

*Il settore strategico delle acque:  
come l'innovazione chimica può aumentarne la sostenibilità*

*Ferrara, 21 Maggio 2010*

# NUOVE TECNOLOGIE CHIMICHE PER LA DISINFEZIONE DELLE ACQUE POTABILI

**Antonio Fiusco**

Chimica Dr.Fr. D'Agostino S.p.A

# EVOLUZIONE NORMATIVA ACQUE POTABILI

**Direttiva 80/778/CEE** recepita in Italia con il DPR 236/88  
Per ogni specie stabilisce VMA e VG

## **Guidelines WHO 1993**

**Direttiva 98/83/CE** recepita in Italia con il D. Lgs. 31/01  
Prevede la conformità dell'acqua all'utenza

## **Guidelines WHO 2004**

Viene proposto il sistema di valutazione e gestione dei rischi contenuto nel modello WSP che interessa l'intera filiera che va dalla captazione fino alla distribuzione delle acque.

# REVISIONE DELLA DIRETTIVA 98/83/CE

Il gruppo di esperti ENDWARE di cui fa parte il Reparto Acque Interne dell'ISS adotta il Water Safety Plan

La nuova Direttiva stabilirà, tra l'altro, nuovi criteri per il campionamento, per il monitoraggio e per l'aggiornamento dei parametri chimici e microbiologici.

Per il monitoraggio si prevede, tra l'altro

- la cancellazione di: Ossidabilità, Solfati etc.
- l'inserimento di: Microcistina LR, Acidi cloroacetici, ione Clorito, ione Clorato etc.

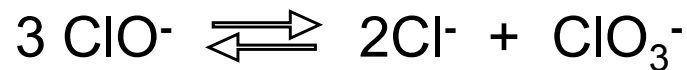
# IONE CLORATO

- Lo ione clorato, non previsto dal D.Lgs. 31/01, viene monitorato da almeno una decina di anni
- E' un contaminante con potenziale rischio per la salute, sospettato, insieme al biossido di cloro ed allo ione clorito, di contribuire a trasformare l'Emoglobina (presenza di Fe II) in Meteglobina (presenza di Fe III), non utile al trasporto dell'ossigeno
- Il NOAEL, per quanto riguarda gli effetti ematologici, è di 32 mg/kg die
- E' previsto un VP = 0,7 mg/l

# FORMAZIONE DELLO IONE CLORATO

Lo ione  $\text{ClO}_3^-$  è un sottoprodotto dell'uso dell'ipoclorito di sodio e del biossido di cloro

- **Da ipoclorito di sodio:**  
per decomposizione spontanea

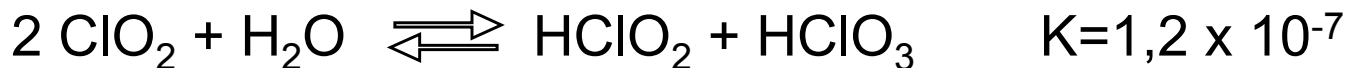


Aumenta considerevolmente con la temperatura

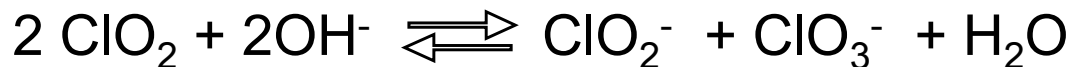
# FORMAZIONE DELLO IONE CLORATO

- **Da biossido di cloro:**

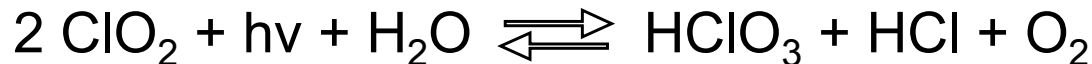
per disproporzionamento in clorito e clorato ( non avviene al buio in un range di pH 6-8 )



In ambiente basico



In presenza di luce



- **Lo ione clorato si forma anche nei generatori di biossido**

# TRATTAMENTI DI ABBATTIMENTO

- In un impianto di potabilizzazione nella filiera di trattamento il GAC può adsorbire i THM e ridurre a cloruro lo ione clorito ma **lascia passare la quasi totalità dei clorati**
- Il cloruro ferroso riduce il clorito a cloruro ma **non reagisce con lo ione clorato**

Lo ione clorato formato non può essere rimosso con le usuali tecniche di potabilizzazione.

E' quindi di fondamentale importanza minimizzarne la formazione

# GENERAZIONE DI BIOSSIDO DI CLORO PER OSSIDAZIONE DEL CLORITO

- I reagenti sono:        Clorito di sodio al 25 %  
                                  Acido cloridrico al 32 %



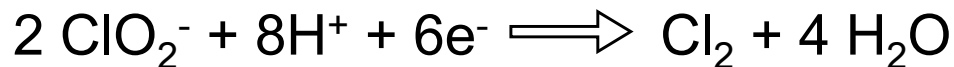
5 molecole di clorito vengono trasformate in 4 di biossido.  
La conversione è dell'80 %

- Nei piccoli generatori (< 2 kg/h ClO<sub>2</sub>) vengono utilizzati :  
Clorito di sodio al 7,5 % e Acido cloridrico al 9 %.

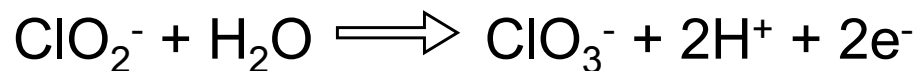


# GENERAZIONE DI BIOSSIDO DI CLORO PER OSSIDAZIONE DEL CLORITO

- Altre reazioni chimiche competono con la reazione principale, con le quali una parte del clorito viene trasformato in cloro



ed in clorato



- Queste ultime fanno sì che il rendimento del generatore, in condizioni ottimali e alimentato con reagenti di qualità, raramente supera l'86 %\*

\*: R.Schneider "Generation of Chlorine Dioxide", Roma 1996

# GENERAZIONE DI BIOSSIDO DI CLORO PER OSSIDAZIONE DEL CLORITO

- Lo ione clorato è pari a ca. l' 8-20 % del biossido prodotto, quindi utilizzando 1 ppm di biossido, si doseranno anche 80-200 µg/l di ione clorato
- Considerando un rendimento del 86 % ed un eccesso di acido cloridrico (+250 % min.), per produrre 1 kg di biossido occorrono:
  - 7,8 kg di Clorito di sodio al 25 %
  - 6,9 kg di Acido cloridrico al 32 %

Con gli attuali prezzi di mercato dei prodotti chimici  
Il costo del Biossido di cloro è di c.a. **6,7 - 7,0 €/kg**  
(riferito solo al costo dei reagenti)

# GENERATORI A CLORITO



- La reazione di formazione del biossido di cloro da clorito è lenta per cui è necessario un reattore di grande capacità, di ca.80 lt per un generatore da 10 kg/h. L'accumulo di biossido prodotto può dare origine ad esplosioni.

# GENERAZIONE DI BIOSSIDO DI CLORO PER OSSIDAZIONE DEL CLORITO CON CLORO

- Attualmente è poco utilizzata in quanto necessita di un forte eccesso di cloro che resta nella soluzione di biossido prodotta



Il cloro produce acido ipocloroso il quale come reazione secondaria forma clorati.

- L'utilizzo di cloro gas implica notevoli problemi legati alla sicurezza sul lavoro

# GENERAZIONE DI BIOSSIDO DI CLORO PER RIDUZIONE DEL CLORATO

Eka Chemicals, società del gruppo “Akzo Nobel”, ha brevettato un sistema di produzione per riduzione dello ione clorato con perossido di idrogeno

- I reagenti sono :

PURATE<sup>®</sup> (miscela di Clorato di sodio al 40 % e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> c.a. 8 %)

Acido solforico al 78-80 %  $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$



Tutte le molecole di clorato vengono trasformate in biossido

La conversione è dell'100 %

# GENERAZIONE DI BIOSSIDO DI CLORO PER RIDUZIONE DEL CLORATO

- L'efficienza del generatore è del 95-98 %
- Il cloro prodotto è pari a zero
- Lo ione clorato prodotto è pari al 2-5 % del biossido prodotto, quindi utilizzando 1 ppm di biossido, si doseranno anche 20-50 µg/l di ione clorato
- La reazione di formazione del biossido di cloro da Purate è praticamente istantanea per cui i generatori EKA prevedono un reattore con un volume di 1,5-2 lt.

L'assenza di accumulo del prodotto implica un notevole aumento della sicurezza del lavoro

# GENERAZIONE DI BIOSSIDO DI CLORO PER RIDUZIONE DEL CLORATO

Considerando il rendimento minimo del 95 % ed un eccesso di acido solforico (+450 %), per produrre 1 kg di biossido occorrono:

4,1 kg di Purate

5,0 kg di Acido solforico all'80 %

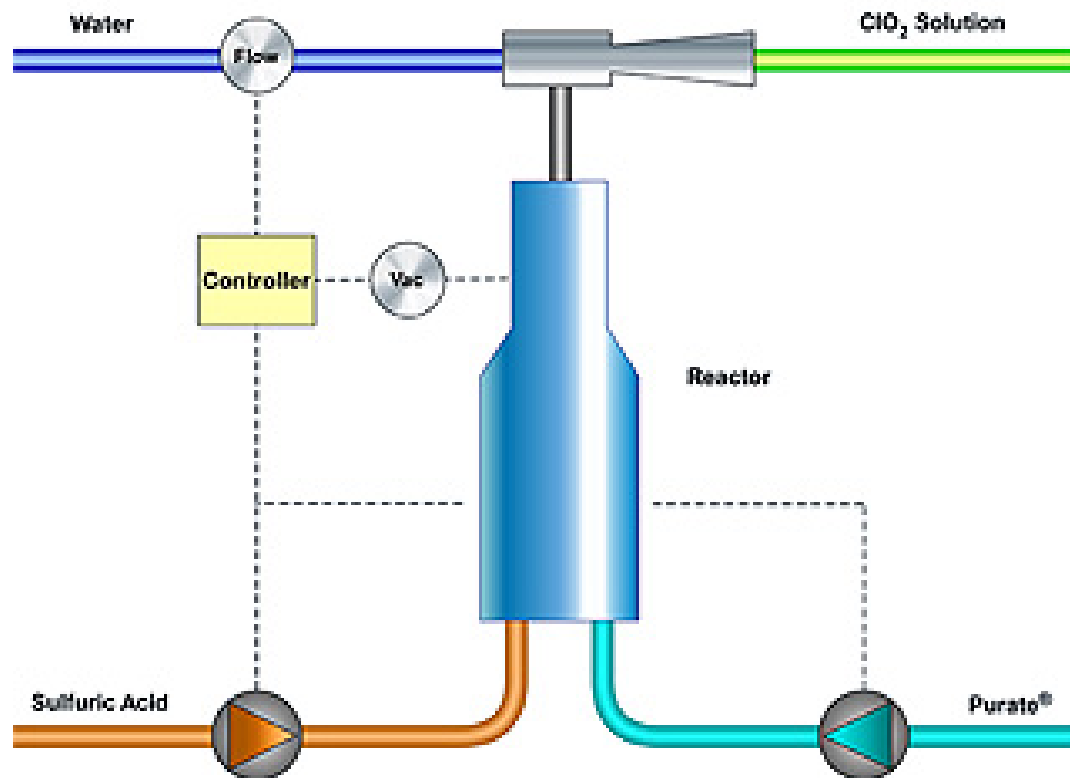
Con gli attuali prezzi di mercato dei prodotti chimici  
Il costo del Biossido di cloro è di c.a. **5,7 - 6,0 €/kg**  
(riferito solo al costo dei reagenti)

# GENERAZIONE DI BIOSSIDO DI CLORO PER RIDUZIONE DEL CLORATO

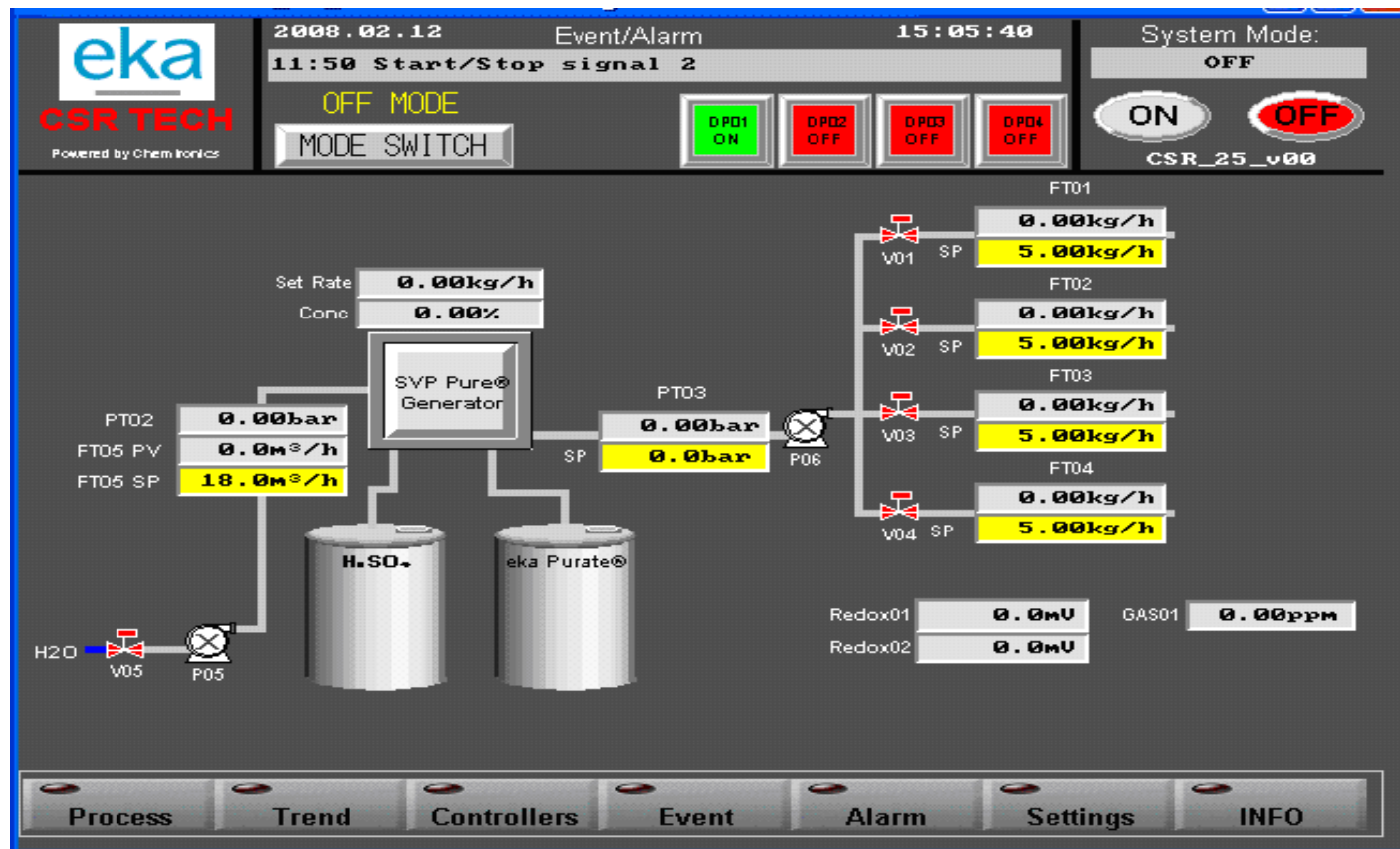
- Considerato che nel Purate il clorato è al 40% (contro il 25% di clorito nel prodotto commerciale) e la conversione è del 100% contro l'80% del clorito, risulta una diminuzione del 40 % circa dello stoccaggio necessario per i reagenti e dei costi di trasporto.
- La minore movimentazione dei prodotti chimici reagenti, la sostituzione della soluzione acquosa di acido cloridrico al 32% (che sprigiona nell'atmosfera vapori di HCl) migliorano la sicurezza sul lavoro e l'impatto ambientale.



# SCHEMA DI PRODUZIONE DI BIOSSIDO DA PURATE



# SCHEMA DI PRODUZIONE DI BIOSSIDO DA PURATE



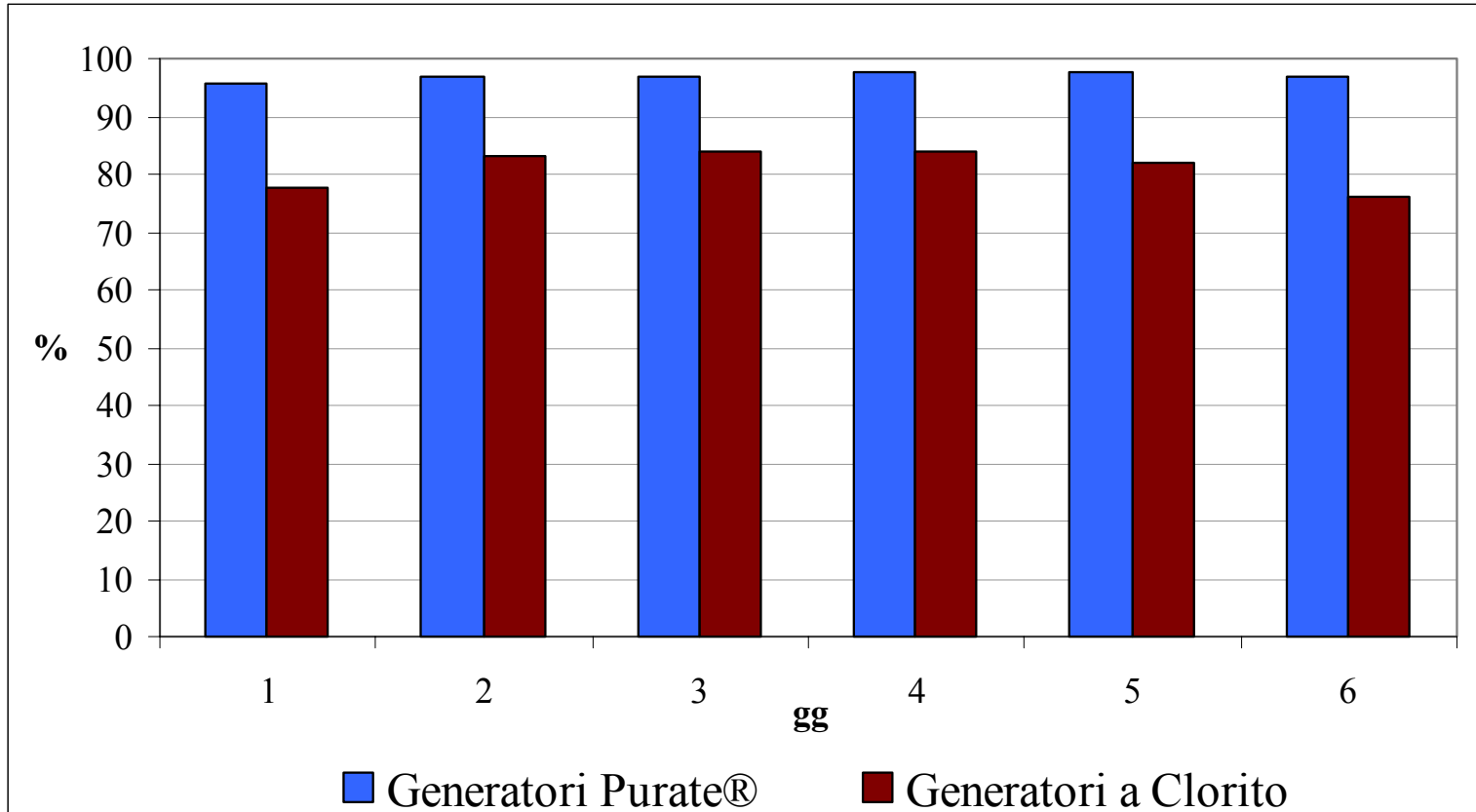
# GENERATORI DI BLOSSIDO DA PURATE



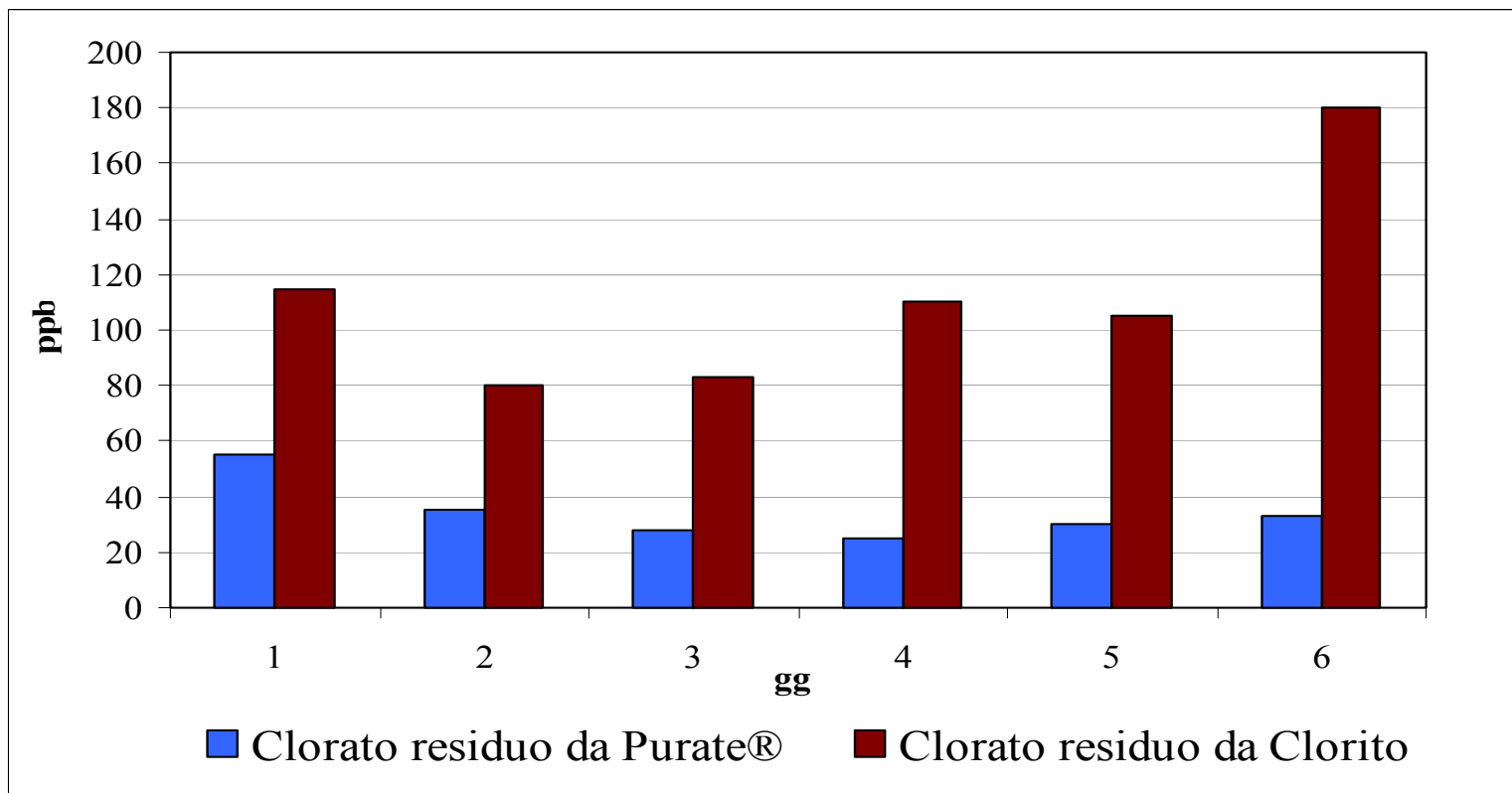
# RAFFRONTO TRA LE DUE TECNOLOGIE

	Da NaClO <sub>2</sub> (mg/lit di soluzione)	Da Purate (mg/lit di soluzione)
ClO <sub>2</sub>	1000	1000
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	< 5 – 10	< 5
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	80 – 200	20 – 50
Cl <sub>2</sub>	80 – 100	0

# Efficienza % generatori ClO<sub>2</sub>



# CLORATO RESIDUO da predisinfezione con $\text{ClO}_2$



Predisinfezione effettuata con identici dosaggi di  $\text{ClO}_2$  (da 750 a 850 ppb)

# CONCLUSIONI SULLA SCELTA DEL GENERATORE

Rispetto alla tecnologia da clorito, con la tecnologia Purate si ottiene:

- **Una produzione del sottoprodotto clorato inferiore del 50 – 75 %**
- Una maggiore sicurezza sul lavoro
- Un costo per Kg di  $\text{ClO}_2$  prodotto minore del 14-15%
- La necessità di una minore capienza per lo stoccaggio dei chemicals
- Un minor impatto ambientale

# Grazie per l'attenzione

**Purate<sup>®</sup>**

Worry-free Chlorine Dioxide<sup>™</sup>