

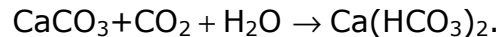
Durezza delle acque



Aggregato di romboedri di calcite

L'acqua, scorrendo sul suolo e nel sottosuolo, si carica di sali e così finisce per arricchirsi più o meno.

Particolare importanza assume il processo di dissoluzione del calcare operato dall'acqua che contiene disciolta, per lavaggio atmosferico e per scorrimento nel terreno biosferico, una certa quantità di anidride carbonica:



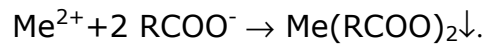
Dal punto di vista delle conseguenze che per le loro utilizzazioni civili ed industriali i sali provocano sulle acque vanno distinti:

- *i sali alcalini, solitamente considerati innocui;*
- *i sali alcalino-terrosi e di metalli pesanti sempre nocivi se superano determinati quantitativi.*

Si definiscono dure le acque che contengono più di un certo quantitativo di sali di calcio, magnesio ecc. (<<*sali della durezza*>>).

A livello civile la forte durezza rende le acque non potabili, ostacola la cottura ed impedisce il lavaggio con saponi perché causa precipitazioni di sali appiccicosi.

La seguente reazione indica tale processo:



Con le acque dure, inoltre, non possono essere alimentate unità elettrochimiche, le cartiere, le concerie, le tintorie e via dicendo.

La durezza di un'acqua si esprime tradizionalmente in gradi di durezza, intesi come quantità di sostanza standard virtualmente contenuta in un determinato quantitativo di acqua. Gli standard sono:

il carbonato di calcio per i gradi francesi (°F), per i gradi inglesi (°I) e per i gradi U.S.A. (°USA);
l'ossido di calcio per i gradi tedeschi.

Diciamo specificatamente solo cosa si deve intendere per gradi francesi (i più usati in Italia) e per gradi tedeschi.

Un'acqua ha durezza 1 °F se contiene sali indurenti in quantità corrispondente a 1g di CaCO₃ in 100 l (10 mg/l) ed ha durezza 1 °T se il suo contenuto di sali della durezza corrisponde a 1g di CaO in 100 l (10 mg/l).

La seguente equazione ci permette di valutare se un'acqua è aggressiva, equilibrata o incrostante (si ricordi che già precedentemente si era introdotto l'indice di Langelier I.L.): $[\text{Ca}^{2+}] = K \times P_{\text{CO}_2} / [\text{HCO}_3^{2-}]_2$.

Se la concentrazione sperimentale $[\text{Ca}^{2+}]$ è minore di quella che si ricava dalla predetta equazione l'acqua può sciogliere altro CaCO₃ che può eventualmente venire a contatto con essa, fino al raggiungimento della saturazione e pertanto risulta aggressiva.

Se la concentrazione di ioni calcio è uguale a quella dell'equazione l'acqua è in equilibrio mentre se risulta maggiore è incrostante.

Oggigiorno la durezza viene espressa spesso anche in meq/l e ppm (milliequivalenti/ litro e parti per milione) di CaCO₃ e, meno comunemente, in meq/l o in ppm di CaO.

VARIE UNITA' DI MISURA DELLA DUREZZA

Tipo di gradi	°F	°T	°I	°USA	meq/l	ppmCaCO ₃
Francesi	1	0,56	0,7	0,58	0,2	10
Tedeschi	1,79	1	1,25	1,05	0,36	17,85
Ingles	1,43	0,8	1	0,84	0,29	14,3
USA	1,71	0,96	1,2	1	0,34	17,1

CLASSIFICAZIONE DELLE ACQUE IN BASE ALLA DUREZZA

TIPI	DUREZZA (°F)	ESEMPI
Molto dolci	0 ÷ 4	Piovane
Dolci	4 ÷ 8	Oligominerali
Medio-dure	8 ÷ 12	Acque potabili secondo il WHO
Discretamente dure	12 ÷ 18	Di fiume e di lago trattate
Dure	18 ÷ 30	Permeanti dei calcari
Molto dure	>30	Di mare o zone collinose includenti gesso

TIPI DI DUREZZA DI UN'ACQUA

CLASSIFICAZIONE	DEFINIZIONE	PRINCIPALI FATTORI SALINI
Durezza temporanea	Scompare facendo bollire l'acqua	I bicarbonati dei metalli della durezza
Durezza permanente	Indifferente all'ebollizione	Solfati, cloruri e nitrati dei metalli della durezza
Durezza totale	Somma delle precedenti	Tutti i sali della durezza

Nella sezione "Determinazioni chimico-analitiche" si discuterà in dettaglio come si determina praticamente la durezza.

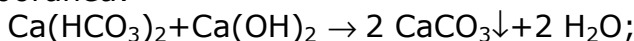
IL DEINDURIMENTO DELLE ACQUE

Raramente nel campo della potabilizzazione delle acque, ma frequentemente nell'ambito di servizi civili (ad es. lavanderie ed impianti di riscaldamento) e quasi sempre in riferimento ad acque d'uso industriale si deve diminuire o perfino annullare la durezza delle acque. I trattamenti necessari a tale scopo sono il processo calce-soda e i processi a scambio ionico.

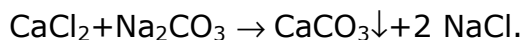
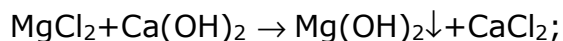
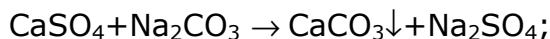
- *Processo calce-soda.*

Trattando in apparecchi cilindrici a fondo conico per la raccolta dei fanghi l'acqua da deindurire con soluzione ottenuta mescolando in acqua latte di calce o calce in polvere e soda Solvay, si provocano reazioni del seguente tipo:

Sulla durezza temporanea:



Sulla durezza permanente:



Il processo viene condotto a 60-70 °C, preriscaldando l'acqua da trattare o insufflando vapor vivo nell'ambiente di reazione.

In fondo al reattore si raccoglie la fanghiglia costituita dall'insieme dei molti precipitati provocati.

L'acqua tracima dall'alto del reattore e viene pompata alla filtrazione, dopo essere stata trattata con soluzione di fosfato trisodico o con polifosfati: sia per rifinire il processo e sia per contrastare, all'occorrenza, le conseguenze dell'azione caustica dell'effluente.

Il metodo a calce-soda riduce a meno di 5 °F la durezza dell'acqua trattata che, dopo aggiunta di fosfati, praticamente si annulla.

Processi a scambio ionico.

Si definiscono *scambiatori di ioni*, naturali o sintetici, delle sostanze in grado di scambiare dei loro ioni con degli altri ioni presenti nell'acqua.

La classificazione degli scambiatori di ioni è dunque la seguente:

- Naturali (zeoliti)

- Cationici }

- Sintetici (permutiti, resine cationiche)

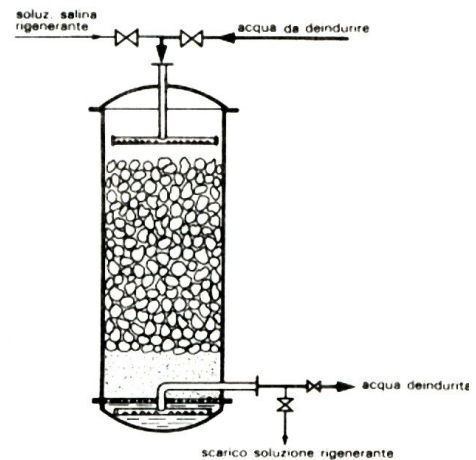
Scambiatori di ioni }

- Anionici ⇒ solo sintetici (resine anioniche)

La capacità di scambio di uno scambiatore di ioni rappresenta la quantità, opportunamente espressa, di ioni che tale scambiatore è in grado da un lato di rilasciare e dall'altro di riassumere: cioè, come si dice, di scambiare. Una tale capacità può essere intesa o in valore assoluto, cioè come capacità totale di scambio, o in valore utile come capacità di scambio pratica. La capacità totale di scambio è quella che si misura da quando lo scambiatore comincia a funzionare a quando esaurisce completamente la sua capacità di scambio; mentre la capacità pratica di scambio è quella che si misura da quando lo scambiatore comincia a funzionare a quando raggiunge il limite di diminuzione di potere di scambio tollerabile ai fini degli usi che se ne fanno.

La capacità di scambio, sia totale che pratica, si può esprimere in milliequivalenti di ioni fissati per scambio:

- da un centimetro cubico di scambiatore (meq/cm³);
- da un litro di scambiatore (meq/l);
- da un grammo di scambiatore (meq/g)



Resina a scambio ionico

o, meno comunemente, in grammi di composto standard (di solito CaCO₃) per centimetro cubico (g/cm³), per litro (g/l) o per grammo di scambiatore (g/g).

È possibile, entro certi limiti, la rigenerazione di uno scambiatore. Le fasi di tale processo sono tre: lavaggio in controcorrente dello scambiatore per eliminare le particelle grossolane ed eventuali altri residui, immissione di una soluzione concentrata di una specie chimica che contiene lo stesso ione originario dello scambiatore e lavaggio in equicorrente per eliminare l'eccesso di soluzione concentrata.

Le condizioni, che devono rimanere costanti affinché lo scambio sia funzione solo dell'affinità ioni da fissare-scambiatore e dell'azione di massa, sono generalmente:

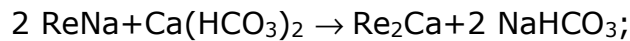
il *tempo di contatto*, determinato dalla portata dell'acqua rispetto al volume di scambiatore e perciò all'altezza dello strato di questo;

la *temperatura*, influenzante sia la portata dell'acqua per la dilatazione dei pori dello scambiatore e sia la velocità della reazione di scambio;

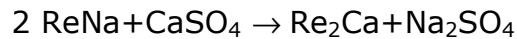
il *pH* dell'acqua trattata se lo scambiatore è acido o basico, perché in tal caso può esserne influenzato il grado di dissociazione.

Le reazioni di deindurimento, in rapporto a sali di calcio e schematizzando con ReNa la resina in forma sodica che si usa, sono:

- per la durezza temporanea

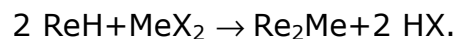


- per la durezza permanente



in tal modo gli ioni della durezza (qui i Ca^{2+}) vengono fissati, passando in soluzione gli ioni Na^+ .

La *decationizzazione*, cioè l'integrale allontanamento dei cationi dalle acque, è un processo utilizzato quando si vuole recuperare cationi interessanti (es. Cu^{2+} e Ni^{2+}) o eliminarne dei nocivi (es. Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}) dalle acque. Questa operazione viene effettuata utilizzando resine cationiche in forma acida e le reazioni coinvolte sono del tipo



La *deionizzazione* consiste nell'eliminazione di tutti gli ioni presenti nell'acqua tramite l'utilizzazione simultanea di resine cationiche acide (fortemente acide se contengono gruppi $-\text{SO}_3\text{H}$ salificabili o debolmente acide con gruppi $-\text{COOH}$ salificabili) e di resine anioniche basiche (fortemente basiche se possiedono gruppi $-\text{NR}_3^+\text{OH}^-$ salificabili o debolmente basiche con gruppi $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$ salificabili).

DISSALAZIONE DELLE ACQUE

La deionizzazione delle acque è essa stesso un metodo di dissalazione d'acqua. Propriamente però la locuzione <<dissalazione dell'acqua>> sta ad indicare il processo d'eliminazione più o meno completa dei sali delle "acque salate".

I processi tecnologici di dissalazione delle acque sono quattro operazioni di carattere prevalentemente fisico: due (*distillazione* e *congelamento*) che sfruttano passaggi di stato, una (*osmosi inversa*) che si rifà ai fenomeni osmotici ed una (*elettrodialisi*) che sfrutta ampiamente il fenomeno dell'attrazione elettrostatica.

Distillazione.

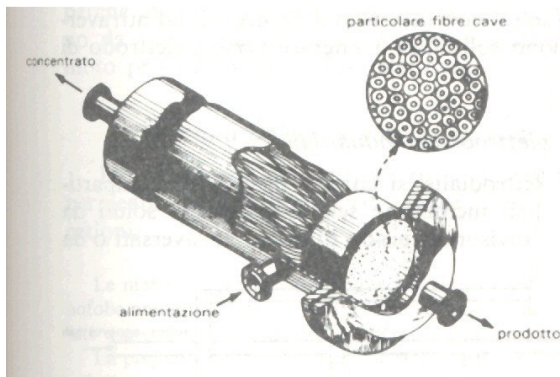
L'acqua distillata è una notissima forma d'acqua particolarmente pura molto usata nella pratica. La distillazione gioca oggi un ruolo assai importante nella dissalazione d'acque marine o salmastre, per la mancanza di sistemi operativi chiaramente più vantaggiosi in proposito. Tra l'altro l'acqua ottenibile può raggiungere purezze elevatissime (sali residui inferiori a 5 ppm) e risultare perciò idonea per scopi sia industriali e sia civili dopo opportuna potabilizzazione. Adottandosi la distillazione per dissalare, si evapora sempre solo una parte della soluzione acquosa trattata: ottenendosi quindi, in ogni caso, produzione di acqua dissalata e di salamoia. Altra caratteristica comune dei metodi dissalanti per distillazione è la presenza di un primo stadio di evaporazione dell'acqua dalla soluzione salina e di un successivo stadio di condensazione del vapore prodotto, con ricupero del calore latente che viene utilizzato o per preriscaldare l'acqua di alimentazione o per generare altro vapore o per entrambi gli scopi. Sotto il profilo energetico la dissalazione per distillazione è caratterizzata dalla valutazione della *produzione specifica* o <<*rendimento*>>: da intendere come quantità in peso (Kg) d'acqua dissalata per unità (Kg) di vapore riscaldante impiegato.

Congelamento.

Anche questo processo di dissalazione comporta una separazione dell'acqua dalla soluzione salina, sfruttando la virtuale esistenza di una barriera costituita dalla superficie di separazione liquido-solido permeabile alle molecole d'acqua e non ai sali in soluzione. Infatti al di sotto di un certo valore di temperatura, funzione del contenuto salino dell'acqua trattata, si separa per raffreddamento una fase solida costituita da sole molecole di acqua (ghiaccio). Il congelamento è un processo di dissalazione che, operando a bassa temperatura, minimizza i problemi di corrosione ed è particolarmente favorevole dal punto di vista energetico in Paesi a clima freddo. Il congelamento dell'acqua con separazione di salamoia può essere anche provocato indirettamente, sfruttando idrocarburi (propano, butani) con tensione di vapore molto superiore a quella dell'acqua e perciò evaporabili a pressioni relativamente alte (mentre nel caso in cui si deve sottrarre calore direttamente è necessario lavorare con forti depressioni). Il calore di evaporazione viene anche in questo caso sottratto (ma indirettamente) all'acqua, che perciò congela.

Osmosi inversa.

Il fenomeno dell'osmosi è reversibile, nel senso che se si applica ad una soluzione in contatto con una membrana semipermeabile una pressione meccanica superiore alla sua pressione osmotica si provoca passaggio di solvente attraverso la membrana: si ha cioè *osmosi inversa*. La dissalazione per osmosi inversa sfrutta dunque la compressione di acque salate contro membrane semipermeabili, sotto pressioni meccaniche superiori alla loro pressione osmotica; la quale va, ovviamente, aumentando con il procedere del fenomeno per il progressivo aumento di concentrazione provocato. Lo sfruttamento di questo interessantissimo processo di dissalazione delle acque è condizionato essenzialmente dalla qualità delle membrane selettive che ne costituiscono l'organo principale. Le caratteristiche principali delle membrane per osmosi inversa sono: l'*alta resistenza meccanica* (espressa in Kg/cm²), una *permeabilità al solvente* (misurata in m³/m² al giorno) che ne garantisca un discreto flusso ed un'*alta reiezione* (capacità ad opporsi al passaggio dei soluti, misurata in % di soluti inizialmente contenuti nelle soluzioni trattate ed ancora presenti in esse dopo il trattamento).



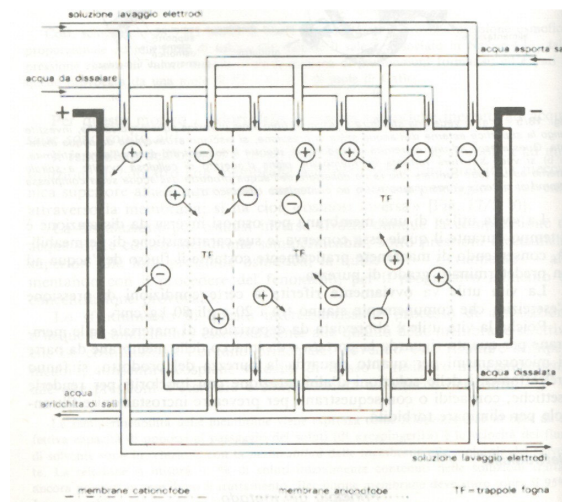
La *vita utile* (riferita alle pressioni d'esercizio) di una membrana da dissalazione per osmosi inversa è il tempo durante il quale essa conserva le sue caratteristiche di permeabilità, consentendo di mantenere praticamente costante il flusso dell'acqua ad un predeterminato grado di purezza. Essa è abbreviata da deposizione di materiale sulle membrane e dall'azione di microrganismi sulle stesse, per cui occorre effettuare appropriati

pretrattamenti.

Resina osmotica poliammidica con struttura a fascio di fibre

Elettrodialisi.

È noto che la dialisi è l'operazione di separazione di certi soluti da altri soluti per attraversamento di membrane permeabili ai primi e non agli altri. In linea di massima ciò avviene perché le membrane usate per dialisi (*membrane dializzatrici*) hanno aperture ("fori") di dimensioni adatte a lasciar passare certe particelle di soluti e non altre. Per accelerare il fenomeno di per sé lento, perché i fori non consentono spontanei passaggi in frota di ioni e le membrane costituiscono un generale ostacolo alla diffusione, si può stabilire una differenza di potenziale continua, mediante l'applicazione di elettrodi di segno opposto; così gli ioni sono sollecitati a migrare verso l'elettrodo di carica opposta alla propria. Nella pratica industriale l'elettrodialisi si compie in celle a scompartimenti plurimi stabiliti da speciali membrane selezionatrici dei soluti da lasciar passare. Le membrane da elettrodialisi industriale sono *cationofobe* se sono permeabili ai soli anioni ed *anionofobe* se lasciano passare soltanto i cationi. Poiché la disposizione di tali membrane è alterna rispetto alla loro attitudine a consentire migrazione ionica, nelle celle si vengono a stabilire scompartimenti fogni d'elettroliti ("trappole fogni") e scompartimenti d'acqua dissalata. Il campo d'applicazione dell'elettrodialisi è quasi esclusivamente quello delle acque basso salmastre: di fiumi relativamente salati, di soluzioni prodotte da industrie in processi di riciclo e in generale per separare colloidali liofilici da "microsoluti" ionizzati nel trattamento degli effluenti.



Schema di funzionamento d'un dissalatore per elettrodialisi