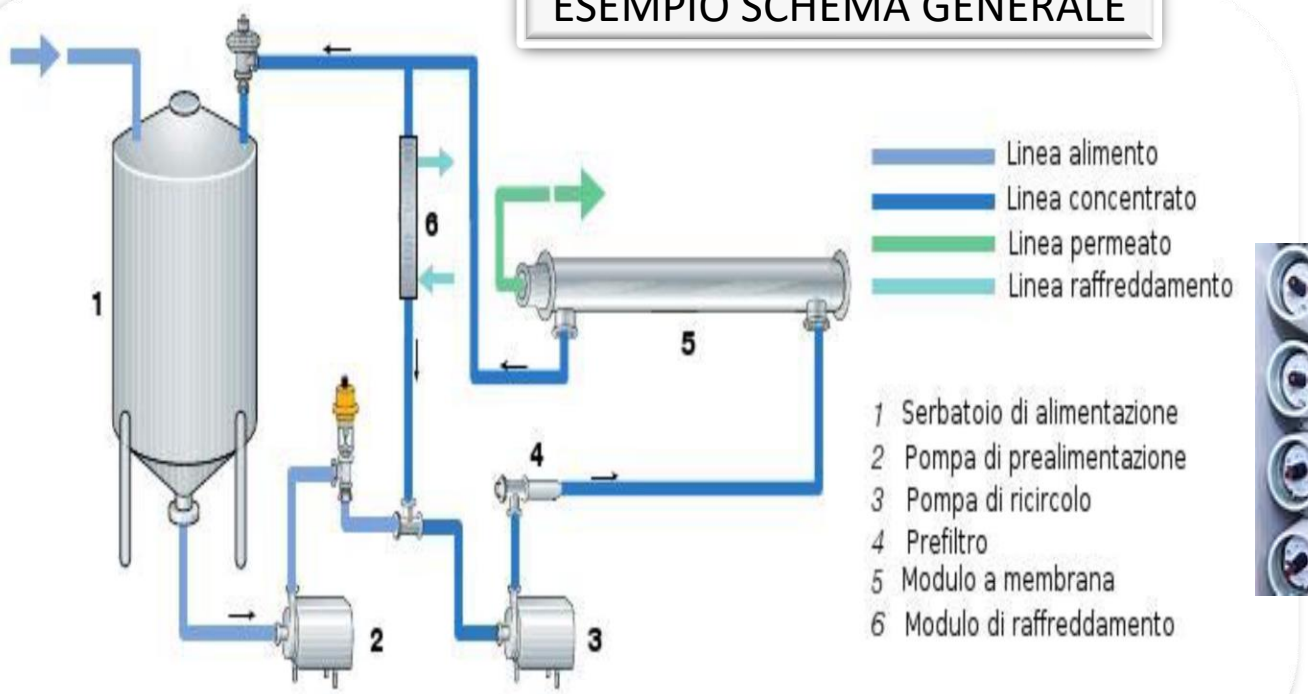
I processi a membrana hanno diverse applicazioni in vari settori industriali.
Rimozione, Recupero, Purificazione, di composti e principi attivi

INDUSTRIA Acque di processo
Alimentare
Lattiero caseario
Enologia
Bevande
Olearia
Galvanica
Farmaceutica
Chimica
Cartaria

SEPARAZIONE A MEMBRANE

IMPIANTI

ESEMPIO SCHEMA GENERALE



IMPIANTO DI FILTRAZIONE A MEMBRANA BATCH

INTEGRAZIONE

Sistemi a membrana possono essere facilmente integrati con altri processi semplificando il trattamento complessivo

POSSONO ELIMINARE

coagulazione
flocculazione
trattamento biologico
filtrazione
sedimentazione
disinfezione

Fonte ENEA report 2009/19

GRAZIE PER LA VOSTRA ATTENZIONE

Rev.01 LUGLIO 2024

DOTT. CHIMICO MASSIMO FARNE'

massimo.farne@chimici.it

LIBERO PROFESSIONISTA- CONSULENTE SETTORE AMBIENTALE ORDINE INTERPROVINCIALE DEI CHIMICI E DEI FISICI EMILIA ROMAGNA