



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DELLA TUSCIA

Corso di Dottorato di Ricerca in Engineering for Energy and
Environment,

Curriculum: Biosystems and environment 37° ciclo

**“Trattamento acque e tecnologia di rigenerazione masse
filtranti per la dearsenificazione”**

Settore scientifico-disciplinare: ICAR/03

Tesi di dottorato di:

Dottoranda: Ing. Ilaria Ceccarelli

Firma:

Tutore in azienda:

Correlatore: Dott. Massimiliano Poli

Firma:

Tutore in Università:

Relatore: Prof. Ing. Andrea Petroselli

Firma:

Dottorato industriale presso l'azienda Gajarda Srl

A.A. 2023/2024

Indice

1	Problematiche generali di qualità delle acque e quadro normativo	5
2	Panoramica generale delle tecniche per la potabilizzazione acque	9
2.1	Filtri meccanici	12
2.2	Separazione su membrana: microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione, osmosi inversa	14
2.3	Dosaggio prodotti chimici	15
2.4	Trattamenti antibatterici e di disinfezione	16
2.5	Trattamenti con filtri in carpenteria	17
2.6	Cenni sul dimensionamento dei serbatoi in pressione	20
3	Problematiche legate alla presenza di Arsenico nelle acque	27
3.1	Caratteristiche geochimiche	27
3.2	Panoramica sulla presenza di arsenico nelle acque italiane e nel mondo	28
3.3	Panoramica generale delle tecniche di rimozione Arsenico nelle acque	30
3.3.1	Coagulazione e flocculazione	32
3.3.2	Processi di ossidazione	32
3.3.3	Processi di precipitazione chimica	33
3.3.4	Processi di adsorbimento	33
3.4	Cenni sulla normativa sullo smaltimento dei residui	34
4	La rigenerazione di masse filtranti: riferimenti da letteratura e tipologie di idrossido ferrico	39
4.1	La rigenerazione e l'adsorbimento	39
4.2	Riferimenti da letteratura	42
4.3	Tipologie di idrossido ferrico granulare	45
4.3.1	Bayoxide E33	45

4.3.2	GEH	45
4.3.3	$G - OX$	47
4.3.4	Processo di formazione idrossido ferrico granulare	47
4.4	Vantaggi della rigenerazione	49
4.5	Scopo della tesi	49
5	Esperienza in azienda ospitante e sponsor del dottorato, con tecnica di rimozione arsenico utilizzata	51
5.1	Esperienza Gajarda	51
5.2	Tecniche di rimozione arsenico Gajarda	54
5.2.1	G-OX	54
6	Proposta descrittiva impianto pilota	55
6.1	Fasi rigenerazione	55
6.2	Descrizione impianto pilota	58
6.3	Descrizione processo	64
6.4	Cenni sul dosaggio dei reagenti chimici	65
6.5	Cenni sullo smaltimento dei prodotti della rigenerazione	66
6.6	Esperienze in siti in provincia di Viterbo	67
6.6.1	Esperienze in siti in provincia di Viterbo: impianto 1	67
6.6.2	Esperienze in siti in provincia di Viterbo: impianto 2	78
6.6.3	Esperienze in siti in provincia di Viterbo: impianto 3	85
6.6.4	Esperienze in siti in provincia di Viterbo: impianto 4	95
7	Conclusioni e sviluppi futuri	107
	Bibliografia	107
	Lista delle Figure	113
	Lista delle Tabelle	115

Capitolo 1

Problematiche generali di qualità delle acque e quadro normativo

La qualità delle “acque destinate al consumo umano” è regolata da norme, elaborate in ambito europeo e recepite sul territorio nazionale, finalizzate a garantire nel tempo un elevato livello di protezione della salute umana.



Figura 1.1: Acque potabili [1]

In termini generali, si può affermare che in Italia la fornitura di acqua qualitativamente idonea, è perseguita con prassi rigorose e consolidate di gestione del sistema idrico e controllata mediante un collaudato sistema di sorveglianza, regolato sul piano legislativo, in merito a frequenza, tipologia e modalità dei controlli. Fatte salve alcune circostanze, in genere limitate in termini temporali e territoriali (per le quali possono verificarsi non conformità per presenza di parametri chimici o microbiologici fuori norma in seguito alle quali possono anche essere disposte limitazioni d’uso delle acque con adeguate azioni informative sulle popolazioni interessate) le acque distribuite sono idonee al consumo umano e possono essere consumate in condizioni di sicurezza sotto il profilo sanitario, non si rileva quindi alcuna necessità di loro trattamenti a valle del “punto

di consegna” [2] Il ricorso a trattamenti di acque destinate al consumo umano può, d’altra parte, essere offerto ai consumatori per perseguire modifiche nelle caratteristiche organolettiche delle acque e quindi la loro accettabilità e gradevolezza al gusto mediante “trattamenti di affinamento” basati su diversi processi fisici e chimici e/o modificare la temperatura di erogazione e/o conferire alle acque caratteristiche di effervescenza. Le finalità dei trattamenti possono d’altra parte indirizzarsi al

controllo di talune caratteristiche delle acque, tenendo conto delle interazioni di queste ultime con le reti di distribuzione domestica, e possono in questo caso includere anche il dosaggio di prodotti chimici. Da numerosi anni a questa parte, la diffusione di dispositivi di trattamento di acque destinate al consumo umano in Italia risulta notevolmente estesa sia per diversità di tecnologie impiegate e varietà di sistemi in commercio che per entità dei volumi di apparecchiature commercializzate (vedi cap.2).

È importante evidenziare che al fine di ottenere le azioni di miglioramento perseguite sulla qualità delle acque, le apparecchiature di trattamento utilizzano materiali, prodotti e processi che, qualora non idonei per caratteristiche, progettazione o realizzazione dell'apparecchiatura, o qualora impropriamente utilizzati o non adeguatamente gestiti dagli utilizzatori, potrebbero non garantire il livello di prestazione atteso e anche pregiudicare la qualità delle acque erogate dopo trattamento.

Il Dlgs 23 febbraio 2023, n. 18 [3] è l'attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano, in vigore dal 21 marzo 2023, che recepisce la direttiva 2020/2184/UE del 16 dicembre 2020 sulla qualità delle acque destinate al consumo umano: in particolare, la norma disciplina la qualità delle acque destinate al consumo umano al fine di proteggere la salute umana dagli effetti negativi derivanti dalla contaminazione delle acque, garantendone la salubrità e la pulizia; inoltre la norma ha l'obiettivo di garantire un elevato livello di protezione della salute umana attraverso il miglioramento della qualità dell'acqua potabile nell'Unione Europea. Per "acque destinate al consumo umano" si intendono le acque trattate o non trattate, destinate ad uso potabile, per la preparazione di cibi e bevande, o per altri usi domestici, a prescindere dalla loro origine e le acque utilizzate in un'impresa alimentare per la fabbricazione, il trattamento, la conservazione di sostanze destinate al consumo umano.

Il D.M. 25/2012 8 [2] stabilisce invece prescrizioni tecniche relative alle apparecchiature per il trattamento dell'acqua destinata al consumo umano. Obiettivo del decreto è garantire che i trattamenti non pregiudichino la qualità delle acque, che le apparecchiature di trattamento garantiscano gli effetti dichiarati.

Le principali finalità dei trattamenti delle acque previste dal decreto Dlgs 23 febbraio 2023, n. 18 [3] sono:

- Protezione della salute pubblica: Garantire che l'acqua destinata al consumo umano sia salubre e pulita, prevenendo la presenza di contaminanti chimici, microbiologici e radioattivi oltre i limiti di sicurezza. Il trattamento dell'acqua non solo ne migliora le caratteristiche organolettiche, ma, in base alla fonte e allo stato iniziale, permette la rimozione di un'ampia gamma di

contaminanti.

- Miglioramento della qualità dell'acqua: Stabilire parametri più stringenti per sostanze come piombo, cromo, PFAS e microplastiche; monitorare e migliorare la qualità dell'acqua dalla fonte fino al rubinetto.
- Sicurezza dei materiali a contatto con l'acqua: Regolamentare l'uso di materiali per tubazioni, impianti e reattivi chimici utilizzati nel trattamento dell'acqua.
- Gestione del rischio nei sistemi di distribuzione: Richiedere una valutazione del rischio per le fonti di approvvigionamento idrico ed i sistemi di distribuzione interni agli edifici (es. ospedali, scuole, strutture ricettive).
- Promozione dell'uso sostenibile dell'acqua: Favorire l'uso dell'acqua di rubinetto per ridurre l'uso delle bottiglie in plastica.

Capitolo 2

Panoramica generale delle tecniche per la potabilizzazione acque

Le apparecchiature di trattamento di acque destinate al consumo umano attualmente in commercio utilizzano generalmente uno o più processi, regolati da specifiche norme tecniche, i cui principi generali sono descritti nei seguenti paragrafi.

Il Dlgs 23 febbraio 2023, n. 18 [3] riporta i valori limiti dei parametri microbiologici, chimici ed indicatori, che devono essere rispettati per garantire la potabilità delle acque. In tab 2.1si riportano i valori soglia dei parametri più comunemente presenti nelle acque.

Parametro	Unità di misura	Valore di parametro
Acrilammide	$\mu\text{g/l}$	0,1
Antimonio	$\mu\text{g/l}$	5
Arsenico	$\mu\text{g/l}$	10
Benzene	$\mu\text{g/l}$	1
Boro	$\mu\text{g/l}$	1
Cadmio	$\mu\text{g/l}$	5
Cromo	$\mu\text{g/l}$	50
Fluoruro	mg/l	1.5
Piombo	$\mu\text{g/l}$	10
Mercurio	$\mu\text{g/l}$	1
Nichel	$\mu\text{g/l}$	20
Nitrato (NO_3)	mg/l	50
Nitrito (NO_2)	mg/l	0,5
Bromato	$\mu\text{g/l}$	10
Alluminio	$\mu\text{g/l}$	200
Ammonio (NH_4)	mg/l	0,5
Cloruro	mg/l	250
Conduttività	μScm^{-1} a 20°C	2500
Concentrazione ioni idrogeno	Unità pH	$\geq 6,5$ e $\leq 9,5$
Ferro	$\mu\text{g/l}$	200
Manganese	$\mu\text{g/l}$	50
Sodio	mg/l	200
Solfato	mg/l	250
Residuo secco a 180°C	mg/l	1500 (valore massimo)

Tabella 2.1: Parametri e valori relativi alla qualità dell'acqua

Le modalità di realizzazione e controllo dei trattamenti, nonché la loro combinazione e sequenza all'interno di ciascuna apparecchiatura, si differenziano notevolmente a seconda dei modelli in commercio, in funzione anche delle finalità del dispositivo, dei volumi di acqua da trattare, della destinazione d'uso, ecc.

Si sottolinea che, in accordo con le prescrizioni del D.M. 25/2012, è indispensabile che il consumatore sia adeguatamente informato, da parte del produttore e del distributore, secondo le rispettive

competenze, per valutare l'eventuale opportunità e orientare l'eventuale scelta sulla specifica apparecchiatura di trattamento. A tal fine, è essenziale che siano attentamente valutati i dati sulle caratteristiche delle acque da trattare. Su tale base si potrà definire l'opportunità e la finalità dell'eventuale trattamento, e configurare un eventuale sistema idoneo, in funzione della compatibilità dell'apparecchiatura con l'impianto e le acque da trattare (prestando attenzione a tutti quei parametri quali, ad esempio, pressioni di esercizio, temperatura dell'acqua, pH, durezza, che potrebbero non rientrare nel campo di impiego dell'apparecchiatura), e delle prestazioni attese dal trattamento. In particolare, tenendo conto delle caratteristiche delle acque da trattare, della tipologia di trattamento adottata e della specifica apparecchiatura, un'attenzione specifica deve essere rivolta:

- Ai potenziali rischi di un'eccessiva demineralizzazione delle acque e conseguente minore apporto di micronutrienti e sali minerali per il consumatore che potrebbe essere associata a taluni trattamenti;
- Alle modalità ed ai tempi di un'eventuale conservazione dell'acqua trattata prima del consumo, tenendo anche conto della possibile rimozione del disinfettante residuo per effetto di taluni trattamenti, con conseguente minore protezione dell'acqua trattata rispetto a rischi microbiologici; la necessità di tenere sotto controllo un'eventuale presenza microbica può altresì essere correlata alle caratteristiche di alcuni mezzi di trattamento suscettibili di colonizzazione da parte dei microrganismi.

I trattamenti per le acque destinate al consumo umano conosciuti a livello nazionale si dividono in base alla granulometria delle sostanze disciolte in acqua, con diametro compreso tra 1 e 150 μm . (Figura 2.1), e sono [2], [4]:

- Filtri meccanici con varie tipologie di materiali adsorbenti (sabbia, carbone attivo, resine a scambio ionico, ecc.);
- Separazione a membrana, quindi microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione, osmosi inversa;
- Dosaggio prodotti chimici;
- Azioni antibatteriche e disinfezione.

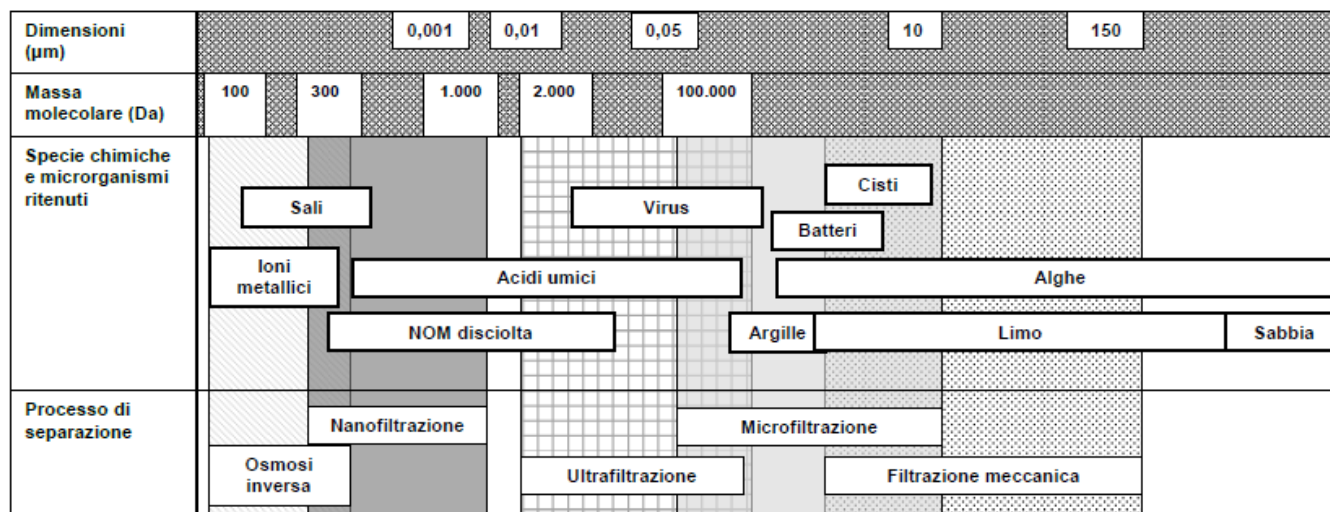


Figura 2.1: Trattamenti delle acque [2]

2.1 Filtri meccanici

I filtri meccanici sono dispositivi progettati per rimuovere sostanze dall'acqua; generalmente sono disponibili in forma di cartucce o dischi, come elementi filtranti ispezionabili e lavabili, filtri lavabili in controflusso. Per la composizione del filtro possono essere utilizzati materiali sintetici, metalli, tessuti, o materiali per lo più inerti, quali sabbia o quarzite, disposti anche in multistrato. Inoltre, è importante che l'elemento filtrante sia facilmente ispezionabile e lavabile manualmente o automaticamente o che, comunque, possa essere agevolmente sostituito. Per quanto riguarda il principio di funzionamento: l'acqua viene fatta passare attraverso un mezzo filtrante che trattiene o adsorbe l'arsenico; la sabbia ed il carbone attivo funzionano principalmente come pre-filtri, mentre i materiali adsorbenti specifici (come ossidi di ferro o alluminio) catturano l'arsenico attraverso reazioni chimico-fisiche; le resine a scambio ionico rimuovono l'arsenico sostituendolo con altri ioni, tipicamente cloruri o idrossidi.

- I filtri a “masse attive” o a “mezzi attivi” sono costituiti da materiale adsorbente, in grado di rimuovere sostanze disciolte nell'acqua per effetto di reazioni chimiche o interazioni tra cariche ioniche. Largamente impiegati sono i mezzi attivi basati su resine a scambio ionico per l'addolcimento delle acque, vale a dire la riduzione della durezza, principalmente associata alla presenza di sali di calcio e magnesio, correlata anche alle proprietà incrostanti dell'acqua. I mezzi attivi più comunemente utilizzati per i trattamenti di acque destinate al consumo umano comprendono resine a scambio ionico (anionico e cationico) e carbone attivo ed altri mezzi catalitici o adsorbenti. Per questi sono di seguito riportate alcune informazioni relative all'utilizzo nelle apparecchiature incluse nel campo di applicazione delle linee guida.

- Lo scambio ionico è un processo chimico-fisico reversibile in base al quale uno ione mobile legato a una fase solida che compone una resina scambiatrice è stechiometricamente scambiato con un altro ione presente nella fase liquida. Le resine a scambio ionico utilizzate nei trattamenti delle acque sono in grado di sostituire ioni presenti nel mezzo attivo con ioni dei sali disciolti nell'acqua con la quale vengono a contatto.
- Il carbone attivo è un materiale adsorbente largamente usato nei trattamenti di potabilizzazione per la sua capacità di rimuovere inquinanti organici e inorganici con effetti anche su colore, odore e sapore delle acque.
- La pirolusite è uno dei più importanti minerali del manganese, costituito da biossido di manganese, di formula MnO_2 , di colore nero, con lucentezza metallica; viene utilizzato comunemente nel trattamento delle acque per la rimozione del ferro e del manganese in esse contenuto sotto forma di sali solubili, in virtù della sua azione catalitica.
- L'idrossido di ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ granulato viene prodotto artificialmente da materie prime di elevata purezza e viene impiegato negli impianti di adsorbimento con letto fisso, soprattutto per eliminare arseniato e fosfati.
- L'allumina attivata, ossido d'alluminio (Al_2O_3), è un materiale amorfo, di porosità e superficie di scambio elevate. Viene generalmente ottenuta per calcinazione dell'idrossido di alluminio e successiva granulazione, associata ad un processo di attivazione che permette di aumentare notevolmente la superficie adsorbente del materiale. Le proprietà dell'allumina attivata vengono utilizzate per la rimozione di ioni inorganici.

In sintesi, la rimozione e quindi l'efficacia dipendono dal materiale utilizzato [5]:

- Ossidi di ferro/alluminio: alta efficienza per $\text{As}(\text{V})$ (arseniato), limitata per $\text{As}(\text{III})$ (arsenito) se non pre-ossidato.
- Resine a scambio ionico: efficaci per $\text{As}(\text{V})$, meno per $\text{As}(\text{III})$.
- Carbone attivo: limitata capacità di rimozione dell'arsenico, ma utile per coadiuvare altri trattamenti.
- Sabbia: poco efficace per l'arsenico, ma può migliorare la qualità dell'acqua rimuovendo torbidità e particelle sospese.

Di contro, i limiti si possono sintetizzare in:

- Saturazione del materiale adsorbente, che richiede sostituzione o rigenerazione.
- Sensibilità al pH: l'efficacia varia a seconda delle condizioni chimiche dell'acqua (ottimale tra 6 e 8).
- Possibile rilascio di arsenico se il mezzo filtrante si esaurisce o viene mal gestito.
- Richiede manutenzione regolare per evitare la formazione di biofilm o intasamenti.

2.2 Separazione su membrana: microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione, osmosi inversa

A differenza della filtrazione meccanica o convenzionale, in cui la rimozione delle sostanze dalle acque è operata soprattutto per differenza di dimensioni in un processo di percolazione, la filtrazione su membrana consente anche la separazione di soluti disciolti con un processo a flusso tangenziale; il trattamento di separazione è, infatti, operato attraverso strutture permeabili o semipermeabili che regolano il passaggio selettivo di soluti, solventi o particelle tra due soluzioni di diversa composizione. La membrana agisce, infatti, come barriera selettiva che, permettendo il trasferimento di certi componenti di una miscela e trattenendone altri, genera una soluzione purificata, ed una soluzione più concentrata arricchita dei componenti rimossi dalle acque di origine.

Le membrane agiscono come barriere fisiche che separano le particelle e gli ioni indesiderati in base alla loro dimensione [6]:

- Microfiltrazione/Ultrafiltrazione: non rimuovono efficacemente l'arsenico disciolto, ma possono eliminare particelle contenenti arsenico.
- Nanofiltrazione: può rimuovere una parte significativa dell'arsenico, ma è meno efficace dell'osmosi inversa.
- Osmosi inversa (RO): rimuove quasi il 99% dell'arsenico e di altri contaminanti.

Il trattamento consente la rimozione simultanea di differenti specie chimiche e microrganismi che vengono ritenuti dai differenti sistemi di filtrazione, in funzione delle dimensioni (μm) a seconda del grado di filtrazione, determinato anche dalla natura chimica e dalla struttura della membrana. In particolare, si distinguono i seguenti:

- Microfiltrazione: in grado di trattenere particelle di diametro compreso fra 0,05 e 10 μm ;

- Ultrafiltrazione: in grado di trattenere particelle di diametro compreso fra 0,001 e 0,05 μm ;
- Nanofiltrazione: in grado di trattenere particelle di diametro compreso fra 0,0001 e 0,001 μm ;
- Osmosi inversa ed elettrodialisi: in grado di trattenere particelle di diametro inferiore a 0,001 μm .

L'efficacia delle tecniche di trattamento si può riassumere come segue:

- Osmosi inversa è la tecnica più efficace per la rimozione dell'arsenico, sia As(III) che As(V).
- Nanofiltrazione può ridurre l'arsenico, ma con efficienza minore rispetto alla RO.
- Microfiltrazione e ultrafiltrazione da sole non sono efficaci.

Infine, per quanto concerne gli svantaggi di questa tecnologia:

- Alti costi operativi: energia e sostituzione delle membrane.
- Generazione di concentrati: il rigetto dell'arsenico concentrato deve essere smaltito in modo sicuro.
- Sensibilità al fouling: le membrane possono intasarsi con sedimenti, ferro, manganese o biofilm.
- Necessità di pretrattamenti: per migliorare l'efficienza e la durata delle membrane.

2.3 Dosaggio prodotti chimici

Alcune sostanze chimiche finalizzate al trattamento delle acque destinate al consumo umano vengono immesse nell'acqua da trattare a mezzo di dispositivi di dosaggio. La quantità del prodotto dosato è regolata proporzionalmente alla portata di acqua da trattare. I prodotti chimici che possono essere utilizzati sono disinfettanti, deossigenanti, agenti riducenti, e/o prodotti ad azione protettiva delle reti di distribuzione. Per quanto riguarda il principio di funzionamento [7]: l'arsenico viene trasformato in una forma insolubile tramite reazioni chimiche, quindi rimosso attraverso precipitazione o coagulazione/flocculazione; i composti più usati sono solfato di ferro, cloruro ferrico, solfato di alluminio e calce; il ferro e l'alluminio formano idrossidi che adsorbono l'arsenico e lo rimuovono come fango. Si presenta un'elevata efficienza per As(V), mentre As(III) necessita di pre-ossidazione ed il dosaggio di prodotto chimici può rimuovere oltre il 90% dell'arsenico a seconda del pH e della dose del coagulante. Di contro, i limiti sono:

- Produzione di fanghi tossici contenenti arsenico, che necessitano smaltimento adeguato.
- Sensibile al pH e alla dose: il sovradosaggio di coagulanti può alterare la qualità dell'acqua.
- Necessità di sistemi di controllo automatico per garantire il corretto dosaggio.

2.4 Trattamenti antibatterici e di disinfezione

Alcuni disinfettanti (es. cloro, ozono) possono trasformare As(III) in As(V), che è più facilmente rimosso dai trattamenti adsorbenti o chimici, ma la disinfezione non rimuove direttamente l'arsenico, ma migliora l'efficacia di altre tecnologie [7, 8]

A seconda della loro natura i sistemi di disinfezione delle acque si basano sull'impiego di prodotti chimici o agenti fisici, quali calore e/o radiazione elettromagnetica ultravioletta (UV). I disinfettanti e sistemi di disinfezione, largamente utilizzati nei processi di potabilizzazione e nella distribuzione idrica, sono anche applicati in apparecchiature per il trattamento di acque destinate a consumo umano. In quest'ultimo contesto, la disinfezione può essere associata ad altri trattamenti attuati dal dispositivo (come nel caso della disinfezione UV espletata a valle della filtrazione attraverso carboni attivi), oppure il trattamento può essere finalizzato alla sanificazione e alla bonifica di impianti di distribuzione. L'ipoclorito in soluzione commerciale diluita è frequentemente utilizzato per disinfezioni periodiche fuori servizio, ad esempio aggiunto alla salamoia di rigenerazione delle resine o per bonifiche di reti.

Per quanto concerne l'efficacia del trattamento:

- Ossidazione di As(III) a As(V) con cloro, permanganato di potassio, ozono o biossido di cloro.
- La disinfezione non elimina arsenico, ma riduce il rischio microbiologico e previene la crescita batterica nei sistemi di trattamento

Infine, i limiti sono principalmente:

- Formazione di sottoprodotti indesiderati (es. trihalometani con cloro).
- Effetto limitato sull'arsenico: richiede un trattamento successivo per la rimozione fisica o chimica.
- Deperibilità dei reagenti (ozono, biossido di cloro devono essere prodotti in loco).

Trattamento	Efficacia	Vantaggi	Svantaggi
Filtri adsorbenti	Alta per As(V) bassa per As(III)	Semplice, costi contenuti	Saturazione del materiale necessità di sostituzione
Separazione a membrana	Molto alta (osmosi inversa >99%)	Rimozione quasi totale	Alto costo, produzione di scarti concentrati
Dosaggio prodotti chimici	Alta per As(V), minore per As(III)	Economico per grandi volumi	Produzione anghi tossici fanghi tossici
Ossidazione e disinfezione	Indiretta: trasforma As(III) in As(V)	Migliora l'efficienza di altri trattamenti	Può generare sottoprodotti indesiderati

Tabella 2.2: Specchietto di sintesi trattamenti

2.5 Trattamenti con filtri in carpenteria

Si possono sintetizzare i principali trattamenti per la potabilizzazione delle acque:

1. Addolcimento: Rimozione del calcare (ioni di calcio e magnesio) per prevenire la formazione di incrostazioni nelle tubature e migliorare la qualità dell'acqua.
2. Trattamento con i carboni attivi: Utilizzo di carboni attivi per rimuovere odori, sapori sgradevoli e composti organici disciolti, migliorando il gusto e la trasparenza dell'acqua.
3. Denitrificazione: Rimozione dei nitrati, che possono essere pericolosi per la salute umana, specialmente nei neonati, e per l'ambiente.
4. Filtrazione a sabbia: Processo fisico che rimuove la torbidità e le impurità solide presenti nell'acqua, come sabbia, argilla e sedimenti.
5. Deferrizzazione: Rimozione del ferro, che può causare scolorimento e odori sgradevoli, nonché danneggiare le infrastrutture idriche.
6. Dearsenificazione: Rimozione dell'arsenico, un contaminante tossico che può causare gravi danni alla salute se presente in concentrazioni elevate.
7. Defluorizzazione: Rimozione dei fluoruri, che in alte concentrazioni possono causare fluorosi, una malattia che interessa denti e ossa.
8. Disinfezione: Rimozione della carica batterica e di altri microorganismi patogeni, solitamente con l'uso di cloro, ozono o raggi UV, per garantire la sicurezza sanitaria dell'acqua.



Figura 2.2: Materiale filtrante [9]

I trattamenti di potabilizzazione con filtri in carpenteria si dividono principalmente per il materiale filtrante adottato (Figura 2.2):

- Quarzite. Rimozione particelle in sospensione e torbidità, generalmente utilizzato come sistema di pretrattamento a monte di altri sistemi;
- Carbone attivo. Materiale poroso costituito da carbonio amorfo, trattiene una vasta varietà di molecole organiche;
- Pirolusite. Ossidante catalitico per la rimozione di ferro e manganese;
- Idrossido ferrico granulare. Granulometria molto omogenea (0.2 e 2mm) e alta microporosità e buona capacità di adsorbire l'arsenico;
- Resine cationiche. Polimeri insolubili, utilizzate per l'addolcimento, catturano gli ioni positivi dall'acqua (Calcio e magnesio), scambiandoli con ioni sodio.

I principali parametri per la progettazione di un filtro sono:

- Scelta del materiale (acciaio al carbonio, acciaio inox 304, acciaio inox 316, L low carbon ecc.);
- Portata in ingresso da trattare:

$$Q = U \cdot A \quad [\text{m}^3/\text{h}]$$

dove U è la velocità di filtrazione $[\text{m}/\text{s}]$ e A l'area di contatto $[\text{m}^2]$.

- Velocità di filtrazione nel letto filtrante, compresa tra $10 - 12m/h$, e fino ai $30m/h$ per le resine a scambio ionico;
- Si ricava l'area e dunque il diametro del filtro, utilizzando la formula:

$$A = \frac{\pi D^2}{4}$$

da cui si ottiene il diametro D :

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

Esempi di diametri disponibili: $\varnothing 1.8$ m, $\varnothing 2.0$ m, $\varnothing 2.2$ m, $\varnothing 2.5$ m, ecc.

- Fissato il tempo di contatto EBCT (compreso tra i 5 e gli 8 minuti circa), si ricavano il volume e quindi l'altezza del letto filtrante, Il volume del filtro è dato da:

$$V_b = \text{EBCT} \cdot Q \quad [\text{m}^3]$$

dove EBCT è il tempo di contatto e Q la portata da trattare.

L'altezza del filtro si calcola come:

$$H_b = \frac{V_b}{A}$$

dove V_b è il volume del filtro e A l'area di contatto.

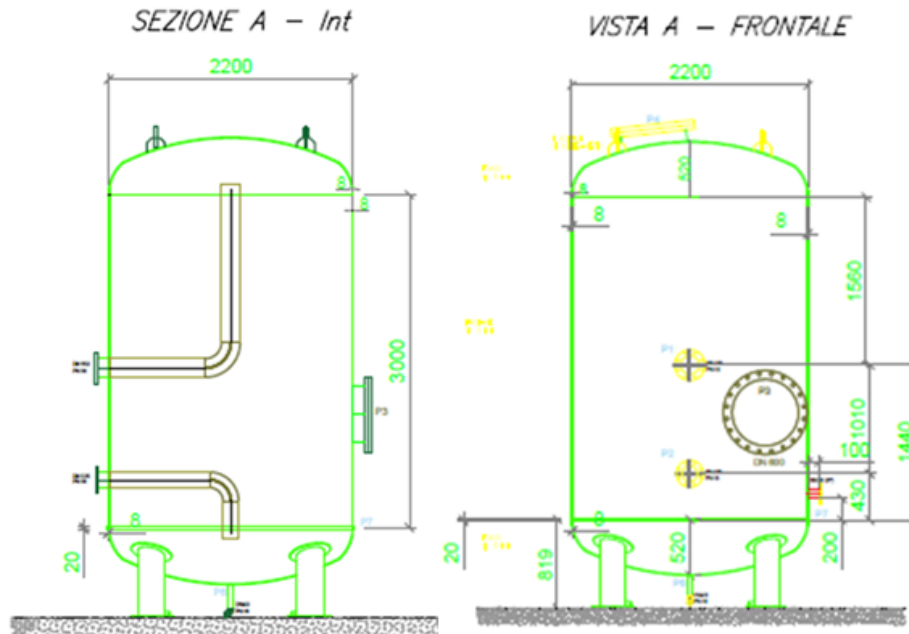


Figura 2.3: Esempi di filtri in carpenteria [10]

2.6 Cenni sul dimensionamento dei serbatoi in pressione

Il filtro per il trattamento delle acque si configura ingegneristicamente come un serbatoio in pressione, per il cui progetto è indispensabile l'analisi geologica del sito: categoria del suolo, categoria topografica e latitudine/longitudine. A monte della progettazione esecutiva del filtro, vi è il progetto della struttura di fondazione (platea), che tiene conto delle azioni provenienti dalle reazioni vincolari del filtro. Si considera normalmente una vita nominale di 50 anni, trattandosi di una categoria di costruzione con livelli di prestazione ordinari. La classe d'uso invece si considera 4: include le costruzioni con funzioni pubbliche o strategiche importanti, anche con riferimento alla gestione della protezione civile in caso di calamità. Dato fondamentale per la scelta dello spessore di fondo e mantello è la pressione di esercizio: si considera la pressione operativa a cui sarà sottoposto il filtro e quella di collaudo (minimo 1.5 quella di esercizio) ed il collaudo avviene tramite la direttiva PED 97/23/CE.

Le variabili per la progettazione sono [11]:

- Azioni ambientali e naturali;
- Destinazione d'uso e sovraccarichi per le azioni antropiche. Carichi variabili verticali uniformemente distribuiti, verticali concentrati e orizzontali lineari, riferimento a tabella del D.M. 17/041/2018;

- Azione sismica. Ai fini delle N.T.C. 2018, l'azione sismica è caratterizzata da 3 componenti traslazioni, due orizzontali ed un verticale;
- Azioni dovute al vento. Determinate in conformità al D.M. 17/01/18 e della Circolare del Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti del 21 gennaio 2019 n.7; tali azioni hanno valenza maggiormente significativa per strutture di elevata snellezza;
- Azioni dovute alla temperatura. Da considerare laddove le variazioni della distribuzione di temperatura nei singoli elementi strutturali (tenendo conto dell'irraggiamento solare e convezione) abbiano un delta di 15°C ;
- Neve. Il carico provocato dalla neve sulle coperture, ove presente, si valuta considerando un coefficiente di forma della copertura, carico neve al suolo, coefficiente di esposizione e coefficiente termico;
- Azioni antropiche e pesi propri. Analisi dei carichi dei materiali costituenti il serbatoio in acciaio (fasciame, fondi, passi d'uomo, gambe, golfari di sollevamento, piastre di base, materiale filtrante e peso acqua statico).

La normativa di riferimento anche nelle fasi di calcolo, verifica e progettazione, è costituita dalle Norme tecniche per le Costruzioni, emanate con il D.M. 17/01/2018: i metodi di calcolo adottati sono metodo delle deformazioni per i carichi statici e metodo dell'analisi modale per quelli sismici. Il calcolo degli spostamenti viene invece effettuato con il metodo degli elementi finiti (analisi F.E.M.). Inoltre, in base al tipo di acciaio selezionato per la realizzazione del filtro, si accompagna una relazione sui materiali impiegati. Gli acciai inossidabili sono distinti in 5 classi a seconda della loro struttura metallurgica (austenitici, ferritici, martensitici, duplex ed indurenti per precipitazione); gli acciai inossidabili austenitici ed i duplex sono i più utilizzati per la costruzione di strutture, infatti i primi offrono una buona combinazione di proprietà di resistenza alla corrosione e di formatura, i secondi hanno una maggiore resistenza all'usura, con ottima resistenza alla tenso-corrosione. Di seguito si riporta la caratteristica meccanica e la composizione chimica dei principali tipi di acciaio, tenendo conto la nomenclatura del sistema di designazione della EN 10088:

Ad es., il tipo AISI 304L ha il numero di acciaio 1.4307, in cui:

1.	43	07
Indica il materiale (acciaio)	Indica un gruppo di acciai inossidabili	Identifica la sua qualità

Il sistema del nome dell'acciaio offre qualche chiarimento sulla composizione chimica dell'acciaio. Il nome dell'acciaio numero 1.4307 è X2CrNi18-9, dove:

X	2	CrNi	18-9
Indica un acciaio molto legato	100 x % di Carbonio	Simboli chimici degli elementi principali presenti nella lega	Percentuali dei principali elementi presenti nella lega

Figura 2.4: Designazione EN 10088 che si basa sul numero Europeo dell'acciaio e sul nome dell'acciaio [10, 11]

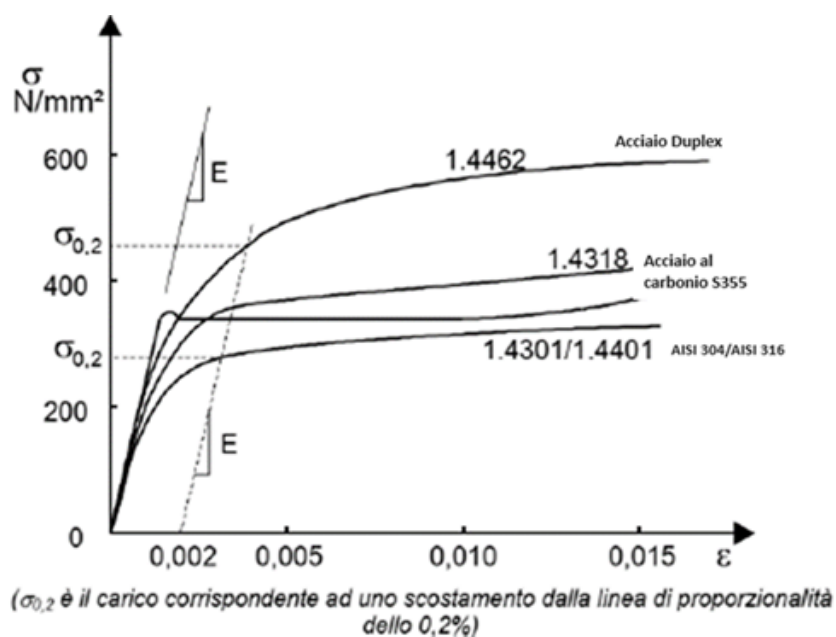


Figura 2.5: Diagramma di carichi [10, 11]

Si riporta a titolo esemplificativo il disegno esecutivo di uno dei 20 filtri a sabbia ed antracite progettati e costruiti da Gajarda Srl (vedi capitolo 5) su un impianto di potabilizzatore finanziato dal PNRR in Figura 2.6 2.7.

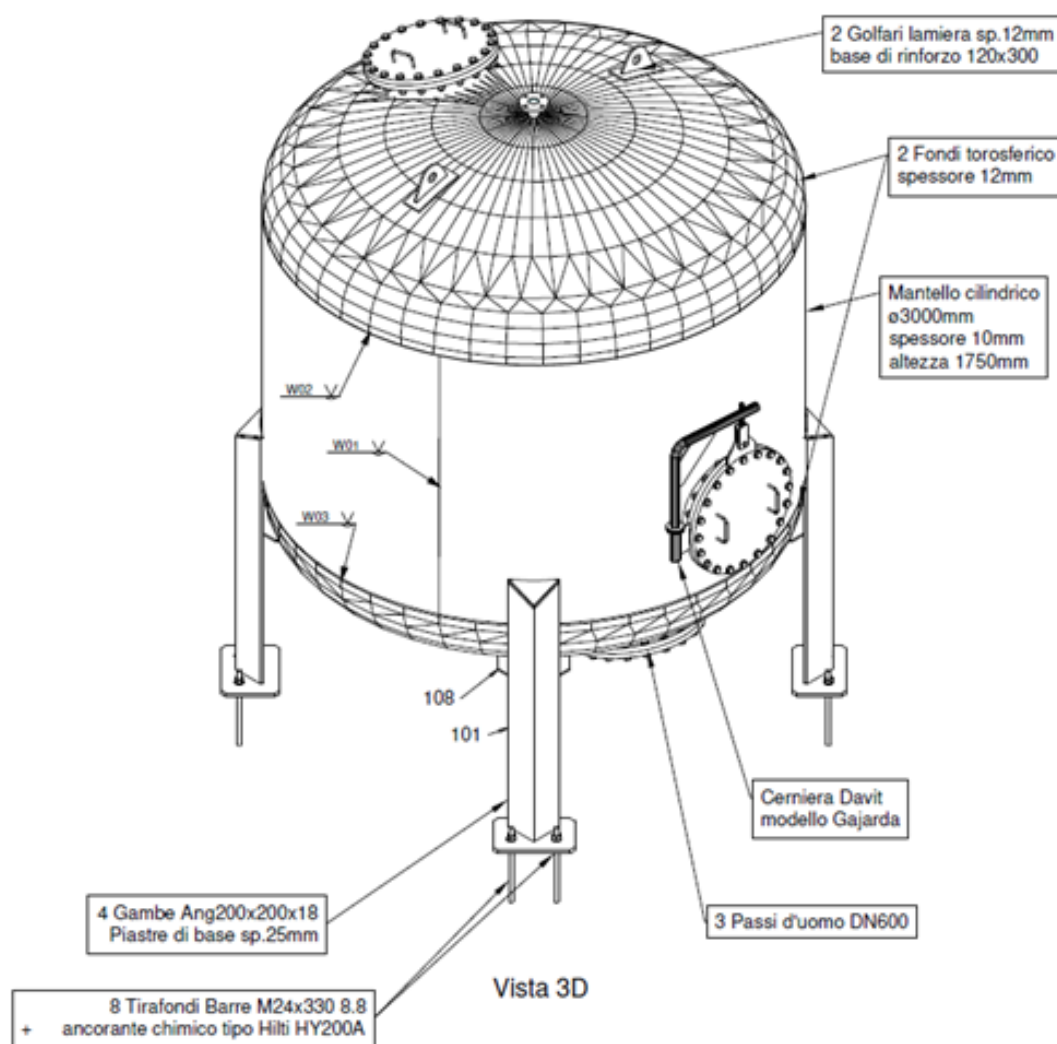


Figura 2.6: Vista 3D filtro a quarzite [10]

Per quanto riguarda lo spessore, dimensionato dalla pressione di esercizio, si esegue una verifica con un metodo definito “Design by formulas (DBF)”. Altre verifiche fondamentali sono: verifica azione di taglio sui piedi del serbatoio; verifica ribaltamento rigido ed azione di trazione sui piedi del serbatoio; verifica piastra di base.

La verifica dello spessore del fasciame e del fondo di un serbatoio in pressione è regolata dalle normative ASME Sez. VIII.2-2019 e EN 13445. Per determinare lo spessore, vengono utilizzate formule specifiche che considerano vari fattori, come la tipologia di saldatura, i controlli non distruttivi post-saldatura, lo spessore dei pezzi saldati, le temperature di esercizio e il materiale di base.

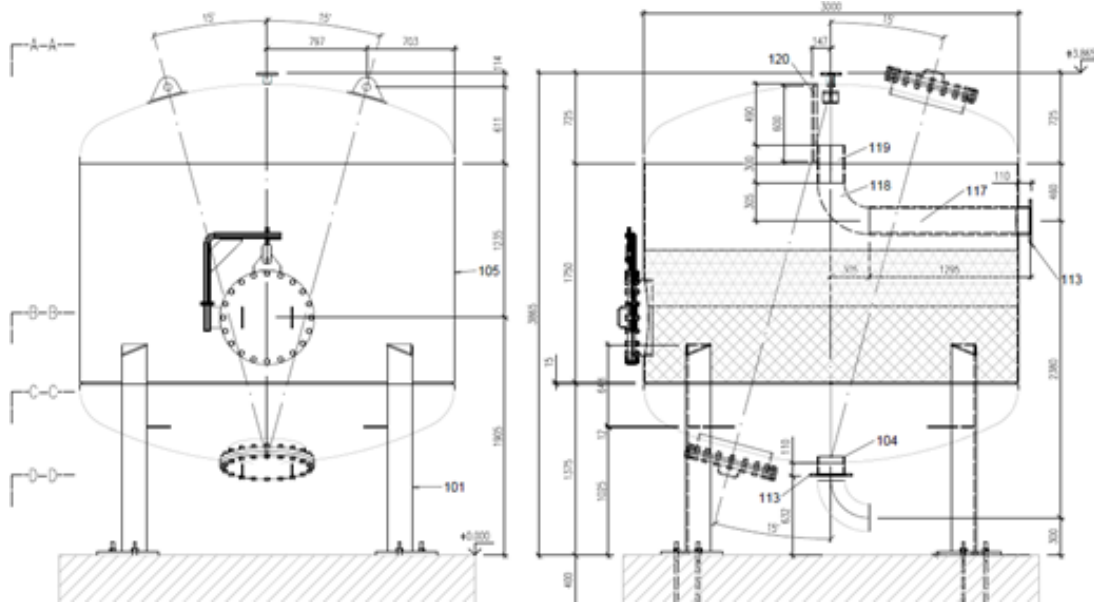


Figura 2.7: Disegno esecutivo filtro [10]

L'uso della formula della norma ASME è preferito quando si desidera un livello di sicurezza maggiore, in quanto risulta più conservativa:

ASME VIII - Div. 1 (DBF)

$$S = \min \left(\frac{UTS}{3.5}, \frac{\sigma_y}{1.5} \right)$$

EN 13445 - (DBF)

$$f_d = \min \left(\frac{UTS}{2.4}, \frac{\sigma_y}{1.5} \right)$$

La presenza di saldature riduce la tensione ammissibile, pertanto è necessario tenere conto dell'efficienza della saldatura nel calcolo dello spessore. Una relazione basata sul criterio di Lamé è utilizzata per calcolare lo spessore dei gusci sottili, evitando il superamento della tensione ammissibile.

Ad esempio, se si utilizza una lamiera di acciaio al carbonio S275JR con un'efficienza di saldatura pari a 0.85 e una pressione di collaudo di 5 bar, è possibile calcolare lo spessore necessario del fasciame. Analogamente, per il fondo, se si utilizza una lamiera di acciaio inox AISI304 con un'efficienza di saldatura pari a 0.70 e la stessa pressione di collaudo di 5 bar, viene applicata una formula analoga per determinare lo spessore:

$$S = \min \left(\frac{430}{3.5}, \frac{275}{1.5} \right) = 123 \text{ MPa}$$

$$K = \frac{1}{6} \left[2 + \left(\frac{1800}{2 \cdot 392} \right)^2 \right] = 1.21$$

$$t = \frac{0.45 \cdot 1800 \cdot 1.21}{2 \cdot 123 \cdot 0.70 - 0.2 \cdot 0.45} = 5.7 \text{ mm}$$

Capitolo 3

Problematiche legate alla presenza di Arsenico nelle acque

L'arsenico è un contaminante comune nell'acqua naturale. La principale criticità risiede nel fatto che, in questo contesto è che in molte aree del mondo l'acqua potabile è contaminata dall'arsenico. A causa della sua elevata tossicità, soprattutto per quanto riguarda l'arsenite, i regolamenti sull'acqua potabile consentono solo la presenza di bassissime concentrazioni di arsenico [12,13].

Secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) [14] il consumo di acque potabili contenenti arsenico in quantità comprese tra 0,05 e 0,1 milligrammi per litro di acqua potabile (corrispondenti a 50-100 microgrammi per litro) aumenta il rischio di sviluppare un tumore della pelle, al polmone o alla vescica. Pertanto la concentrazione massima di arsenico nell'acqua potabile è stata fissata a 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ dall'OMS e dalla Direttiva 98/83/CE poiché viene ritenuto che livelli di arsenico più elevati possano comportare rischi per la salute in modo strettamente dipendente dalla durata dell'esposizione e dallo stato nutrizionale della popolazione esposta. Questi valori hanno l'obiettivo di assicurare che le acque destinate al consumo umano possano essere consumate in condizioni di sicurezza nell'intero arco della vita. Dunque, la definizione di questi limiti normativi mira a garantire che le acque destinate al consumo umano rispettino standard di qualità idonei a prevenire effetti tossicologici a lungo termine, assicurando un'esposizione sicura all'arsenico per l'intero arco della vita.

3.1 Caratteristiche geochimiche

L'arsenico [15–17] è l'elemento chimico di numero atomico 33 e il suo simbolo è As. È un semimetallo che si presenta in tre forme allotropiche diverse: gialla, nera e grigia.

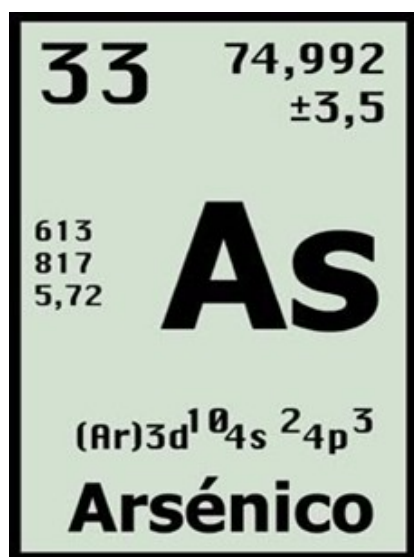


Figura 3.1: Arsenico –tavola periodica [18]

Si trova nelle rocce, nell'acqua e negli organismi animali e vegetali ed il suo contenuto nelle rocce della crosta terrestre è stato stimato in 1,5 grammi per tonnellata di roccia. La presenza delle rocce favorisce la contaminazione delle acque: una volta disciolto in acqua, l'arsenico può condurre alla formazione di composti sia organici che inorganici, tuttavia, le forme più comuni in cui l'inquinante si presenta in natura sono quelle inorganiche.

Le cause principali della contaminazione da arsenico [15]:

- Origine geologica. La dissoluzione di minerali arsenicati nelle rocce di origine vulcanica contribuisce alla contaminazione delle falde acquifere.
- Attività minerarie e industriali. L'estrazione di minerali contenenti arsenico e le attività industriali (come la produzione di pesticidi, coloranti e leghe metalliche) possono aver contribuito all'aumento della concentrazione di arsenico in alcune aree.
- Uso agricolo. L'utilizzo di pesticidi e fertilizzanti contenenti arsenico ha contribuito, in passato, alla diffusione dell'elemento nei suoli e nelle acque.

3.2 Panoramica sulla presenza di arsenico nelle acque italiane e nel mondo

I dati [15] sulla presenza di arsenico nelle acque di varie regioni italiane sono un insieme di informazioni in rapida evoluzione; può infatti capitare di trovare, in seguito a nuove captazioni, questo elemento in concentrazioni significative anche in acquiferi le cui condizioni idrogeologiche porterebbero ad escluderne la presenza. Tuttavia, è evidente che questo elemento costituisca una forte criticità nel sistema di utilizzo delle acque, soprattutto per quelle destinate al consumo umano.

Le aree più colpite dalla contaminazione da arsenico sono quelle con una geologia vulcanica attiva o recente. Le concentrazioni più elevate si riscontrano nelle seguenti regioni [15]:

- Lazio. È la regione più colpita, in particolare le province di Viterbo, Roma e Latina, inoltre alcuni comuni, come Civita Castellana, Ronciglione e Caprarola, hanno storicamente registrato livelli superiori ai $50 \mu\text{g/l}$; infatti l'acquedotto di Viterbo ha dovuto affrontare interventi di potabilizzazione per ridurre i livelli di arsenico. La provincia di Viterbo, la parte settentrionale di quella di Roma, i Castelli Romani e una piccola parte della provincia di Latina mostrano un contenuto relativamente elevato di arsenico nelle falde acquifere dovuto alla presenza "antica" di vulcani, segnalata dai laghi che ne sono la manifestazione attuale: le acque, nel loro ciclo, passano attraverso strati di roccia di origine vulcanica arricchendosi del metallo. La presenza di arsenico in alcune acque della regione, quindi, non è dovuta a un inquinamento di natura antropica, derivante, cioè, da attività umane, ma ha origini remote legate alla natura geogenica del territorio [19];
- Toscana. Le aree della Maremma (provincia di Grosseto) presentano acque sotterranee contaminate. Zone di Monte Amiata sono interessate da elevata concentrazione di arsenico, anche a causa delle passate attività minerarie [20];
- Campania. L'area del Vesuvio e i comuni vesuviani sono caratterizzati da livelli di arsenico superiori ai limiti normativi. Il fenomeno è attribuito alla natura vulcanica dei suoli e alla dissoluzione di minerali arsenicati;
- Umbria. La provincia di Terni presenta livelli di arsenico elevati nelle acque sotterranee. Il problema è accentuato dalla presenza di minerali solforati nella geologia locale;
- Sardegna. Alcune aree minerarie storiche hanno evidenziato la presenza di arsenico nelle acque di falda, specialmente nelle province di Cagliari e Sulcis-Iglesiente.

L'arsenico è un contaminante delle acque diffuso in numerose aree della Terra, non solo in Italia, ovviamente. Alcuni dei territori dove si rileva arsenico nelle acque in concentrazioni elevate sono: India occidentale; aree dell'Alaska; una regione del Messico, del Cile, dell'Argentina [15]:



Figura 3.2: Scenario globale di contaminazione da arsenico delle falde acquifere [21]

3.3 Panoramica generale delle tecniche di rimozione Arsenico nelle acque

Nelle acque destinate al consumo umano le forme prevalenti dell'arsenico inorganico sono le specie dell'As (V) e dell'As (III): molte delle tecniche di rimozione dell'arsenico risultano più efficaci nel rimuovere l'As (V) rispetto all'As (III), per questo è necessario eseguire una preventiva ossidazione di quest'ultimo, per conseguire rese di rimozione significative. L'As disciolto in acqua si trova infatti prevalentemente in forma di arsenato [As(V)], mentre l'arsenito [As(III)], potenzialmente più tossico e cancerogeno, rappresenta raramente più del 20%: l'allotropia dell'elemento Arsenico (caratteristica che indica la proprietà di alcune sostanze chimiche di esistere in diverse forme, i cui atomi appartengono ad uno stesso elemento chimico) dipende dal pH delle acque, che per le acque naturali è compreso tra 5 e 9; di qui, la presenza maggiore dell'acido arsenico As(V) rispetto l'acido arsenioso As(III).

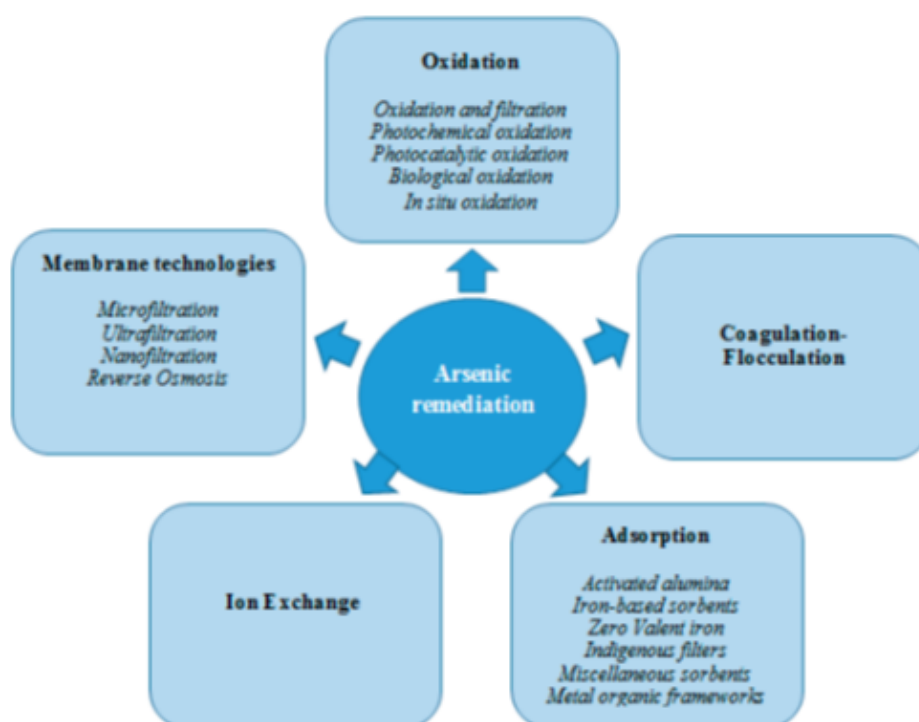


Figura 3.3: Tecnologie per la rimozione dell'arsenico [4]

3.3.1 Coagulazione e flocculazione

Nei processi di rimozione dell'arsenico, la coagulazione e la flocculazione [4, 22] sono tra i metodi più comunemente impiegati. La coagulazione è la destabilizzazione dei colloidi: i coagulanti cationici forniscono elettricità positiva, per ridurre la carica negativa (potenziale zeta) dei colloidi; di conseguenza, le particelle collidono per formare particelle più grandi. La miscelazione rapida è necessaria per disperdere il coagulante in tutto il liquido. La flocculazione è l'azione dei polimeri formare ponti (bridging) tra le particelle di massa maggiore e legano le particelle in grandi agglomerati. Il bridging si verifica quando i segmenti della catena polimerica si adsorbono in modo diverso e aiutano le particelle ad aggregarsi. Un anionico flocculante reagirà contro una carica positiva sospensione, adsorbendo sulle particelle e provocando destabilizzazione tramite bridging.

3.3.2 Processi di ossidazione

Le tecniche di ossidazione [4, 15] sono suddivisibili in:

- Fisiche, ad opera di radiazioni ultraviolette;
- Chimiche, con reagenti chimici ossidanti come il cloro, biossido di cloro, l'ozono ed il permanganato di potassio;
- Biologiche, tramite biomassa microbica.

Per quanto riguarda la tecnica di ossidazione chimica, si può ulteriormente suddividere in:

- Ossidazione con aria e ossigeno. Il vantaggio è la facilità di reperimento dell'ossidante e l'economicità del processo; di contro, si ha una scarsa rimozione dell'As (III);
- Ossidazione con ozono. Buona capacità ossidativa dell'As (III), ma costo elevato, produzione di bromati.
- Ossidazione con cloro. Velocità di ossidazione (< 1 minuto), semplicità impiantistica, poco costoso; di contro, possibile formazione di sottoprodotti di reazione indesiderati, necessaria attenzione nell'utilizzo del reagente e requisito di sicurezza per lo stoccaggio.
- Ossidazione con biossido di cloro. Scarsa produzione di trialometani e buona stabilità del reattivo, ma di contro scarso effetto ossidante sull'As (III), produzione di cloriti e clorati, tecnologia abbastanza costosa.

3.3.3 Processi di precipitazione chimica

Il processo di precipitazione chimica [4, 15, 17] sfrutta la capacità di alcuni specifici coagulanti (sali di alluminio e di ferro) di modificare la stabilità di colloidi e sostanze sospese nell'acqua, così da favorire l'aggregazione in micro-flocchi, separabili dunque per gravità o per filtrazione. L'applicazione, vista la minima complessità impiantistica, è adatta per impianti medio-piccoli. Il processo per questa tecnica di rimozione è il seguente:

- Pre-ossidazione (azione di un ossidante);
- Correzione del pH (dosaggio di un acido e di una base);
- Coagulazione (formazione di flocchi e sedimentazione degli stessi);
- Scarico del fango di scarto dalla precedente fase;
- Filtrazione.

I principali vantaggi dell'impiego di coagulazione/flocculazione per la rimozione dell'arsenico sono elevati rese di rimozione e facile inserimento in una linea di trattamento già esistente. Di contro, si ha una necessità di pre-ossidazione, rese influenzate da sostanze inibitrici, correzione del pH e monitoraggio.

3.3.4 Processi di adsorbimento

L'adsorbimento [15, 22] è un processo che utilizza i solidi per rimuovere le sostanze da mezzo gassoso o da soluzioni liquide. Il processo di adsorbimento comporta la separazione di una sostanza da una fase accompagnata dal suo accumulo o concentrazione alla superficie di un altro.

L'adsorbimento è il processo chimico-fisico attraverso il quale si verifica il passaggio di uno o più componenti da una fase liquida verso una fase solida (adsorbente): l'equilibrio chimico si raggiunge quando i composti adsorbiti vengono fissati alla matrice solida.

L'adsorbimento adottato nella rimozione dell'arsenico richiede l'impiego di specifici materiali adsorbenti, che presentano particolari caratteristiche, per ottenere le migliori rese di rimozione. Il processo di adsorbimento si articola in tre fasi:

- Contatto tra liquido e superficie del materiale adsorbente;
- Diffusione del liquido all'interno del materiale;
- Fissazione all'interno dei siti attivi (adsorbimento).

I fattori chiave da considerare per il processo sono la superficie adsorbente totale, la distribuzione del volume e della dimensione dei pori, le caratteristiche del composto da adsorbire, la velocità di filtrazione, l'altezza del letto filtrante e il tempo di contatto.

Per quanto riguarda il materiale utilizzato per rimuovere l'arsenico dalle acque ad uso potabile, si considera:

- Carbone attivo. Molto utilizzato negli impianti di potabilizzazione e rimuove altri tipi di inquinanti, ma le rese di rimozione sono ridotte ed il processo è influenzato dal valore del pH [23];
- Allumina attiva. Buona resa di rimozione sia dell'arsenico che di altri inquinanti, ma tempo di contatto elevato e veloce saturazione delle masse (più smaltimenti);
- Idrossido ferrico granulare. Elevata resa di rimozione, semplicità di gestione, possibilità di rigenerazione, ma costo elevato del materiale e quindi dello smaltimento.

Il processo di eliminazione dell'arsenico con idrossido ferrico granulare è l'unico che garantisce l'abbattimento dell'arsenico in entrambi gli stati di ossidazione in cui si presenta (As(III) e As(V)), quindi può lavorare senza ossidazione a monte: il materiale filtrante mantiene anche per lunghi periodi di esercizio una buona porosità, dato che la granulometria è molto omogenea ed ha una buona capacità di trattenere l'arsenico; non a caso, questa tipologia di rimozione è la più utilizzata in tutto il mondo, in quanto è efficiente e sicura. Tuttavia, per una progettazione ottimale del sistema di trattamento delle acque, va tenuta in considerazione la composizione delle stesse [13]:

Il fosfato e la silice influenzano entrambi l'adsorbimento dell'arsenico. A causa della sua maggiore concentrazione nelle acque sotterranee sintetiche, la silice ha un forte effetto inibente rispetto al fosfato a pH 7,5; l'efficienza di rimozione dell'arsenico diminuisce al diminuire dell'EBCT, quindi bisogna trovare un equilibrio tra portata e dimensione della colonna.

3.4 Cenni sulla normativa sullo smaltimento dei residui

Secondo il D.Lgs n.152/2006 [24] gli scarichi di acque reflue industriali in acque superficiali e su suolo devono essere congrui ai limiti di emissione indicati nella successiva tabella 3 o alle relative norme disposte dalle Regioni. I valori limite di emissione che gli scarichi interessati non devono superare sono espressi, in linea di massima, in concentrazione.

Tuttavia, le regioni, nell'esercizio della loro autonomia, in attuazione dei piani di tutela delle acque, tenendo conto dei carichi massimi ammissibili, delle migliori tecniche disponibili, definiscono i valori limite di emissione, diversi da quelli di cui alla tabella 3 sia in concentrazione massima ammissibile sia in quantità massima per unità di tempo. In questo caso, i valori limite espressi in concentrazione devono essere coerenti, e comunque non possono essere superiori, con quelli in peso dell'elemento caratteristico dell'attività ed il relativo fabbisogno d'acqua, parametro quest'ultimo che varia in funzione dei singoli processi e stabilimenti.

Anche in questa ipotesi i valori limite espressi in quantità devono essere coerenti con quelli espressi in concentrazione, tenuto conto del fabbisogno d'acqua, parametro quest'ultimo che varia in funzione dei singoli processi e stabilimenti. Dunque, il rispetto dei limiti tabellari per le acque di scarico da attività civili e industriali, il controllo e la corretta gestione degli impianti di depurazione, il trattamento e l'uso razionale delle acque di processo richiedono forte impegno di gestione tecnica e procedurale. La disciplina degli scarichi è trattata nella parte terza, tit. III, capo III del D.Lgs 152/06 che in allegato 5 riporta: in tabella 3 i limiti per acque reflue industriali che recapita in corpo idrico superficiale e fognature; in tabella 4 i limiti per acque reflue urbane e industriali che recapitano su suolo.

Gli scarti di produzione derivanti dal trattamento di rimozione dell'arsenico dalle acque per uso potabile devono essere smaltiti in conformità alle norme ambientali relative agli scarichi idrici e alla gestione dei rifiuti, in particolare quelli che rientrano nella disciplina del D.Lgs. 152/2006, sono [25]:

- Acque di controlavaggio e spurghi dei filtri. Nei sistemi di filtrazione con ossidi di ferro, allumina attivata o altri materiali adsorbenti, i filtri devono essere periodicamente rigenerati o lavati; le acque di controlavaggio contengono elevate concentrazioni di arsenico e altre impurità; scarico possibile in fognatura (previa autorizzazione) o in corpo idrico, rispettando i limiti dell'Allegato 5 alla Parte III del D.Lgs. 152/2006 (previo rispetto dei limiti di concentrazione dell'arsenico e di altri inquinanti).
- Concentrati da membrane osmotiche. Il concentrato può essere scaricato in fognatura o corpo idrico, previa autorizzazione e rispetto dei limiti previsti. Se altamente contaminato, può rientrare tra i rifiuti liquidi speciali, regolamentati dalla Parte IV del D.Lgs. 152/2006.

In Tabella 3.1 i riferimenti del decreto [25] tabella 3 per scarico in acque superficiali e rete fognaria e tabella 4 norma per scarico su suolo.

Tabella 3.1: Limiti acque reflue [25]

N°	Parametro	Scarico in Acque Superficiali	Scarico in Rete Fognaria	Scarico su Suolo
1	pH	5,5 – 9,5	5,5 – 9,5	6 - 8
2	Temperatura (°C)	Variabile	/	/
3	Colore	n.p. 1:20	n.p. 1:40	/
4	Odore	no molestie	no molestie	/
5	Materiali grossolani	assenti	assenti	assenti
6	Solidi sospesi totali	80 mg/l	200 mg/l	25 mg/l
7	BOD ₅ (come O ₂)	40 mg/l	250 mg/l	20 mg/l
8	COD (come O ₂)	160 mg/l	500 mg/l	100 mg/l
9	Alluminio	1 mg/l	2 mg/l	1 mg/l
10	Arsenico	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,05 mg/l
11	Bario	20 mg/l	/	10 mg/l
12	Boro	2 mg/l	4 mg/l	0,5 mg/l
13	Cadmio	0,02 mg/l	0,02 mg/l	(*)
14	Cromo totale	2 mg/l	4 mg/l	1 mg/l
15	Cromo VI	0,2 mg/l	0,02 mg/l	(*)
16	Ferro	2 mg/l	4 mg/l	2 mg/l
17	Manganese	2 mg/l	4 mg/l	0,2 mg/l
18	Mercurio	0,005 mg/l	0,005 mg/l	(*)
19	Nichel	2 mg/l	4 mg/l	0,2 mg/l
20	Piombo	0,2 mg/l	0,3 mg/l	0,1 mg/l
21	Rame	0,1 mg/l	0,4 mg/l	0,1 mg/l
22	Selenio	0,03 mg/l	0,03 mg/l	0,002 mg/l
23	Stagno	10 mg/l	/	3 mg/l
24	Zinco	0,5 mg/l	1 mg/l	0,5 mg/l
25	Cianuri totali (come CN)	0,5 mg/l	1 mg/l	(*)
26	Cloro attivo libero	0,2 mg/l	0,3 mg/l	0,2 mg/l
27	Solfuri (come H ₂ S)	1 mg/l	2 mg/l	0,5 mg/l
28	Solfiti (come SO ₃)	1 mg/l	2 mg/l	0,5 mg/l
29	Solfati (come SO ₄)	1000 mg/l	1000 mg/l	500 mg/l
30	Cloruri	1200 mg/l	1200 mg/l	200 mg/l
31	Fluoruri	6 mg/l	12 mg/l	1 mg/l
32	Fosforo totale (come P)	10 mg/l	10 mg/l	2 mg/l

Continua nella pagina successiva...

N°	Parametro	Scarico in Acque Superficiali	Scarico in Rete Fognaria	Scarico su Suolo
33	Azoto ammoniacale (come NH ₄)	15 mg/l	30 mg/l	(**)
34	Azoto nitroso (come N)	0,6 mg/l	0,6 mg/l	(**)
35	Azoto nitrico (come N)	20 mg/l	30 mg/l	(**)
36	Grassi e olii animali / vegetali	20 mg/l	40 mg/l	/
37	Idrocarburi totali	5 mg/l	10 mg/l	(*)
38	Fenoli	0,5 mg/l	1 mg/l	0,1 mg/l
39	Aldeidi	1 mg/l	2 mg/l	0,5 mg/l
40	Solventi organici aro- matici	0,2 mg/l	0,4 mg/l	0,01 mg/l
41	Solventi organici azo- tati	0,1 mg/l	0,2 mg/l	0,01 mg/l
42	Tensioattivi totali	2 mg/l	4 mg/l	0,5 mg/l

Il D.lgs 152/2006, disciplina lo smaltimento anche di altri prodotti del trattamento della rimozione arsenico dalle acque, ma che non seguono la tabella precedente (Allegato 5 alla Parte III, quindi scarico in fogna o suolo) [25].

Altri scarti di trattamenti dunque sono:

- Fanghi di precipitazione chimica, normativa applicabile Parte IV del D.Lgs. 152/2006 (Gestione dei rifiuti e bonifica dei siti contaminati); sono classificati come rifiuti speciali non pericolosi o pericolosi (a seconda della concentrazione di arsenico e metalli). È necessaria un'analisi chimica per determinarne il corretto smaltimento: se non pericolosi → possono essere conferiti in discariche per rifiuti non pericolosi; se pericolosi → devono essere trattati in impianti autorizzati.
- Materiali esausti dei filtri adsorbenti, normativa applicabile parte IV del D.Lgs. 152/2006 (Gestione dei rifiuti speciali); possono essere classificati come rifiuti speciali non pericolosi o pericolosi. Devono essere smaltiti presso impianti autorizzati o, in alcuni casi, sottoposti a trattamenti di rigenerazione.

- Residui chimici dei processi di trattamento, normativa applicabile parte IV del D.Lgs. 152/2006 (Gestione dei rifiuti pericolosi o non pericolosi); se il residuo è solido o concentrato, rientra tra i rifiuti speciali e deve essere conferito ad impianti autorizzati, altrimenti se diluito e compatibile con i limiti di scarico, può essere trattato come scarico idrico (Parte III del D.Lgs. 152/2006).

In Tabella 3.2 sintesi degli scarti di trattamento

Tipo di scarto	Normativa di riferimento	Possibile destinazione
Acque di controlavaggio e spurghi	Parte III - - Scarichi idrici	Fognatura o corpo idrico con autorizzazione
Fanghi di precipitazione chimica	Parte IV - Rifiuti	Smaltimento in discarica autorizzata
Materiali esausti dei filtri adsorbenti	Parte IV - Rifiuti	Smaltimento in impianti autorizzati
Concentrati da osmosi inversa	Parte III - Scarichi idrici / Parte IV - Rifiuti	Scarico controllato o smaltimento come rifiuto speciale
Residui chimici dei processi	Parte IV - Rifiuti	Smaltimento come rifiuti pericolosi o non pericolosi

Tabella 3.2: Sintesi smaltimento scarti di trattamento

I fanghi tossici prodotti dal trattamento dell'arsenico costituiscono a loro volta un problema ambientale [21]: U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) riconosce come efficace ed affidabile, come tecnologia per lo smaltimento a terra di elementi tossici quali l'arsenico, la solidificazione cementizia. Tuttavia, tecnologie di trattamento devono ancora essere identificate e ulteriormente sviluppate [21].

Capitolo 4

La rigenerazione di masse filtranti: riferimenti da letteratura e tipologie di idrossido ferrico

Il processo di adsorbimento tramite idrossido ferrico granulare è considerato un metodo semplice ed a basso costo per rimuovere l'arsenico, al fine di potabilizzare l'acqua. Attualmente, quando la massa filtrante diventa satura, cioè contiene il livello massimo di contaminante ($10 \mu\text{g/l}$), viene rimossa e sostituita con una nuova massa: il costo di rimozione rappresenta circa l'80% dei costi operativi totali del sistema [26]. Una valida alternativa è dunque la rigenerazione delle masse filtranti. Infatti un problema che emerge dall'utilizzo di questa tecnologia è la sostituzione delle masse filtranti a seguito del loro esaurimento: effettuare delle stime sulla durata dei letti filtranti è complicato dato che nelle acque sono disciolte altre sostanze oltre all'arsenico, che possono interferire con il processo, tuttavia il dato certo è che prima o poi le masse si esauriscono. Un modo per mitigare i costi di gestione è ricorrere dove possibile, al recupero della massa filtrante.

4.1 La rigenerazione e l'adsorbimento

Tra le tecnologie per la rimozione dell'Arsenico dalle acque l'utilizzo di masse filtranti a base di ossidi ferrici ha visto negli ultimi anni una progressiva affermazione in virtù della facilità di installazione e gestione. La possibilità di un inserimento “in linea” nelle condotte d'acqua e un design e installazione simile a quella consolidata dei carboni attivi (per quanto riguarda i contaminanti di tipo organico) è stata sicuramente vincente nel fornire una risposta pronta all'emergenza Arsenico emersa a causa dell'abbassamento dei limiti di legge su questo elemento. La costruzione di un elevato

numero di impianti di questo tipo sta però facendo emergere un problema: la sostituzione delle masse filtranti da loro esaurimento. Il prezzo di tali prodotti sul mercato rimane ad oggi piuttosto elevato e non pare vi siano al momento segnali per un drastico abbassamento. In aggiunta, la presenza di specie competitive e/o inibenti nelle acque trattate, magari sottostimate durante la fase di progettazione, ha portato ad una riduzione nelle durate stimate di attività di questi prodotti prima del loro esaurimento, andando così ad aggravare il carico economico da sostenere per potabilizzare le acque. Un modo per mitigare i costi di gestione di questo tipo di impianti è ricorrere, dove possibile, al recupero e riutilizzo delle masse a base di idrossido ferrico utilizzate per la rimozione dell'Arsenico. Tale metodo è basato sul meccanismo di adsorbimento dell'arsenico sugli idrossidi ferrici, uno scambio chimico per sua natura reversibile. L'adsorbimento è un fenomeno di trasferimento di massa in cui uno o più costituenti, presenti in fase liquida o gassosa, vengono fissati su una superficie solida porosa: un fenomeno superficiale di attrazione molecolare che si verifica al contatto di due fasi: una fase solida, caratterizzata dall'adsorbente, e una fase liquida o gassosa, denominata adsorbato. Il processo di adsorbimento in un sistema solvente-soluto-solido avviene a seguito di due fattori: bassa affinità tra soluto e solvente; alta affinità tra soluto e solido [27].

In riferimento al secondo fattore, relativo all'affinità tra il soluto e il solido, vanno considerate tre diverse tipologie di forze di attrazione: forze elettrostatiche; forze di Van der Waals; forze di natura chimica.

Nel primo caso si parla di scambio ionico. L'adsorbimento avviene, infatti, a seguito della presenza di forze elettrostatiche che permettono il legame tra gli ioni dell'adsorbato e le cariche presenti sulla superficie dell'adsorbente.

L'adsorbimento che avviene a seguito delle forze di Van der Waals è generalmente denominato adsorbimento fisico. Le forze di Van der Waals sono deboli forze intermolecolari e per questo motivo il processo viene considerato reversibile. Se l'adsorbato subisce interazioni di tipo chimico con l'adsorbente allora si parla di adsorbimento chimico. Le molecole "adsorbite chimicamente", a differenza del caso precedente, non sono libere di muoversi sulla superficie poiché l'adsorbato forma dei legami localizzati molto forti con i siti dell'adsorbente. Tuttavia, la maggior parte dei fenomeni di adsorbimento avviene a seguito dell'interazione dei tre meccanismi. Non è facile distinguere, quindi, tra adsorbimento fisico e chimico [27].

Alla luce di ciò, il processo reversibile di rigenerazione è possibile con le resine a scambio ionico, ma non sempre con i materiali adsorbenti (in base dunque al tipo di legame).

In generale è comunque possibile distinguere quattro fasi durante il processo:

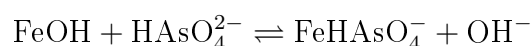
1. trasporto all'interno della soluzione;
2. trasporto per diffusione all'interno del film liquido;
3. trasporto all'interno dei pori;
4. adsorbimento.

I fattori che influenzano l'adsorbimento sono [27,28]:

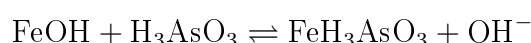
- Area superficiale. L'adsorbimento è un fenomeno superficiale e come tale risulta essere dipendente dall'area specifica superficiale dell'adsorbente, definita come quella porzione di area totale coinvolta durante il processo. Per questo motivo, la capacità di adsorbimento sarà tanto maggiore quanto più poroso e granulometricamente piccolo è l'adsorbente.
- pH. Il pH ottimale è generalmente tra 6 e 7 per una migliore adsorbibilità di As(V) [29].
- Concentrazione iniziale di arsenico. Maggiore è la concentrazione, più velocemente si saturano i siti di adsorbimento.
- Interferenze ioniche. Fosfati, silicati e solfati possono competere con l'arsenico per i siti di adsorbimento riducendo l'efficienza.
- Tempo di contatto. Maggiore è il tempo di contatto tra l'acqua e il materiale adsorbente, migliore sarà la rimozione.

Il meccanismo dunque che sta alla base dell'adsorbimento dell'Arsenico, così come di altre specie chimiche (che nel nostro caso rientrano nella categoria di interferenti per il tipo di applicazione) può ricondursi a reazioni di adsorbimento reversibile del tipo:

1. Per As(V) (Arsenato):



2. Per As(III) (Arsenito):



Questa reazione è da prendere come esempio per una serie di altri meccanismi di reazione che però hanno tutte in comune la loro reversibilità in presenza di opportune condizioni di lavoro: la superficie dell'idrossido ferrico contiene gruppi ossidrilici; gli ioni arsenato (As(V)) si legano alla superficie del FeOH; durante l'interazione, un gruppo OH^- viene rilasciato, bilanciando la reazione; la reazione è

reversibile, il che significa che l'arsenato può essere rilasciato se le condizioni chimiche cambiano (es. variazione del pH o presenza di altri anioni competitivi come fosfati e solfati). Nel caso dell'arsenito (As(III)) la reazione è simile ma meno efficace, infatti l'arsenito si lega più debolmente all'idrossido ferrico rispetto all'arsenato, perché non ha cariche negative che facilitino l'attrazione elettrostatica (in questo caso si adotta una pre-ossidazione).

Il processo di riattivazione prende spunto da questa base per riportare allo stato iniziale il materiale adsorbente estraendone e riportando in soluzione le specie che si sono legate ad esso durante la fase di "lavoro" delle masse: è quindi una reazione di adsorbimento inversa. La presenza di una soluzione alcalina a contatto con gli idrossidi ferrici, legata ad opportune condizioni di processo che ne favoriscano prima il contatto, poi l'allontanamento delle specie indesiderate, porta all'ottenimento del risultato voluto: il ripristino della capacità di adsorbimento dell'Arsenico. Per quanto concerne la descrizione delle fasi operative, si veda il paragrafo 6.1 (Fasi rigenerazione).

4.2 Riferimenti da letteratura

Per determinare se l'idrossido ferrico può essere rigenerato, sono stati condotti vari esperimenti dall'agenzia statunitense per la protezione dell'ambiente (EPA): in una di queste prove [26] si sono utilizzati 6 campioni di idrossido ferrico granulare per valutare l'efficacia della soluzione rigenerante con soda tra l'1% e 6%; utilizzando una soluzione di soda caustica al 4%, la rimozione dell'arsenico, sui 6 campioni, varia tra il 25% ed il 90% (la percentuale dipende dalla tipologia di idrossido ferrico utilizzato, dato che in commercio ne esistono tre, come spiegato nel paragrafo 4.2); il processo di rigenerazione continua con una soluzione di acido che causa una significativa dissoluzione del contaminante. In conclusione, la massa filtrante ottiene nuovamente un potere di rimozione dell'arsenico come una massa filtrante "quasi nuova" (l'efficienza di rimozione è $<100\%$).

La rigenerazione di un mezzo adsorbente è spesso utilizzata dai piccoli sistemi idrici per rimuovere l'arsenico grazie alla sua semplicità ed efficienza. La pratica attuale è quella di sostituire il supporto quando non riduce più l'arsenico al di sotto del livello massimo di contaminante di $\mu\text{g/l}$ che la US Environmental Protection Agency ha fissato per l'acqua potabile. La sostituzione dei supporti in genere rappresenta circa l'80 % dei costi operativi e di manutenzione totali. Una possibile opzione per ridurre i costi è la rigenerazione in loco e il riutilizzo dei supporti adsorbenti a base di ferro per la rimozione dell'arsenico.

Vari studi hanno rilevato che un processo di rigenerazione in tre fasi di controlavaggio del mezzo, rigenerazione caustica e condizionamento della neutralizzazione dell'acido si è rivelato efficace per

rimuovere l'arsenico e altri contaminanti dal mezzo esaurito [30,31]. In Figura 4.1 un esempio di concentrazione dell'arsenico durante la rigenerazione.

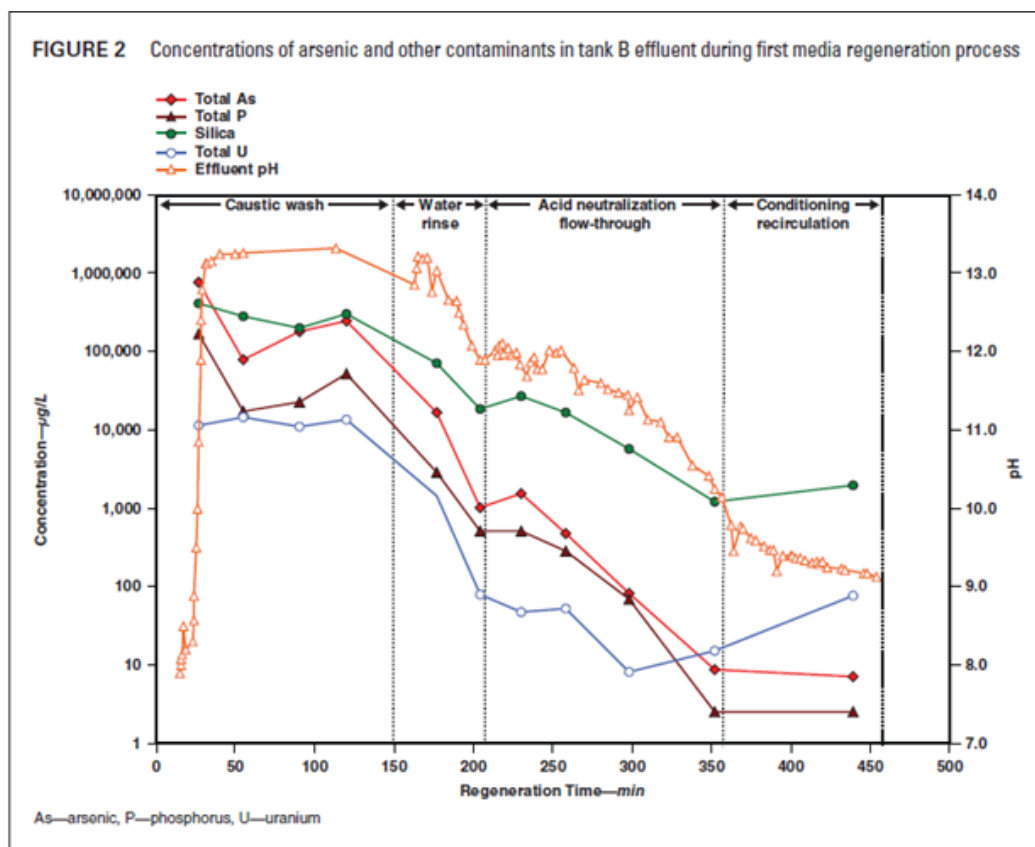


Figura 4.1: Concentrazione dell'arsenico durante la rigenerazione

Lo studio del processo di riattivazione ed il successivo sviluppo della progettazione delle apparecchiature e delle modalità di intervento è stato quindi basato su esperienze condotte dalla comunità scientifica internazionale, in particolare dall'Environmental Protection Agency Statunitense, sia come test di laboratorio o piccoli impianti pilota che su interventi in scala reale. Un esempio della efficacia del processo di riattivazione la si può riscontrare nel grafico 4.2 (dati EPA). L'impianto in questione è composto da due filtri da 1,6 m di diametro caricati con 2 m^3 ciascuno di idrossido ferrico granulare. In partenza, il filtro A conteneva del prodotto nuovo, mentre il B era stato riattivato in situ. I due filtri hanno lavorato in parallelo e, da quanto si può vedere, i valori di Arsenico in uscita dai due filtri sono sempre stati molto vicini, con valori leggermente più alti per il materiale riattivato, ma con andamenti assolutamente paralleli. Interessante notare come, dopo 55000 BV (circa 110000 m^3), il materiale già riattivato nel filtro B sia stato nuovamente sottoposto al processo di riattivazione e sia "ripartito" producendo valori del tutto simili a quelli ottenuti la prima volta.

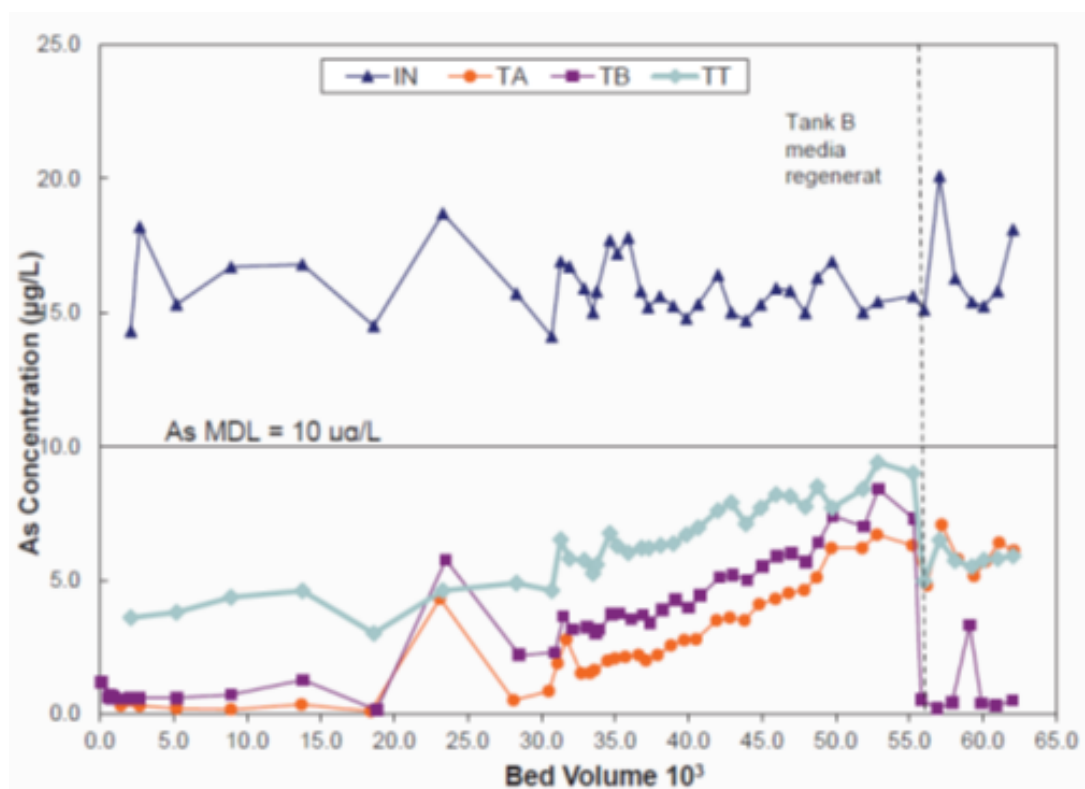


Figura 4.2: Prove sperimentali rigenerazioni

4.3 Tipologie di idrossido ferrico granulare

4.3.1 Bayoxide E33

Il mezzo granulare secco e cristallino *BayoxideE33* [Scheda Tecnica Bayoxide, LanXess] Figura 4.3 è stato progettato con un'elevata capacità di adsorbimento per l'arsenico, fornendo lunghi cicli operativi a bassi costi di esercizio. L'aspettativa di vita dei media è dipendente dalla qualità dell'acqua e dai livelli operativi specifici del sito. Di seguito, specifiche tecniche:

- Designazione chimica: Ossido di ferro sintetico
- Contenuto di Fe_2O_3 : $>70\%$
- Superficie specifica: $120 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$
- Analisi del setaccio: $<0,5 \text{ mm}$, 20% max
- Densità reale: circa $3,6 \text{ g/cm}^3$
- Densità apparente: tra $0,4 \text{ kg/l}$ e $0,6 \text{ kg/l}$, media $0,48 \text{ kg/l}$



Figura 4.3: Bayoxide® E33, Materiale adsorbente per la rimozione dell'arsenico

I test di adsorbimento hanno dimostrato che assorbe anche antimonio, cadmio, cromato, piombo, molibdeno, selenio, vanadio. Assorbe l'arsenico preferibilmente a questi altri ioni. Sotto condizioni di pH elevato possono ridurre la capacità di adsorbimento dell'arsenico.

4.3.2 GEH

A base di idrossido di ferro granulare, rimuove le sostanze pericolose dall'acqua in modo selettivo, ma mantiene inalterato il contenuto naturale di minerali e oligoelementi. *GEH* [Scheda tecnica

GEH], Figura 4.4 per il trattamento dell'acqua potabile, soddisfa tutti i requisiti della DIN EN 15029 ed è certificato secondo lo standard internazionale NSF/ANSI 61.



Figura 4.4: GEH Wasserchemie <https://www.geh-wasserchemie.com/it/a-proposito-di-geh/>

Oltre all'arsenico, il GEH può rimuovere: Rame (Cu); Piombo (Pb); Zinco (Zn); Idrogeno solforato (H_2S); Fosfati (PO_4); Silice (SiO_4).

Di seguito le caratteristiche chimiche:

- Composizione chimica: – $FeOOH$ and $Fe(OH)^3$;
- Residuo secco: 58% (10%);
- Contenuto in ferro, riferito al residuo secco: 600 g/kg (10%);
- Fuso granulometrico: 0.2 - 2.0 mm;
- Fuso sottomisura: < 10%;
- Fuso sopramisura + sottomisura: < 20%;
- Densità apparente, dopo controlavaggio: 1150 kg/m^3 (10%);
- Area superficiale specifica (Metodo BET): approx. 300 m^2/g .

4.3.3 $G - OX$

$G - OX$ [Scheda Tecnica $G - OX$] è un materiale filtrante utilizzato nel trattamento delle acque destinate al consumo umano. È costituito da idrossido ferrico granulare cristallino e la sua particolare struttura garantisce la massima efficienza nell'adsorbimento dell'arsenico. Questo perché, per la sua natura, l'arsenico ha una grande affinità con il ferro e si lega ad esso in modo stabile e con estrema facilità, senza la possibilità di dare vita a fenomeni di rilascio, quando il letto filtrante è completamente saturo.

Di seguito si riportano le specifiche tecniche:

- Gruppo di sostanza: Ossido-idrossido di ferro(III);
- Formula: $FeO(OH)$;
- Contenuto di ferro ($Fe^{(3+)}$): minimo 40% basato sul contenuto solido;
- Ossidoidrato ferrico ($Ferric(III) - oxidehydrate$): minimo 64% basato sul contenuto solido;
- Contenuto solido: minimo 85 %;
- Colore: bruno-rossastro;
- Condizione: granulare;
- Densità apparente: $60050kg/m^3$ (riempimento sciolto), con circa il 90% di contenuto solido e $63050kg/m^3$ (riempimento compattato), con circa il 90% di contenuto solido;
- Distribuzione granulometrica delle particelle: Particelle $< 0,5\text{ mm}$ $<10\%$; Particelle $0.5-0.5\text{mm}$ tra 5-55%; Particelle $0.8-1\text{mm}$ tra 5 e 25%; Particelle tra $1-2\text{mm}$, 25-60%; Particelle $> 2\text{mm}$, $<20\%$.

4.3.4 Processo di formazione idrossido ferrico granulare

Il processo di formazione dell'idrossido ferrico (Figura 4.5), si compone principalmente delle seguenti macro-fasi:

1. Reazione chimica;
2. Disidratazione;
3. Triturazione/granulazione.

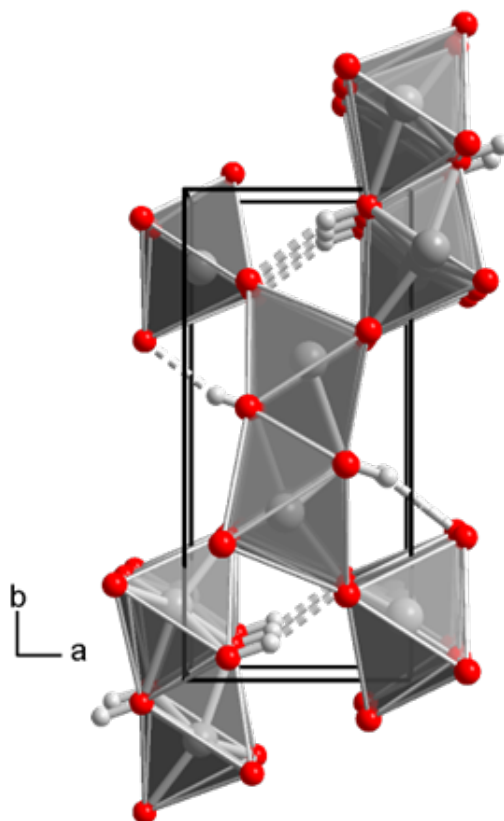
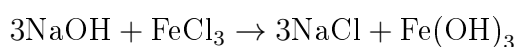


Figura 4.5: Reticolo idrossido ferrico https://it.wikipedia.org/wiki/Idrossido_ferrico

FASE 1

Si può ottenere l'idrossido ferrico combinando un composto contenente uno ione ferro trivalente positivo ed uno contenente uno ione idrossido, come ad esempio cloruro ferrico ($FeCl_3$) e soda caustica ($NaOH$):



Altri produttori, invece del cloruro ferrico utilizzano il solfato ferrico: infatti, dato il solfato ferroso, che è un prodotto di scarto del decapaggio dell'acciaio, questo viene ossidato, diventando dunque solfato ferrico. Data la reazione con i due reagenti selezionati, si aspetta il tempo necessario affinché l'idrossido ferrico flocculi, successivamente viene pressato in una filtropressa.

FASE 2

Il fango risultante dalla prima fase, contiene una percentuale significativa di acqua, perciò è necessario un processo di disidratazione, che avviene secondo due modalità: congelamento dei fanghi, che consente una separazione ulteriore dell'acqua dal fango di quella quota non separata meccanicamente; il prodotto ottenuto ha una percentuale di acqua cristallizzata del 50% circa e dall'aspetto

risulta traslucido e granulato; evaporazione dei fanghi, attraverso dei filtri a tamburo, si crea una sorta di blocco tramite estrusione

FASE 3

L'ultima fase consiste nella triturazione del fango disidratato (idrossido ferrico), per ottenere la granulometria richiesta.

4.4 Vantaggi della rigenerazione

La rigenerazione di masse filtranti ha i seguenti fondamentali macro-vantaggi:

- Sostenibilità ambientale. La massa non è più un rifiuto da smaltire in discarica (codice CER 19.09.01 “Rifiuti solidi prodotti da processi di filtrazione e vaglio primari”).
- Risparmio economico. Considerando un filtro standard dal diametro di 2 metri, con un'altezza del letto filtrante di 1,1 m (a titolo esemplificativo), il volume da considerare per il solo acquisto del materiale di riempimento è circa $3 - 4 m^3$, che corrisponde ad una spesa di 25.000 € per la sostituzione delle masse;
- Utilizzando il materiale rigenerato si riduce significativamente la produzione del “nuovo” con notevole risparmio di materia prima e convenienza in ambito energetico ed economico;
- Basso impatto ambientale, dovuto quindi al riutilizzo dei materiali e risparmio sui costi di smaltimento, filosofia del massimo recupero e valorizzazione in una economia sempre più circolare;
- Minore dipendenza dai produttori (non più di 2-3 in Europa).

4.5 Scopo della tesi

Alla luce di quanto detto, in particolare sulla necessità e le tipologie del trattamento dell'acqua con maggiore focus sull'arsenico, sulle tipologie di masse filtranti, e sulla tecnica della rigenerazione ed i suoi vantaggi, la presente tesi ha come obiettivo di proporre un impianto pilota, prototipale, portatile e realizzabile in economia, utilizzabile per la rigenerazione delle masse filtranti.

L'originalità dell'impianto pilota rispetto allo stato dell'arte, è quella di poter effettuare la rigenerazione delle masse filtranti in sito, senza nessun tipo di movimentazione (scarico masse filtranti dal

filtro, trasporto presso sito impianto e successivo riempimento delle masse), direttamente in sito, inserimento “in linea”. Ne consegue dunque la velocità dell’operazione di manutenzione necessaria per garantire il corretto funzionamento e l’efficienza dell’impianto di potabilizzazione: laddove necessaria l’interruzione temporanea della fornitura di acqua potabile, si riduce quindi il disagio agli utenti finali e quindi la ricerca di misure di mitigazione per garantire la continuità del servizio laddove possibile. La ditta Gajarda SRL (descrizione nel capitolo 5) ha sviluppato un prototipo dell’impianto che è stato applicato a 4 casi studio localizzati nella provincia di Viterbo. Nel capitolo 6 viene descritto come è composto l’impianto pilota proposto e nel paragrafo immediatamente seguente vengono riportati degli esempi di utilizzo dell’impianto pilota in alcuni potabilizzatori dell’impianto pilota.

Capitolo 5

Esperienza in azienda ospitante e sponsor del dottorato, con tecnica di rimozione arsenico utilizzata

5.1 Esperienza Gajarda

Avendo svolto un dottorato industriale al 100% all'interno dell'azienda Gajarda Srl, si sono o seguiti direttamente dei siti o grazie alla pluriennale esperienza nella condizione di impianti di trattamento delle acque, si è potuto raccogliere dati permettendo così stime accurate sulle quantità di materiale da impiegare, durata e performance.

Gajarda dispone di personale specializzato in grado di intervenire su qualsiasi impianto per compiere tutte le operazioni necessarie al ripristino delle funzionalità dei letti filtranti.

Di seguito si riportano brevi esempi di impianti dearsenificatori a servizio di impianti di potabilizzazione, il cui lavoro è stato da me eseguito in quanto direttore operativo di cantiere/project manager:

- CSI Italia – Findus. Impianto di dearsenificazione a servizio di un'industria alimentare. Costituito da filtri in pressione realizzati in acciaio inox (Figura 5.1).
- Comune Montalto di Castro. Impianto di dearsenificazione a servizio di un acquedotto municipale. Costituito da filtri in pressione realizzati in acciaio inox (Figura 5.2).
- Località La Selva. Impianto di dearsenificazione a servizio di un acquedotto municipale. Costituito da filtri in pressione realizzati in acciaio al carbonio (Figura 5.3).



Figura 5.1: Impianto di dearsenificazione a servizio di un'industria alimentare



Figura 5.2: Impianto di dearsenificazione a servizio di un acquedotto municipale



Figura 5.3: Impianto di dearsenificazione a servizio di un acquedotto municipale

5.2 Tecniche di rimozione arsenico Gajarda

5.2.1 G-OX

Oggi uno specifico processo produttivo permette di sintetizzare l'idrossido ferrico in forma solida, granulare, robusta e stabile, adatta perciò all'utilizzo in sistemi di filtrazione. Nei processi di dearsenificazione in Gajarda, si utilizza generalmente il prodotto G-OX, il quale offre svariati campi di applicazione, tra cui:

- Rimozione As da acque potabili;
- Trattamento delle acque di falda contaminate;
- Barriere permeabili reattive;
- Pulizia ed affinamento delle acque industriali inquinate da metalli pesanti.

I vantaggi offerti da questa specifica tipologia di idrossido ferrico, sono:

- Alta efficienza di rimozione;
- Alta capacità di adsorbimento dovuto ad una altissima superficie specifica;
- Utilizzo di ferro al posto di prodotti organici sintetici a contatto con le acque;
- Facilita nello smaltimento del prodotto a fine ciclo di vita.

I principali interferenti [Parametri operativi e interferenti G-OX] con il G-OX sono: i Fosfati, principale competitor all'adsorbimento dell'Arsenico, i meccanismi di reazione sono gli stessi ma il fosforo riesce a creare legami più stabili; alte concentrazioni di fosforo possono spostare l'equilibrio chimico sul materiale con la possibilità di rilascio di Arsenico; Vanadio e altri metalli quali Selenio, Antimonio, Nickel, rientrano nei meccanismi di reazione e rimozione degli idrossidi ferrici. Tali metalli, se presenti al di sotto dei 10mg/l, vengono tenuti in conto come un abbattimento nella resa di circa il 10%.

Capitolo 6

Proposta descrittiva impianto pilota

6.1 Fasi rigenerazione

Le fasi operative riguardanti la rigenerazione sono le seguenti:

- Prima di iniziare la rigenerazione, si attua un contro-lavaggio delle masse del filtro (si invia acqua in pressione nel senso opposto di percorrenza alla filtrazione, cioè dall'ingresso inferiore al superiore e inviando a scarico);
- Si provvede all'apertura del passo d'uomo di caricamento (in alto sul filtro) e si fa confluire l'acqua circa 10/15 cm sopra il letto del prodotto filtrante;
- Si collega la mandata dell'impianto pilota con il passo d'uomo precedentemente aperto; si collega poi il "ritorno" dell'impianto con la parte bassa del filtro;
- Si innescano le pompe dell'impianto pilota e si fa circolare l'acqua come un circuito chiuso;
- Si attivano le pompe dosatrici della soda e si fa circolare la stessa all'interno del filtro;
- Quando la soda è stata immessa del tutto, si continua a ricircolare per circa un'ora;
- Successivamente, si scarica l'eluato in un serbatoio esistente (scarico da impianto pilota);
- Si richiude il passo d'uomo superiore e si fa un contro-lavaggio con acqua pulita; si riapre poi quando il livello è 10/15 cm sopra il letto del prodotto, si innesca la pompa dosatrice dell'acido e si neutralizza la massa; come ultimo step si effettua una "filtrazione a scarico" cioè di invio di acqua in pressione dall'ingresso superiore all'inferiore (come nel lavaggio a filtrazione standard) ma gettando a scarico la prima portata;

- L'ultimo passaggio è la chiusura del passo d'uomo superiore ed il lavaggio del filtro, prima di rimetterlo in esercizio.

Va specificato che la procedura si adatta bene alla rigenerazione di un convenzionale filtro in pressione ad ugelli (piastra forata con ugelli), per uso in serie o in parallelo: sul filtro, devono quindi essere presenti sfiati e drenaggi per lo svuotamento dello stesso, oltre a passo d'uomo di immissione/estrazione del materiale filtrante.

Invece nel momento dell'istallazione di un nuovo filtro, le fasi del riempimento del materiale filtrante sono le seguenti (Figura 6.1):

- Disposizione di uno strato di supporto di sabbia quarzifera (granulometria 2.00 - 3.15 mm) per coprire gli ugelli;
- G-OX (altezza del letto filtrante compresa tra 0.8 - 1.6 m);
- Riempimento parziale di acqua per proteggere gli ugelli durante il riempimento con sabbia;
- Inserimento di sabbia quarzifera (grado DIN EN 12904) come strato di supporto in accordo con le istruzioni del fornitore; livellamento e risciacquo dello strato;
- Inserimento dell'idrossido ferrico dal passo d'uomo superiore di caricamento;
- Spazio libero, circa 50 % del letto di G-OX, per l'espansione durante il contro-lavaggio.



Figura 6.1: Fase riempimento masse filtranti

6.2 Descrizione impianto pilota

L'impianto realizzato in Gajarda (Figure 6.2 6.3 6.4) per le rigenerazioni in loco all'impianto è costituito dai seguenti elementi:

- Due pompe di ricircolo per i reagenti (acido e base), caratterizzate da una portata di $16 \text{ m}^3/\text{h}$ ed una prevalenza di 20m;
- Un mixer statico, di materiale plastico, con portata massima $30 \text{ m}^3/\text{h}$;
- Due pompe per il dosaggio dell'idrossido di sodio, in soluzione al 30%, in materiale plastico, con portata 1500 l/h;
- Una pompa per il dosaggio dell'acido solforico in soluzione al 50%, in materiale plastico, range di portata 100-300 l/h;
- Valvole di regolazione manuale, in PVC-U, portata $0 - 30 \text{ m}^3/\text{h}$, DN50;
- Valvolame vario (valvole a sfera e di ritegno in PVC-U, da 1'');
- Tubazioni in materiale plastico;
- Misuratore di portata elettromagnetico, con range $0 - 30 \text{ m}^3/\text{h}$, DN40.

In più, oltre all'apparecchiatura di cui sopra, sono necessari in loco i seguenti accessori per il completamento della rigenerazione:

- Serbatoio in polietilene, il cui volume va definito in base a quello del filtro specifico, per il deposito degli eluati (esterno allo skid);
- Serbatoi dei reagenti chimici (esterni allo skid).

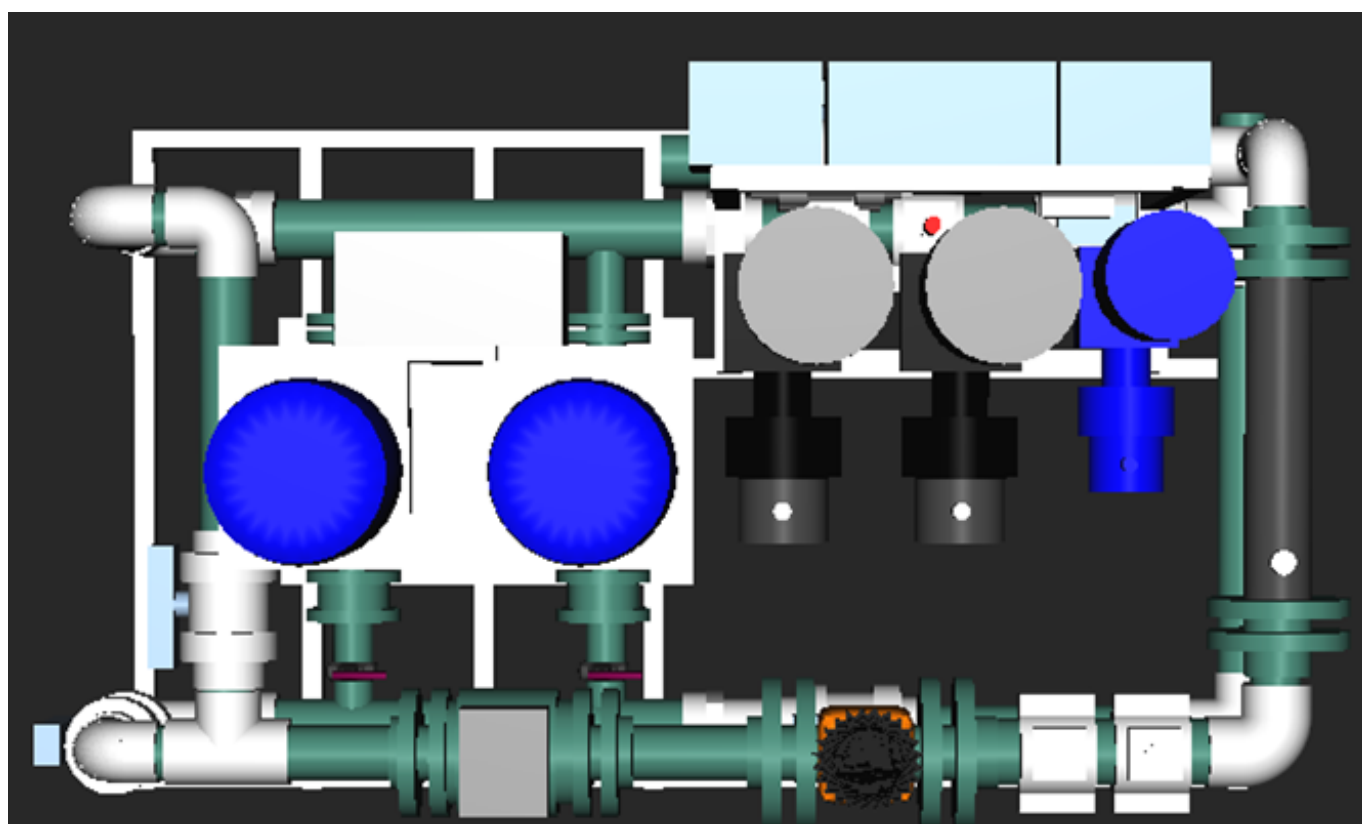


Figura 6.2: Vista dall'alto impianto pilota [1.7 x 1 m]

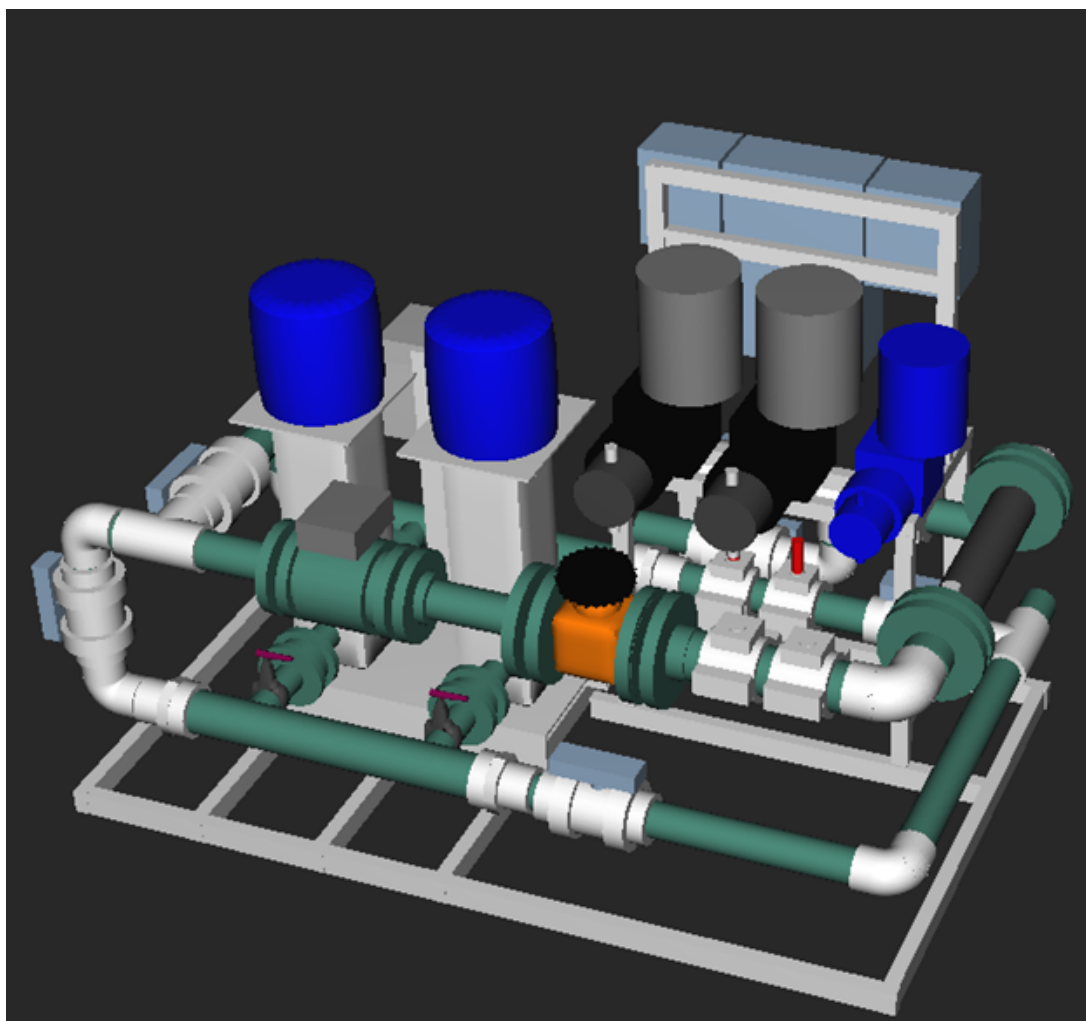


Figura 6.3: Vista assonometrica impianto pilota

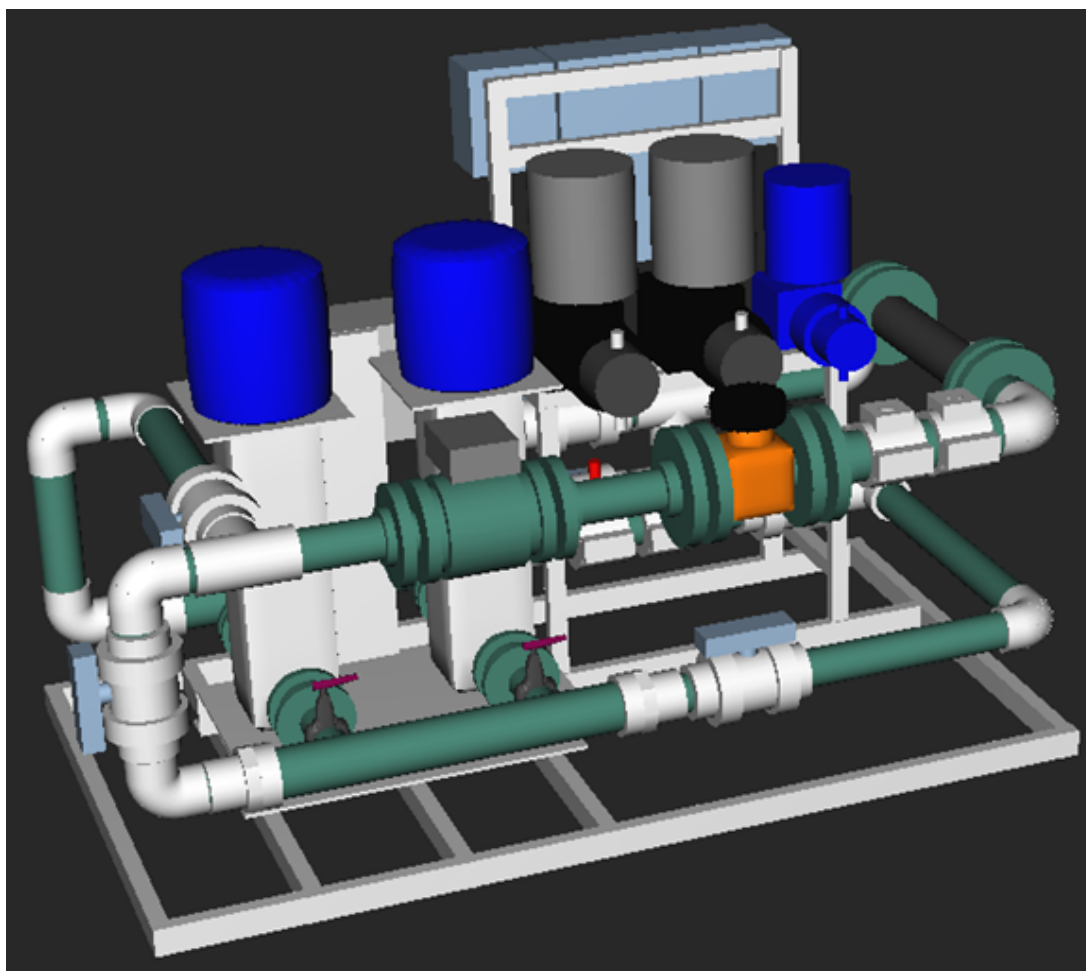


Figura 6.4: Vista impianto pilota

Di seguito, si riporta lo schema dello skid di rigenerazione (Figura 6.5 6.6) dove sono indicati i seguenti item:

1. Pompe di ricircolo per i reagenti e risciacqui;
2. Mixer statico;
3. Pompe per il dosaggio dell'idrossido di sodio;
4. Pompa dosatrice per l'acido solforico;
5. Valvola di regolazione manuale;
6. Misuratore di portata elettromagnetico.

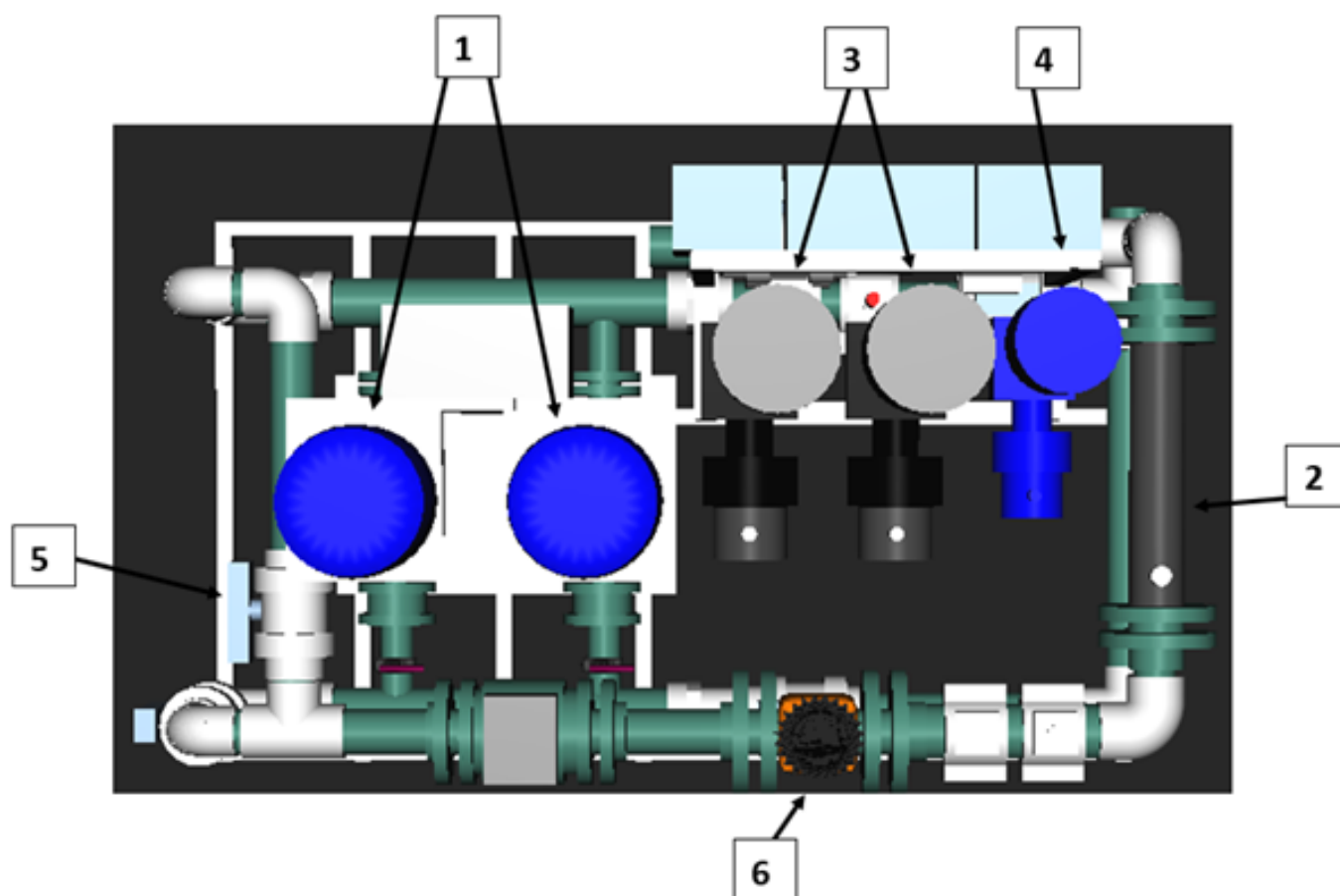


Figura 6.5: Vista assonometrica impianto pilota con legenda



Figura 6.6: Immagini raffigurative delle apparecchiature principali

6.3 Descrizione processo

Sulla base di quanto descritto sui meccanismi di reazione che intervengono nei processi di adsorbimento dell'Arsenico sugli Idrossidi Ferrici è stato messo a punto un processo che consente di rimuovere l'Arsenico (ed eventuali altre specie assorbite) direttamente in situ.

Viene pertanto utilizzato il filtro in cui risiedono le masse di Idrossido Ferrico come reattore per il processo di riattivazione mentre il resto dell'attrezzatura necessaria al processo viene portata in loco solo quando è necessario, cioè quando la capacità di adsorbimento delle masse viene meno. L'apparecchiatura mobile necessaria allo scopo è montata su un supporto metallico (skid), dotato delle opportune connessioni idrauliche funzionali al processo di riattivazione dei massi filtranti.

In aggiunta allo skid (Figura 6.7) vengono portati sul posto un serbatoio di capacità adeguata, scelto di volta in volta a seconda delle dimensioni dei filtri da riattivare, dove confluiranno gli eluati del processo. Manichette ed eventuali raccordi idraulici completano poi la dotazione del sistema. Una volta effettuato il sopralluogo, dove vengono raccolti i dati necessari al processo, viene elaborata una procedura specifica per l'intervento atta a pianificare tutte le operazioni che verranno svolte durante l'intervento stesso.

L'intervento di riattivazione prevede una prima fase in cui il filtro contenente gli ossidi da riattivare viene isolato, parzialmente o totalmente a seconda delle caratteristiche dell'impianto, dal resto del sistema. Contestualmente vengono posizionati lo skid e il serbatoio di raccolta eluati. Una volta raccordati idraulicamente, tramite tubi flessibili, le varie apparecchiature, il sistema è pronto per essere avviato.

La prima fase del processo consiste in un lavaggio alcalino delle masse di ossido ferrico. Viene pertanto fatta circolare all'interno del filtro una soluzione acquosa di Idrossido di Sodio. Questa operazione avviene in diverse fasi, studiate nell'ottica di rendere il più efficiente possibile il contatto delle masse da trattare con la soluzione per favorire al massimo lo scambio ionico.

Terminata la fase alcalina del processo, gli eluati prodotti vengono progressivamente segregati nel serbatoio di raccolta e sostituiti con acqua. Questa operazione prosegue fino ad ottenere un cospicuo abbassamento della concentrazione salina dell'acqua in uscita dal filtro. Durante questa fase di "spiazzamento" della soluzione alcalina gli eluati vengono neutralizzati prima di giungere al serbatoio di raccolta. A questo punto la quasi totalità delle specie assorbite nella massa sono state trasferite nella soluzione alcalina e segregate nel serbatoio di stoccaggio. È pertanto possibile passare alla seconda fase del processo per ripristinare l'alcalinità del sistema.

Le acque ancora presenti nel filtro vengono fatte ricircolare procedendo contestualmente con l'immissione controllata di acido solforico che agisce come neutralizzante. L'operazione di neutralizzazione

continuerà fino all'ottenimento di un pH neutro. Il processo si conclude con il ripristino delle connessioni idrauliche originali e con il contro lavaggio del filtro in modo da assicurare una uniforme conducibilità idraulica attraverso le masse filtranti.



Figura 6.7: P &ID di funzionamento processo

6.4 Cenni sul dosaggio dei reagenti chimici

La quantità di soda ed acido necessaria per la rigenerazione si spiega brevemente nel seguente modo, senza entrare troppo in merito alla parte prettamente chimica [Esperienza empirica Gajarda]:

- Si considera la differenza tra volume del filtro e di quello del letto filtrante e si maggiora per 1.5 per considerare il volume di acqua espanso

$$V_{\text{espanso}} = ((\text{Volume}_{\text{vessel}} - \text{Volume}_{\text{Bed}}) + \text{Volume}_{\text{Bed}}) \times 1.5;$$

- Si moltiplica il volume del letto espanso per la % di soda finale, al ricircolo, tipicamente concentrazione al 2%

$$\text{Quantità soda in \% finale (kg)} = V_{\text{espanso}} \times 2\%;$$

- Per la quantità di soda iniziale (effettiva) si divide la quantità soda in % finale (kg) per la percentuale di soda di partenza (tipicamente 30%),

$$\text{Quantità soda in \% iniziale (kg)} = \frac{\text{Quantità soda in \% finale (kg)}}{30\%};$$

- Per i kg o litri effettivi di soda, si considera la densità pari a 1.3 kg/l;
- Per la quantità di acido, si considera la quantità di soda iniziale diviso il rapporto stechiometrico acido/soda, pari a 0.73,

$$\text{Quantità acido (kg)} = \frac{\text{Quantità soda in \% iniziale (kg)}}{0.73},$$

considerando per i kg o litri effettivi la densità dell'acido pari a 1.4 kg/l.

6.5 Cenni sullo smaltimento dei prodotti della rigenerazione

Il codice CER per l'eluato derivante dalla rigenerazione con soda ($NaOH$) e acido (HCl o H_2S_4) dipende dalla sua composizione chimica e dalla presenza o meno di sostanze pericolose. In generale, i codici applicabili rientrano nella categoria 19 09 ("Rifiuti prodotti da impianti per il trattamento delle acque reflue, non specificati altrimenti"). [D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, parte IV, allegato D.] Alcuni possibili codici CER sono:

- **19 09 03**, *"Percolato, diverso da quello di cui alla voce 19 09 02"*, se l'eluato non è pericoloso;
- **19 09 02**, *"Percolato contenente sostanze pericolose"*, se l'analisi chimica indica la presenza di sostanze pericolose (ad esempio, metalli pesanti, composti organici tossici, ecc.);
- **11 01 13**, *"Soluzioni e acidi di decapaggio"* (solo se il rifiuto proviene da trattamenti superficiali dei metalli);
- **16 10 01**, *"Soluzioni acquose di scarto, contenenti sostanze pericolose"*, se l'eluato è contaminato con sostanze pericolose;
- **16 10 02**, *"Soluzioni acquose di scarto, diverse da quelle di cui alla voce 16 10 01"*, se l'eluato non contiene sostanze pericolose.

Di caso in caso, i rifiuti vanno classificati eseguendo dapprima l'analisi chimica per verificare il contenuto di sostanze pericolose (metalli pesanti, solfati, cloruri), poi si controlla la normativa vigente ed i criteri di pericolosità (Decisione 2000/532/CE), infine se necessaria consultazione con ARPA per corretta assegnazione del codice CER.

Quando l'eluato è derivante dalla rigenerazione con soda e acido e non contiene sostanze pericolose, ed ha pH neutro, i codici più probabili sono o 19 09 02 (fanghi prodotti dai processi di chiarificazione dell'acqua) o 19 09 06 (soluzioni e fanghi di rigenerazione delle resine a scambio ionico) [32].

6.6 Esperienze in siti in provincia di Viterbo

Negli impianti proposti, un altro aspetto da considerare è quello relativo alla durezza dell'acqua, costituita dal contenuto totale di sali di calcio e magnesio nell'acqua. Questo parametro è importante poiché in ambito domestico il calcare e l'acqua dura sono causa di problemi che colpiscono boiler, lavatrici, lavastoviglie, rubinetteria, sanitari, tubazioni ma anche tessuti e biancheria, i nostri capelli e la nostra pelle.

Negli impianti presentati, l'acqua è captata dalla (pozzi) tramite sistema di pompaggio e immessa dopo il trattamento nella rete acquedottistica.

Ho partecipato alle prove da giugno 2021 in poi, portando avanti il lavoro del referente di Ricerca e Sviluppo dell'Ing.Filoni.

6.6.1 Esperienze in siti in provincia di Viterbo: impianto 1

Di seguito si riporta un'esperienza condotta in un impianto sito in provincia di Viterbo. Il sistema è composto da 2 filtri in serie, dal diametro di 2.5 m e con altezza fasciame 2.5 m, ognuno contenente 2870 kg (1865 litri) di idrossidi ferrici. La portata di processo è di 12 l/s (43.2 m³/h) con un fattore di utilizzo variabile durante i mesi dell'anno. Il valore medio dell'Arsenico in ingresso è di 34 μg/l.

Nelle Figure 6.8 6.9 , lo stato dell'impianto ex novo:



Figura 6.8: Impianto 1



Figura 6.9: Impianto 1, dettaglio

Nelle Figure 6.10 6.11 6.12 foto del sopralluogo ai siti, dopo vari anni dalla realizzazione e con un edificio industriale costruito attorno successivamente:



Figura 6.10: Impianto 1, dettaglio



Figura 6.11: Impianto 1, dettaglio



Figura 6.12: Impianto 1, dettaglio

Nella seguente immagine, si riporta il Piping and Instrumentation Diagram o Process and Instrumentation Diagram (P&ID), o schema di processo: è un disegno che mostra le interconnessioni tra le apparecchiature di un processo, il sistema delle tubazioni e la strumentazione utilizzata per il controllo del processo stesso:

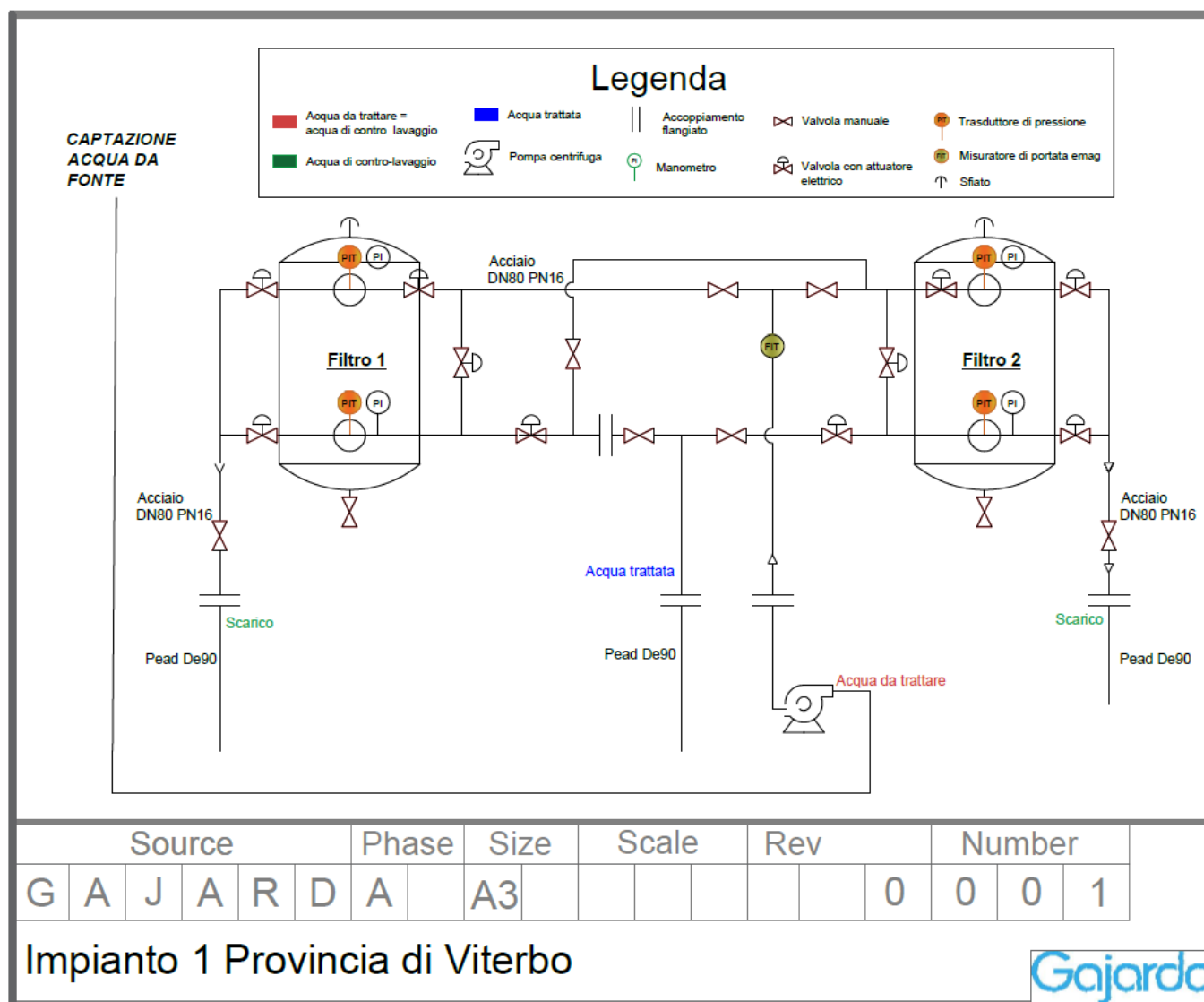


Figura 6.13: P&ID Impianto 1

Nella Figura 6.14 invece si riporta il disegno costruttivo del “castelletto di valvole”, cioè le 5 valvole elettriche (possono essere anche pneumatiche) la cui apertura o chiusura regolano il funzionamento delle tre fasi (filtrazione, contro-lavaggio e filtrazione a scarico):

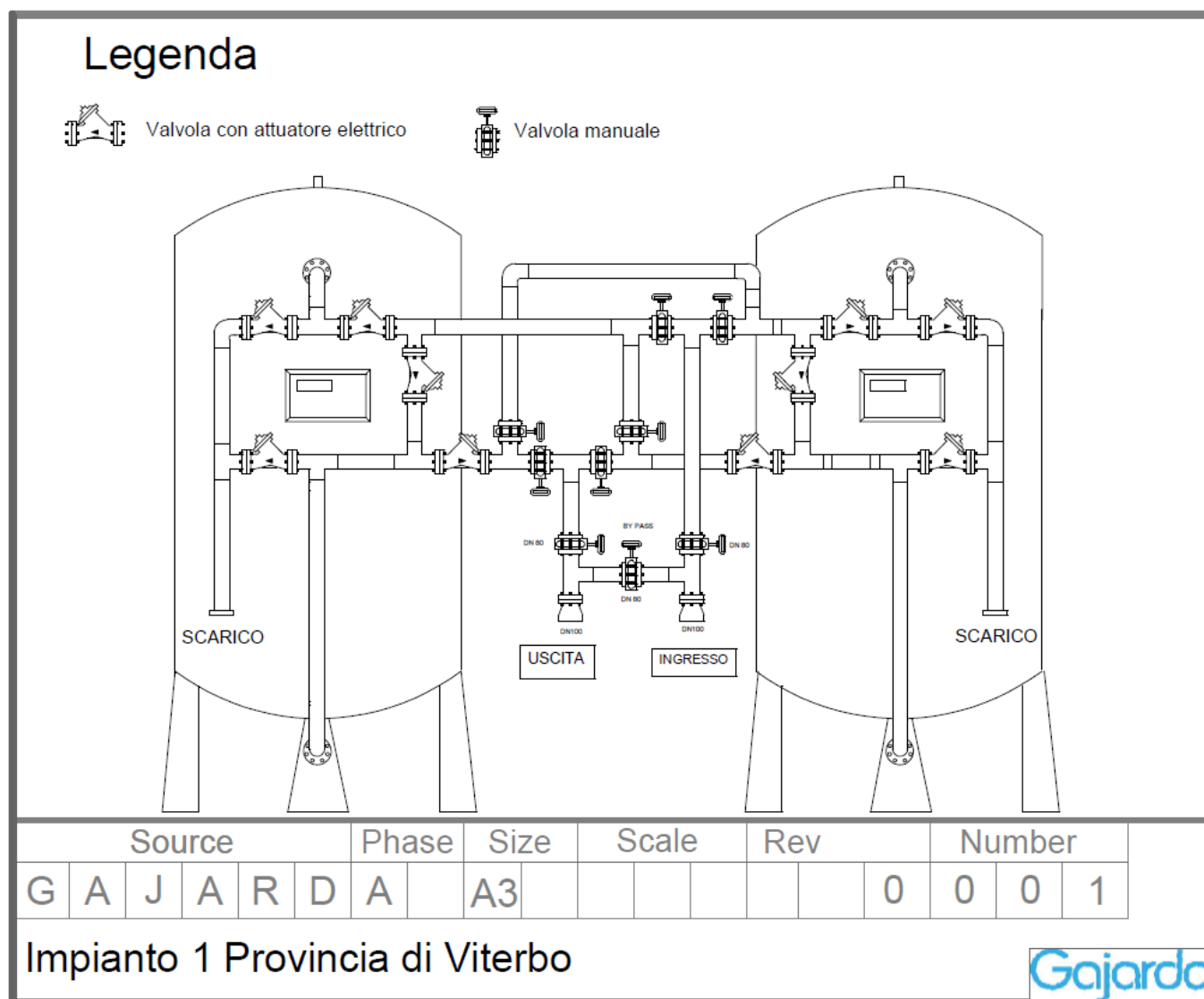


Figura 6.14: Disegno esecutivo piping - castelletto valvole

Partendo dalla portata di progetto, pari a $43,2 \text{ m}^3/\text{h}$, e applicando le formule del paragrafo 2.1, si determina inizialmente l'area di contatto mediante la relazione:

$$A = \frac{Q}{U}$$

dove la velocità di filtrazione è assunta pari a 10 m/h . Si ottiene così un'area di $4,32 \text{ m}^2$, corrispondente a un diametro del filtro di $2,5 \text{ m}$. Ogni filtro è dotato di circa 260 ugelli filtranti.

Successivamente, considerando la formula:

$$V_b = \text{EBCT} \cdot Q$$

con un tempo di contatto (EBCT) di 8 minuti cautelativo, si determina il volume del letto filtrante. Da quest'ultimo, tramite la relazione:

$$H_b = \frac{V_b}{A}$$

si ricava l'altezza del letto filtrante, pari a $1,2 \text{ m}$. Si prevede inoltre l'inserimento di uno strato di quarzite di 30 cm , per catturare le torbidità, seguito da uno strato di $0,9 \text{ m}$ di G-OX, con una densità di $0,65 \text{ kg/l}$. Di conseguenza, ogni filtro conterrà circa 2870 kg di G-OX.

IMPIANTO 1	Valore
Diametro (m)	2,5
Altezza fasciame (m)	2,5
Altezza letto filtrante (m)	1,2
Altezza letto G-OX (m)	0,9
Portata (m^3/h)	43,2
Quantità di idrossido ferrico (kg)	2870

Tabella 6.1: Dati Impianto 1

Si riportano i valori medi delle analisi dell'impianto in questione, svolte secondo metodi di analisi APAT CNR IRSA, riportando i limiti secondo il Dlgs 23 febbraio 2023, n. 18 (Valori limite acqua destinata al consumo umano):

Valore	Udm	Limite	Valore medio
pH	upH	6,5 – 9,5	7,025
Conducibilità a 20°C	mS/cm	2500,00	352,67
Residuo secco a 180°C	mg/l	1500,00	237
Nitrati (NO ₃)	mg/l	50,00	23,1
Nitriti (NO ₂)	mg/l	0,50	<0,1
Ammoniaca	mg/l	1	<0,1
Durezza	°F	15 – 50	17,27
Arsenico	µg/L	10	5,69
Ferro	mg/l	200,00	<10
Calcio	mg/l	-	59,77

Tabella 6.2: Valori medi Impianto 1

Come si può vedere dal grafico, le masse hanno lavorato mantenendo il livello di As al di sotto di 10g/L fino al passaggio di circa 67.000 Volumi di letto (pari a circa 240.000 m^3 di acqua trattata).

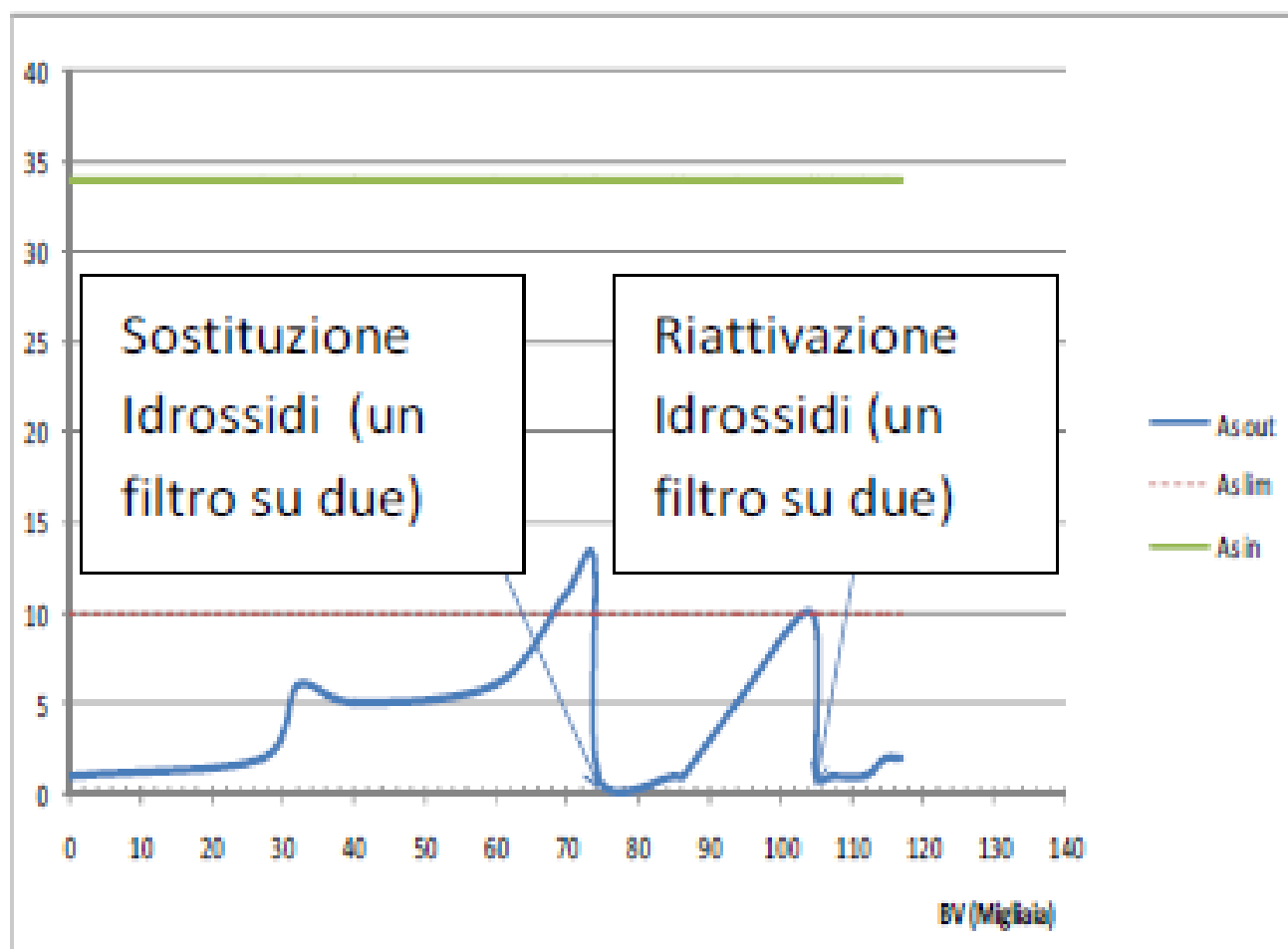


Figura 6.15: Andamento arsenico impianto 1

È stato quindi deciso di sostituire con del nuovo prodotto solamente un filtro. La sostituzione non è stata contestuale al raggiungimento della soglia ma qualche tempo dopo, quando il sistema aveva raggiunto i 74.000 BV (267.000 m^3 c.a.). Il nuovo raggiungimento del valore limite è avvenuto intorno ai 104.000 BV. È interessante notare come la durata del sistema, $104.000 - 74.000 = 30.000$ BV sia allineata con il valore atteso, cioè poco meno della metà della durata precedente, pari a $67.000/2 = 33.500$ BV.

A fronte di questo secondo superamento dei limiti, si è deciso di procedere con la riattivazione delle masse utilizzando la metodologia precedentemente descritta. In particolare, la decisione è stata quella di riattivare un solo filtro, quello in testa alla serie.

Dato l'ottimo responso che ha portato l'impianto oltre i 28000 BV (curva As 3) si è poi proceduto l'anno successivo a riattivare il secondo filtro. La risposta in termini di durata è stata anche superiore alle aspettative, con circa 31.000 BV (curva As 4). Gli ottimi risultati hanno fatto sì che la successiva

riattivazione delle masse fosse effettuata su entrambi i filtri. Allo stato attuale le masse continuano ad adsorbire Arsenico e a produrre acqua con livelli di inquinante largamente al di sotto dei limiti di legge.

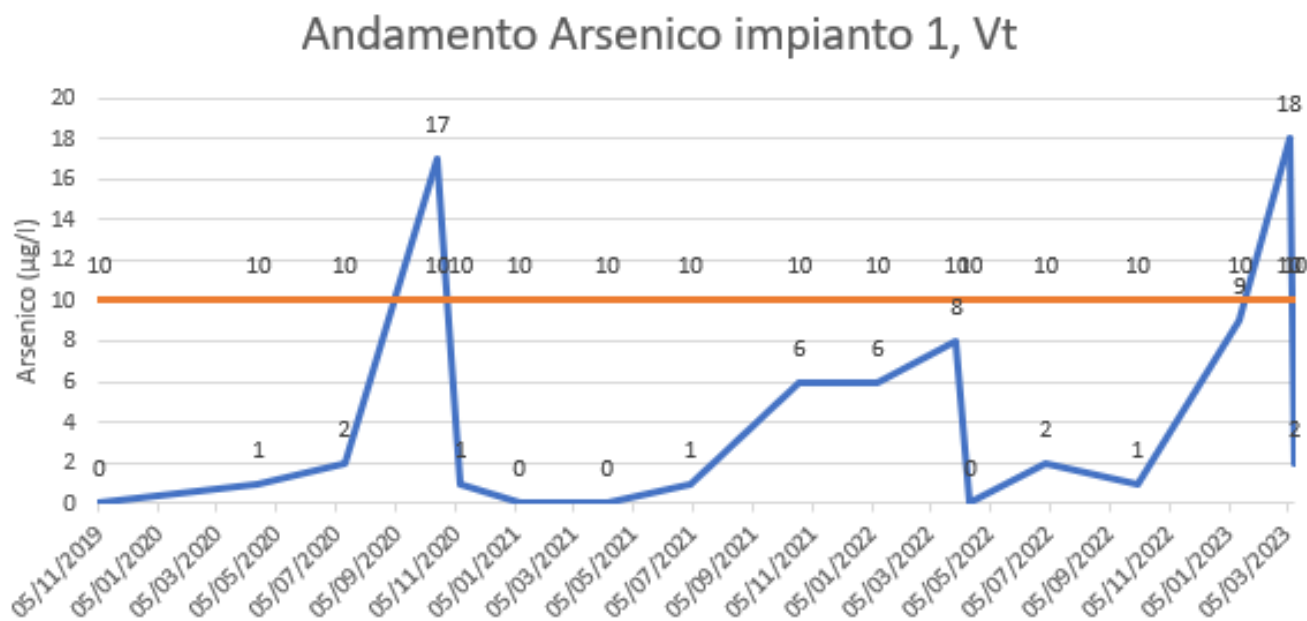


Figura 6.16: Grafico1: Andamento dell'arsenico negli anni dopo le rigenerazioni

Nel Grafico 1, si riportano le analisi del solo arsenico, dal 2019 ad oggi: si può notare come periodicamente il valore dell'arsenico salga (vicino o oltre il limite per acque destinate al consumo umano di 10 mg/l) e poi diminuisca. Questo accade in corrispondenza delle rigenerazioni effettuate presso questo impianto: ottobre 2019; novembre 2020; maggio 2022; marzo 2023.

Riferimento ai costi e confronto

COSTO RIGENERAZIONE (per due filtri)

DESCRIZIONE	U.M.	Q.	C.U.	TOTALE
Lavoro (2gg 2 persone)	h	32	€ 35,00	€ 1.120,00
Serbatoio Polietilene 5mc	pz	1	€ 80,00	€ 80,00
Smaltimento eluati, compreso trasporto	mc	5	€ 300,00	€ 1.500,00
Analisi CER eluati	a corpo	1	€ 250,00	€ 250,00
Soda caustica	kg	815,21	€ 0,43	€ 350,54
Acido solforico	kg	1116,72	€ 0,29	€ 323,85
Trasporti e mezzi	a corpo	1	€ 600,00	€ 600,00
Materiali di consumo	a corpo	1	€ 300,00	€ 300,00
Totale				€ 4.524,39

COSTO SOSTITUZIONE MASSE (per due filtri)

DESCRIZIONE	U.M.	Q.	C.U.	TOTALE
Lavoro (1 gg 2 persone)	h	16	€ 35,00	€ 560,00
G-OX	kg	5740	€ 6,00	€ 34.440,00
Analisi CER	a corpo	1	€ 250,00	€ 250,00
Smaltimento	mc	5,74	€ 530,00	€ 3.042,20
Mezzi e trasporti	a corpo	1	€ 500,00	€ 500,00
Materiali di consumo	a corpo	1	€ 500,00	€ 500,00
Totale				€ 39.292,20

Si confrontano i costi di rigenerazione e di sostituzione masse per l'impianto 1:

- Rigenerazione: lavoro di 2 tecnici specializzati per 2 giorni; smaltimento eluati, compreso trasporto di circa 5mc (capacità massima del serbatoio, solitamente sono risultanti 3/4mc circa); per effettuare lo smaltimento sono dunque necessari le analisi caratterizzanti l'eluato per designare il codice CER; le quantità di soda e acido si ricavano mediante la stechiometria, per il singolo caso; trasporti, mezzi e materiale di consumo.
- Sostituzione masse: si considera il lavoro di 2 tecnici specializzati per una giornata; nuovo materiale filtrante per due filtri (1800 kg x 2), smaltimento masse filtranti sature; trasporti, mezzi e materiale di consumo.

Risulta evidente come il costo complessivo della sostituzione risulti maggiore rispetto alla rigenerazione.

6.6.2 Esperienze in siti in provincia di Viterbo: impianto 2

Un'ulteriore esperienza, riguarda un impianto composto da due filtri in serie, dal diametro di 1200 mm ed altezza fasciame 2.5m, contenenti ognuno 1322 kg (900 litri) di idrossido ferrico granulare. Le condizioni dell'acqua in ingresso sono piuttosto critiche in quanto presentano un elevato tenore in Arsenico ($58 \mu\text{g/l}$), Vanadio ($12 \mu\text{g/l}$), Silice (64 ppm espresso come SiO_2). La portata nominale in ingresso è di 4.5 l/s ($16.2 \text{ m}^3/\text{h}$). Si è deciso di procedere con la riattivazione delle masse in quanto la durata delle stesse non consentiva di trattare più di 50.000 m^3 c.a. prima dell'esaurimento delle stesse. Dalla prima riattivazione, effettuata nel giugno del 2015, le masse sono state rigenerate per quattro volte.



Figura 6.17: Impianto 2

Nella seguente immagine, si riporta il Piping and Instrumentation Diagram o Process and Instrumentation Diagram (P&ID), o schema di processo: è un disegno che mostra le interconnessioni tra le apparecchiature di un processo, il sistema delle tubazioni e la strumentazione utilizzata per il controllo del processo stesso:

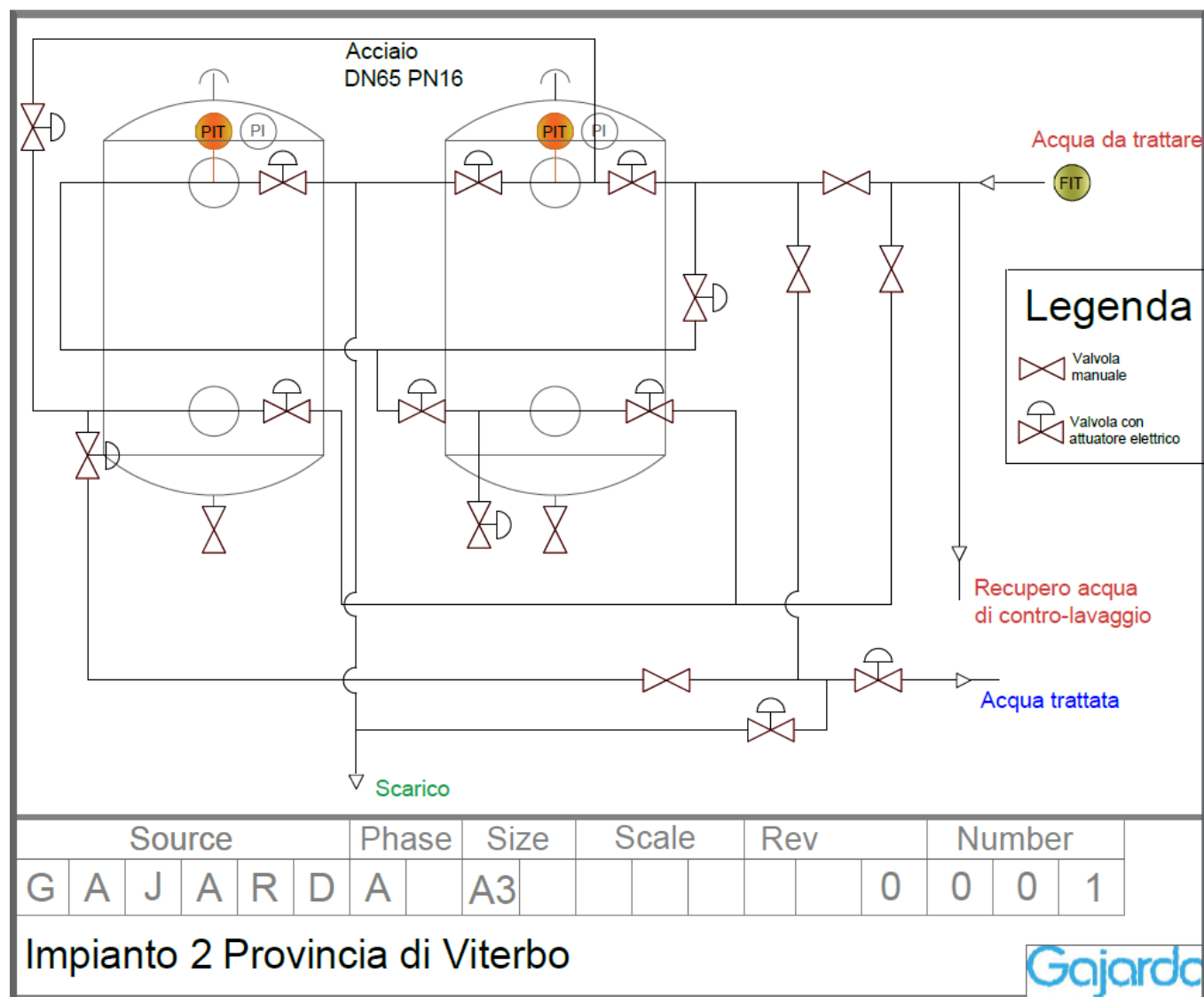


Figura 6.18: P&ID Impianto 2

In Figura 6.19 invece si riporta il disegno costruttivo del “castelletto di valvole”, cioè le 5 valvole elettriche (possono essere anche pneumatiche) la cui apertura o chiusura regolano il funzionamento delle tre fasi (filtrazione, contro-lavaggio e filtrazione a scarico):

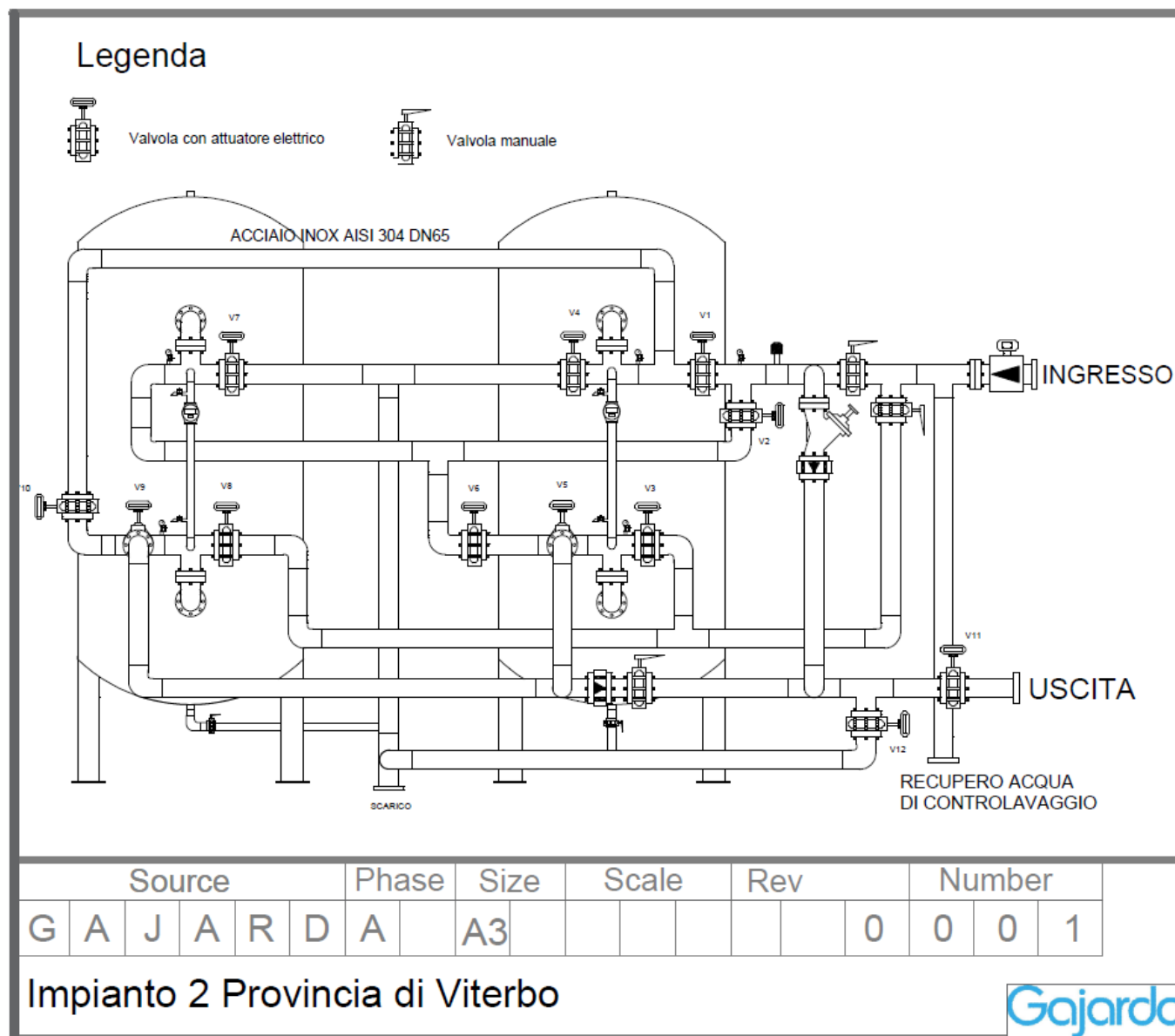


Figura 6.19: Disegno esecutivo piping - castelletto valvole

Partendo dalla portata di progetto, pari a $16,2 \text{ m}^3/\text{h}$, e applicando le formule del paragrafo 2.1, si determina inizialmente l'area di contatto mediante la relazione:

$$A = \frac{Q}{U}$$

dove la velocità di filtrazione è assunta pari a 12 m/h . Si ottiene così un'area di $1,35 \text{ m}^2$, corrispondente a un diametro del filtro di $1,2 \text{ m}$. Ogni filtro è dotato di circa 81 ugelli filtranti. Successivamente, considerando la formula:

$$V_b = \text{EBCT} \cdot Q$$

con un tempo di contatto (EBCT) di 10 minuti (maggiore di 6 minuti visto lo stato peggiore dell'acqua in ingresso) si determina il volume del letto filtrante. Da quest'ultimo, tramite la relazione:

$$H_b = \frac{V_b}{A}$$

si ricava l'altezza del letto filtrante, pari a 2 m. Si prevede inoltre l'inserimento di un sottile strato di quarzite di 20 cm, seguito da uno strato di 1,8 m di G-OX, con una densità di 0,65 kg/l. Di conseguenza, ogni filtro conterrà circa 1322 kg (900 litri) di G-OX.

IMPIANTO 2	Valore
Diametro (m)	1,2
Altezza fasciame (m)	2,5
Altezza letto filtrante (m)	2
Altezza letto G-OX (m)	1,8
Portata (m ³ /h)	16,2
Quantità di idrossido ferrico (kg)	1322

Tabella 6.5: Dati Impianto 2

Si riportano i valori medi delle analisi dell'impianto in questione, svolte secondo metodi di analisi APAT CNR IRSA, riportando i limiti secondo il Dlgs 23 febbraio 2023, n. 18 (Valori limite acqua destinata al consumo umano):

Valore	Udm	Limite	Valore medio
pH	upH	6,5 – 9,5	6,85
Conducibilità a 20°C	mS/cm	2500,00	395
Residuo secco a 180°C	mg/l	1500,00	260,50
Nitrati (NO ₃)	mg/l	50,00	19,75
Nitriti (NO ₂)	mg/l	0,50	<0,1
Ammoniaca	mg/l	1	<0,1
Durezza	°F	15 – 50	17
Arsenico	µg/L	10	5
Ferro	mg/l	200,00	<10
Calcio	mg/l	-	59,10

Tabella 6.6: Valori medi Impianto 2

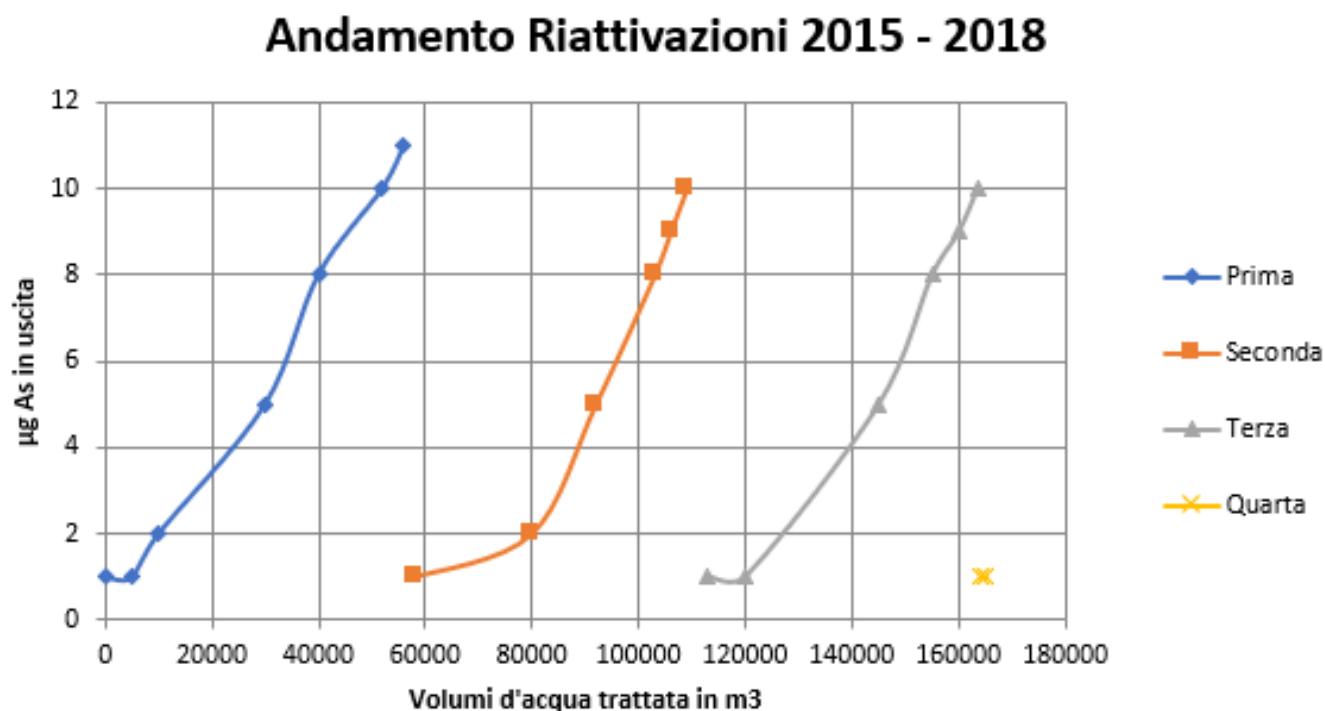


Figura 6.20: Andamento riattivazioni 2015-2018

Dal grafico si evince come, a fronte di ogni intervento di riattivazione, i volumi di acqua trattata fino all'esaurimento delle masse sia piuttosto costante e pari a $50.000m^3$ circa. Dalla quarta riattivazione ci si aspetta di replicare i risultati ottenuti con i primi tre interventi.

Nel Grafico 3, si riportano le analisi del solo arsenico, dal 2019 ad oggi: si può notare come periodicamente il valore dell'arsenico salga (vicino o oltre il limite per acque destinate al consumo umano di 10 mg/l) e poi diminuisca. Questo accade in corrispondenza delle rigenerazioni effettuate presso questo impianto: gennaio 2020; marzo 2021; luglio 2021; luglio 2022; novembre 2022.

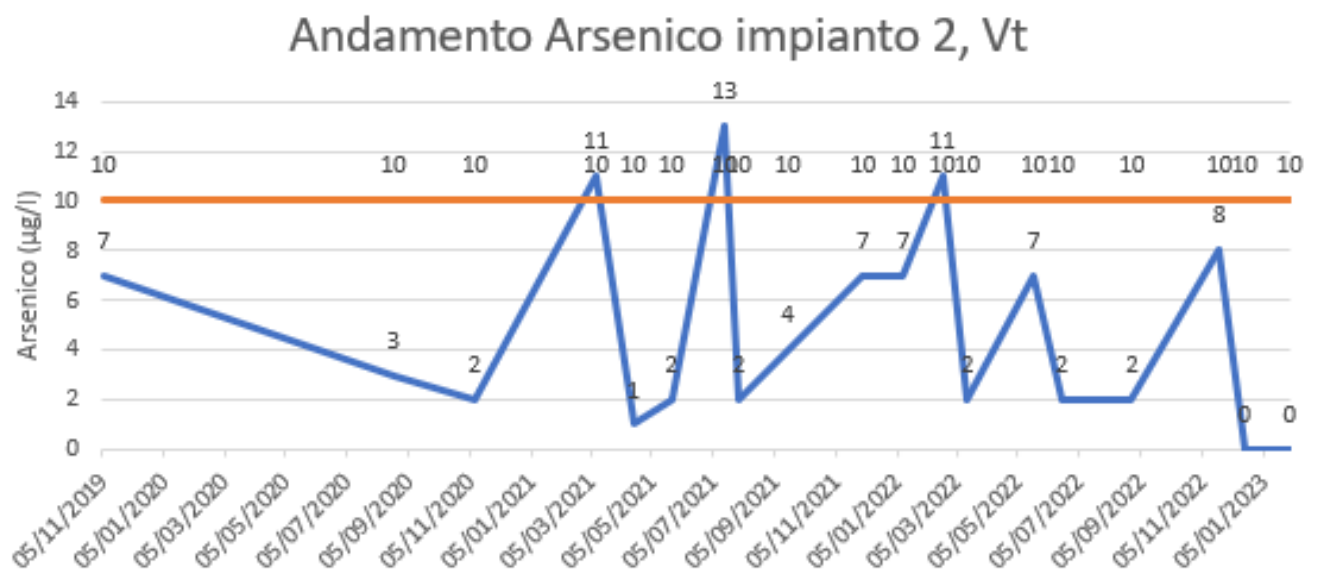


Figura 6.21: Andamento dell'arsenico negli anni 2019-2023

Riferimento ai costi e confronto

COSTO RIGENERAZIONE (per due filtri)

DESCRIZIONE	U.M.	Q.	C.U.	TOTALE
Lavoro (2gg 2 persone)	h	32	€ 35,00	€ 1.120,00
Serbatoio Polietilene 5mc	pz	1	€ 80,00	€ 80,00
Smaltimento eluati, compreso trasporto	mc	5	€ 300,00	€ 1.500,00
Analisi CER eluati	a corpo	1	€ 250,00	€ 250,00
Soda caustica	kg	255,648	€ 0,43	€ 109,93
Acido solforico	kg	350,2027397	€ 0,29	€ 101,56
Trasporti e mezzi	a corpo	1	€ 600,00	€ 600,00
Materiali di consumo	a corpo	1	€ 300,00	€ 300,00
Totale				€ 4061,49

COSTO SOSTITUZIONE MASSE (per due filtri)

DESCRIZIONE	U.M.	Q.	C.U.	TOTALE
Lavoro (1 gg 2 persone)	h	16	€ 35,00	€ 560,00
G-OX	kg	2644	€ 6,00	€ 15.864,00
Analisi CER	a corpo	1	€ 250,00	€ 250,00
Smaltimento	mc	2,644	€ 530,00	€ 1.401,32
Mezzi e trasporti	a corpo	1	€ 500,00	€ 500,00

DESCRIZIONE	U.M.	Q.	C.U.	TOTALE
Materiali di consumo	a corpo	1	€ 500,00	€ 500,00
Totale				€ 19075,32

Si confrontano i costi di rigenerazione e di sostituzione masse per l'impianto 2:

- Rigenerazione: lavoro di 2 tecnici specializzati per 2 giorni; smaltimento eluati, compreso trasporto di circa 5mc (capacità massima del serbatoio, solitamente sono risultanti 3/4mc circa); per effettuare lo smaltimento sono dunque necessari le analisi caratterizzanti l'eluato per designare il codice CER; le quantità di soda e acido si ricavano mediante la stechiometria, per il singolo caso; trasporti, mezzi e materiale di consumo.
- Sostituzione masse: si considera il lavoro di 2 tecnici specializzati per una giornata; nuovo materiale filtrante per due filtri (1322 kg x 2), smaltimento masse filtranti sature; trasporti, mezzi e materiale di consumo.

Risulta evidente come il costo complessivo della sostituzione risulti maggiore rispetto alla rigenerazione.

6.6.3 Esperienze in siti in provincia di Viterbo: impianto 3

Un altro esempio di impianto potabilizzatore in provincia di Viterbo, è composto da due filtri in serie, di diametro 2,3 m, altezza fasciame 2m, contenenti ognuno 3200 kg di idrossido ferrico (2100 litri circa).

La portata nominale in ingresso è approssimativamente di 13 l/s ($46.8 \text{ m}^3/\text{h}$). Si riportano delle foto relative all'impianto:



Figura 6.22: Impianto 3



Figura 6.23: Impianto 3, dettaglio



Figura 6.24: Impianto 3, dettaglio





Figura 6.26: Impianto 3



Figura 6.27: Impianto 3

Il P&ID e il disegno non sono stati elaborati, in quanto dalle fotografie disponibili non è possibile dedurli. Inoltre, essendo l'impianto non più sotto la gestione di Gajarda, non è stato possibile eseguire un sopralluogo tecnico per la raccolta delle informazioni necessarie.

Partendo dalla portata di progetto, pari a $46,8 \text{ m}^3/\text{h}$, e applicando le formule del paragrafo 2.1, si determina inizialmente l'area di contatto mediante la relazione:

$$A = \frac{Q}{U}$$

dove la velocità di filtrazione è assunta pari a 12 m/h . Si ottiene così un'area di $3,9 \text{ m}^2$, corrispondente a un diametro del filtro di $2,3 \text{ m}$. Ogni filtro è dotato di circa 234 ugelli filtranti.

Successivamente, considerando la formula:

$$V_b = \text{EBCT} \cdot Q$$

con un tempo di contatto (EBCT) di 10 minuti, si determina il volume del letto filtrante. Da quest'ultimo, tramite la relazione:

$$H_b = \frac{V_b}{A}$$

si ricava l'altezza del letto filtrante in G-OX, pari a 2 m . Si prevede inoltre l'inserimento di un sottile strato di quarzite di 20 cm , seguito da uno strato di $1,2 \text{ m}$ di G-OX, con una densità di $0,65 \text{ kg/l}$. Di conseguenza, ogni filtro conterrà circa 3200 kg di G-OX (2100 litri circa).

IMPIANTO 3	Valore
Diametro (m)	2,3
Altezza fasciame (m)	2
Altezza letto filtrante (m)	2
Altezza letto G-OX (m)	1,2
Portata (m^3/h)	46,8
Quantità di idrossido ferrico (kg)	3200

Tabella 6.9: Dati Impianto 3

Come si può notare dal grafico 4, l'andamento è piuttosto variabile, ma si registra un calo del valore di arsenico in prossimità delle rigenerazioni, avvenute a: settembre 2019; febbraio 2020; luglio 2020; ottobre 2020; febbraio 2021; aprile 2021; luglio 2021; novembre 2021; febbraio 2022; Agosto 2022; ottobre 2022.

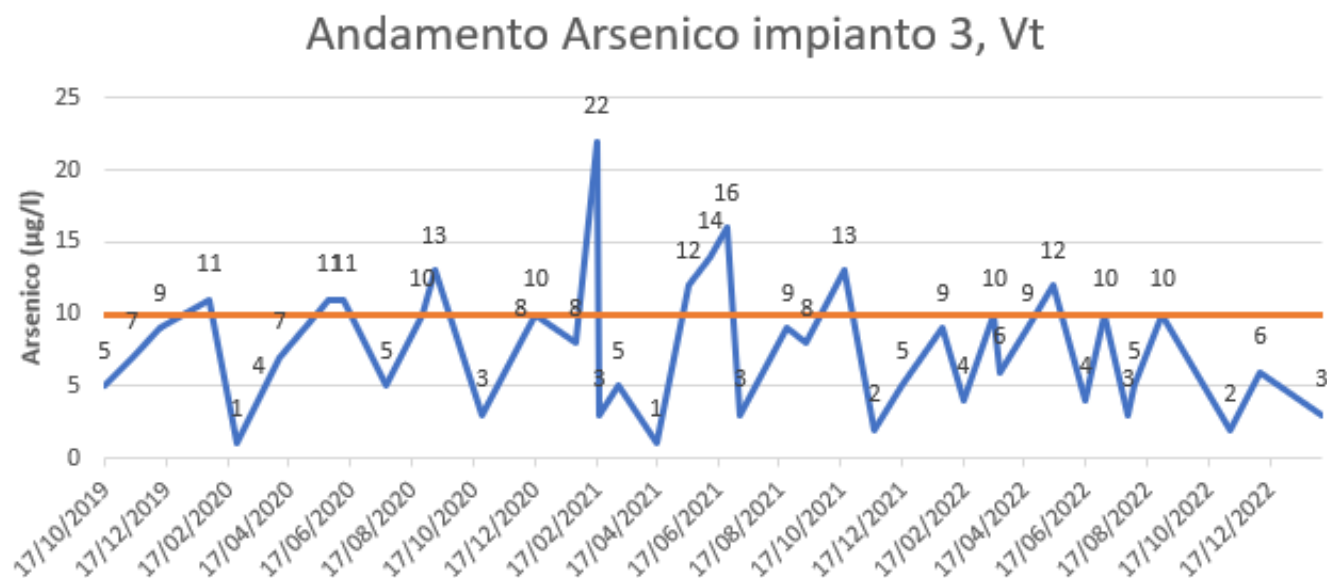


Figura 6.28: Andamento dell'arsenico negli anni 2019-2023

Si riportano i valori delle analisi dell'impianto in questione, riferite al solo arsenico, svolte secondo metodi di analisi APAT CNR IRSA, riportando i limiti secondo il Dlgs 23 febbraio 2023, n. 18 (Valori limite acqua destinata al consumo umano):

Data Analisi	Limite $\mu\text{g/l}$	Arsenico $\mu\text{g/l}$
17/10/2019	10	5
13/11/2019	10	7
11/12/2019	10	9
29/01/2020	10	11
25/02/2020	10	1
18/03/2020	10	4
08/04/2020	10	7
27/05/2020	10	11
11/06/2020	10	11
23/07/2020	10	5
27/08/2020	10	10
08/09/2020	10	13
26/10/2020	10	3
03/12/2020	10	8
26/01/2021	10	8
16/02/2021	10	22
10/03/2021	10	5
16/04/2021	10	1
18/05/2021	10	12
25/06/2021	10	16
09/07/2021	10	3
25/08/2021	10	9
13/09/2021	10	8
20/10/2021	10	13
26/01/2022	10	9
15/02/2022	10	4
23/03/2022	10	6
15/05/2022	10	12
17/06/2022	10	4
04/08/2022	10	5
07/11/2022	10	2
06/02/2023	10	3

Tabella 6.10: Valori medi Impianto 2

Riferimento ai costi e confronto

COSTO RIGENERAZIONE (per due filtri)

DESCRIZIONE	U.M.	Q.	C.U.	TOTALE
Lavoro (2gg 2 persone)	h	32	€ 35,00	€ 1.120,00
Serbatoio Polietilene 5mc	pz	1	€ 80,00	€ 80,00
Smaltimento eluati, compreso trasporto	mc	5	€ 300,00	€ 1.500,00
Analisi CER eluati	a corpo	1	€ 250,00	€ 250,00
Soda caustica	kg	684,8786667	€ 0,43	€ 294,50
Acido solforico	kg	938,1899543	€ 0,29	€ € 272,08
Trasporti e mezzi	a corpo	1	€ 600,00	€ 600,00
Materiali di consumo	a corpo	1	€ 300,00	€ 300,00
Totale				€ 4.416,57

COSTO SOSTITUZIONE MASSE (per due filtri)

DESCRIZIONE	U.M.	Q.	C.U.	TOTALE
Lavoro (1 gg 2 persone)	h	16	€ 35,00	€ 560,00
G-OX	kg	6400	€ 6,00	€ 38.400,00
Analisi CER	a corpo	1	€ 250,00	€ 250,00
Smaltimento	mc	6,4	€ 530,00	€ 3.392,00
Mezzi e trasporti	a corpo	1	€ 500,00	€ 500,00
Materiali di consumo	a corpo	1	€ 500,00	€ 500,00
Totale				€ 43.602,00

Si confrontano i costi di rigenerazione e di sostituzione masse per l'impianto 3:

- Rigenerazione: lavoro di 2 tecnici specializzati per 2 giorni; smaltimento eluati, compreso trasporto di circa 5mc (capacità massima del serbatoio, solitamente sono risultanti 3/4mc circa); per effettuare lo smaltimento sono dunque necessari le analisi caratterizzanti l'eluato per designare il codice CER; le quantità di soda e acido si ricavano mediante la stechiometria, per il singolo caso; trasporti, mezzi e materiale di consumo.
- Sostituzione masse: si considera il lavoro di 2 tecnici specializzati per una giornata; nuovo materiale filtrante per due filtri (3200 kg x 2), smaltimento masse filtranti sature; trasporti, mezzi e materiale di consumo.

Risulta evidente come il costo complessivo della sostituzione risulti maggiore rispetto alla rigenerazione.

6.6.4 Esperienze in siti in provincia di Viterbo: impianto 4

Un altro esempio di impianto potabilizzatore in provincia di Viterbo è composto da:

- N.1 filtro per il trattamento dell'arsenico che capta le acque provenienti dalla sorgente sita nel rispettivo comune, realizzato in acciaio al carbonio verniciato è caratterizzato da diametro di 2 m e fasciame di 1,5 m.
- N.2 filtri in parallelo per il trattamento dell'arsenico che captano le acque provenienti dai pozzi siti nel Comune, realizzati entrambi in acciaio al carbonio verniciato, sono caratterizzati da diametro di 1,8 m e fasciame di 2 m.

La portata nominale in ingresso è approssimativamente di 15 l/s (54 m³/h).

Si riportano delle foto relative all'impianto in Figura 6.29 6.30 6.31 6.32 6.33 6.34.



Figura 6.29: Impianto 4



Figura 6.30: Impianto 4



Figura 6.31: Impianto 4



Figura 6.32: Impianto 4



Figura 6.33: Impianto 4



Figura 6.34: Impianto 4

In Figura 6.35 invece si riporta il disegno costruttivo del “castelletto di valvole”, cioè le 5 valvole elettriche (possono essere anche pneumatiche) la cui apertura o chiusura regolano il funzionamento delle tre fasi (filtrazione, contro-lavaggio e filtrazione a scarico):

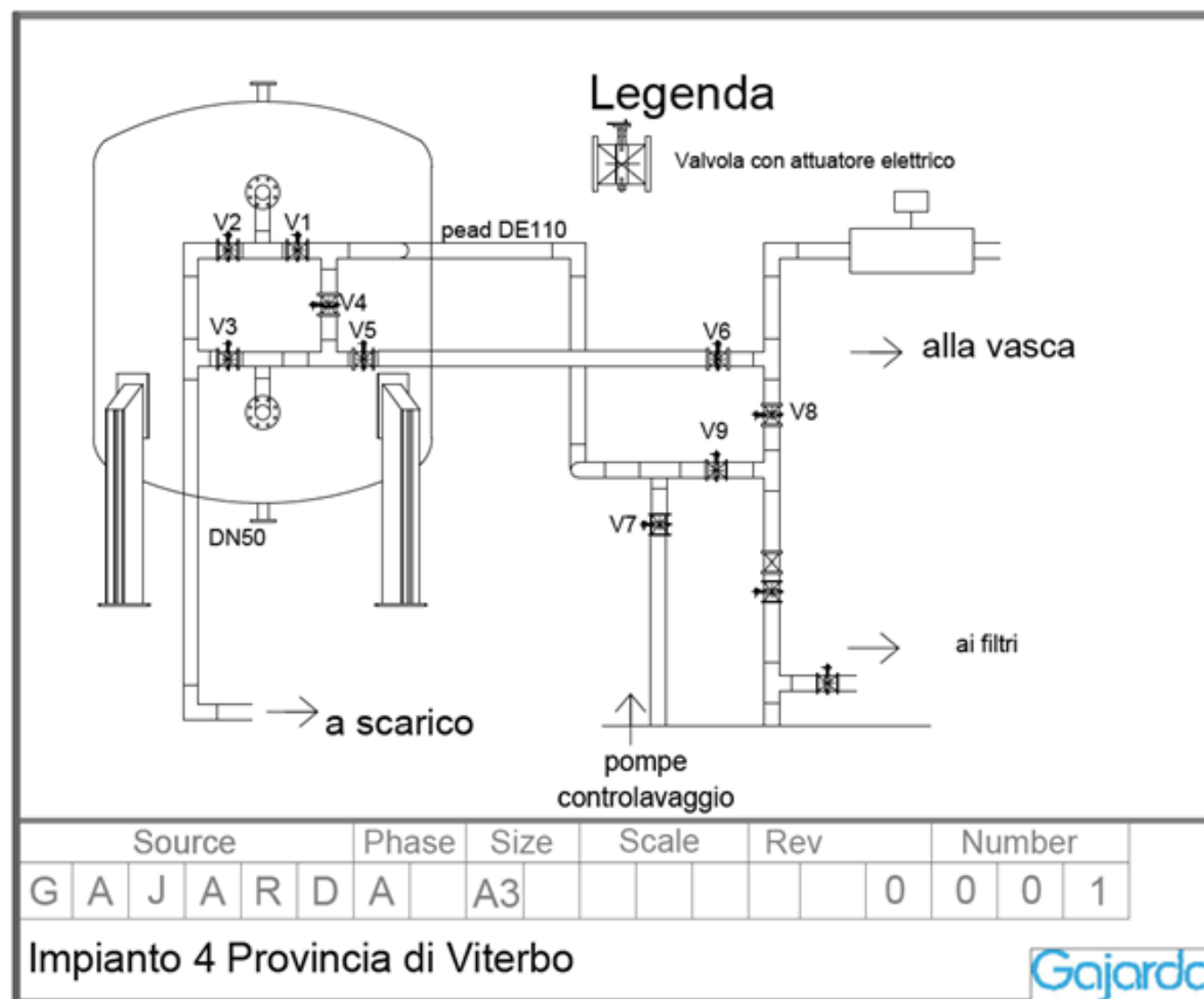


Figura 6.35: Disegno esecutivo piping - castelletto valvole impianto 4

Partendo dalla portata di progetto, pari a $54 \text{ m}^3/\text{h}$, e applicando le formule del paragrafo 2.1, si determina inizialmente l'area di contatto mediante la relazione:

$$A = \frac{Q}{U}$$

dove la velocità di filtrazione è assunta pari a 12 m/h . Si ottiene così un'area di $4,5 \text{ m}^2$, corrispondente a un diametro del filtro di 2 m (1 filtro 2 m , 2 filtri in parallelo $1,8 \text{ m}$). Ogni filtro è dotato di circa 270 ugelli filtranti.

Successivamente, considerando la formula:

$$V_b = \text{EBCT} \cdot Q$$

con un tempo di contatto (EBCT) di 5 minuti, si determina il volume del letto filtrante. Da quest'ultimo, tramite la relazione:

$$H_b = \frac{V_b}{A}$$

si ricava l'altezza del letto filtrante in G-OX, pari a 1 m. Si prevede inoltre l'inserimento di un sottile strato di quarzite di 20 cm, seguito da uno strato di 0,8 m di G-OX, con una densità di 0,65 kg/l. Di conseguenza, il filtro conterrà circa 1630 kg di G-OX (1060 litri). Per i due filtri in parallelo, con EBCT di 6 minuti, altezza letto filtrante di 1.2m, di cui 1m di G-OX, quindi 2040 kg a filtro (1326 litri).

	IMPIANTO 4 (Filtro)	IMPIANTO 4 (Filtri in parallelo)
Diametro (m)	2.0	1.8
Altezza fasciame (m)	1.5	2.0
Altezza letto filtrante (m)	1.0	1.2
Altezza letto G-OX (m)	0.8	1.0
Portata totale (m ³ /h)	54	54
Quantità di idrossido ferrico (kg)	1630	2040

Tabella 6.13: Dati Impianto 4

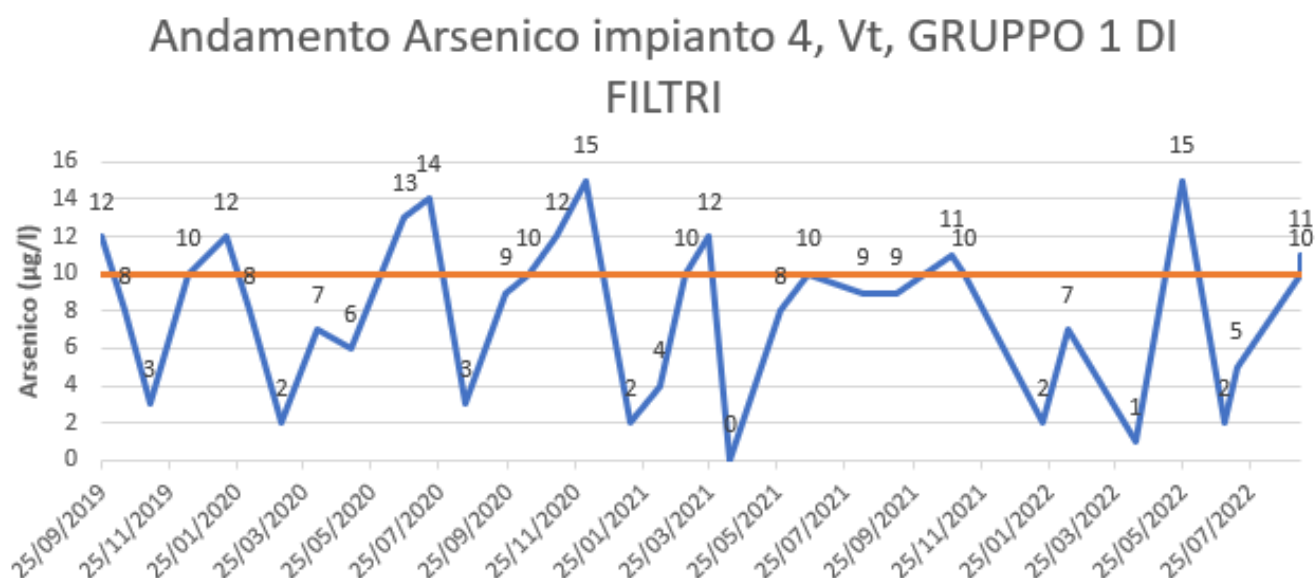


Figura 6.36: Andamento dell'arsenico negli anni 2019-2023, gruppo 1 filtrazione

Per quanto riguarda il primo Gruppo di filtrazione, le regenerazioni sono avvenute a: ottobre 2019; febbraio 2020; Maggio 2020; luglio 2020; dicembre 2020; marzo 2021; Maggio 2021; dicembre 2021;

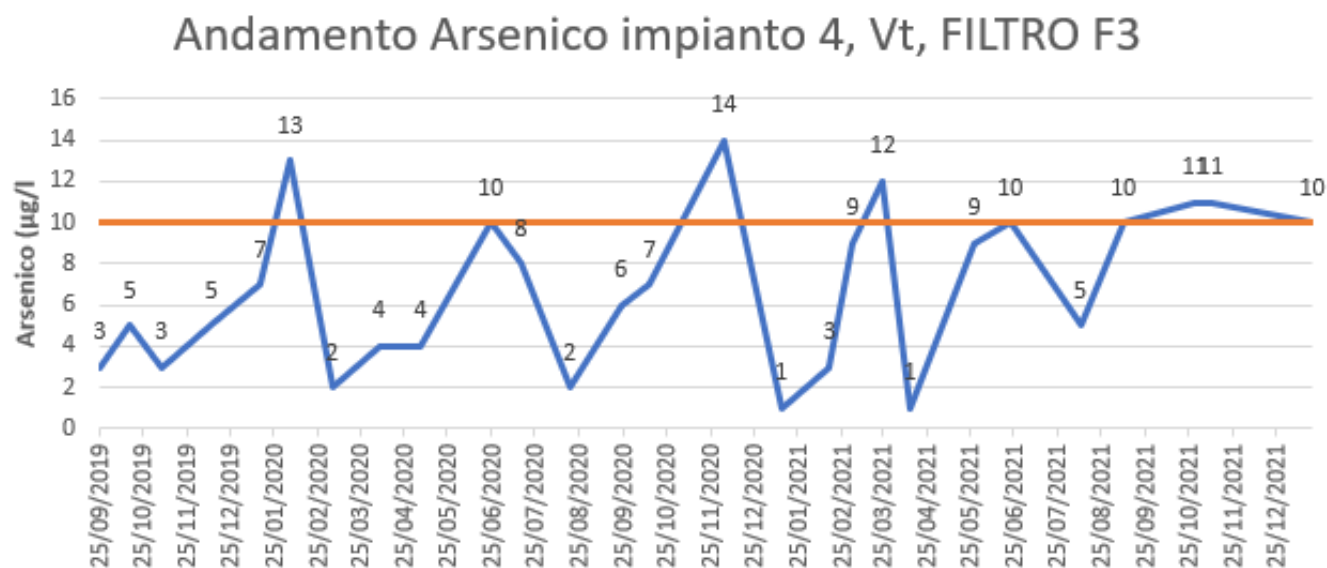


Figura 6.37: Andamento dell'arsenico negli anni 2019-2022, filtro 3

marzo 2022; giugno 2022. Per il 3° filtro invece, le rigenerazioni sono state effettuate a: settembre 2019; febbraio 2020; Maggio 2020; luglio 2020; dicembre 2020; marzo 2021; Maggio 2021; Agosto 2021. Le date delle rigenerazioni sono coerenti con l'abbassamento dell'arsenico contenuto nelle masse filtranti e quindi il valore di uscita, dello stesso contenuto nelle acque. Si riportano i valori delle analisi dell'impianto in questione, riferite al solo arsenico, svolte secondo metodi di analisi APAT CNR IRSA, riportando i limiti secondo il Dlgs 23 febbraio 2023, n. 18 (Valori limite acqua destinata al consumo umano):

DATA	Posizione campione	Limite (µg/l)	Arsenico (µg/l)
25/09/2019	Out F2	10	12
25/09/2019	Out F3	10	3
16/10/2019	Out F2	10	8
16/10/2019	Out F3	10	5
07/11/2019	Out F2	10	3
07/11/2019	Out F3	10	3
12/12/2019	Out F3	10	5
12/12/2019	Out F2	10	10
15/01/2020	Out F3	10	7
15/01/2020	Out F2	10	12
05/02/2020	Out F3	10	13
05/03/2020	Out F2	10	2
07/04/2020	Out F3	10	4
07/04/2020	Out F2	10	7
06/05/2020	Out F3	10	4
06/05/2020	Out F2	10	6

DATA	Posizione campione	Limite (µg/l)	Arsenico (µg/l)
15/07/2020	Out F3	10	8
15/07/2020	Out F2	10	14
18/08/2020	Out F3	10	2
18/08/2020	Out F2	10	3
23/09/2020	Out F3	10	6
23/09/2020	Out F2	10	9
04/12/2020	Out F3	10	14
04/12/2020	Out F2	10	15
13/01/2021	Out F3	10	1
13/01/2021	Out F2	10	2
16/02/2021	Out F3	10	3
08/02/2021	Out F2	10	4
04/03/2021	Out F3	10	9
04/03/2021	Out F2	10	10
13/04/2021	Out F3	10	1
13/04/2021	Out F2	10	<1
28/05/2021	Out F3	10	9
28/05/2021	Out F2	10	8
09/09/2021	Out F3	10	10
09/09/2021	Out F2	10	9
29/10/2021	Out F3	10	11
29/10/2021	Out F2	10	11
09/11/2021	Out F3	10	11
09/11/2021	Out F2	10	10
19/01/2022	Out F3	10	10
19/01/2022	Out F2	10	2
10/02/2022	Out F3	10	12
10/02/2022	Out F2	10	7
12/04/2022	Out F3	10	15
12/04/2022	Out F2	10	1
24/05/2022	Out F2	10	15
24/05/2022	Out F3	10	15
01/07/2022	Out F3	10	16
01/07/2022	Out F2	10	2
12/07/2022	Out F2	10	5
08/09/2022	Out F2	10	10
08/09/2022	Distribuzione	10	11
08/11/2022	Out filtri	10	12

COSTO RIGENERAZIONE (per tre filtri)

DESCRIZIONE	U.M.	Q.	C.U.	TOTALE
Lavoro (2gg 3 persone)	h	48	€ 35,00	€ 1.680,00
Serbatoio Polietilene 5mc	pz	2	€ 80,00	€ 160,00
Smaltimento eluati, compreso trasporto	mc	10	€ 300,00	€ 3.000,00
Analisi CER eluati	a corpo	1	€ 250,00	€ 250,00
Soda caustica	kg	869,2933333	€ 0,43	€ 373,80
Acido solforico	kg	1190,812785	€ 0,29	€ 345,34
Trasporti e mezzi	a corpo	1	€ 600,00	€ 600,00
Materiali di consumo	a corpo	1	€ 300,00	€ 300,00
Totale				€ 6.709,13

COSTO SOSTITUZIONE MASSE (per tre filtri)

DESCRIZIONE	U.M.	Q.	C.U.	TOTALE
Lavoro (2 gg 2 persone)	h	32	€ 35,00	€ 1.120,00
G-OX	kg	5710	€ 6,00	€ 34.260,00
Analisi CER	a corpo	1	€ 250,00	€ 250,00
Smaltimento	mc	5,71	€ 530,00	€ 3.026,30
Mezzi e trasporti	a corpo	1	€ 500,00	€ 500,00
Materiali di consumo	a corpo	1	€ 500,00	€ 500,00
Totale				€ 39.656,30

Si confrontano i costi di rigenerazione e di sostituzione masse per l'impianto 4:

- Rigenerazione: lavoro di 2 tecnici specializzati per 3 giorni; smaltimento eluati, compreso trasporto di circa 10mc (capacità massima del serbatoio, solitamente sono risultanti 3/4mc circa); per effettuare lo smaltimento sono dunque necessari le analisi caratterizzanti l'eluato per designare il codice CER; le quantità di soda e acido si ricavano mediante la stechiometria, per il singolo caso; trasporti, mezzi e materiale di consumo.
- Sostituzione masse: si considera il lavoro di 2 tecnici specializzati per due giornate; nuovo materiale filtrante per due filtri (1630kg + 2040 kg x 2), smaltimento masse filtranti sature; trasporti, mezzi e materiale di consumo. Risulta evidente come il costo complessivo della sostituzione risulti maggiore rispetto alla rigenerazione.

Capitolo 7

Conclusioni e sviluppi futuri

La tecnologia dei supporti adsorbenti è un approccio comunemente utilizzato per rimuovere l'arsenico (As) dall'acqua, soprattutto per scopi potabili. Tuttavia, questo metodo di solito richiede masse filtranti (idrossido ferrico), che vengono smaltite dopo l'uso (a saturazione del materiale) e questa sostituzione rappresenta circa l'80% del costo operativo totale.

Sarebbe più conveniente dunque rigenerare e riutilizzare le masse filtranti: alla luce di questo problema, un nuovo e portatile impianto tecnologico è stato progettato e testato in quattro casi di studio reali per rigenerare idrossido ferrico, dimostrandone la fattibilità.

Si possono trarre le seguenti conclusioni:

- I risultati ottenuti evidenziano la buona efficienza del sistema, che è in grado di rigenerare le masse e ripristinare la capacità di assorbire As;
- Le molteplici rigenerazioni che si verificano dal 2019 al 2023 sembrano convalidare l'affidabilità del sistema, che è fondamentale per garantire il successo di qualsiasi progetto tecnologico su larga scala;
- Nessun rifiuto solido da smaltire, basso impatto ambientale; una riduzione della produzione di “nuovi” media, risparmiando materie prime;
- Miglioramento dell'efficienza energetica.

Nell'immediato futuro, è in programma un potenziamento dell'impianto pilota, aggiungendo una pompa dosatrice per tipo di reagente ed una soffiante per ottimizzare la fase di contro-lavaggio.

Per le ricerche future, andrà approfondita l'influenza del pH dell'acqua sull'efficienza del processo di rigenerazione, che incide anche sulle altre sostanze presenti nell'acqua.

Bibliografia

- [1] V.Rapizzi *Il nuovo decreto per le acque potabili.*
- [2] Ministero della Salute *Linee guida sui dispositivi di trattamento delle acque destinate al consumo umano ai sensi del D.M. 7 febbraio 2012, n. 25.*
- [3] Rete Ambiente *Dlgs 23 febbraio 2023, n. 18" , Disciplina della qualità delle acque destinate al consumo umano - Attuazione della direttiva 2020/2184/UE - Abrogazione del Dlgs 31/2001.*
- [4] Nina Ricci Nicomel, Karen Leus, Karel Folens , Pascal Van Der Voort, Gijs Du Laing, International Journal of Environmental Research and Public Health, MDPI *Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives.*
- [5] General Water, 2024 *Eliminare l'arsenico nell'acqua: l'importanza dei trattamenti per la salvaguardia della salute.*
- [6] Pezeshki, M.Hashemi, s.Raajabi, Heliyon, 2023 *Removal of arsenic as a potentially toxic element from drinking water by filtration: A mini review of nanofiltration and reverse osmosis techniques.*
- [7] R. Shokoohi, E. Ghahramani et al, 2024 Elsevier *Implementation and performance monitoring of the treatment system to remove arsenic from dam water in a full-scale urban water treatment plan.*
- [8] A. Melnikova, A.Faggiano, M.Visconti et al, 2024, Elsevier *Photo driven homogeneous advanced oxidation coupled to adsorption process for an effective arsenic removal from drinking water.*
- [9] http://www.centrodepurazione.it/1/filtri_a_carbone_attivo_224227.html *Centro depurazione acque.*
- [10] Gajarda Srl *Via Fosso Meneghina n.7.*
- [11] D.M. 17 gennaio 2018 *Aggiornamento delle «Norme tecniche per le costruzioni, (Gazzetta ufficiale n. 42 del 20-02-2018 - S.O. n. 8)*

-
- [12] B.Daus, R.Wenrich, H.Weiss, Water Research 38 (2004) 2948–2954, Elsevier *Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study*
- [13] H. Zeng, M. Arashiro, D. E. Giammar, water research 42 (2008) 4629 – 4636, Elsevier *Effects of water chemistry and flow rate on arsenate removal by adsorption to an iron oxide-based sorbent*
- [14] <https://www.issalute.it/index.php/la-salute-dalla-a-alla-z-menu/a/arsenico#effetti-sulla-salute> *Arsenico “ ISS SALUTE 2018*
- [15] C.Collivignarelli, V.Riganti, S.Sorlini, Dario Flaccovio Editore *L’arsenico nella acque destinate al consumo umano*
- [16] U.S. Department of health and human services, Public Health Service *Toxicological profile for arsenic*
- [17] E.Kartinen, Jr. Martin, C.Martin, Desalination 103 (1995) 79-88, Elsevier *An overview of arsenic removal processes*
- [18] Acquo.it, <https://acqua.it/eliminare-arsenico-acqua/> *Come eliminare l’arsenico dall’acqua*
- [19] ARPA LAZIO 2021 *L’arsenico nelle acque potabili*
- [20] ARPAT *Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana*
- [21] P. Mandal, S.R.Debbbarma, A. Saha, B.Ruj, Procedia Environmental Sciences 35 (2016) 943 – 949, Elsevier *Disposal Problem of Arsenic Sludge Generated During Arsenic, Removal from Drinking Water*
- [22] T.S.Y. Choonga, T.G. Chuaha*, Y. Robiaha, F.L. G Koaya, I. Aznib, Desalination 217 (2007) 139–166, Elsevier *Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview*
- [23] J Water Pollut, Huang CP, Fu PLK *Treatment of arsenic(V)-containing water by the activated carbon process*
- [24] Gazzetta Ufficiale (Limiti di emissione degli scarichi idrici) *All. 5, P. Terza, D.Lgs n. 152 del 03.04.06, e parte IV allegato D*
- [25] https://www.bosettiegatti.eu/info/norme/statali/2006_0152.htm *Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, Norme in materia ambientale*
-

- [26] A.Chen, T.J.Sorg, L.Wang, , water research 77 (2015) 85-97, Elsevier, *Regeneration of iron-based adsorptive media used for removing arsenic from groundwater*
- [27] Ing. Mariangela Grassi, Università degli studi di Salerno *Rimozione di contaminanti emergenti dalle acque reflue mediante adsorbimento*
- [28] J.Mahler, I.Persson, Elsevier 2013 *Rapid adsorption of arsenic from aqueous solution by ferrihydrite-coated sand and granular ferric hydroxide*
- [29] X.Guan, J.Wang, C.Chusei, Elsevier *Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies*
- [30] T.J.Sorg, A.Chen, L.Wang, 2017 © American Water Works Association *Regenerating an Arsenic Removal Iron-Based Adsorptive Media System, Part 1: The Regeneration Process*
- [31] T.Sorg, R.Kolisx, A.Chen, L.Wang , Research Gate *Regenerating an Arsenic Removal Iron-Based Adsorptive Media System, Part 2: Performance and Cost*
- [32] Albo Nazionale Gestori Ambientali *Elenco codici CER per rifiuti aggiornato al 1/06/2021*

Altra bibliografia consultata:

- Scheda tecnica Bayoxide® E33, Materiale adsorbente per la rimozione dell'arsenico;
- Scheda tecnica G-OX;
- Scheda tecnica GEH;
- GEH Wasserchemie <https://www.geh-wasserchemie.com/it/a-proposito-di-geh/>;
- *Effects of water chemistry and flow rate on arsenate removal by adsorption to an iron oxide-based sorben* Hui Zeng, Maiko Arashiro, Daniel E. Giammar, water research 42 (2008) 4629 – 4636, Elsevier;
- *Quality Assurance Project Plan (QAPP) for Evaluation of Arsenic Removal Technology* US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Battelle;
- *Water treatment plant residuals management used for removing arsenic from groundwater* A.Chen, T.J.Sorg, L.Wang, , water research 77 (2015) 85-97, Elsevier;
- Relazione di calcolo strutturale Gajarda SRL, Ing. Dimitrios Mutussis, Albo Ingegneri Parma n.2198 sez.A;

- EU. Directive 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast). Off. J. EU. 2020, 435, 1–62;
- *Selective and efficient removal of As(V) and As(III) from water by resin-based hydrated iron oxide* Liu, Y.; Chen, Z.; Yin, X.; Chen, Y.; Liu, Y.; Yang, J. Mol. Struct. 2023;
- *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*, Smedley P.L.; Kinniburgh, D.G., Appl. Geochem. 2002, 17;
- *A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic arsenic from water system* Rathi, B.S.; Kumar, P.S, J. Hazard. Mater. 2021;
- *Adsorption of arsenate and arsenite from aqueous solutions by cerium-loaded cation exchange resin* He, Z.L.; Tian, S.L.; Ning, P., J. Rare Earths 2012;
- *Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions* Mondal, P.; Bhowmick, S.; Chatterjee, D.; Figoli, A.;Wander Bruggen, B., Chemosphere 2013;
- *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents e a critical review* Mohan, D.; Pittman, C.U., J. Hazard. Mater. 2007;
- *Anomalous concentrations of arsenic, fluoride and radon in volcanic sedimentary aquifers from central Italy: Quality indexes for management of the water resource* Cinti, D.; Vaselli, O.; Poncia, P.P.; Brusca, L.; Grassa, F.; Procesi, M.; Tassi, F., Environ. Pollut. 2019;
- *Arsenic and Human Health: Genotoxicity, Epigenomic Effects, and Cancer Signaling* Ozturk, M.; Metin, M.; Altay, V.; Ahmad Bhat, R.; Ejaz, M.; Gul, A.; Turkyilmaz Unal, B.; Hasanuzzaman, M.; Nibir, L.; Nahar, K.; et al., Biol. Trace Elem. Res. 2022.

Elenco delle figure

1.1	Acque potabili [1]	5
2.1	Trattamenti delle acque [2]	12
2.2	Materiale filtrante [9]	18
2.3	Esempi di filtri in carpenteria [10]	20
2.4	Designazione EN 10088 che si basa sul numero Europeo dell'acciaio e sul nome dell'acciaio [10,11]	22
2.5	Diagramma di carichi [10,11]	22
2.6	Vista 3D filtro a quarzite [10]	23
2.7	Disegno esecutivo filtro [10]	24
3.1	Arsenico –tavola periodica [18]	28
3.2	Scenario globale di contaminazione da arsenico delle falde acquifere [21]	30
3.3	Tecnologie per la rimozione dell'arsenico [4]	31
4.1	Concentrazione dell'arsenico durante la rigenerazione	43
4.2	Prove sperimentali rigenerazioni	44
4.3	Bayoxide® E33, Materiale adsorbente per la rimozione dell'arsenico	45
4.4	GEH Wasserchemie https://www.geh-wasserchemie.com/it/a-proposito-di-geh/	46
4.5	Reticolo idrossido ferrico https://it.wikipedia.org/wiki/Idrossido_ferrico	48
5.1	Impianto di dearsenificazione a servizio di un'industria alimentare	52
5.2	Impianto di dearsenificazione a servizio di un acquedotto municipale	52
5.3	Impianto di dearsenificazione a servizio di un acquedotto municipale	53
6.1	Fase riempimento masse filtranti	57
6.2	Vista dall'alto impianto pilota [1.7 x 1 m]	59
6.3	Vista assonometrica impianto pilota	60

6.4	Vista impianto pilota	61
6.5	Vista assonometrica impianto pilota con legenda	62
6.6	Immagini raffigurative delle apparecchiature principali	63
6.7	P &ID di funzionamento processo	65
6.8	Impianto 1	67
6.9	Impianto 1, dettaglio	68
6.10	Impianto 1, dettaglio	69
6.11	Impianto 1, dettaglio	69
6.12	Impianto 1, dettaglio	70
6.13	P&ID Impianto 1	71
6.14	Disegno esecutivo piping - castelletto valvole	72
6.15	Andamento arsenico impianto 1	75
6.16	Grafico1: Andamento dell'arsenico negli anni dopo le rigenerazioni	76
6.17	Impianto 2	78
6.18	P&ID Impianto 2	79
6.19	Disegno esecutivo piping - castelletto valvole	80
6.20	Andamento riattivazioni 2015-2018	82
6.21	Andamento dell'arsenico negli anni 2019-2023	83
6.22	Impianto 3	85
6.23	Impianto 3, dettaglio	86
6.24	Impianto 3, dettaglio	86
6.25	Impianto 3	87
6.26	Impianto 3	88
6.27	Impianto 3	89
6.28	Andamento dell'arsenico negli anni 2019-2023	91
6.29	Impianto 4	95
6.30	Impianto 4	96
6.31	Impianto 4	97
6.32	Impianto 4	98
6.33	Impianto 4	99
6.34	Impianto 4	100
6.35	Disegno esecutivo piping - castelletto valvole impianto 4	101
6.36	Andamento dell'arsenico negli anni 2019-2023, gruppo 1 filtrazione	102

6.37 Andamento dell'arsenico negli anni 2019-2022, filtro 3	103
---	-----

Elenco delle tabelle

2.1	Parametri e valori relativi alla qualità dell'acqua	10
2.2	Specchietto di sintesi trattamenti	17
3.1	Limiti acque reflue [25]	36
3.2	Sintesi smaltimento scarti di trattamento	38
6.1	Dati Impianto 1	73
6.2	Valori medi Impianto 1	74
6.5	Dati Impianto 2	81
6.6	Valori medi Impianto 2	81
6.9	Dati Impianto 3	90
6.10	Valori medi Impianto 2	92
6.13	Dati Impianto 4	102