

Capitolo Secondo

TRATTAMENTI DELLE ACQUE

Per renderle atte ai vari impieghi cui sono destinate le acque naturali devono essere sottoposte ad una serie variabile di trattamenti di carattere fisico e chimico, che vengono qui di seguito sommariamente descritti.

Sedimentazione e coagulazione.

Obiettivo comune di questi due trattamenti, che sono i primi in ordine di tempo ad essere eseguiti sia sulle acque da destinarsi ad uso industriale sia su quelle da destinarsi ad uso potabile, è l'eliminazione delle sostanze solide in sospensione.

La *sedimentazione* consiste nella deposizione spontanea, senza intervento di alcuna altra forza esterna che non sia quella di gravità, delle particelle solide sospese.

La velocità di caduta è regolata in prima approssimazione dalla legge di Stokes.

$$v = \frac{2}{9} \frac{g}{\eta} R^2 (d_2 - d_1)$$

dove g è l'accelerazione di gravità, d_2 e d_1 le densità rispettivamente delle particelle solide e del liquido, R il raggio delle particelle supposte sferiche ed η la viscosità del liquido.

La legge di Stokes è valida solo in prima approssimazione poichè presuppone che le particelle siano di forma sferica, che il liquido sia in quiete e si trovi a temperatura costante e che il moto di una particella non venga influenzato né dalla presenza delle altre particelle, né dalle pareti del contenitore. Si può in ogni caso notare come la velocità di sedimentazione aumenti con l'aumentare delle dimensioni delle particelle, della loro densità ed anche della temperatura; a temperature maggiori corrispondono infatti minori viscosità del liquido, in particolare per l'acqua il valore della viscosità dimezza passando da 0 a 25 °C.

La sedimentazione può avvenire in vasche con acqua immobile in modo discontinuo, metodo oggi praticamente abbandonato, oppure in modo continuo con vasche a flusso orizzontale o verticale.

I *decantatori orizzontali* sono costituiti da lunghe vasche percorse in senso longitudinale dall'acqua con una velocità tale che il tempo di attraversamento risulti superiore a quello necessario affinché la maggior parte delle particelle sospese possano cadere sul fondo. Quest'ultimo è per lo più leggermente inclinato per favorire la raccolta e l'eliminazione del fango. Il tempo di ritenzione dell'acqua in questi decantatori è dell'ordine della decina di ore.

In figura 2.1 è rappresentato invece lo schema di un *decantatore a flusso ascendente*. L'acqua da trattare entra al centro diretta verso l'alto, ma inverte

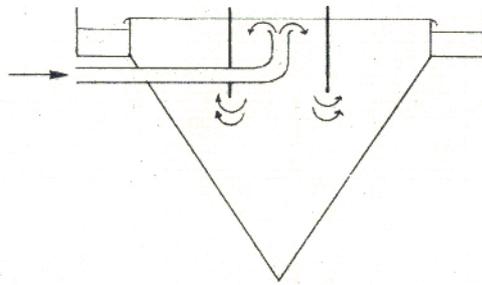


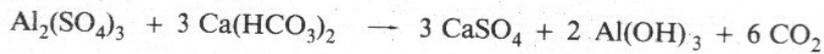
Fig. 2.1 - Decantatore a flusso ascendente.

subito la sua direzione per passare al di sotto del deflettore ed infine risale, fuoriuscendo nella canaletta di raccolta. Nell'ultimo tratto la velocità di salita dell'acqua deve ovviamente risultare inferiore a quella di precipitazione delle particelle sospese. Il tempo di permanenza dell'acqua in decantatori di questo tipo risulta di 1-2 ore.

I trattamenti di sedimentazione pura e semplice sono di solito insufficienti ad allontanare completamente le particelle sospese. Quelle di dimensioni minori hanno in effetti, come conseguenza della legge di Stokes, velocità di caduta estremamente lente. Inoltre queste particelle (particelle colloidali) sono spesso dotate di una carica elettrica superficiale dello stesso segno (per lo più negativa), la quale fa sì che si respingano a vicenda, impedendo la formazione di aggregati di maggiori dimensioni e ostacolando comunque il processo di precipitazione. Per ovviare a tale inconveniente si ricorre ai trattamenti di *coagulazione*, che consistono nell'aggiungere all'acqua da trattare un elettrolita che neutralizzi la carica delle particelle colloidali e dia nello stesso tempo origine a sostanze insolubili di natura fioccosa; queste precipitando trascinano con sé per effetto meccanico le altre sostanze sospese, esercitando una specie di azione di spazzamento.

Uno dei coagulanti più comunemente usati è il solfato idrato di alluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. In acque con discreto tenore di durezza temporanea, come

sono la maggior parte delle acque naturali, ha luogo una reazione di questo tipo



con formazione di idrossido di alluminio fioccoso, insolubile (*). Nel caso di acque poco dure si aggiunge contemporaneamente al solfato di alluminio una certa quantità di calce spenta (idrossido di calcio); si ha così la reazione



Il solfato di alluminio è talvolta sostituito da solfato ferrico, od anche da solfato ferroso, che viene ossidato a spese dell'ossigeno disciolto nell'acqua.

La coagulazione viene eseguita in apparecchi simili ai decantatori a flusso verticale già sopra descritti. I fiocchi di idrossido di alluminio che precipitano esercitano anche una certa azione di adsorbimento nei riguardi degli eventuali batteri presenti nell'acqua, dando così luogo a una parziale sterilizzazione.

Filtrazione

La chiarificazione completa delle acque può essere ottenuta solo facendo seguire alla sedimentazione e alla coagulazione un processo di *filtrazione*, che si rende in ogni caso necessario nelle acque destinate ad uso potabile.

La filtrazione consiste nel passaggio dell'acqua attraverso mezzi porosi (filtri) insolubili ed inattaccabili dall'acqua stessa.

I filtri agiscono secondo due differenti meccanismi. Le particelle sospese più grossolane vengono trattenute perchè di dimensioni superiori ai pori del filtro, mentre quelle più fini (particelle colloidali) vengono adsorbite dallo strato gelatinoso che si forma sulla superficie dei grani del materiale filtrante e che è costituito in parte dai prodotti di alterazione di questo stesso materiale e in parte dalle particelle grossolane già trattenute.

Come materiali filtranti vengono solitamente usati la sabbia silicea o, più raramente, granuli di carbone. I filtri possono essere suddivisi in filtri lenti, oggi raramente usati, e filtri rapidi.

I *filtri lenti* sono costituiti da vasche munite di un sistema di drenaggio per raccogliere l'acqua filtrata. Sul fondo della vasca è disposto uno strato di ghiaia e di sabbia grossolana che serve da supporto allo strato filtrante vero e proprio formato da grani di sabbia fine di diametro variabile da 0,3 a 1 mm; i granuli più fini sono disposti nella parte superiore. L'altezza dello strato filtrante è di

(*) Si tratta in realtà di due contemporanee reazioni di idrolisi nel corso delle quali gli ioni Al^{+++} si uniscono agli ossidrioni per dare $\text{Al}(\text{OH})_3$ e gli ioni HCO_3^- si uniscono agli idrogenioni per dare H_2O e CO_2 .

circa un metro. Il filtro opera costantemente sommerso in acqua, che forma al di sopra di esso uno strato di 1 - 1,5 metri. Il passaggio dell'acqua avviene dall'alto in basso; la velocità di filtrazione è di 0,1 - 0,2 m³/ora per ogni m² di superficie filtrante. Dopo un certo tempo questi filtri si intasano ed è necessario per rigenerarli asportare uno strato di 2 - 3 cm di materiale filtrante dalla zona superficiale superiore.

Con i filtri lenti non è necessario che la filtrazione sia preceduta da operazioni di sedimentazione e coagulazione. Queste sono invece indispensabili nel caso dell'impiego di *filtri rapidi*, costituiti da cassoni di acciaio o calcestruzzo nei quali è sistemato il letto filtrante, formato in questo caso di granuli di dimensioni comprese fra 1 e 1,5 mm in strati dello spessore di 1-2 metri. La velocità di passaggio dell'acqua è dell'ordine di 5-20 m³/ora/m². Questi filtri si inattivano piuttosto rapidamente (15-20 ore) e vengono riattivati rimescolando la sabbia mediante un lavaggio in controcorrente.

Alcuni tipi di filtri rapidi sono a gravità come i filtri lenti, in essi cioè la forza necessaria a vincere la resistenza opposta dal mezzo filtrante al passaggio dell'acqua è rappresentata dal peso della colonna d'acqua che sovrasta il filtro stesso; altri sono a pressione, in questi la forza necessaria è fornita da aria compressa; i filtri a pressione sono evidentemente chiusi e formati da cilindri di acciaio capaci di resistere a pressioni di parecchie atmosfere.

Degasazione.

Bisogna distinguere il caso nel quale si debbano eliminare dall'acqua i gas accidentalmente disciolti diversi dai comuni costituenti dell'aria da quello, per esempio acqua per alimentazione di caldaie a forte pressione, in cui il principale gas da eliminare è proprio l'ossigeno.

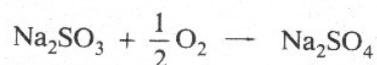
Nel primo caso la depurazione viene ottenuta facilmente facendo piovere l'acqua polverizzata dall'alto di una torre mentre dal basso si insuffla una corrente d'aria. La solubilità di un gas in un liquido a temperatura costante è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas stesso nella fase gassosa (legge di Henry). Insufflando aria si fa appunto in modo che la pressione parziale dei gas ad essa estranei venga mantenuta a valori pressochè nulli e si provoca così la loro eliminazione dalla fase acquosa.

Il medesimo principio fisico può essere utilizzato anche quando il gas da eliminare sia l'ossigeno. È quanto accade nei cosiddetti degasatori meccanici nei quali l'acqua da depurare viene agitata e polverizzata in ambienti in cui si è prodotto un vuoto almeno parziale. La polverizzazione aumenta la superficie di contatto con la fase gassosa e di conseguenza la velocità del processo di degasazione.

Migliori risultati si ottengono con la degasazione termica, la quale sfrutta il fatto che la solubilità dei gas nei liquidi diminuisce all'aumentare della tempera-

tura sino ad annullarsi alla temperatura di ebollizione del liquido. Il riscaldamento viene di solito effettuato iniettando vapore in una camera dove circola acqua finemente suddivisa. Per avere una degasazione molto spinta bisogna arrivare sin quasi alla temperatura di ebollizione dell'acqua. Questo metodo di regola viene utilizzato solo per l'acqua di alimentazione di caldaie, poichè in tali casi il calore fornito non va perduto.

Oltre ai sistemi sopra descritti di degasazione per via fisica si possono anche utilizzare metodi di natura chimica. Qualora interessi l'eliminazione dell'ossigeno si possono per esempio aggiungere all'acqua sostanze a carattere riducente. Fra le più usate il *solfito sodico* e l'*idrazina*, che agiscono attraverso le seguenti reazioni



L'impiego dell'idrazina ha il vantaggio di non fare aumentare il quantitativo di sostanze solide disciolte nell'acqua. Un eventuale eccesso di reattivo si decompone infatti in azoto e idrogeno o in azoto e ammoniaca, prodotti gassosi che vengono eliminati con il vapore. L'ammoniaca inoltre rende leggermente alcalino il distillato, evitando così fenomeni di corrosione nella linea di condensa.

Dolcificazione (*Eliminazione della durezza*).

Come già sopra detto per durezza di un'acqua si intende il quantitativo di sali di calcio e di magnesio in essa disciolti.

Molteplici sono gli inconvenienti cui può dare origine l'impiego di acque dure.

Nelle lavanderie e nelle industrie tessile e tintoria, ad esempio, nonostante il sempre crescente impiego di detergenti sintetici sono ancora largamente usati saponi del tipo classico, i quali in contatto con acque dure, per le ragioni esposte a proposito del metodo di Boutron-Boudet, danno luogo alla precipitazione di stearati, palmitati e oleati di calcio e magnesio con conseguente inutile consumo di sapone. Gli stessi detergenti sintetici del resto lavorano meglio in acque poco dure.

I danni più gravi si verificano però nel caso delle acque destinate alla alimentazione di caldaie per la produzione di vapore. L'impiego di acque dure porta in questo caso alla formazione in caldaia di precipitati insolubili, che si possono originare attraverso due differenti meccanismi.

I sali che danno durezza temporanea si decompongono per effetto del ri-

scaldamento secondo le già note reazioni del tipo



con formazione di carbonato di calcio e di idrossido di magnesio pochissimo solubili, i quali restano in gran parte in sospensione nell'acqua in forma incoerente.

Tabella 2.1 - Solubilità del CaSO_4 in acqua

Temperatura °C	g/litro
40	2,20
60	1,60
80	1,10
100	0,70
120	0,46
140	0,30
160	0,18
180	0,13
200	0,118
225	0,070
260	0,046

I sali che danno durezza permanente, fra i quali predomina di solito il solfato di calcio, subiscono un graduale aumento di concentrazione a mano a mano che l'acqua evapora, il che, unitamente al fatto che la solubilità del CaSO_4 diminuisce con l'aumentare della temperatura (vedi tabella 2.1), fa sì che ad un certo punto questo sale cominci a precipitare nelle zone più calde e dove è più rapida l'evaporazione, cioè sulle pareti della caldaia. Si formano così incrostazioni molto dure ed aderenti nelle quali può venire inglobata anche una parte del carbonato di calcio che contemporaneamente precipita e della silice eventualmente presente nell'acqua.

La conducibilità termica di queste incrostazioni è estremamente bassa (dell'ordine del 5% di quella dell'acciaio per le incrostazioni più compatte, dell'1% o anche meno per quelle più porose) e di conseguenza la loro formazione riduce notevolmente la velocità di trasmissione del calore attraverso le pareti della caldaia. Per ottenere un uguale apporto di calore nell'unità di tempo si è così costretti ad aumentare il salto termico fra l'esterno e l'interno delle pareti.

Ciò comporta un maggior consumo di combustibile che, seppure non notevole (per incrostazioni di spessore non eccessivo e di conduttività termica media esso è stato calcolato al 2 - 3 %), non è peraltro trascurabile. Ma l'inconveniente più grave è rappresentato dal fatto che con l'aumento della temperatura le caratteristiche meccaniche delle lamiere metalliche che costituiscono le pareti della caldaia subiscono un progressivo peggioramento sino, al limite, all'insorgere di deformazioni e rigonfiamenti. A causa della differenza di coefficiente di dilatazione termica fra parete metallica e incrostazioni può inoltre accadere che con l'aumentare della temperatura pezzi di queste si possano all'improvviso staccare, con conseguente rapidissima evaporazione dell'acqua portata di colpo a contatto con una superficie metallica molto calda, fenomeno questo che in casi estremi può portare anche all'esplosione della caldaia stessa.

Nel caso di caldaie operanti a pressioni elevate inconvenienti di varia natura si verificano anche per la presenza nell'acqua di sostanze disciolte diverse da quelle che danno origine a durezza: ad esempio la presenza di ossigeno facilita i fenomeni di corrosione e le sostanze solide disciolte o sospese possono favorire fenomeni di trascinamento di gocce di liquido insieme al vapore, a temperature molto alte poi quasi tutti i sali disciolti possono idrolizzarsi, dando origine a fenomeni di corrosione. Particolarmente dannosa è la silice la quale a temperature e pressioni elevate presenta una certa solubilità nel vapor d'acqua. Quando il vapore surriscaldato si raffredda, ad esempio attraversando una turbina, la silice precipita depositandosi sulle palette della turbina stessa, con formazione di incrostazioni di tipo vetroso assai difficilmente allontanabili.

Per le ragioni sopra esposte nei vari paesi sono state stabilite norme o raccomandazioni riguardanti le caratteristiche delle acque destinate all'alimentazione di caldaie. Nelle tabelle 2.2 e 2.3 sono riportate, a titolo di esempio, le caratteristiche che secondo le norme del Comitato Termotecnico Italiano e le tabelle UNI devono essere possedute da tali acque. Si tratta, come si vede, di prescrizioni molto severe e in taluni casi al limite delle possibilità di determinazione analitica.

Pur tenendo presente questa necessità di eliminare per taluni impieghi anche altri tipi di sostanze, ci occuperemo per ora soltanto dei metodi di abbattimento della durezza. Essi possono essere suddivisi in due grandi categorie: *metodi per precipitazione, metodi per scambio ionico*.

Fra i metodi per precipitazione il più semplice e comunemente seguito è il *processo alla calce - soda*. Esso consiste nell'aggiungere all'acqua da depurare un certo quantitativo di idrossido di calcio Ca(OH)_2 (calce) e di carbonato sodico Na_2CO_3 (soda).

L'idrossido di calcio ha essenzialmente il compito di eliminare la durezza temporanea, il carbonato sodico la durezza permanente.

Fra Ca(OH)_2 e bicarbonato di calcio avviene la reazione seguente

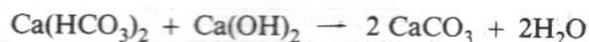


Tabella 2.2 - Limiti superiori delle caratteristiche dell'acqua di alimentazione per caldaie a circolazione naturale e assistita secondo le norme del Comitato Termotecnico Italiano

Impurezze		Pressione del bollitore in kgf/cm ²				
		≤ 20	20 - 40	40 - 64	64 - 80	> 80
Sostanze in sospensione	ppm	10	5	0	0	0
Sostanze organiche	ppm KMnO ₄	20	10	10	10	5
Sostanze oleose	ppm	1	1	0,5	0,5	0,5
Durezza	ppm CaCO ₃	1(1)	0,1	0,05	0	0
Sali totali (2)	ppm	-	-	10	3	1
CO ₂ totale	ppm	-	10	5	1	0,5
Ossigeno (3)	ppm	-	0,05 ÷ 0,02	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,005
Silice	ppm	10	1	0,3	0,1	*
pH (4)		7	7	7	7	7
Fe totale	ppb (5)	-	50	50	50	30
Cu totale	ppb	-	10	10	10	5

(1) Per caldaie sino a 20 kgf/cm² non a tubi d'acqua è ammessa una durezza totale massima di 50 ppm CaCO₃.

(2) I limiti per i sali totali sono validi quando il generatore non è dotato di desurriscaldatore ad azione. Nel caso di generatore con desurriscaldatore i sali totali devono essere inferiori a 1 ppm.

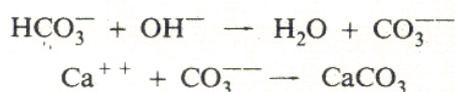
(3) I limiti per l'ossigeno sono validi quando il generatore è dotato di economizzatore. In caso contrario i limiti indicati possono essere raddoppiati

(4) Quello del pH è un valore minimo

(5) ppb = parti per miliardo

(*) Valore da stabilire caso per caso.

Si tratta in realtà di reazioni fra ioni



Il carbonato neutro di calcio precipita essendo pressochè insolubile.

Con i sali che danno durezza permanente si hanno reazioni del tipo



Il solfato di sodio rimane in soluzione nell'acqua, ma non dà durezza.

Tabella 2.3 - *Limiti superiori delle caratteristiche dell'acqua di alimentazione per caldaie a circolazione forzata secondo le norme del Comitato Termotecnico Italiano.*

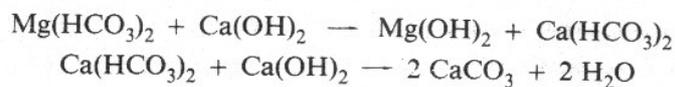
Impurezze		Caldaie con separatore		Caldaie senza separatore
		≤ 125 kgf/cm ²	> 125 kgf/cm ²	
Sostanze organiche	ppm KMnO ₄	5	5	5
Sostanze oleose	ppm	0,5	0,3	0,2
Durezza		*	*	*
Solidi totali	ppb (1)	300	100	50
Ossigeno	ppb	5	5	5
Silice	ppb	30	20	20
pH (2)		7	7	7
Cloruri		*	*	*
Torbidità e colore		*	*	*
Fe totale	ppb	20	10	10
Cu totale	ppb	3	3	3

(*) Non determinabile con i metodi d'analisi tradizionali

(1) ppb = parti per miliardo.

(2) Quello del pH è un valore minimo.

Con i sali di magnesio a causa della bassissima solubilità dell'idrossido la reazione avviene in due tempi successivi.



complessivamente cioè



e per i sali che danno durezza permanente, scrivendo subito la reazione complessiva,



I sali di magnesio cioè, oltre a reagire con idrossido di calcio quelli che danno durezza temporanea e con carbonato sodico quelli che danno durezza permanente necessitano tutti in più di un'altra mole di Ca(OH)₂ per ogni mole di sale.

Oltre che con i bicarbonati di calcio e con i sali di magnesio l'idrossido di calcio reagisce anche con l'eventuale anidride carbonica libera sciolta nell'acqua secondo la seguente reazione.



L'aggiunta della calce e della soda viene di solito fatta in apparecchi simili a quello schematicamente rappresentato in fig. 2.2. L'acqua da trattare e i reat-

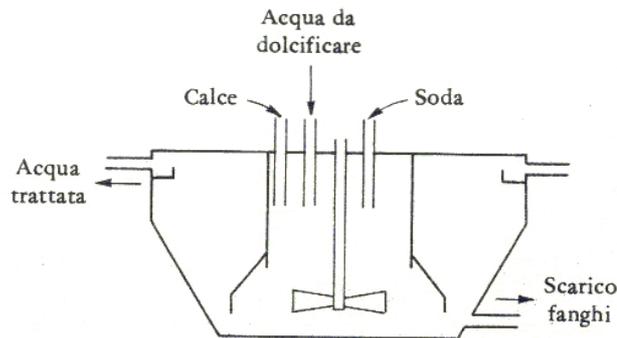


Fig. 2.2 - Vasca di precipitazione per il processo a calce-soda.

tivi, sotto forma di soluzione la soda, di sospensione (latte di calce) la calce, entrano nella zona centrale dove avvengono le reazioni di precipitazione. Le sostanze solide si raccolgono sul fondo sotto forma di fanghi, mentre l'acqua quasi limpida risale lateralmente per uscire da un canaletto di raccolta. L'apparecchio funziona in definitiva in modo simile ad una vasca di decantazione. Prima dell'impiego l'acqua dolcificata deve essere sottoposta ad una filtrazione per eliminare le ultime tracce di CaCO_3 e di Mg(OH)_2 rimaste in sospensione. Il trattamento alla calce-soda può essere effettuato sia a freddo che a caldo (70-80 °C).

Vediamo ora un esempio di calcolo del quantitativo di reattivi teoricamente necessario all'eliminazione della durezza con il metodo della calce-soda. Prendiamo in esame un'acqua che abbia le caratteristiche seguenti:

$$\begin{aligned} D_{\text{totale}} &= 30 \text{ gradi francesi}; D_{\text{temporanea}} = 18^\circ\text{f}; \\ D_{\text{permanente}} &= 12^\circ\text{f}; D_{\text{magnesiaca}} = 5^\circ\text{f}; \\ \text{CO}_2 \text{ libera} &= 10 \text{ ppm.} \end{aligned}$$

Considerando le reazioni riportate nelle pagine precedenti e tenendo presente che i pesi molecolari del Ca(OH)_2 e del Na_2CO_3 sono rispettivamente 74 e

106, abbiamo che ogni mole di sale che dà durezza temporanea, sia esso di calcio o di magnesio, necessita almeno di una mole (74 grammi) di Ca(OH)_2 e ogni mole di sale che dà durezza permanente di una mole (106 grammi) di Na_2CO_3 . In più ogni mole di sale di magnesio ed ogni mole di CO_2 (peso molecolare 44) consuma una seconda mole di Ca(OH)_2 . Poichè la durezza viene espressa attraverso la quantità di CaCO_3 (peso molecolare 100) stechiometricamente corrispondente ai sali di calcio e magnesio effettivamente disciolti, ciò equivale a dire che ogni 100 grammi di carbonato di calcio riferentisi alla durezza temporanea si consumano 74 g di Ca(OH)_2 e ogni 100 g di CaCO_3 riferentisi alla durezza permanente si consumano 106 g di Na_2CO_3 , con in più 74 g di Ca(OH)_2 per ogni 100 g di CaCO_3 riferiti alla durezza magnesiaca e per ogni 44 g di CO_2 libera.

Nel caso dell'acqua considerata possono dunque essere impostate le proporzioni

$$100 : 74 = 180 : x$$

dove 180 rappresenta per ogni metro cubo di acqua (uguale 1000 litri, mentre i gradi di durezza, 18, sono riferiti a 100 litri) il numero di grammi di CaCO_3 corrispondenti ai sali che danno durezza temporanea e $x = 133,2$ rappresenta il numero di grammi di Ca(OH)_2 necessari per abbattere tale tipo di durezza;

$$100 : 106 = 120 : y$$

dove 120 sono i grammi di CaCO_3 corrispondenti alla durezza permanente e $y = 127,2$ i grammi di Na_2CO_3 necessari per abbattere tale durezza;

$$100 : 74 = 50 : z$$

dove 50 sono i grammi di CaCO_3 corrispondenti alla durezza magnesiaca e $z = 37$ i grammi di Ca(OH)_2 necessari come sovrappiù per precipitare i sali di magnesio;

$$44 : 74 = 10 : w$$

dove 10 sono i grammi di CO_2 per ogni m^3 di acqua e $w = 16,8$ i grammi di Ca(OH)_2 necessari per precipitarla. Il consumo totale teorico dei reattivi per ogni m^3 di acqua è dato da $x + z + w = 187$ grammi di Ca(OH)_2 e $y = 127,2$ grammi di Na_2CO_3 .

Generalizzando il calcolo precedente possiamo arrivare alle seguenti formule

$$\text{Ca(OH)}_2 = (D_t + D_{\text{Mg}}) \cdot 7,4 + p_{\text{CO}_2} \cdot 1,7 \quad (*)$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = D_p \cdot 10,6$$

dove Ca(OH)_2 e Na_2CO_3 sono rispettivamente la quantità in grammi di idrossido di calcio e carbonato sodico per ogni metro cubo di acqua, D_t , D_p e D_{Mg} le durezza temporanea, permanente e magnesiaca in gradi francesi e p_{CO_2} l'anidride carbonica libera in parti per milione. Poiché talvolta la calce viene pesata quando è ancora sotto forma di ossido, la prima formula può trasformarsi nella

$$\text{CaO} = (D_t + D_{\text{Mg}}) \cdot 5,6 + p_{\text{CO}_2} \cdot 1,27$$

dove CaO rappresenta i grammi di ossido di calcio da aggiungere per ogni metro cubo di acqua.

In queste formule, come è stato fatto anche nel calcolo sopra riportato, si trascura la piccola quantità di calce che può reagire con altre sostanze disciolte nell'acqua, quali ad esempio i sali di alluminio e di ferro.

Il metodo alla calce-soda è relativamente economico dato il basso costo dei reattivi adoperati e non richiede apparecchiature molto complicate. A causa però della bassa velocità delle reazioni cui dà luogo e della sia pur molto piccola solubilità in acqua del CaCO_3 e dello stesso Mg(OH)_2 l'acqua trattata con un quantitativo stechiometrico di reattivi conserva ancora una durezza di 2-3 gradi francesi. Per parecchi impieghi questo risultato è già sufficiente, ma in altri casi, ad esempio alimentazione di caldaie a pressione, è necessaria una dolcificazione molto più spinta(**). Risultati migliori si potrebbero ottenere usando un eccesso di reattivo, in particolare di carbonato sodico. Ciò però può portare, proprio nel caso dell'acqua per caldaia, ad un altro genere di inconvenienti legati all'eccessiva basicità che l'acqua viene così ad assumere. Si tratta dei cosiddetti fenomeni di *fragilità caustica* sui quali torneremo più avanti.

Vediamo per il momento di chiarire le ragioni per le quali un eccesso di reattivo rende l'acqua basica.

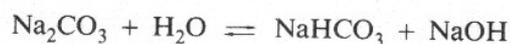
Se idrossido di calcio e carbonato sodico sono entrambi in eccesso essi reagiscono fra loro con formazione di CaCO_3 poco solubile e di idrossido di sodio, base assai forte, la cui presenza fa aumentare fortemente il pH dell'acqua



(*) In luogo della durezza temporanea si dovrebbe impiegare nella formula l'alcalinità totale. Abbiamo però visto che nelle acque naturali il valore dell'alcalinità totale espresso in parti di CaCO_3 per 100.000 di acqua è assai vicino a quello della durezza temporanea.

(**) Anche in questi casi si esegue tuttavia spesso un trattamento con calce, abbinandolo, come visto sopra, al pretrattamento di chiarificazione per coagulazione.

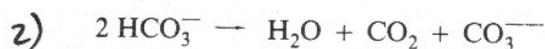
Se, caso più comune, l'eccesso di reattivo è limitato al carbonato sodico, questo, essendo un sale che deriva da un acido debole e da una base forte, subisce l'idrolisi



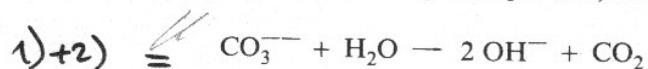
o meglio, in forma ionica



A freddo l'idrolisi sarebbe molto limitata, essendo gli equilibri soprascritti notevolmente spostati verso sinistra; il pH raggiungerebbe valori attorno a 9, il che rappresenta un optimum, poiché l'ambiente leggermente basico impedisce fenomeni di corrosione senza peraltro dare origine alla fragilità caustica. In caldaia però a causa dell'elevazione di temperatura il carbonato acido di sodio non è stabile, o meglio gli ioni HCO_3^- tendono a decomporsi secondo la reazione



Di conseguenza gli equilibri di idrolisi finiscono per spostarsi completamente verso destra, favoriti in questo anche dal fatto che alla temperatura di ebollizione la solubilità dell'anidride carbonica nell'acqua diventa nulla e quindi anche tale composto viene allontanato. Come somma delle due reazioni ioniche (i termini della prima vanno moltiplicati per due) abbiamo infatti



o, in forma molecolare,



Tutto l'eccesso di carbonato sodico finisce per trasformarsi in definitiva in idrossido di sodio.

Qualora si voglia ridurre a valori quasi nulli la durezza di un'acqua ricorrendo a metodi di precipitazione, il metodo alla calce-soda va abbinato con il *metodo al fosfato trisodico*. L'aggiunta di questo reattivo, che di solito viene impiegato nella forma commerciale di dodecaidrato $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, porta all'eliminazione della durezza a causa della precipitazione dei sali di calcio e magnesio sotto forma di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ estremamente poco solubili (*).

(*) Talvolta precipitano anche sali basici del tipo delle idrossiapatiti, p.es. $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$

Le reazioni che intervengono durante il processo possono essere così schematizzate



Un eventuale eccesso di reattivo non provoca in questo caso inconvenienti. Anche il fosfato sodico subisce in effetti l'idrolisi, ma non dando questa origine a prodotti volatili o decomponibili è sempre assai limitata, di modo che l'ambiente non può mai diventare eccessivamente basico.

Con il metodo al fosfato trisodico è possibile far scendere la durezza dell'acqua a valori inferiori a 1 grado francese. Il reattivo è però piuttosto costoso per cui non viene mai impiegato per abbattere tutta la durezza originariamente presente, ma si preferisce togliere prima il grosso con un trattamento alla calce-soda eseguito con un difetto di reattivo ed eliminare poi con Na_3PO_4 il 10-15% di durezza residua.

I metodi di eliminazione della durezza per scambio ionico sono basati oggi, abbandonato quasi del tutto il vecchio metodo delle permutiti inorganiche, sull'uso di *resine scambiatrici di ioni in ciclo sodico*; di essi parleremo perciò dopo aver trattato in modo generale delle resine scambiatrici nel paragrafo dedicato alla demineralizzazione delle acque.

Fragilità caustica

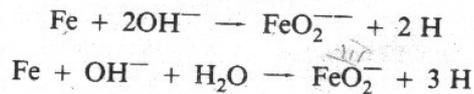
Con il nome di fragilità caustica si intende un particolare fenomeno di corrosione dell'acciaio, che si può verificare nelle caldaie in zone sottoposte ad elevate sollecitazioni meccaniche ed in presenza di acqua ad elevata basicità. Per sollecitazioni in questo caso non si devono intendere quelle dovute alla pressione di esercizio della caldaia, ma quelle create localmente dalle lavorazioni meccaniche antecedenti od eventualmente dalle operazioni di assemblaggio. Il fenomeno si manifesta con formazione di micro e macro fessure che si propagano fondamentalmente lungo i contorni dei grani cristallini in direzione perpendicolare a quella della tensione meccanica applicata.

La fragilità caustica rappresenta un caso particolare di corrosione sotto sforzo. Questo termine serve a designare un tipo di corrosione localizzata che si sviluppa con la formazione di cricche nella massa metallica e che si realizza sotto l'azione simultanea di una tensione meccanica e di un mezzo corrosivo relativamente blando, tale che in assenza di tensione avrebbe dato luogo a fenomeni corrosivi assai più limitati e di differente morfologia.

Come in tutti i casi di corrosione sotto sforzo il meccanismo chimico-fisico

della fragilità caustica non è ben chiaro. Secondo una teoria un po' semplificata, ma probabilmente non lontana dal vero, si può assumere che gli aspetti più strettamente chimici del fenomeno possano essere spiegati come segue.

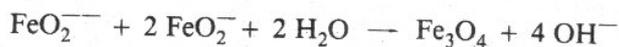
Nelle zone rese maggiormente reattive a causa delle distorsioni e delle imperfezioni del reticolo cristallino provocate dalle tensioni meccaniche il ferro, che è dotato di deboli proprietà anfotere, reagisce con gli ioni OH^- con formazione di ioni FeO_2^{--} e FeO_2^- e svolgimento di idrogeno nascente:



Queste reazioni sono molto lente e possono avvenire solo in presenza di soluzioni di idrossidi alcalini con concentrazioni dell'ordine di almeno un centinaio di grammi per litro, enormemente superiori quindi a quelle (2-3 g/litro) che, anche nelle condizioni più sfavorevoli, si possono verificare nell'intera massa dell'acqua di alimentazione di una caldaia. Concentrazioni così elevate possono però aversi, come è stato anche verificato sperimentalmente, sotto le teste dei chiodi, in corrispondenza dei giunti tra lamiera e lamiera, e in tutti i punti in genere in cui esistano spazi capillari nei quali sia lento il ricambio di liquido e sia invece elevata l'evaporazione. È proprio in queste zone che si manifestano in genere i fenomeni di fragilità caustica, molto più comuni infatti nelle vecchie caldaie chiodate.

L'idrogeno prodotto nella reazione sopra scritta in parte si svolge allo stato molecolare, ma in parte si scioglie nell'acciaio, causandone già in questo modo un infragilimento che favorisce la propagazione della cricca. L'idrogeno disciolto può poi in parte reagire con il carbonio dell'acciaio dando luogo alla formazione di idrocarburi gassosi il cui sviluppo è causa di forti sovrappressioni locali.

Il fenomeno sarebbe in ogni caso limitato se gli ioni FeO_2^{--} e FeO_2^- , corrispondenti ad acidi debolissimi, non subissero in presenza di acqua bollente una decomposizione di tipo idrolitico rimettendo in ciclo gli ioni OH^- e dando contemporaneamente origine a magnetite (*) insolubile:



La magnetite, anche per effetto dello stato di tensione meccanica del metallo, non precipita però sotto forma di una pellicola aderente alla superficie dell'acciaio e l'attacco può così proseguire.

(*) Si tratta più probabilmente di un ossido ferroso-ferrico idrato. Il termine magnetite e la relativa formula vengono usati per semplicità.

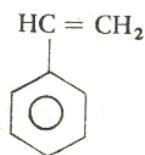
Demineralizzazione

Per molti impieghi, tipico e già illustrato quello dell'alimentazione di caldaie ad alta pressione, ma possiamo anche citare ad esempio fra gli altri l'industria farmaceutica, l'industria fotografica, l'elettronica e perfino in taluni casi quella della preparazione delle bibite gasate, non è sufficiente l'allontanamento delle sostanze in sospensione e dei sali che danno durezza, ma bisogna procedere all'eliminazione completa o quanto meno ad una drastica riduzione di tutte le sostanze disciolte. Queste, salvo casi eccezionali, sono rappresentate quasi totalmente da sostanze inorganiche presenti in forma ionica, donde la necessità di procedere ad una demineralizzazione o deionizzazione.

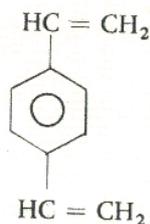
Il risultato viene ottenuto facendo venire a contatto l'acqua con sostanze di natura organica, ovviamente insolubili nell'acqua stessa, capaci di scambiare atomi in esse contenuti con ioni della soluzione. Queste *resine scambiatrici* si dividono in *cationiche* ed *anioniche*.

Le resine cationiche sono capaci di cedere alla soluzione ioni H^+ e di asportarne cationi metallici (Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , ...). Le resine anioniche, invece, cedono alla soluzione ioni OH^- e portano via gli altri anioni (Cl^- , SO_4^{--} , ...). Le resine sia anioniche che cationiche si possono ancora suddividere in forti e deboli. Le resine cationiche deboli possono esercitare le loro proprietà scambiatrici solo in ambiente neutro o basico, le forti anche in ambiente acido. Le resine anioniche deboli sostituiscono con ossidrioni solo gli anioni che derivano da acidi forti, le anioniche forti sostituiscono anche gli anioni che derivano da acidi deboli.

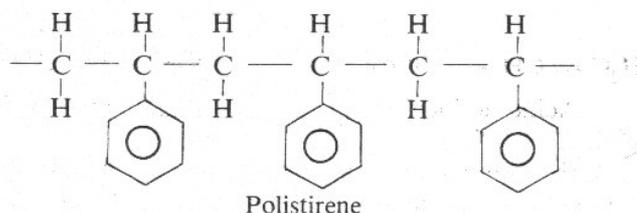
Le resine cationiche forti di più comune impiego nel campo del trattamento delle acque vengono ottenute con un processo chimico, il cui primo stadio è rappresentato dalla polimerizzazione di una miscela costituita per circa il 90% da *stirene* e per il resto da *para-divinilbenzene*



Stirene
(feniletilene, vinilbenzene)



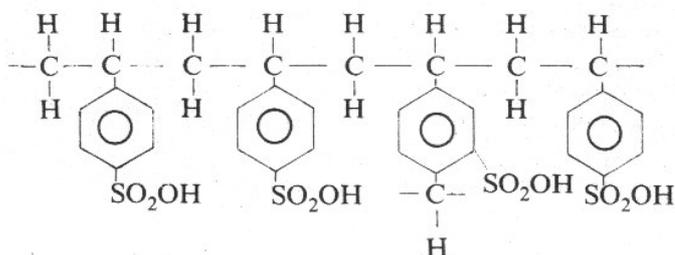
p-divinilbenzene



Polistirene

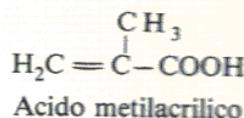
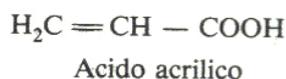
La polimerizzazione avviene nel modo classico dei composti a doppio legame carbonio-carbonio, attraverso cioè l'apertura di uno dei due legami, la saturazione intermolecolare delle valenze resesi libere e la conseguente formazione di lunghe catene polimeriche. La presenza del divinilbenzene fa sì che le catene di polistirene siano collegate ogni tanto fra loro da legami trasversali che danno al polimero uno sviluppo tridimensionale, aumentandone così la resistenza meccanica e diminuendone la tendenza al rigonfiamento in presenza di acqua.

Il prodotto ottenuto dalla polimerizzazione costituisce solo uno scheletro di supporto ed è completamente privo di proprietà scambiatrici. Queste vengono ottenute mediante l'introduzione di *gruppi solfonici* — SO_2OH . A questo scopo i granuli del polimero vengono fatti reagire a circa 100°C con acido solforico concentrato. Si introduce in tal modo un gruppo solfonico per ogni anello benzenico, in posizione orto o para rispetto ai punti di collegamento con la catena. L'idrogeno dei gruppi solfonici è unito al resto della molecola con legami di tipo ionico e può così staccarsi dal polimero attraverso una reazione di doppio scambio per essere sostituito da cationi metallici. È ovvio che ogni catione sostituirà un numero di ioni H^+ pari alla sua valenza.



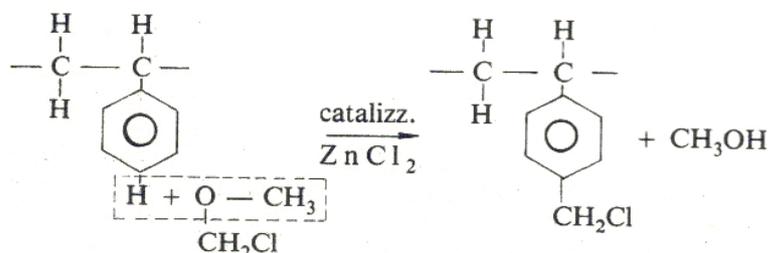
Catena polimerica solfonata

Le resine cationiche di tipo debole contengono gruppi carbossilici o fenolici invece dei gruppi solfonici. Le più importanti sono ottenute per polimerizzazione dell'*acido acrilico o metilacrilico* con l'aggiunta anche qui di piccole quantità di divinilbenzene. Date le loro caratteristiche queste resine non sono in grado di eliminare tutti gli ioni metallici presenti nelle acque e non possono dunque essere utilizzate, se non associate a resine forti, nei processi di deionizzazione completa.

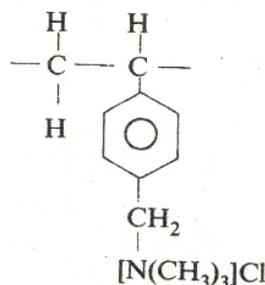


Le resine di tipo anionico devono evidentemente contenere gruppi a carattere basico, che sono rappresentati da *radicali amminici secondari o terziari* nel caso delle resine deboli e da *radicali ammonici quaternari* nel caso delle resine forti.

Lo scheletro di base è costituito anche in questo caso dal polistirene modificato. Esso viene dapprima trattato con etere clorometilico $\text{CH}_2\text{ClOCH}_3$ in presenza di ZnCl_2 che funge da catalizzatore. Si ha eliminazione di alcol metilico e introduzione di un gruppo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ per ogni anello benzenico. Si fa reagire poi la resina con una ammina terziaria, in genere la trimetilammina. Avvie-



ne una reazione del tutto simile a quella che ha luogo tra l'ammoniaca e l'acido cloridrico ($\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$) con formazione di un sale ammonico quaternario, che possiamo considerare come un derivato del cloruro di ammonio nel quale i quattro atomi di idrogeno sono sostituiti da quattro radicali alchili; questi sono nel caso in esame rappresentati da tre radicali metilici e dalla catena polimerica. Il polimero così trattato è, analogamente alle resine cationiche, una sostanza giallo-brunastra, insolubile in acqua.



Il cloro è unito al resto della molecola da un legame di natura ionica, ed è così sostituibile da altri gruppi anionici. Mettendo la resina in contatto con una soluzione acquosa di NaOH si ha la reazione di doppio scambio



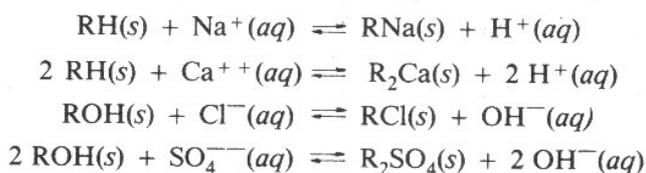
e si ottiene finalmente la resina anionica forte desiderata, in grado di sostituire gli anioni di qualunque tipo con un numero equivalente di ioni OH^- .

Le resine anioniche deboli sono preparate in modo del tutto analogo, sosti-

tuendo però la trimetilammina con la mono o la dimetilammina. La resina finita invece di un gruppo ammonico quaternario viene così a contenere un gruppo amminico secondario o terziario, il gruppo funzionale ha caratteristiche basiche meno spiccate e di conseguenza, come già si è accennato, le resine anioniche deboli sono in grado di sostituire solo gli anioni che derivano da acidi forti.

Schematizzando, le resine cationiche possono essere rappresentate con la formula RH , le anioniche con la formula ROH .

Un'acqua contenente sali, e dunque ioni, disciolti darà luogo venendo a contatto con le resine a reazioni del tipo



Gli ioni metallici e gli anioni entrano a far parte della resina scomparendo così dalla soluzione.

Le reazioni sopra scritte sono reazioni di equilibrio e come tali possono avvenire in entrambi i sensi. In altre parole se un'acqua contenente ioni metallici viene posta a contatto con una resina cationica in forma acida, gli ioni metallici sostituiscono gli idrogeni dei gruppi solfonici; se invece una resina dove la maggior parte degli idrogeni scambiabili sono già stati sostituiti con ioni metallici viene messa a contatto con un'acqua ad elevato tenore di ioni H^+ , questi prendono il posto degli ioni metallici, che ripassano in soluzione. Analogamente avviene fra anioni dei residui acidi e ioni OH^- nel caso delle resine anioniche.

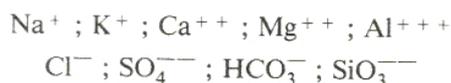
Il fenomeno anzi è di carattere più generale, reazioni di scambio potendosi anche avere fra due differenti ioni metallici o fra due differenti anioni. Ad esempio nelle resine cationiche gli ioni Na^+ possono essere sostituiti da ioni Ca^{++} , e viceversa.

Per la demineralizzazione delle acque si fa uso di *impianti a colonna* simili ai filtri a pressione. Le resine, che si presentano sotto forma di granuli delle dimensioni di qualche millimetro, sono contenute in recipienti cilindrici di diametro variabile da 50 cm a 2-3 metri e di altezza di poco superiore al diametro. Sul fondo sono situati i dispositivi di drenaggio dell'acqua trattata, annegati di solito in una graniglia silicea di granulometria decrescente dal basso all'alto, la quale serve di supporto per il materiale scambiatore vero e proprio. Al di sopra c'è sempre uno spazio vuoto, la cui altezza è pari a circa la metà di quella dello strato di resina e che ha lo scopo di permettere la espansione di quest'ultima durante il lavaggio.

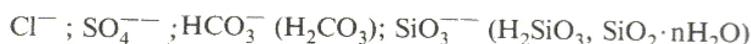
L'acqua da trattare viene immessa dall'alto. Salvo il caso del sistema a letto misto di cui si parlerà più avanti, ogni colonna contiene resine di un unico tipo.

L'impianto più semplice, se non il più economico, è costituito da due sole colonne, la prima riempita con granuli di resina cationica forte, la seconda con granuli di resina anionica pure forte.

Supponiamo che all'inizio nell'acqua siano disciolti gli ioni:



All'uscita dalla prima colonna la situazione sarà la seguente:



Tutti, o nella pratica quasi tutti, gli ioni metallici sono stati sostituiti da un numero equivalente di ioni H^+ e a questo punto l'acqua ha di conseguenza una reazione decisamente acida. Nella seconda colonna un fenomeno analogo avviene per gli anioni, che vengono sostituiti da un numero equivalente di ioni OH^- . Non appena messi in libertà dalla resina gli ossidrioni si uniscono agli ioni H^+ per dare origine a molecole d'acqua. All'uscita della seconda colonna l'acqua è dunque neutra e contiene solo quegli ioni H^+ e OH^- la cui concentrazione corrisponde al prodotto ionico dell'acqua alla temperatura cui si opera.

Le colonne non possono continuare a funzionare indefinitamente, ma dopo un certo tempo si esauriscono, in quanto buona parte degli atomi di idrogeno e dei gruppi ossidrilici scambiabili sono stati sostituiti e le reazioni di scambio non possono più avere luogo. Il fenomeno ha inizio negli strati superiori del letto di resina e si estende progressivamente verso il basso, finché ad un certo punto la colonna non riesce più a trattenere gli ioni sciolti nell'acqua. Esso è reso evidente dal grafico di fig. 2.3, riferentesi ad una colonna cationica; in ascisse è riportato il volume di acqua effluo e in ordinate la concentrazione relativa degli idrogenioni e degli ioni metallici. La colonna è da considerare esaurita quando si è raggiunto il punto *A*, superato il quale la concentrazione degli ioni metallici in uscita non è più sensibilmente uguale a zero.

La *rigenerazione* delle resine cationiche esaurite si effettua facendole venire a contatto con una soluzione a concentrazione abbastanza elevata di ioni H^+ , in pratica con una soluzione al 4-6% di acido cloridrico. Avvengono così reazioni del tipo $\text{RNa} + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH} + \text{Na}^+$. L'acido solforico, più economico del cloridrico e che in teoria andrebbe ugualmente bene, non viene di solito usato perché con gli ioni liberati dalla resina dà origine a CaSO_4 poco solubile, che potrebbe precipitare otturando i pori della resina e diminuendone la capacità di scambio.

La rigenerazione delle resine anioniche forti si effettua facendole venire a contatto con una soluzione di idrossido di sodio e provocando in tal modo reazioni del tipo $RCl + OH^- \rightarrow ROH + Cl^-$.

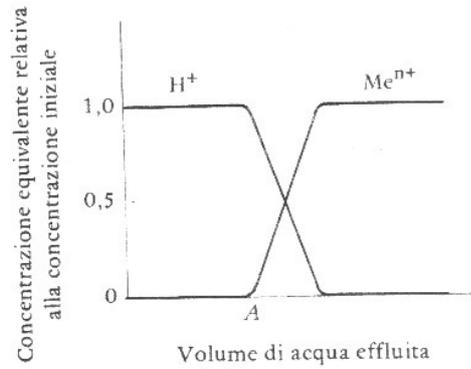


Fig. 2.3

Una misura delle proprietà scambiatrici delle resine è data dalla cosiddetta *capacità di scambio*, o *potere di scambio*, che indica, esprimendola solitamente in grammi di carbonato di calcio ad essa equivalenti, la quantità di ioni scambiabili da un litro di resina.

La capacità di scambio effettiva o operativa è sempre nettamente inferiore a quella teorica e dipende dal cosiddetto *livello rigenerativo*, cioè dalla quantità di rigenerante utilizzata nell'operazione di rigenerazione. Ciò è ben visibile in fig. 2.4 che si riferisce ad una resina cationica forte rigenerata con soluzioni di acido cloridrico.

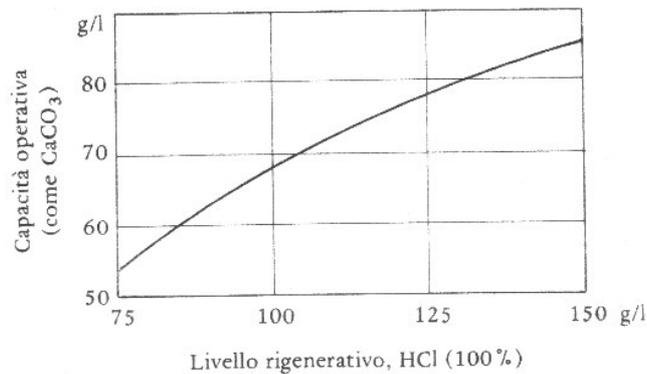
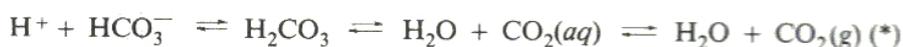


Fig. 2.4 - Capacità operativa a diversi livelli rigenerativi per una resina cationica forte.

Il consumo dei reattivi rigeneranti incide notevolmente sul costo del processo di deionizzazione, anche perchè trattandosi di spostare il più completamente possibile all'indietro delle reazioni di equilibrio, occorre, specie con le resine forti, che essi siano impiegati in quantitativo notevolmente superiore al teorico.

Un certo risparmio può essere ottenuto introducendo altre colonne oltre alle due citate in precedenza. Un primo accorgimento consiste nell'interporre fra di esse una *torre di degasaggio*. Si tenga infatti presente che l'acqua uscente dalla colonna riempita con resina cationica forte contiene contemporaneamente idrogenioni e ioni HCO_3^- . In essa dunque si realizza la seguente catena di equilibri



L'ultimo equilibrio, di carattere puramente fisico, è regolato, almeno qualitativamente, dalla legge di Henry ed esso a parità di temperatura sarà spostato tanto più verso destra quanto più bassa è nella fase gassosa la pressione parziale della CO_2 .

Nella torre di degasaggio si insuffla aria dal basso, mantenendo in tal modo la pressione dell'anidride carbonica a valori talmente piccoli che la serie di equilibri sopra riportati è spostata in modo praticamente completo verso destra; vengono così eliminati gli ioni HCO_3^- , che costituiscono spesso la frazione più consistente degli anioni e che non devono più essere tolti nella colonna a resina anionica, la cui frequenza di rigenerazione viene ad essere notevolmente ridotta.

Un'economia ancora maggiore si ottiene inserendo nell'impianto, subito prima o subito dopo la torre di degasaggio, una colonna con resina anionica debole, la quale può essere rigenerata facendo uso di reattivi meno costosi dell'idrossido di sodio, per esempio soluzioni di carbonato sodico, o comunque soluzioni di NaOH più diluite e in quantità inferiore di quelle necessarie per rigenerare le resine forti. Anche qualora si impieghino soluzioni di Na_2CO_3 il vero agente rigenerante è rappresentato sempre dagli ioni OH^- , ma nel caso delle resine anioniche deboli è sufficiente che essi siano presenti nella piccola concentrazione derivante dalla idrolisi del carbonato.

La colonna a resine anioniche deboli elimina solo gli anioni derivanti da

(*) Essendo l'acido carbonico un acido molto debole e instabile i primi due equilibri sono sempre spostati fortemente verso destra e il numero di ioni HCO_3^- liberi è già all'uscita della colonna riempita di resina cationica estremamente piccolo, mentre nell'acqua sono presenti acido carbonico e anidride carbonica libera. Se non si procedesse però all'eliminazione di tali due composti prima dell'entrata dell'acqua nella colonna riempita di resina anionica forte, questa, catturando gli ioni HCO_3^- , farebbe spostare nuovamente gli equilibri verso sinistra e gli ioni HCO_3^- presenti inizialmente nell'acqua grezza di partenza finirebbero per essere tutti o quasi tutti assorbiti dalla resina con un suo rapido esaurimento.

acidi forti, in pratica Cl^- , SO_4^{2-} ed eventualmente NO_3^- ; tenendo però presente che gli ioni HCO_3^- vengono a loro volta eliminati nella torre di degasaggio, si ha che gli ioni presenti nell'acqua all'uscita della terza torre (vedi schema di fig. 2.5) si riducono ai soli SiO_3^{2-} (e agli idrogenioni che li accompagnano),

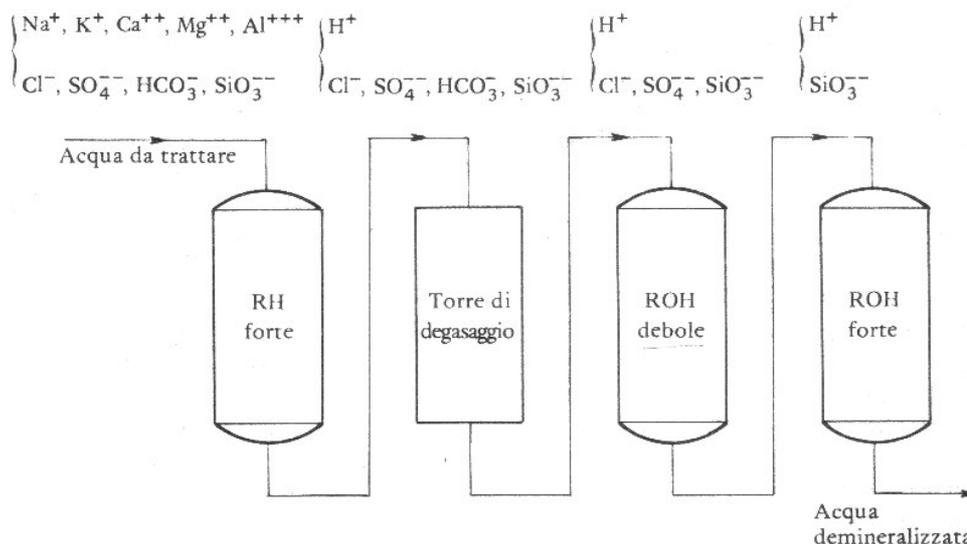


Fig. 2.5 - Impianto di demineralizzazione a tre colonne e torre di degasaggio.

la cui concentrazione è per solito assai bassa e la cui presenza può essere talora tollerata. Qualora si rendesse necessaria anche la loro eliminazione, ad esempio nel caso di acqua destinata ad alimentare caldaie ad elevata pressione, questa può essere ottenuta inserendo al termine dell'impianto una colonna a resina anionica forte, che, lavorando assai poco, necessiterà di rigenerazioni estremamente poco frequenti (*).

Impianti ancora più complessi presentano a monte di ogni altra una colonna riempita di resina cationica debole. In presenza di acque ad elevata durezza temporanea, quindi ricche di ioni HCO_3^- , la resina cationica debole può esercitare una certa azione deionizzante. Gli ioni H^+ messi in libertà da reazioni

(*) In realtà nell'acqua sarà presente anche silice in forma colloidale. Si può però ammettere che questa sia legata ai silicati dal doppio equilibrio.



e che dunque eliminando gli ioni SiO_3^{2-} anch'essa venga eliminata.

del tipo $2 \text{RH} + \text{Ca}^{++} \rightarrow \text{R}_2\text{Ca} + 2 \text{H}^+$ si combinano in effetti subito in gran parte con gli ioni HCO_3^- dell'acqua per dare origine ad acido carbonico o ad anidride carbonica e l'ambiente rimane pressochè neutro, permettendo, finchè è presente un eccesso di idrocarbonationi liberi, il prosieguo della reazione.

In contatto con soluzioni a bassa concentrazione di ioni disciolti, quali in genere le acque da depurare, le resine presentano una molto maggiore tendenza a catturare gli ioni bivalenti che non i monovalenti, di conseguenza all'uscita della colonna riempita di resina cationica debole l'acqua avrà perso gran parte della sua durezza temporanea. I cationi metallici ancora in soluzione saranno poi eliminati nella susseguente colonna a resina cationica forte.

L'impianto iniziale di una colonna a resina cationica debole presenta il vantaggio che tali resine possono essere rigenerate utilizzando soluzioni acide a più bassa concentrazione e in minor quantità di quelle necessarie per le resine forti.

Nei casi in cui i quantitativi di acqua demineralizzata da produrre siano piccoli si può fare uso di impianti ad una sola colonna nella quale sono mescolati alla rinfusa granuli di resina cationica forte e di resina anionica forte. Colonne di questo tipo vengono dette a *letto misto* ed agiscono in pratica come una serie successiva di un numero elevatissimo di colonne cationiche ed anioniche, di modo che l'acqua in uscita risulta particolarmente pura. In piccole colonne di laboratorio, più facilmente controllabili, si è riusciti ad ottenere acqua con una conduttività specifica a 18 °C inferiore $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$, valore assai vicino a quello ($0,037 \mu\text{S}/\text{cm}$) che alla stessa temperatura presenta l'acqua assolutamente esente da sostanze disciolte. Per queste caratteristiche una colonna a letto misto compare talvolta anche negli impianti industriali come ultima della serie, dopo cioè quella a resine anioniche deboli, allo scopo di trattenerne le piccole quantità di ioni che siano eventualmente riusciti a sfuggire alla demineralizzazione da parte delle precedenti colonne.

Le colonne a letto misto presentano qualche difficoltà nella rigenerazione, essendo necessario procedere ad una preventiva separazione delle due resine, che devono essere rigenerate da reattivi diversi. Questa separazione, anche se non perfetta, può essere realizzata sfruttando il fatto che i granuli di resina cationica hanno una densità leggermente superiore rispetto a quelli di resina anionica. Una volta esaurita la colonna il letto di resina viene fatto investire dal basso da un violento getto di acqua che provoca un rimescolamento e fa salire i granelli lungo la colonna; interrompendo il getto e lasciando defluire gradualmente l'acqua i granuli si depositano classificandosi idraulicamente: i più pesanti (resina cationica) sul fondo, i più leggeri (resina anionica) nella parte superiore (vedi fig. 2.6). A questo punto si introduce dall'alto una soluzione di idrossido di sodio che provoca nelle resine anioniche esaurite reazioni del tipo



nelle cationiche

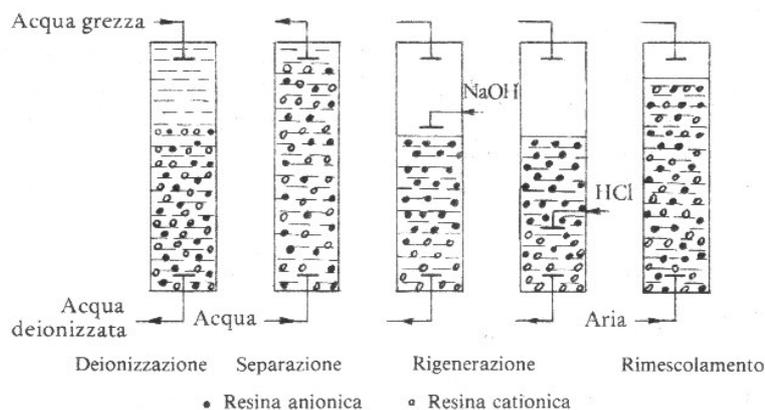


Fig. 2.6 - Schema di rigenerazione per colonna a letto misto.

Dopo il passaggio della soluzione di idrossido di sodio avremo così nella parte superiore una resina anionica rigenerata, nella parte inferiore una resina cationica prevalentemente in forma sodica. Si introduce poi una soluzione di acido cloridrico in modo che passi solo attraverso la resina cationica, che viene in tal modo anch'essa rigenerata



A questo punto si procede ad un lavaggio con acqua demineralizzata per allontanare l'eccesso di rigenerante e si rimescolano infine i granuli di resina con un getto di aria compressa proveniente dal basso, nella caduta in aria la differenza di densità si fa sentire molto poco e la deposizione non è più selettiva.

Dolcificazione con resine scambiatrici.

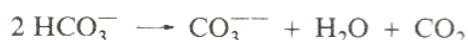
Oltre che per la demineralizzazione le resine scambiatrici di ioni sono oggi largamente impiegate anche per l'eliminazione della durezza. È sufficiente a questo scopo far passare l'acqua da depurare attraverso un'unica colonna di resine cationiche in forma sodica, cioè di resine in cui gli atomi di idrogeno dei gruppi solfonici siano stati preventivamente sostituiti con atomi di sodio. La durezza viene eliminata attraverso reazioni del tipo





Le colonne esaurite vengono rigenerate facendole attraversare da una soluzione al 8-15% di cloruro sodico, in presenza della quale le reazioni sopra scritte avvengono in senso inverso. Con un processo di questo tipo la durezza viene ridotta a valori dell'ordine di 0,1-0,2 gradi francesi.

Nel caso di acque ad elevato tenore di durezza temporanea si ha però l'inconveniente che dopo il trattamento a resina sodica esse contengono ancora forti quantitativi di ioni HCO_3^- . Se l'acqua viene usata per alimentare caldaie questi a caldo si trasformano in ioni CO_3^{--} :



I carbonationi si idrolizzano poi secondo la reazione



A caldo, per la continua distruzione degli ioni HCO_3^- , l'equilibrio finisce per spostarsi completamente verso destra e come somma delle due reazioni si ha



L'acqua diventa in tal modo decisamente alcalina con gli eventuali pericoli di cui si è già parlato a proposito della fragilità caustica.

In casi del genere si preferisce talvolta utilizzare un impianto a due colonne in parallelo: una riempita di resine cationiche forti in forma sodica, l'altra di resine cationiche forti in forma idrogeno. Una parte dell'acqua viene fatta passare attraverso la prima colonna, dove si realizza la sostituzione degli ioni calcio e magnesio con ioni sodio. Un'altra porzione, più o meno grande a seconda del valore della durezza temporanea iniziale, viene invece fatta passare attraverso la seconda colonna, nella quale tutti gli ioni metallici sono sostituiti con ioni idrogeno; le due frazioni vengono poi rimescolate e inviate eventualmente a una torre di degasaggio: gli ioni H^+ si uniscono agli HCO_3^- per formare acqua ed anidride carbonica e la potenziale alcalinità viene così notevolmente ridotta.

Un'altra soluzione può essere quella di anteporre alla colonna con la resina cationica forte in forma sodica una colonna riempita di resina cationica debole in forma idrogeno e una torre di degasaggio. Come già visto sopra nelle acque a elevata durezza temporanea le resine cationiche deboli sostituiscono una parte degli ioni metallici con ioni H^+ , questi si uniscono subito agli ioni HCO_3^- per dare origine ad acido carbonico o anidride carbonica, che verranno poi eliminati nella torre di degasaggio. L'acqua perde così una buona parte degli ioni HCO_3^- e il pericolo degli inconvenienti sopra descritti risulta molto ridotto.

Secondo un altro metodo ancora l'acqua grezza può essere inizialmente

trattata con Ca(OH)_2 che elimina la durezza temporanea, e con essa gli ioni HCO_3^- , secondo le reazioni viste a proposito del processo alla calce-soda.

Distillazione.

L'allontanamento di tutte le sostanze disciolte, e non solo quelle di natura ionica come nella demineralizzazione, può essere ottenuto anche attraverso il processo fisico della distillazione, che consiste nel trasformare l'acqua in vapore e nel condensare nuovamente questo a liquido.

Lo svantaggio principale del processo risiede nel suo costo relativamente elevato. Per trasformare 1 kg di acqua liquida a $20\text{ }^\circ\text{C}$ in vapore a $100\text{ }^\circ\text{C}$ occorrono infatti circa 620 kcal, di cui 80 per portare l'acqua liquida a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e 540 per ottenere l'evaporazione a questa temperatura. È vero che tutto questo calore viene riceduto dall'acqua nella condensazione e nel raffreddamento, ma il suo ricupero non è facile e risulta quasi nullo negli evaporatori di tipo più semplice, dove anzi a causa delle inevitabili perdite di calore il consumo di energia può salire a valori dell'ordine del migliaio di kilocalorie per kilogrammo di acqua.

La difficoltà principale consiste nell'ottenere che il calore di condensazione del vapore possa venire trasmesso all'acqua liquida da evaporare, il che avviene solo se tra vapore ed acqua si stabilisce un certo salto termico.

Nella pratica industriale si impiegano soprattutto il metodo della termocompressione e quello degli evaporatori a multiplo effetto.

La distillazione per *termocompressione* viene in genere utilizzata quando i quantitativi di acqua pura da produrre siano relativamente piccoli. Il procedimento è illustrato nello schema di figura 2.7. Nella caldaia contenente l'acqua

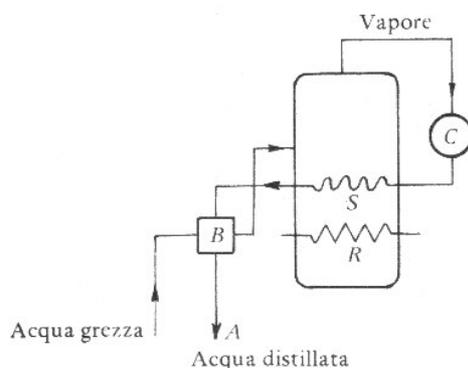


Fig. 2.7 - Distillazione mediante termocompressione.

da distillare sono immersi un serpentino a vapore vivo o una resistenza elettrica R destinati a fornire il calore necessario per l'avvio del processo portando all'ebollizione e facendo evaporare una piccola parte dell'acqua. Il vapore prodotto, aspirato dal turbocompressore C che ne aumenta la pressione e quindi la temperatura, è inviato poi nel serpentino S immerso nella caldaia. Il vapore si trova ora ad una temperatura leggermente superiore a quella dell'acqua in ebollizione cui può così cedere il suo calore di condensazione, trasformandosi finalmente in acqua distillata, che viene raccolta in A , facendola prima passare nello scambiatore di calore B , in cui cede una parte del suo calore all'acqua di alimentazione della caldaia. Il dispendio di energia termica è limitato alla fase iniziale del processo, mentre, una volta l'impianto a regime, il consumo si riduce a quello dell'energia necessaria per azionare il compressore.

Un impianto di *evaporatori a multiplo effetto*, vedi schema di fig. 2.8, con-

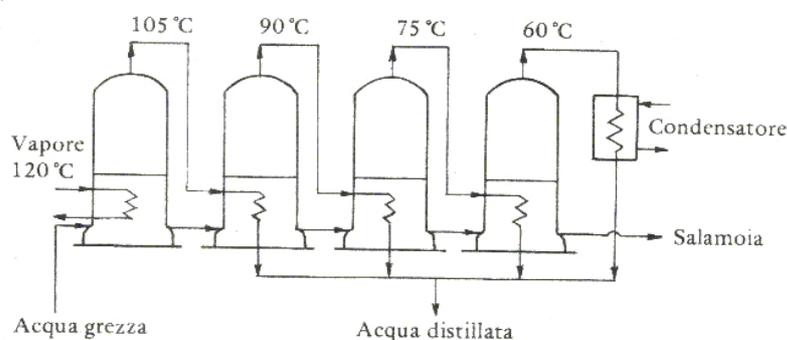


Fig. 2.8 - Schema di impianto di distillazione a multiplo effetto.

siste in una serie di caldaie (sino a 10 e più) nelle quali si mantengono pressioni via via decrescenti, in modo da diminuire pure dall'una all'altra la temperatura di ebollizione dell'acqua. L'acqua della prima caldaia è portata all'ebollizione da vapore surriscaldato prodotto esternamente all'impianto, che si condensa in acqua distillata. Il vapore prodotto nella prima caldaia passa a sua volta in un serpentino immerso nell'acqua della seconda, dove a causa della pressione minore la temperatura di ebollizione è più bassa e le condizioni sono dunque tali da permettere la cessione del calore di condensazione. Il vapore del serpentino si trasforma in acqua distillata, il vapore prodotto passa nella terza caldaia, e così via.

Con il quantitativo di calore necessario ad evaporare un kilogrammo di acqua nel processo a multiplo effetto si dovrebbero in teoria produrre tanti chili di acqua distillata quanti sono gli stadi (caldaie) del processo. In pratica per le inevitabili perdite il consumo è circa il doppio.

I procedimenti di distillazione sopra descritti, soprattutto quello a multiplo effetto, si prestano bene per produrre acqua distillata a partire da acqua grezza a contenuto salino non troppo elevato. Con acque molto salate la formazione di incrostazioni sui serpentini crea gravi difficoltà, tali da ridurre notevolmente la convenienza del processo. Essi dunque trovano relativamente scarsa applicazione nel sempre più importante problema della produzione di acqua dolce a partire dall'acqua del mare o da acque salmastre.

Più vantaggiosi in questi casi risultano altri procedimenti, fra i quali vogliamo almeno ricordare il *metodo ad evaporazione rapida* o, meglio, *evaporazione per espansione* (flash evaporation). Nella sua forma più tipica un impianto ad evaporazione rapida consiste in una serie di camere a pressione ridotta e via via decrescente, nella prima delle quali viene immesso un getto di acqua calda. Per effetto della brusca diminuzione di pressione una parte dell'acqua evapora adiabaticamente a spese del calore sensibile dell'acqua rimasta liquida, che entra poi nelle camere successive. I vapori prodotti vengono condensati su un fascio tubiero nel quale passa l'acqua da evaporare che viene così preriscaldata. Non esiste in questo caso una superficie di evaporazione, ma solo una superficie di condensazione, si evita così la formazione di incrostazioni.

Dissalazione per congelamento.

L'eliminazione delle sostanze disciolte nell'acqua può essere ottenuta anche attraverso processi di congelamento. Come è infatti noto dalla chimica generale al raffreddamento delle soluzioni diluite si separano per primi allo stato solido cristalli del solvente puro: nel caso dell'acqua di mare o delle acque salmastre ghiaccio del tutto privo di sostanze estranee.

I procedimenti di purificazione dell'acqua basati sul congelamento sembrano a prima vista presentare parecchi vantaggi sulla distillazione; fra i principali il fatto che il calore di fusione dell'acqua è di sole 80 kcal/kg, cioè circa sette volte più piccolo del calore di evaporazione, e che operando a bassa temperatura i fenomeni di corrosione dei contenitori e delle apparecchiature sono molto più limitati, inoltre non si ha in questo caso formazione di incrostazioni. Esistono però anche gravi inconvenienti di carattere pratico legati al molto maggior tempo necessario per ottenere il passaggio di stato liquido-solido rispetto a quello richiesto per la trasformazione liquido-vapore, alla difficoltà di realizzare buoni scambi termici e soprattutto alla difficoltà di allontanare dai cristalli di ghiaccio prima della rifusione la pellicola di salamoia salina concentrata che essi trattengono in superficie per capillarità ed adesione.

È probabile che con il tempo buona parte di questi inconvenienti possano essere superati e che i processi di dissalazione per congelamento diventino fra i più pratici ed economici; gli impianti attualmente in funzione non producono

però più di poche decine di metri cubi di acqua dolce al giorno e sono da considerare ancora di carattere sperimentale.

Elettrodialisi.

Un altro metodo che può essere utilizzato per demineralizzare o quanto meno per ridurre la carica salina di un'acqua è rappresentato dal cosiddetto processo di elettrodialisi.

L'acqua salmastra da depurare viene introdotta in una vasca (vedi schema di fig. 2.9) divisa in numerosi scomparti da una serie di setti, costituiti alternativamente da lamine di resine scambiatrici di tipo cationico e di tipo anionico. I setti del primo tipo sono permeabili ai cationi, ma non agli anioni; viceversa i setti del secondo tipo.

Fra i due scomparti estremi viene stabilita una certa differenza di potenziale, la quale fa sì che i cationi tendano a dirigersi verso l'elettrodo negativo e gli anioni verso l'elettrodo positivo. Consideriamo ora la situazione nei due scomparti contrassegnati con le lettere *B* e *D*, ammettendo per semplicità che l'unico sale sciolto nell'acqua sia rappresentato dal cloruro di sodio, scisso in ioni Na^+ e Cl^- . Gli ioni Na^+ presenti nello scomparto *B* tendono a portarsi al catodo, incontrano sulla loro strada una membrana cationica, per essi permeabile, la superano e abbandonano così *B*; gli ioni Cl^- tendono a portarsi all'anodo, incontrano una membrana anionica, la superano e lasciano anch'essi *B*. D'altra parte nello scomparto *D* è impossibile l'afflusso di nuovi ioni, poiché i cationi che dovrebbero arrivare dall'adiacente scomparto di sinistra non possono superare la membrana anionica e gli anioni che dovrebbero arrivare dall'adiacente scomparto di destra non possono superare la membrana cationi-

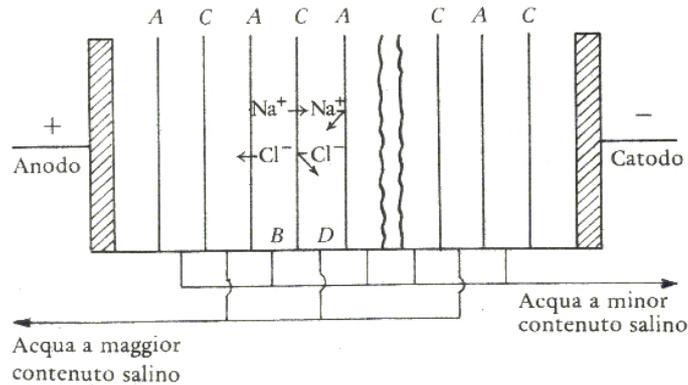


Fig. 2.9 - Cella di elettrodialisi.

ca. La concentrazione degli ioni disciolti in B va così via via diminuendo sino al limite a diventare nulla. Esattamente il contrario accade in D . Qui né gli anioni né i cationi possono lasciare lo scomparto perché nella loro direzione di moto trovano un setto per loro impermeabile, mentre invece altri ioni continuano ad affluire dalle zone vicine. Nello scomparto D dunque la soluzione si va sempre più concentrando.

Una situazione particolare è quella dei due scomparti terminali: in quello adiacente al catodo avviene la scarica degli ioni idrogeno dell'acqua (non del sodio perché nonostante la grande differenza di concentrazione il suo potenziale effettivo di scarica è ancora superiore a quello dell'idrogeno) e l'acqua diventa alcalina; nello scomparto adiacente all'anodo si scaricano gli ioni cloro e talvolta anche gli ossidrioni.

Poiché il consumo di energia elettrica è proporzionale al quantitativo di sali da eliminare e poiché al diminuire della concentrazione degli ioni disciolti la conduttività elettrica scende a valori troppo bassi, il processo di elettrodialisi non è utilizzabile quando si voglia ottenere una demineralizzazione completa, né quando si debbano trattare acque a contenuto salino molto elevato come per esempio l'acqua del mare, ma la sua applicazione è limitata al caso in cui si desideri trasformare un'acqua salmastra (contenuto salino 3-5 g/litro) in acqua potabile (contenuto salino 0,4-0,5 g/litro).

Osmosi inversa.

Si dicono semipermeabili quelle membrane che si lasciano attraversare dalle molecole del solvente, ma non dalle molecole o dagli ioni delle sostanze disciolte.

Se due soluzioni acquose di differente concentrazione sono separate da una membrana semipermeabile si origina attraverso questa un flusso di molecole di acqua dalla soluzione più diluita alla soluzione più concentrata. Il flusso si arresta quando il dislivello che si viene così a creare fra le due soluzioni è pari alla differenza fra le loro pressioni osmotiche. Se si esercita sulla soluzione più concentrata una pressione esterna più alta della differenza delle due pressioni osmotiche si avrà un flusso di acqua in senso inverso, dalla soluzione più concentrata alla soluzione più diluita.

Questo fenomeno, che costituisce appunto la cosiddetta osmosi inversa, può essere sfruttato per la demineralizzazione delle acque. Il principio del procedimento è schematicamente mostrato in fig. 2.10. Nello scomparto di sinistra si abbia l'acqua greggia da demineralizzare (S_1), nello scomparto di destra acqua pura o quasi pura (S_2); π_1 sia la pressione osmotica di S_1 , π_2 quella di S_2 (per acqua pura si ha $\pi = 0$) e sia M una membrana semipermeabile. Applicando ad S_1 una pressione $P > \pi_1 - \pi_2$ le molecole d'acqua fluiscono nel senso indicato dalla freccia.

La pressione osmotica delle acque da demineralizzare può raggiungere valori assai elevati. Ad esempio per acqua di mare di salinità media (35 grammi di sali disciolti per litro) la pressione osmotica a 20 °C è pari a circa 25 atmosfere; questo rappresenta quindi il valore minimo di contropressione per invertire la direzione dei fenomeni osmotici al contatto tra acqua di mare ed acqua pura.

In pratica negli impianti di dissalazione dell'acqua marina occorre esercitare pressioni molto più elevate, sino a circa 100 atmosfere; questo per avere valo-

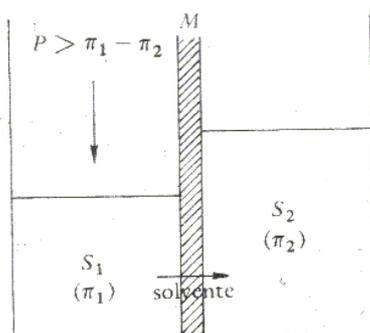


Fig. 2.10 - Principio di funzionamento dell'osmosi inversa.

ri convenienti del flusso di acqua attraverso la membrana, che, a parità di ogni altra condizione, è espresso dalla semplice relazione

$$F = K (\Delta P - \Delta \pi)$$

dove F è la portata del flusso di acqua per unità di superficie della membrana, ΔP la differenza di pressione applicata sulle due facce della membrana e $\Delta \pi$ la differenza di pressione osmotica fra le due soluzioni acquose a contatto attraverso la membrana stessa; K è una costante caratteristica della membrana detta comunemente *coefficiente di permeazione* (o di permeabilità).

Con acque salmastre $\Delta \pi$ è minore che con l'acqua di mare e quindi anche la contropressione da applicare esternamente risulta più piccola.

Le membrane semipermeabili utilizzate in pratica sono quasi tutte a base di acetato di cellulosa opportunamente trattato, esse risultano costituite da uno strato poroso dello spessore di circa 100 μm ($1 \mu\text{m} = 10^{-6}$ metri) ricoperto da una pellicola superficiale più compatta dello spessore di qualche decimo di μm . La semipermeabilità della membrana è data da questa pellicola superficiale, mentre lo strato poroso serve in pratica da supporto. Il tutto deve essere ulteriormente sorretto da un materiale permeabile all'acqua dotato di buone caratteristiche meccaniche.

Le membrane non sono mai perfettamente semipermeabili e insieme alle

molecole di acqua lasciano passare una piccola parte degli ioni disciolti, per cui l'acqua che si ottiene non è mai perfettamente pura. Il rapporto fra il numero di moli di sale respinte e quelle presenti nell'acqua grezza di alimentazione viene chiamato *fattore di reiezione*. Nelle membrane di impiego pratico esso si aggira su 0,96-0,97. In alcune membrane sperimentali si sono raggiunti valori prossimi a 0,99.

Nell'impiego col tempo le membrane tendono ad alterarsi con diminuzione sia del coefficiente di permeazione che del fattore di reiezione. La durata è massima (1-2 anni) in ambiente leggermente acido ($\text{pH} = 5$). In ambiente basico le membrane si alterano molto rapidamente per idrolisi dei gruppi acetilici da parte degli ioni OH^- .