

# Nichel

elemento

numero  
atomico

*configurazione elettronica*

peso atomico

## **Rimozione del Nichel dalle acque destinate al consumo umano nell'AT06 Alessandrino**

Dalla sperimentazione su impianti pilota  
alla realizzazione del sistema di trattamento  
definitivo in Comune di Silvano d'Orba  
ad opera di ACOS S.p.A. di Novi Ligure



# Presentazione

La presente ricerca ripercorre le varie e complesse fasi delle azioni che l'ATO6 ed il Gestore del SII, all'epoca ACOS S.p.A. di Novi Ligure, ora Gestione Acqua S.p.A. di Cassano Spinola, hanno affrontato per risolvere il problema della presenza del Nichel, oltre i limiti consentiti dal D.Lgs 31/2001, nell'acqua potabile del Comune di Silvano d'Orba.

Il successo dell'attività di sperimentazione e successivamente la definitiva risoluzione della problematica è ascrivibile alla determinazione e all'impegno costante, professionale e finanziario dell'ATO6 e di ACOS S.p.A., e soprattutto all'azione coordinata di tutti i soggetti, Enti e Organizzazioni, coinvolti a vario titolo.

La soluzione trovata per l'abbattimento del Nichel nelle acque destinate ad uso umano è anche il frutto di un'intensa attività di ricerca e sperimentazione che evidenzia le capacità del sistema della gestione del SII dell'ATO6 di affrontare e risolvere importanti sfide che richiedono alte competenze professionali e scientifiche.

La decisione di dare diffusione all'attività di sperimentazione e ricerca svolta, mediante la presente pubblicazione, deriva sia da legittima soddisfazione per quanto realizzato, sia dalla speranza che possa essere di giovamento per la soluzione di analoghe problematiche.

Un particolare ringraziamento va a tutti i dipendenti degli Uffici Tecnici dell'ATO6 e di ACOS S.p.A. che direttamente si sono impegnati per la soluzione del problema Nichel dell'acquedotto di Silvano d'Orba; corre inoltre l'obbligo di ringraziare per la collaborazione la Regione Piemonte - Direzione Risorse Idriche, l'ARPA Piemonte - Dipartimento di Alessandria, il SIAN dell'ASL n° 22 di Novi Ligure, Acqui Terme, Ovada, Arquata Scrivia ed in special modo l'Amministrazione Comunale di Silvano d'Orba.

Il ringraziamento più sentito comunque è per gli Utenti del Comune di Silvano d'Orba per i disagi che hanno sopportato ed ai quali va l'assicurazione dell'impegno di questa ATO6 di continuare ad operare per loro e per tutti gli Utenti, al fine di garantire un servizio di qualità.

Il Direttore dell'ATO6  
**Dott. Renzo Tamburelli**

Il Presidente dell'ATO6  
**On. Renzo Penna**

Quando, nella primavera 2004, le risultanze delle analisi effettuate dall'ASL 22 e le ripetute verifiche di ACOS s.p.a. evidenziarono la presenza di Nichel nella rete dell'acquedotto di Silvano d'Orba, apparvero da subito, nitida la dimensione e le difficoltà di soluzione del problema.

Infatti, tanto dalla ricognizione della letteratura disponibile in materia, quanto dall'indagine svolta presso FEDERGASACQUA e le aziende del settore associate, risultò che la problematica del trattamento del Nichel presente nelle acque destinate al consumo umano non era mai stata affrontata in Italia, inoltre, anche a livello internazionale, non si contavano esperienze consolidate relativamente ad un'organica metodologia sperimentale e scientifica.

Vennero prese in considerazione diverse ipotesi d'interconnessione con altre reti acquedottistiche, senza comunque garantire risposte attendibili in termini di tempestività, efficienza impiantistica e contestuale sostenibilità economica dell'intervento. Dunque, si poneva la pressante esigenza di definire un piano d'intervento, nel breve periodo, funzionale a ripristinare i parametri di potabilità dell'acqua erogata. Concordemente con gli Enti territoriali preposti e specificatamente con l'Autorità d'Ambito N. 6 "Alessandrino", Regione Piemonte – Direzione delle risorse idriche, Comune di Silvano d'Orba, ASL 22 ed ARPA, a cui è indirizzato il nostro sentito ringraziamento per l'efficace supporto offerto, si optò con fermo intendimento, per la sperimentazione di specifiche soluzioni tecnologiche per il trattamento del Nichel.

L'approccio operativo seguito fu possibile, in particolare, grazie ad alcuni incontri con il Dott. Coccagna Luciano<sup>1</sup>, consulente di comprovata esperienza nel campo del trattamento delle acque, che si dimostrò da subito, fiducioso nell'individuazione degli interventi risolutivi, supportandoli in modo determinante sino all'appianamento del problema; al Dott. Coccagna è indirizzata la nostra convinta attestazione di stima e gratitudine per le non comuni capacità professionali rese disponibili attraverso un pragmatico ed efficace spirito di collaborazione.

I risultati... sono sotto gli occhi di tutti: c'è un impianto perfettamente operativo ed efficiente, in grado di erogare acqua potabile conforme ai parametri stabiliti dal D. Lgs n. 31/01 a costi gestionali contenuti; è opportuno, a questo proposito, fornire alcuni dettagli di natura economica.

Per quanto concerne gli oneri correlati alla sperimentazione dell'impianto pilota, sono stimati nell'ordine di euro 100.000; mentre l'esborso per la realizzazione del primo impianto e successivamente di quello definitivo, comprensivo delle analisi di verifica e taratura, è di circa euro 250.000.

L'auspicio è che altri operatori del settore idrico e di conseguenza la collettività, possano trarre beneficio dalla nostra esperienza, utile non soltanto a rendere efficiente il processo di potabilizzazione, ma anche ad abbattere notevolmente, i costi di esercizio dei nuovi impianti.

Concludendo, mi preme rinnovare, una volta di più, il ringraziamento a tutti gli Enti e alle persone che, con loro impegno e capacità professionali hanno consentito di ottenere il successo dell'iniziativa e, mi sia permesso, senza falsa modestia e retorica, evidenziare anche in questa occasione il proficuo gioco di squadra dimostrato dal personale ACOS s.p.a, ciascuno per i rispettivi ambiti di competenza, segno appunto, di un consolidato affiatamento delle diverse anime tecniche, amministrative e finanziarie della società riconducibili sinteticamente a ciò che mi piace definire Stile ACOS.

Il Presidente di ACOS s.p.a.  
**Acri Camillo**

<sup>1</sup> Co-redattore congiuntamente ad ACOS s.p.a. nella stesura del presente documento.

Quando l'anomalia Nichel si manifestò, nella primavera 2004, ci colse di sorpresa e impreparati: i piccoli Comuni hanno ridotte disponibilità e limitata capacità a risolvere inconvenienti di questa complessità. L'emergenza si rivelò immediatamente nella sua gravità e l'ordinanza, a vietare il consumo di acqua per scopi alimentari, oltre al disagio, allarmò la Comunità.

L'informazione fu tempestiva e capillare, favorita da pubblici incontri con tecnici, esperti e rappresentanti delle istituzioni tutte, per illustrare i diversi aspetti del fenomeno, quali la natura antropica del fenomeno e l'inderogabilità del provvedimento adottato, un atto dovuto a seguito dell'adeguamento alla più restrittiva normativa europea.

Soprattutto si analizzò l'incidenza sulla salute pubblica, senza ottenere immediata consapevolezza della situazione: anzi, in alcuni prevalsero atteggiamenti strumentali suscitati per minare la credibilità della Pubblica Amministrazione.

Proprio questa circostanza provocò apprensioni tali da far evitare ad alcuni l'uso dell'acqua anche per i soli scopi sanitari, mettendo a dura prova il piccolo nucleo dei volontari di protezione civile che riuscì a stento a soddisfare le richieste di intervento.

L'impegno di tutti ha favorito una soluzione in tempi oltremodo rapidi con l'adozione di un sistema innovativo ed efficace di abbattimento del metallo che ha stroncato malumori e polemiche.

Con soddisfazione vantiamo il piccolo ma significativo primato della buona riuscita in un settore delicato e strategico che sempre più in futuro avrà peso per i molteplici riflessi sociali ed economici.

Riconoscere il risultato positivo ottenuto significa dare merito ai soggetti, pubblici e privati, che operano per migliorare la qualità della vita, nostra e delle future generazioni.

Il Sindaco di Silvano d'Orba  
**Giuseppe Coco**





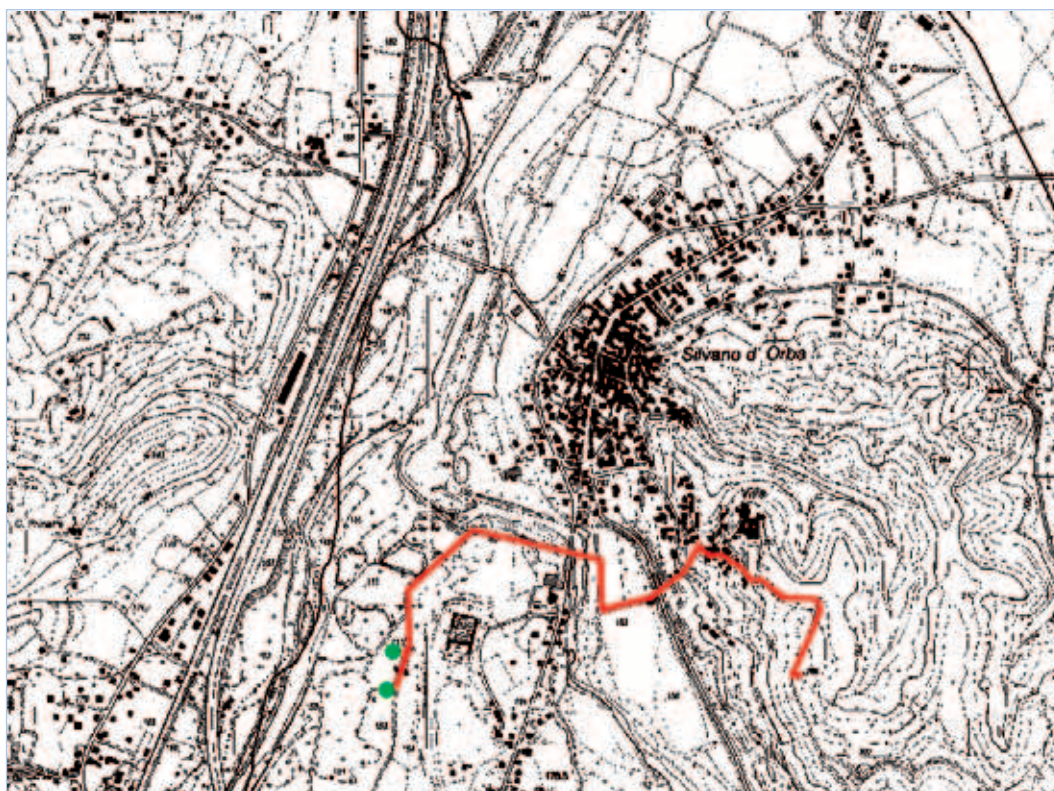
# Introduzione

Gli abitanti residenti del Comune di Silvano d'Orba sono 1800 per un prelievo annuo di 320.000 mc (portata media emunta di circa 11 l/s).

Il Comune è approvvigionato tramite due pozzi profondi circa 10 metri ed in piccola parte da un allacciamento alla rete del Comune di Tagliolo Monferrato. La rappresentazione cartografica che segue riporta la corretta ubicazione delle opere di captazione ed il loro inserimento nel contesto delle infrastrutture del servizio idrico presenti sul territorio comunale.

Con l'entrata in vigore dei nuovi valori previsti dal D.Lgs 31/01 il limite per il parametro Nichel è stato portato da 50  $\mu\text{g/l}$  a 20  $\mu\text{g/l}$  e le analisi effettuate sul campione prelevato dall'ASL in data 13/04/2004 hanno evidenziato un valore del parametro pari a 32  $\mu\text{g/l}$ , non conforme a quanto previsto dall'allegato I parte B del D.Lgs 31/01.

**Cartina 1 – Rete acquedotto del Comune di Silvano d'Orba**



Le fonti di approvvigionamento coinvolte sono i Pozzi 1 e 2 di Silvano d'Orba che presentano, per il parametro Nichel, valori eccedenti il limite previsto dal D. Lgs. 31/2001.

La causa del degrado della risorsa emunta è di origine naturale derivante dal rilascio in falda del Nichel da parte del sottosuolo, infatti le analisi effettuate su campioni prelevati direttamente dall'alveo del torrente Orba, che presumibilmente alimenta la falda da cui pescano i pozzi in esame, hanno evidenziato valori di concentrazione inferiori ai 20 (circa 10)  $\mu\text{g/l}$ , per cui è ipotizzabile che l'arricchimento avvenga per contatti con strati di terreno posti nelle adiacenze dei punti di prelievo.

Gli esiti analitici delle analisi tipo C4 (D.P.R. 236/88) e di verifica (D.Lgs. 31/01) effettuate sui campioni prelevati dall'acquedotto di Silvano d'Orba, precedentemente alle analisi del 13/04/2004, forniti dall'ASL, hanno evidenziato valori di Nichel costantemente compresi tra i 30 e i 40  $\mu\text{g/l}$ .

Per la soluzione del problema, dopo aver verificato l'assenza di altre fonti alternative da cui approvvigionarsi, ovvero da potersi utilizzare per miscelazione, è stata avviata una fase sperimentale di ricerca per l'abbattimento del Nichel al di sotto dei valori previsti dalla Normativa in vigore.

Contestualmente, è proseguita l'attività da parte di questa A.ATO6 di pianificazione degli interventi a medio lungo termine per la soluzione dei problemi di approvvigionamento che periodicamente si presentano in alcune zone dell'ATO6; in particolare il Piano d'Ambito prevede la realizzazione di un anello di interconnessione delle principali reti (Alessandria, Tortona, Novi L., Acqui T., Ovada, ecc. ), per poter integrare le fonti attuali con le risorse disponibili nei due campi pozzi principali d'Ambito previsti in zona Predosa e Molinetto di Alessandria.

Nel corso del 2006 è stato sottoscritto un Accordo di Programma Quadro tra Regione Piemonte e Ministero dell'Ambiente che prevedeva tra gli altri interventi il "Potenziamento delle Opere di presa e realizzazione nuova stazione di potabilizzazione a servizio della città di Ovada e Comuni limitrofi" e "L'interconnessione reti acquedotto e rifacimento reti di distribuzione" a Silvano d'Orba e Roccagrimalda, che costituiscono i primi elementi del tratto di interconnessione tra Ovada, Silvano d'Orba e Predosa. Nel corso del 2007 in un secondo APQ è stato previsto un ulteriore intervento di "Potenziamento opere di presa a servizio della città di Ovada e Comuni limitrofi" per il completamento degli interventi di potenziamento delle opere di presa e del potabilizzatore in Comune di Ovada e a servizio dei Comuni limitrofi. La positiva conclusione dell'attività di sperimentazione per il trattamento del Nichel, di cui alla presente relazione, unitamente agli interventi del Piano d'Ambito in corso di realizzazione dovrebbero garantire la continuità dell'erogazione del servizio acquedotto e la qualità dell'acqua potabile distribuita agli utenti dell'area Ovadese.



## 1. Esiti analitici del parametro Nichel

La risorsa captata dai suddetti pozzi ha sempre rispettato i limiti di parametro previsti dal D.P.R. 236/1988, compreso quello relativo al parametro Nichel, come si può dedurre dalla seguente tabella 1 in cui sono riportati i valori di concentrazione derivanti dagli esiti delle analisi effettuate, per il periodo 1997 – 2004, dall'ASL 22 di Novi Ligure.

**Tab.1 – Esiti delle analisi tipo C4 (D.P.R. 236/1988) e di verifica (D.Lgs. 31/2001) effettuate dall'ASL n. 22**

| Data       | Punto di campionamento                        | Concentrazione Nichel ( $\mu\text{g/l}$ ) |
|------------|---|---|
| 22/05/1997 | Vasca di raccolta del Comune, mandata in rete | 40  |
| 21/09/1998 | Rubinetto Municipio                           | 34  |
| 28/06/1999 | Utente privato                                | 45  |
| 28/06/1999 | Colonnina ACOS S.p.A., parco giochi           | 43  |
| 28/06/1999 | Rubinetto Municipio                           | 44  |
| 03/06/2002 | Colonnina ACOS S.p.A., parco giochi           | 30  |
| 18/03/2003 | Colonnina ACOS S.p.A., parco giochi           | 31  |
| 13/04/2004 | Colonnina ACOS S.p.A., parco giochi           | 32*                                       |

\* Prima determinazione eseguita successivamente all'entrata in vigore (25/12/2003) del D.Lgs. 31/01

Come si può rilevare dalla tabella 1, tutte le analisi effettuate sul campione prelevato dall'ASL competente per il territorio hanno evidenziato, per il parametro Nichel, valori di concentrazione superiori ai limiti di legge ( $20 \mu\text{g/l}$ ) entrati in vigore il 25/12/2003 (ovviamente prima di tale data i valori analitici erano ancora nei limiti consentiti, in quanto il limite di legge era fissato sul valore di  $50 \mu\text{g/l}$ ).

### 1.1 Origine della contaminazione

In generale è possibile trovare tracce di Nichel in tutte le acque sotterranee nella concentrazione tipica  $2-10 \mu\text{g/l}$  ma con picchi anche di  $100 \mu\text{g/l}$ . Nel caso di inquinamenti antropici, tali valori possono salire sino a  $2500 \mu\text{g/l}$ .

Il Nichel può avere alcuni effetti sulla salute umana, come ad esempio le dermatiti allergiche per contatto o ingestione.

Come detto, la causa della presenza di Nichel nelle acque captate dai Pozzi 1 e 2, principali fonti di approvvigionamento della rete idrica del Comune di Silvano D'Orba, è di origine naturale.

Anche un recente studio sulle acque e sul bacino del Torrente Piota, affluente dell'Orba, redatto dall'Arpa di Alessandria con il nome PROGETTO 01 DAL "BILANCIO AMBIENTALE TERRITORIALE" ne aveva sottolineato la presenza.

In data 14/05/2004, con una comunicazione dell'Arpa all'Asl 22 si ribadisce che "...indagine di tipo geologico svolta nel recente passato (1998 e 1999) ha evidenziato nella zona di Silvano d'Orba la presenza di sedimenti alluvionali costituiti prevalentemente da elementi provenienti da formazioni costituite da Serpentiniti, Lherzoliti, ecc., ricche di specie mineralogiche contenenti Nichel e Cromo...".

La situazione di degrado della risorsa idrica captata, pari a circa 880 mc/giorno, interessa esclusivamente il territorio del Comune di Silvano d'Orba e la popolazione coinvolta risulta di circa 1800 abitanti, pari al 100% della popolazione comunale; l'allacciamento con la rete del Comune di Tagliolo Monferrato serve alcune attività commerciali della zona industriale della "Caraffa".

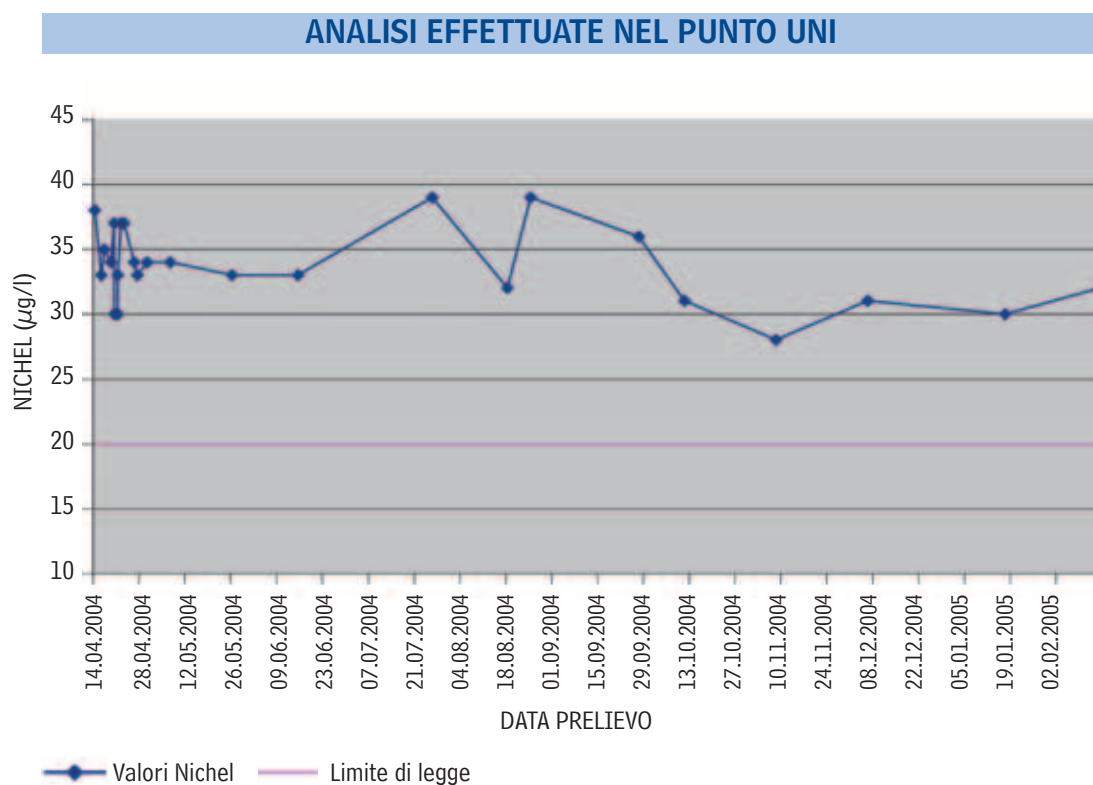
## 1.2 Il monitoraggio delle acque

A partire dal 13/04/2004, data del prelievo del campione non conforme (secondo i nuovi requisiti richiesti alla entrata in vigore del D.Lgs 31/01 alla fine del 2003), l'ACOS s.p.a. ha provveduto a monitorare, con analisi inizialmente pressoché giornaliere e quindi con cadenza meno ravvicinata il valore di concentrazione del Nichel in vari punti della rete idrica comunale. Di seguito si elencano i valori rilevati sui campioni d'acqua prelevati dalla "colonnina di prelievo parco giochi bimbi" punto di prelievo concordato con l'ASL 22 e ufficialmente riconosciuto come rappresentativo dell'acqua erogata (Punto UNI).

**Tab. 2 – Esiti dei controlli interni effettuati dall'ACOS S.p.A. nel Punto UNI (analisi eseguite dal laboratorio IDROCONS)**

| Data Prelievo | Nichel $\mu\text{g/l}$ |
|---------------|------------------------|
| 14/04/2004    | 38                     |
| 16/04/2004    | 33                     |
| 17/04/2004    | 35                     |
| 19/04/2004    | 34                     |
| 20/04/2004    | 37                     |
| 20/04/2004    | 30                     |
| 21/04/2004    | 30                     |
| 21/04/2004    | 33                     |
| 22/04/2004    | 37                     |
| 23/04/2004    | 37                     |
| 26/04/2004    | 34                     |
| 27/04/2004    | 33                     |
| 30/04/2004    | 34                     |
| 07/05/2004    | 34                     |
| 26/05/2004    | 33                     |
| 15/06/2004    | 33                     |
| 26/07/2004    | 39                     |
| 18/08/2004    | 32                     |
| 25/08/2004    | 39                     |
| 27/09/2004    | 36                     |
| 11/10/2004    | 31                     |
| 08/11/2004    | 28                     |
| 06/12/2004    | 31                     |
| 17/01/2005    | 30                     |
| 15/02/2005    | 32                     |

Grafico 1 – Risultati delle analisi dei campioni prelevati nel punto UNI



Ulteriori prelievi sono stati effettuati dal laboratorio **IDROCONS** per conto di **ACOS S.p.A.** in vari punti della zona per controllare la variazione di concentrazione.

Tab. 3 – Prelievi effettuati dall’IDROCONS in punti significativi

| Luogo         | Data prelievo | Nichel µg/l |
|---------------|---------------|-------------|
| Fiume         | 20/04/2004    | 11          |
| Fiume         | 23/04/2004    | 8           |
| Fiume         | 26/04/2004    | 16          |
| Pozzo nuovo   | 16/04/2004    | 40          |
| Pozzo nuovo   | 20/04/2004    | 33          |
| Pozzo nuovo   | 21/04/2004    | 35          |
| Pozzo nuovo   | 24/04/2004    | 17          |
| Pozzo nuovo   | 13/05/2004    | 21          |
| Pozzo nuovo   | 20/05/2004    | 28          |
| Pozzo vecchio | 16/04/2004    | 33          |
| Pozzo vecchio | 20/04/2004    | 30          |

I valori sono risultati in generale alti o comunque non danno la possibilità di pensare ad una miscelazione per la soluzione del problema.

## 2. Ipotesi preliminari di intervento per permettere il rientro del Nichel nei limiti del D.Lgs. 31/01

### 2.1 Prove di rimozione del Nichel mediante adsorbimento con C.A.

#### 2.1.1. PRINCIPI TECNOLOGICI

I carboni attivi sfruttano il principio dell'adsorbimento.

L'adsorbimento è un fenomeno prevalentemente chimico-fisico, in cui le molecole delle sostanze adsorbite vengono trattenute sul carbone da forze deboli tipo Van der Waals o per parziale deposizione delle particelle colloidali di idrati di Nichel eventualmente formatesi per effetto di un innalzamento del pH.

Il carbone attivo è costituito per la gran parte da atomi di carbonio di origine vegetale o minerale, è caratterizzato da una porosità estremamente elevata; si può trovare in polvere (PAC) o in granuli (GAC).

Spesso viene utilizzato per la rimozione di sostanze organiche disciolte, di alcune sostanze inorganiche (es. Cloro e metalli) e di solventi clorurati.

#### 2.1.2. PROVE DI LABORATORIO

Per pervenire al più presto alla soluzione del problema, in prima istanza si è provveduto a realizzare delle prove in laboratorio.

Le prove sono state eseguite sospendendo nell'acqua il carbone attivo in polvere, mantenendolo a contatto per un periodo di tempo definito e sotto agitazione; poiché l'acqua dopo tale trattamento presentava concentrazioni di Nichel molto basse si è proceduto alla realizzazione di un impianto pilota per delle prove in campo.

#### 2.1.3. PROVE CON IMPIANTO PILOTA

Per le prove in campo è stata utilizzata una colonna (lunghezza 2 m, Ø 100 mm) contenente 10-12 litri di carbone specifico per l'adsorbimento dei metalli.

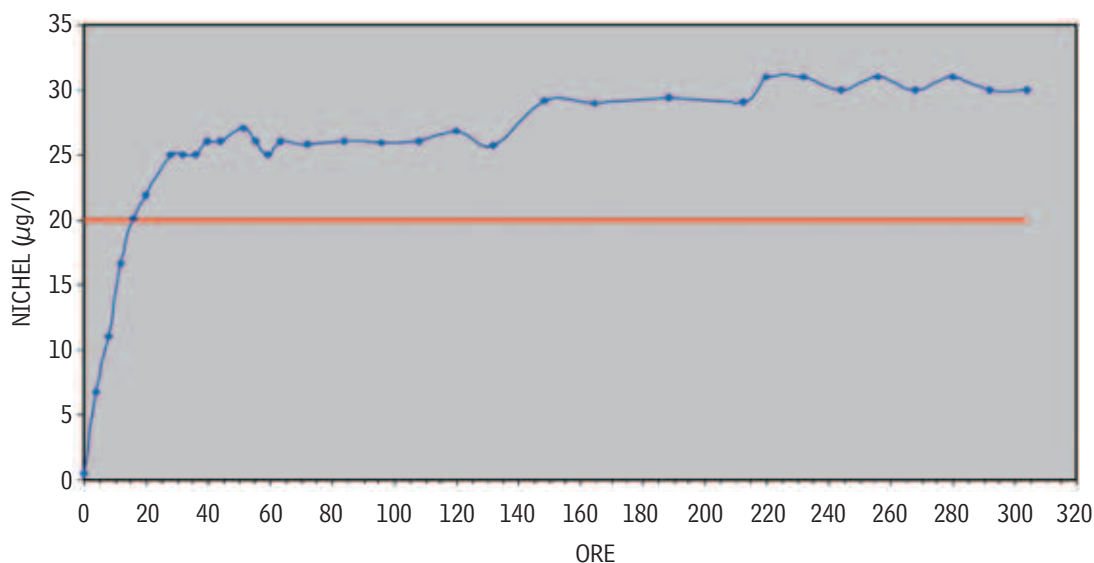
Le prove sono state effettuate dopo aver eseguito un accurato condizionamento di tutti i materiali ad una portata di 60 l/h, pari ad una velocità di circa 7,7 m/h (12 min. di tempo di contatto o "EBCT").

Le analisi sono state eseguite sull'acqua in ingresso, su quella in uscita e su campioni prelevati a diverse altezze della colonna.

L'alimentazione della colonna è stata fatta dall'alto.

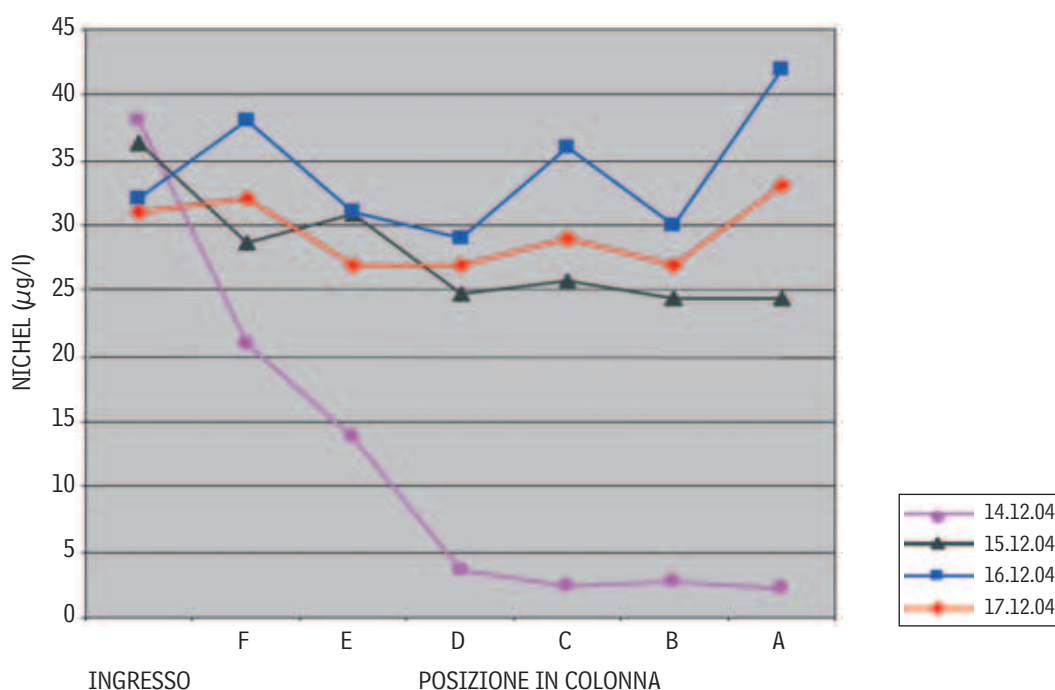
I dati hanno evidenziato: in ingresso un valore medio di 33 µg/l e in uscita (con prelievi ogni 4h) un abbattimento del Nichel al di sotto del limite di legge (da 0,50 a 17 µg/l) nelle prime 12h (volume trattato di acqua 720 l). Tuttavia superate le 12-15h, si è rilevata la tendenza a ritornare sui valori di ingresso (Grafico 2).

**Grafico 2 - Andamento della concentrazione del Nichel in uscita dalla colonna in funzione del tempo (alimentazione della colonna dall'alto).**



Le analisi eseguite per verificare la rimozione del Nichel in funzione dell'altezza della colonna attraversata hanno evidenziato una progressiva saturazione della colonna nell'arco delle 24 h (concentrazione nel punto più basso della colonna uguale all'ingresso), come risulta dal Grafico 3 (in figura il punto A è quello più basso della colonna).

**Grafico 3 - Andamento del Nichel in funzione dei prelievi dalla colonna eseguiti a diverse altezze (alimentazione della colonna dall'alto).**



La prova precedente è stata ripetuta con la portata in ingresso dimezzata (30 l/h): i risultati quali-quantitativi non differiscono rispetto ai precedenti.



### 2.4.1. CONCLUSIONI

L'ipotesi di filtrazione con carboni attivi è stata dunque accantonata in quanto il costo operativo del trattamento sarebbe stato praticamente inaccettabile (consumo di oltre 16 l di carbone, circa 8 kg, per produrre un m<sup>3</sup> di acqua con un valore del parametro Nichel inferiore ai 20 µg/l).

## 2.2 Ipotesi di possibili interventi idraulici

### 2.2.1. IPOTESI A

Prendere in considerazione nuovi sistemi di trattamento attraverso un'attività di ricerca prendendo contatti con autorevoli esperti del settore per valutare la possibilità di utilizzare altre tecnologie.

### 2.2.2. IPOTESI B

Prelevare una parte dell'acqua necessaria per l'approvvigionamento del Comune da un nuovo pozzo che l'amministrazione di Silvano d'Orba ha realizzato nel contesto dell'ampliamento della rete e degli impianti che prevedono anche la costruzione di una nuova vasca da cui si stacca una tubazione per alimentare la zona industriale.

In seguito eseguire una miscelazione tale da rispettare i limiti previsti del D.L. n. 31/2001.

### 2.2.3. IPOTESI C

Interconnettere l'acquedotto di Silvano d'Orba con quelli di Tagliolo Monferrato e Madonna delle Rocchette. L'acquedotto di Tagliolo è già collegato alla rete di Silvano d'Orba e l'acqua da esso prelevata serve parte della zona industriale della "Caraffa". Il diametro delle tubazioni non consentiva portate maggiori tali da estendere l'area di fruizione e sarebbero quindi necessari lavori di potenziamento. Per realizzare l'interconnessione con l'acquedotto di Madonna delle Rocchette, sarebbe necessaria la posa di una nuova condotta per una percorrenza di circa 5000 metri e una verifica della potenzialità della presa per scongiurare possibili fenomeni di carenza d'acqua nei mesi estivi e fenomeni di torbidità dovuti al maggiore sfruttamento della risorsa. Con le informazioni disponibili, è stato ipotizzato che i costi relativi all'interconnessione tra la rete di Silvano d'Orba e l'acquedotto Madonna delle Rocchette possano essere stimati in 500.000 Euro circa.

### 2.2.4. CONCLUSIONI

Le prove di portata e l'ispezione con telecamera del nuovo pozzo (ipotesi B) del Comune di Silvano d'Orba, al fine di valutarne le caratteristiche tecnico costruttive e stratigrafiche eseguite nei mesi di Settembre e Ottobre 2004, hanno evidenziato un anomalo contributo della prima falda che non risultava completamente isolata. La rilevanza nell'alimentazione da tale falda, oltre a falsarne i parametri geo-chimici, non permetteva di assumere informazioni attendibili sulla quantità e qualità dell'acqua presente nella seconda falda. Anche l'opera di confinamento delle falde, commissionata alla ditta che aveva costruito il pozzo, non ha dato il risultato sperato. L'ipotesi di interconnessione (ipotesi C) è stata subito scartata in quanto una ricerca condotta dall'Asl 22, riguardo le concentrazioni di Nichel risultanti da analisi effettuate negli anni 2000-2005, ha evidenziato come questo ione, pur essendo al di sotto del limite di 20 microgrammi/litro, è tuttavia presente in quantità tale da escludere possibili miscelazioni con l'acqua prelevata dai pozzi di Silvano d'Orba.

Scartate per i suddetti motivi due delle tre ipotesi proposte (ip. B e C), sono iniziati i lavori per l'attività di ricerca (ip. A).

### 3. Attività di ricerca – Fase I

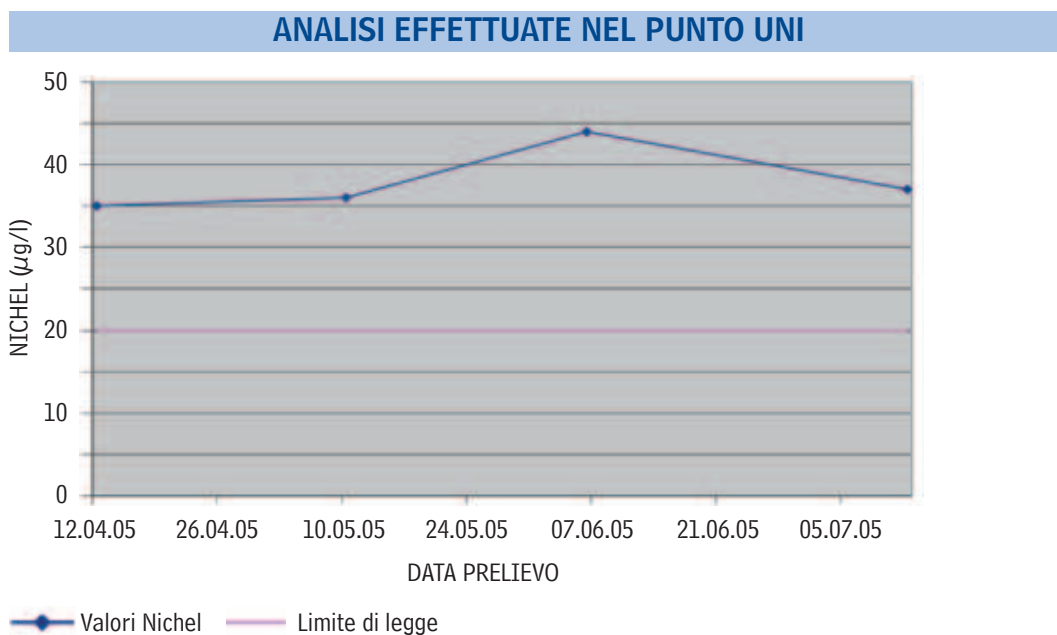
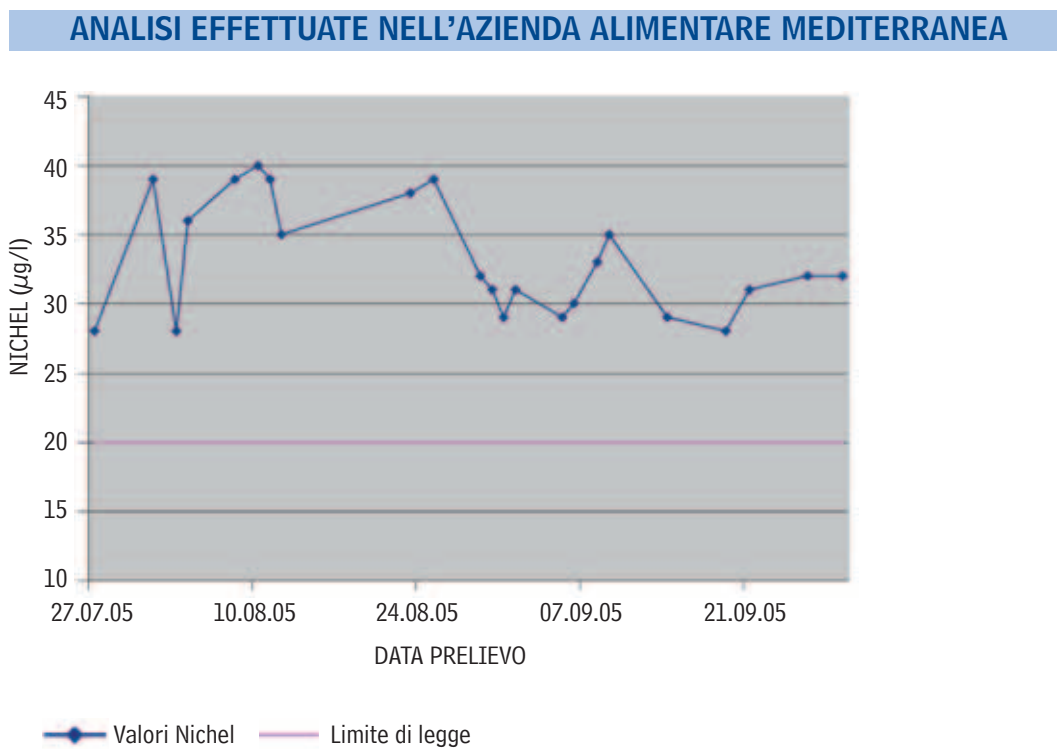
Preso atto dell'impossibilità di risolvere il problema mediante soluzioni note e mancando attendibili riferimenti di letteratura tecnica e scientifica, si è deciso di attuare uno specifico programma di ricerca guidato dal Dott. L. Coccagna. Alla luce di esperienze già condotte, in linea di principio si è esclusa la possibilità di impiegare trattamenti a membrana (R.O. - Osmosi Inversa e NF - NanoFiltrazione) in quanto, anche con procedimenti impiantistici avanzati, sarebbe comunque stata eccessiva la quantità di acqua persa con il rigetto, senza contare la necessità di rimineralizzare l'acqua trattata sia per ragioni tecnologiche (corrosività) che organolettiche. Fra le rimanenti ipotesi si riteneva che lo scambio ionico potesse essere la tecnologia più promettente rispetto al risultato pur rimanendo da valutare alcuni problemi tra i quali, ad esempio, "il super esaurimento della resina" ossia possibile "fuga" di Nichel dovuta a omessa rigenerazione oppure il "fouling" della resina stessa in caso di inefficace rigenerazione, cioè l'accumulo irreversibile del Nichel con conseguente progressiva riduzione della capacità di scambio. Inoltre, tenuto conto che lo scambio ionico avrebbe portato importanti cambiamenti nella matrice acqua, lo studio è stato allargato ad altre due tecnologie di possibile risultato positivo. In pratica dunque sono stati realizzati impianti pilota operanti in parallelo basati sulle seguenti tecnologie:

- SCAMBIO IONICO
- ADSORBIMENTO SU MINERALI SPECIFICI
- COAGULAZIONE/ADSORBIMENTO (COPRECIPITAZIONE) SU MEZZI FILTRANTI INERTI CONVENZIONALI

Poiché nel Comune di Silvano d'Orba è presente un'industria alimentare, attualmente servita con acqua di altri acquedotti trasportata con autocisterne, si è deciso di installare l'impianto pilota presso la centrale di rilancio dell'Azienda anche per poter utilizzare subito l'acqua trattata nel caso di risultati positivi.

**Tab. 4 - Analisi effettuate sull'acqua della rete di Silvano d'Orba presso il punto UNI e all'ingresso dell'Azienda Alimentare Mediterranea s.p.a. nel periodo della sperimentazione (acqua non utilizzata per le produzioni alimentari)**

| Data Prelievo | Nichel $\mu\text{g/l}$ | Punto Prelievo     | Data Prelievo | Nichel $\mu\text{g/l}$ | Punto Prelievo     |
|---------------|------------------------|--------------------|---------------|------------------------|--------------------|
| 12/04/05      | 35                     | Punto UNI          | 29/08/05      | 32                     | Azienda alimentare |
| 10/05/05      | 36                     | Punto UNI          | 30/08/05      | 31                     | Azienda alimentare |
| 06/06/05      | 44                     | Punto UNI          | 31/08/05      | 29                     | Azienda alimentare |
| 12/07/05      | 37                     | Punto UNI          | 01/09/05      | 31                     | Azienda alimentare |
| 27/07/05      | 28                     | Azienda alimentare | 05/09/05      | 29                     | Azienda alimentare |
| 01/08/05      | 39                     | Azienda alimentare | 06/09/05      | 30                     | Azienda alimentare |
| 03/08/05      | 28                     | Azienda alimentare | 08/09/05      | 33                     | Azienda alimentare |
| 04/08/05      | 36                     | Azienda alimentare | 09/09/05      | 35                     | Azienda alimentare |
| 08/08/05      | 39                     | Azienda alimentare | 14/09/05      | 29                     | Azienda alimentare |
| 10/08/05      | 40                     | Azienda alimentare | 19/09/05      | 28                     | Azienda alimentare |
| 11/08/05      | 39                     | Azienda alimentare | 21/09/05      | 31                     | Azienda alimentare |
| 12/08/05      | 35                     | Azienda alimentare | 26/09/05      | 32                     | Azienda alimentare |
| 23/08/05      | 38                     | Azienda alimentare | 29/09/05      | 32                     | Azienda alimentare |
| 25/08/05      | 39                     | Azienda alimentare |               |                        |                    |

**Grafico 4 - Analisi effettuate presso la rete di Silvano d'Orba nel Punto UNI****Grafico 5 - Analisi effettuate presso l'Azienda Alimentare Mediterranea prima di effettuare le prove**

## 3.1 Metodo con resine a scambio ionico

### 3.1.1. GENERALITÀ SULLO SCAMBIO IONICO

Lo scambio ionico è una reazione chimica reversibile, in cui gli ioni mobili di una matrice polimerica sono scambiati con gli ioni aventi simile carica elettrica ma diversa maggiore affinità; in particolare, si utilizza per la rimozione degli ioni disciolti costituenti la “Durezza” (Calcio e Magnesio).

Le matrici di scambio sono solidi porosi in genere resine sintetiche su cui sono innestati gruppi funzionali ionici responsabili dello scambio.

Gli ioni presenti in soluzione possono prendere il posto di questi ultimi e fissarsi alle resine. Lo scambio prosegue fino ad esaurimento dei siti disponibili e la capacità di scambio originale può poi essere ripristinata con opportuna rigenerazione.

La classificazione delle resine si basa sia sul tipo di ione scambiato:

- **Resine a scambio cationico.** Sostituiscono cationi, es.  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  o  $\text{H}^+$  (idrogenioni), con altri cationi indesiderati polivalenti. L'addolcimento dell'acqua, ossia la sostituzione di Calcio e Magnesio ne è l'applicazione più nota e frequente.
- **Resine a scambio anionico.** Rimuovono anioni come ad es.  $\text{NO}_3^-$  dalle acque contaminate di falda o di superficie, sostituendolo per lo più con Cloruro.

### 3.1.2. DESCRIZIONE E INSTALLAZIONE DELL'IMPIANTO PILOTA

Nella parte sperimentale si è deciso di utilizzare come impianto pilota un comune addolcitore domestico con le caratteristiche sotto elencate.

Addolcitore automatico CULLIGAN mod. MEDALLIST 915 METER (vedi Foto 1) composto da:

|   |
|---|
| N. 1 Programmatore elettronico a pistone 24 volt                                    |
| N. 1 Tank in acciaio a triplice protezione per contenimento lt. 15 di resine Cullex |
| N. 1 Kit aspirazione rigenerante  |
| N. 1 Kit scarico automatico acqua lavaggio  |
| N. 1 Kit autodisinfezione automatico  |
| N. 1 Serbatoio stoccaggio sale  |
| N. 1 Scioglitori sale   |

La rigenerazione dell'impianto viene effettuata a tempo o a volume ed è completamente automatica. Dovendosi eseguire controlli su tutti gli effluenti di rigenerazione, valutati complessivamente in circa 150 litri, è stata installata una vasca da 200 litri munita di tacche di livello e di scarico di fondo per raccogliere e campionare gli eluati delle varie fasi.

L'acqua trattata, in quanto priva di Nichel, veniva messa a disposizione dell'azienda.

In uscita dall'addolcitore è stato installato un misuratore di portata con contalitri per regolare la portata e disporre di un più esatto computo del rendimento di scambio; la regolazione della portata veniva gestita da due valvole di cui una di taratura vera e propria (da bloccare una volta tarata) e l'altra, a valle, utilizzata come “stop-valve”.



**Foto 1 – Impianto pilota installato presso Mediterranea S.p.A. Si osservano, da sinistra a destra, il serbatoio per la raccolta delle acque di rigenerazione, il contenitore della salamoia e lo scambiatore ionico.**

### 3.1.3. PROGRAMMA DI PROVE CON L'ADDOLCITORE

Sulla scorta dei dati tecnici dell'addolcitore "Medallist 915" si sono assunti i seguenti parametri operativi:

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| ● CAPACITÀ NOMINALE DI SCAMBIO                | 85 mc/°f                        |
| ● LIVELLO RIGENERATIVO PER CICLO              | 3,0 (4,5 – 6) Kg NaCl           |
| ● CAPACITÀ CICLICA TEORICA (durezza 23°f)     | 3,7 mc/ciclo                    |
| ● PORTATA IN SERVIZIO ORDINARIA               | 15 (10-20-30) L/min (0,75 mc/h) |
| ● DURATA TEORICA CICLO                        | 4 h circa                       |
| ● INTERVALLO MINIMO TRA DUE CICLI CONSECUTIVI | 6 h (per saturazione salamoia)  |

### 3.1.4. CAMPIONAMENTO ORDINARIO ACQUA TRATTATA

Per ogni ciclo di esaurimento resine, sono state effettuate, con frequenze prestabilite, campionature di acqua in corrispondenza di volumi di acqua trattata significativi per la definizione pratica del ciclo operativo:

- DOPO 0,1 MC PER LA VERIFICA DELL'EFFICACIA DELLA FASE DI RIGENERAZIONE (prelievo ogni 5 cicli circa)
- DOPO 2,0 MC OSSIA NELLA CONDIZIONE OPERATIVA "STANDARD" (prelievo ogni 10 cicli circa)
- DOPO CIRCA 3,5 MC CIOÈ IN PROSSIMITÀ DI FINE CICLO (variabile entro certi limiti in dipendenza di prefissate condizioni operative con prelievo ad ogni ciclo)



Detti prelievi erano appunto finalizzati a stabilire le condizioni operative ottimali da riportare in un eventuale impianto definitivo.

Con frequenza settimanale ("random") è stata eseguita una analisi "Controllo di Routine" come previsto dal D.Lgs. n.31. Allegato II. Tabella A., con aggiunta del parametro Nichel. Inoltre, sempre "random", sono state eseguite analisi microbiologiche dell'acqua greggia e della corrispondente acqua trattata.

### 3.1.5. CAMPIONAMENTO ORDINARIO ELUATI DI RIGENERAZIONE

Gli eluati di tutte le fasi di rigenerazione resine (rigenerazione e lavaggi) venivano regolarmente raccolti in un apposito serbatoio, e dopo accurata miscelazione, ne veniva prelevato un campione per l'analisi di Nichel, Calcio e Magnesio. In tal modo è stato possibile valutare la capacità di rimozione anche mediante calcoli di bilancio di massa.

### 3.1.6. PROVE DI INFLUENZA DELLA VARIAZIONE DI PORTATA E LIVELLO RIGENERATIVO

Sono state condotte ulteriori prove modificando il livello rigenerativo, utilizzando 3 Kg NaCl/ciclo, 4,5 Kg NaCl/ciclo (con una capacità di scambio pari a 400g CaCO<sub>3</sub>/Kg NaCl) e 6 Kg NaCl/ciclo.

Inoltre sono stati effettuati, per ciascun livello rigenerativo, 3 cicli di esaurimento alle seguenti portate:

- 10 L/min  $\approx$  40 BV/h (durata ciclo 6 h circa)
- 15 L/min  $\approx$  60 BV/h (durata ciclo 3 h circa) come da impostazioni iniziali
- 20 L/min  $\approx$  80 BV/h (durata ciclo 3 h circa)
- 30 L/min  $\approx$  120 BV/h (durata ciclo 2 h circa)

### 3.1.7. PROVE DI SUPER-ESAURIMENTO RESINE

A simulazione di una condizione d'uso dell'addolcitore in assenza di rigenerazioni, è stata eseguita una prova alla massima portata di servizio (30 L/min) con campionature da eseguire dopo i seguenti volumi d'acqua:

- 0,3 mc (tempo ciclo  $\approx$  6 min)
- 3,5 mc (tempo ciclo  $\approx$  2 h )  $\approx$  100% capacità ciclica teorica
- 5,0 mc (tempo ciclo  $\approx$  3 h )  $\approx$  150% capacità ciclica teorica
- 7,0 mc (tempo ciclo  $\approx$  4 h )  $\approx$  200% capacità ciclica teorica
- 10,5 mc (tempo ciclo  $\approx$  6 h )  $\approx$  300% capacità ciclica teorica
- 14,0 mc (tempo ciclo  $\approx$  8 h )  $\approx$  400% capacità ciclica teorica
- 17,5 mc (tempo ciclo  $\approx$  10 h )  $\approx$  500% capacità ciclica teorica

Ultimata la prova è stato necessario eseguire 2 rigenerazioni consecutive per ripristinare la capacità di scambio originale.

### 3.1.8. PROVA INQUINAMENTO RESINA

Ad intervalli di circa 10 cicli di esaurimento, veniva prelevato, immediatamente dopo il completamento della rigenerazione, un campione di resina di circa 10 ml (ottenuto da più campioni prelevati in punti diversi dell'addolcitore e miscelati tra loro).

Su tale campione è stata eseguita l'estrazione del Nichel per determinarne l'eventuale quantità irreversibilmente trattenuta dalla resina ("fouling").

**Tab. 5 – Risultati scambio ionico con super esaurimento**

| Parametri                     | u.m.                         | Acqua greggia | Acqua trattata sino al 90% del ciclo calcolato | Acqua trattata sino al 100% del ciclo teorico | Acqua trattata sino al 110% del ciclo teorico | Acqua trattata sino al 130% del ciclo teorico |
|-------------------------------|------------------------------|---------------|--|---|---|---|
| pH                            |                              | 7,2-7,8       | 7,2-7,8  | 7,2-7,8                                       | 7,2-7,8                                       | 7,2-7,8                                       |
| Conducibilità                 | 20°C $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 680-750       | 680-750  | 680-750                                       | 680-750                                       | 680-750                                       |
| Durezza                       | °F                           | 27-33         | < 0.5  | < 5   | < 10  | 20-25   |
| Silice                        | mg/L                         | 17-20         | 17-20  | 17-20   | 17-20   | 17-20   |
| Ca <sup>2+</sup>              | mg/L                         | 60-75         | < 0.5  | < 5   | 5-10  | 10-15   |
| Mg <sup>2+</sup>              | mg/L                         | 30-40         | < 0.5  | < 10  | 10-20   | 30-40   |
| Cl <sup>-</sup>               | mg/L                         | 120-140       | 120-140  | 120-140                                       | 120-140                                       | 120-140                                       |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/L                         | 240-250       | 240-250  | 240-250                                       | 240 – 250                                     | 240-250                                       |
| Nichel                        | $\mu\text{g}/\text{L}$       | 28-40         | < 3  | < 5   | 5-10  | 25 – 30                                       |

Si può osservare che sino al 110% del ciclo teorico il valore del Nichel rimane nei limiti di legge.

**Tab. 6 - Autopsia delle resine dopo la conclusione dei test**

| Parametri | u.m.         | Resina "bianco" | Resina esaurita prima di rigenerazione a pH 7,5 | Resina rigenerata a pH 7,5 | Resina esaurita in contatto con acqua a pH >12 | Rigenerazione standard (lavaggio e risciacquo con acqua a pH=7,5) della resina dopo contatto pH >12 |
|-----------|--------------|-----------------|---|----------------------------|--|---|
| Umidità   | %            | 45,65           | 47,45   | 55,29                      | 49,19  | 45,65   |
| Nichel    | mg/Kg resina | 2,6             | 27  | 4,1                        | 22   | 21  |
| Nichel    | mg/L resina  | 1,1             | 11  | 1,5                        | 8,9  | 8,4   |

### 3.1.9. CONCLUSIONI

Al termine di un numero complessivo di 23 cicli è stato possibile trarre le seguenti conclusioni: Lo scambio del Nichel è analogo allo scambio di Calcio e Magnesio.

- Il Nichel viene rimosso insieme con la durezza con una efficienza > 95%
- La rigenerazione è fattibile nelle condizioni standard dell'addolcimento
- Il bilancio di materia conferma la completa rigenerazione (la somma di Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> nell'acqua di rigenerazione corrisponde alla loro rimozione calcolata nell'acqua greggia)

- L'esaurimento della resina oltre il suo limite determina una perdita quasi contemporanea di ioni così come atteso (nell'ordine:  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ); cioè il monitoraggio della durezza può attendibilmente surrogare quello del Nichel
- Un "fouling" permanente della resina può avvenire solo in condizioni forzate irrealistiche (es.: elevato innalzamento del pH dopo esaurimento della resina che provoca una precipitazione dell'Idrossido di Nichel all'interno dei pori della resina stessa). In tal caso la sua rimozione non è più possibile in condizioni standard ed è perciò necessario riportarlo alla forma ionica mediante acidificazione

I risultati dal punto di vista quali-quantitativo sono stati pienamente soddisfacenti, buoni anche da un punto di vista gestionale. Lo scambio ionico e' cioè una tecnologia affidabile per la rimozione totale del Nichel senza necessita' di rispettare particolari condizioni di utilizzo; e' tuttavia consigliabile eseguire controlli periodici dell'accumulo di Nichel nella resina in caso di possibili incrementi del pH.

## 3.2 Metodo di adsorbimento su minerali specifici

### 3.2.1. GENERALITÀ

Questo metodo utilizza minerali porosi artificialmente preparati per esaltare le capacità adsorbenti dei siti attivi. In commercio esistono svariati tipi di minerali adsorbenti spesso impiegati per rimuovere diverse specie ioniche e/o molecolari in base ad una affinità di tipo elettrostatica.

### 3.2.2. DESCRIZIONE E INSTALLAZIONE DELL'IMPIANTO PILOTA

Mancando completamente riferimenti in letteratura, si è ritenuto utile sperimentare minerali già presenti in commercio, nati per avere una spiccata attività adsorbente nei confronti di numerosi inquinanti (Arsenico, Ferro, Manganese, Fluoruri ecc..). In particolare quello teoricamente ritenuto più efficace è stato l'Ossido-Idrossido di Ferro.

Per utilizzare questa tecnologia parallelamente a quella di scambio ionico, è stato installato un filtro automatico Culligan Mod. CULBROOK 10 con contenitore a forma cilindrica verticale con il corpo in acciaio protetto all'interno da una pellicola di materiale plastico ed all'esterno da un involucro rigido, anch'esso in materiale plastico. I filtri sono dotati di Twist-Cap per un facile riempimento di minerali. La testata di controllo delle varie fasi operative è costituita da una valvola idraulica comandata dal programmatore elettronico Medallist Filter che regola le fasi di servizio, lavaggio in controcorrente e risciacquo. Il lavaggio può essere avviato sia automaticamente che manualmente, senza interferire sull'automatismo prefissato. Le caratteristiche del filtro sono le seguenti:

|                                   |   |                           |
|-----------------------------------|---|---------------------------|
| Portata massima                   | : | 1,0 m <sup>3</sup> /h     |
| Perdita di carico                 | : | max 1,1 bar               |
| Pressione operativa               | : | min. 1,5 - max 7 bar      |
| Pressione di collaudo             | : | 10 bar                    |
| Durata del ciclo di lavaggio      | : | 15-20 minuti              |
| Portata richiesta per il lavaggio | : | max 1,2 m <sup>3</sup> /h |
| Volume d'acqua per il lavaggio    | : | circa 0,32 m <sup>3</sup> |
| Raccordi entrata/uscita e scarico | : | Ø 3/4" filettato          |
| Ingombro                          | : | mm 320 x 350 x 1420 h     |
| Alimentazione elettrica           | : | 24-230 V - 50 Hz          |

La stessa pompa impiegata per l'addolcitore, tramite l'installazione di opportune valvole di isolamento delle singole apparecchiature, era utilizzata anche per questo filtro. Analogamente all'installazione eseguita per l'addolcitore, è stato installato un misuratore di portata/contaltri all'uscita del filtro. Per il dosaggio dei reagenti in base al programma di prove, sono state installate a monte del filtro due pompe dosatrici antiacido per il dosaggio dei correttivi di pH e coagulanti metallici; immediatamente a valle dei punti di iniezione la tubazione presenta un paio di "gomiti" per assicurare la turbolenza necessaria alla miscelazione.

Le pompe dosatrici utilizzate sono della serie CONCEPT PLUS 1000 (per il dosaggio di liquidi), ad azionamento elettromagnetico; il sistema di pompaggio è a membrana e il comando avviene mediante microprocessore.

La portata poteva essere modificata manualmente dal 10% al 100% per mezzo di una manopola ed inoltre mediante una seconda viene regolata la cadenza, con passi del 10%, per un dosaggio minimo in rapporto 1:1000 della portata massima.

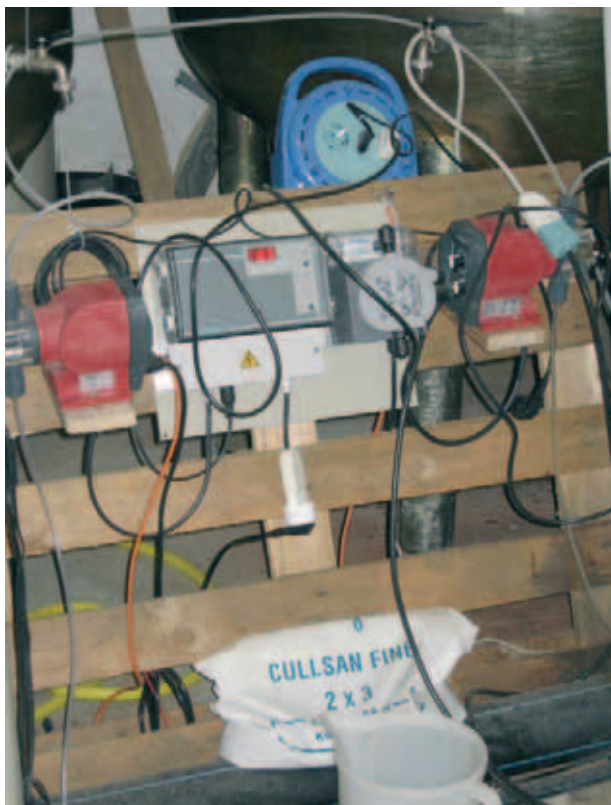


**Foto 2 – Filtro Culligan Cullbrook 10, impiegati sia con mezzi filtranti adsorbenti che con mezzi filtranti inerti (coagulazione/adsorbimento)**

### 3.2.3. PROGRAMMA DI PROVE CON MEZZI FILTRANTI ADSORBENTI (OSSIDO-IDROSSIDO FERRICO)

Sulla scorta dei dati tecnici relativi al filtro Culligan Cullbrook 10", sono state adottate le seguenti condizioni operative ordinarie:

- Velocità di filtrazione ..... 15 m/h
- Portata ..... 12,5 L/min (0,75 mc/h)
- Volume medio massa filtrante ..... 45 litri circa
- Tempo di contatto medio (EBCT) ..... 3,6 min. circa



**Foto 3 – Pompe dosatrici impiegate per aggiustamento del pH e per il dosaggio dei coagulanti.**

Il minerale costituito da ossidi idrati di Ferro (III) è stato preliminarmente condizionato mediante un periodo di funzionamento continuo di circa 4 ore (comunque fino a stabilizzazione della portata e della perdita di carico).

Durante un periodo di 3 giorni consecutivi è stato valutato il risultato qualitativo di rimozione e l'influenza del pH.

Per ciascun giorno di prova l'impianto ha lavorato per circa 6-8 ore ai seguenti pH:

- Tal quale (pH = 7,2-7,3)
- pH = 6,5
- pH = 8,0
- Tal quale a conferma

Il campionamento è stato eseguito ogni 2-3 ore con analisi del Nichel in uscita dal filtro.

**Tab. 7 – Risultati con Ossido-Idrossido Ferrico**

| Parametri        | u.m.           | Acqua greggia | Acqua trattata mc cumulati |       |       |       |       |       |       |       |              |       |
|------------------|----------------|---------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|
|                  |                |               | a 12,5 L/min.              |       |       |       |       |       |       |       | a 6,5 L/min. |       |
|                  |                |               | 1,550                      | 16,20 | 29,70 | 45,97 | 61,47 | 77,78 | 95,16 | 143,0 | 186,0        | 222,2 |
| pH               | m <sup>3</sup> | 7,2-7,8       | 6,44                       | 7,23  | 7,22  | 7,72  | 7,38  | 7,35  | 8,03  | 7,43  | 7,27         | 7,33  |
| Silice           | mg/l           | 18-19         | 0,58                       | 10,9  | 13,1  | 15,3  | 16,3  | 17,9  | 16,2  | 17,3  | 16,9         | 15,1  |
| HCO <sub>3</sub> | mg/l           | 250           | 113                        | 250   | 250   | 250   | 250   | 250   | 250   | 250   | 250          | 250   |
| Nichel           | μg/l           | 28-33         | 14                         | 6,9   | 9,0   | 25    | 23    | 19    | 19    | 23    | 1,9          | 20    |

Quantità di minerale: 32 kg



### 3.2.4. CONCLUSIONI

I dati raccolti consentono di concludere che questa tecnologia non dà risultati affidabili e costanti e ha costi di esercizio comunque elevati.

Si è riscontrata una limitata capacità di rimozione dall'inizio del trattamento (30-50%) ed una dipendenza dal pH. In base a questi risultati si è preferito abbandonare il filone di ricerca basato sui mezzi adsorbenti di questo tipo per passare immediatamente alle prove di coagulazione/adsorbimento su mezzi filtranti inerti in quanto, appunto, è risultata evidente l'azione assai più decisiva del pH rispetto al ruolo del minerale.

## 3.3 Metodo con mezzi filtranti inerti (adsorbimento/coagulazione)

### 3.3.1. GENERALITÀ

Questo metodo sfrutta il principio della coagulazione, seguita da filtri normali o di tipo multimedia per una più efficace filtrazione "fisico-meccanica" o di adsorbimento.

I filtri multimedia (o multi-strato) hanno alcune caratteristiche peculiari.

Innanzitutto, in generale, è noto che la rimozione dei solidi sospesi è tanto minore quanto è maggiore la porosità del mezzo filtrante, quindi, più è fine il mezzo filtrante, tanto migliore sarà la sua capacità di filtrazione.

Inoltre la geometria dei pori viene continuamente modificata con l'aumento del deposito specifico. Infatti è come se, specialmente in superficie, il minerale filtrante diventasse sempre più fine col procedere della filtrazione. Da qui la convenienza, anche solo intuitiva, di poter disporre di mezzi filtranti a granulometria decrescente nella direzione del flusso. Ciò può però essere ottenuto in pratica solo se la densità del minerale aumenta in pari misura nella stessa direzione. Infatti se così non fosse, per effetto del controlavaggio, la stratificazione sarebbe sempre "ribaltata", rispetto all'ottimale auspicato.

I filtri multistrato sono appunto concepiti per corrispondere a questi principi fondamentali della filtrazione.

### 3.3.2. DESCRIZIONE E INSTALLAZIONE DELL'IMPIANTO PILOTA

Questa sperimentazione è stata eseguita sullo stesso impianto usato per il metodo di adsorbimento su minerali, cambiando solo il materiale di filtrazione e i prodotti chimici dosati (vedi Foto 2-3).

### 3.3.3. PROGRAMMA DI PROVE CON MEZZO FILTRANTE INERTE

Queste prove sono state eseguite per verificare la possibilità di rimuovere il Nichel mediante reazioni di adsorbimento/coagulazione con l'impiego di coagulanti metallici utilizzando il Cloruro Ferrico. Sulla scorta dei dati tecnici del filtro Cullbrook, sono state adottate le seguenti condizioni operative:

- Superficie filtrante  $\approx 0,05 \text{ m}^2$
- Velocità di filtrazione  $= 15 \text{ m/h}$
- Portata  $= 0,75 \text{ mc/h}$

### 3.3.4. PROVE CON DOSAGGIO DI CLORURO FERRICO

#### a) Influenza del dosaggio

Con periodi di esercizio di circa 3 ore, sono stati sperimentati i seguenti dosaggi di Cloruro Ferrico (espressi come mg/L Fe):

- 0,5 mg/L
- 1,0 mg/L
- 2,0 mg/L

Al termine di ogni prova è stato eseguito il lavaggio del filtro. In corrispondenza di ogni dosaggio sono stati prelevati 3 campioni per analisi di Nichel e Ferro (dopo 10 min.  $\approx$  2,5 BV dall'inizio della filtrazione, dopo 1-1,5 h e poco prima del termine della prova).

Criteri di valutazione sono state le fughe di Nichel e di Ferro.

Se nell'arco delle 3 ore la fuga di Ferro superava 0,2 mg/L, la relativa prova era scartata. Per ogni prova "breve" con risultati soddisfacenti veniva eseguita una ripetizione con cicli di filtrazione "lunghi" (almeno 8 ore), con prelievi (una sola volta IN e sempre OUT) ogni ora circa fino al manifestarsi di una fuga di Nichel  $\geq 20 \mu\text{g/L}$  o di Ferro  $\geq 0,2 \text{ mg/L}$ .

Si è ritenuto che la fuga di Ferro potesse essere considerata come "tracciante" anche della fuga di Nichel, quindi sono state eseguite delle prove per accertare ciò e poter quindi utilizzare il Test Kit del Ferro per seguire sul posto il ciclo di filtrazione.

#### b) Influenza del pH

Individuato il dosaggio di Ferro migliore, sono stati ripetuti i cicli "lunghi" con aggiustamento del pH a:

- pH = 6,5
- pH = 8,0

#### c) Influenza della velocità di filtrazione

Sulla base dei risultati ottenuti con i cicli lunghi a) e b), sono stati ripetuti almeno 2 cicli di filtrazione a velocità scelta secondo il "trend" accertato.

**Tab. 8 a 11 – Risultati con dosaggio di Cloruro Ferrico in diverse condizioni operative**

| Parametri | u.m. | Acqua greggia | Valori |      |      |      |      |      |      |
|-----------|------|---------------|--------|------|------|------|------|------|------|
| pH        |      | 7,10          | 7,78   | 7,93 | 8,19 | 8,38 | 8,57 | 8,78 | 8,86 |
| Nichel    | μg/l | 34            | 28     | 25   | 32   | 24   | 18   | 22   | 24   |
| Durezza   | °F   | 27            | 27     | 27   | 19   | 19   | 19   | 16   | 18   |
| Calcio    | mg/l | 57            | 57     | 57   | 36   | 34   | 35   | 25   | 31   |
| Magnesio  | mg/l | 30            | 30     | 30   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   |

Rimozione vs pH

Q = 12 L/min.

| Parametri | u.m. | Acqua greggia | pH = 8,4 Dosaggio Fe <sup>3+</sup> mg/L |    |    |
|-----------|------|---------------|---|----|----|
|           |      |               | 0,5                                     | 1  | 3  |
| Nichel    | μg/l | 29            | 20                                      | 18 | 16 |
| Durezza   | °F   | 24            | 24                                      | 23 | 25 |
| Calcio    | mg/l | 50            | 50                                      | 46 | 51 |
| Magensio  | mg/l | 29            | 29                                      | 29 | 29 |

Rimozione vs Dosaggio Fe mg/L      Q = 12 L/min.

| Parametri | u.m. | Acqua greggia | pH = 8,6 Dosaggio Fe <sup>3+</sup> mg/L |       |   |
|-----------|------|---------------|---|-------|---|
|           |      |               | 0,5                                     | 1     | 3 |
| Nichel    | μg/l | 29            | 13-14                                   | 14-15 | — |
| Durezza   | °F   | 23            | 18,5-19                                 | 17-18 | — |
| Calcio    | mg/l | 52            | 36                                      | 36    | — |
| Magensio  | mg/l | 24            | 24                                      | 24    | — |

Rimozione vs Dosaggio Fe mg/L      Q = 12 L/min.

| Parametri | u.m. | Acqua greggia | pH = 8,8-9,00 Dosaggio Fe <sup>3+</sup> mg/L |       |       |
|-----------|------|---------------|--|-------|-------|
|           |      |               | 0,5  | 1     | 3     |
| Nichel    | μg/l | 26            | —  | 11-13 | 9-10  |
| Durezza   | °F   | 25            | —  | 17    | 16-17 |
| Calcio    | mg/l | 54            | —  | 22-26 | 19-22 |
| Magensio  | mg/l | 29            | —  | 28    | 28    |

Rimozione vs Dosaggio Fe mg/L      Q = 12 L/min.

### 3.3.5. CONCLUSIONI

Le prove con Cloruro Ferrico hanno dimostrato che la rimozione del Nichel aumenta con il pH e con il conseguente addolcimento chimico (cioè il Nichel tende a co-precipitare con il Calcare) e che l'azione del Ferro è di semplice coagulazione/flocculazione. Perciò, anche se questo trattamento potrebbe essere in pratica utilizzato, è tuttavia elevato il rischio di "impaccamento" dei filtri.

## 3.4 Considerazioni finali – Fase I

Alla luce delle prove illustrate, si è concluso che il metodo delle resine a scambio ionico è risultato il migliore in quanto più efficiente e facilmente gestibile. Inoltre anche il costo di gestione per prodotti di consumo è risultato inferiore rispetto al trattamento di coagulazione/adsorbimento (circa 0,13 euro/m<sup>3</sup> invece di 0,17 euro/m<sup>3</sup>), senza considerare i costi di trattamento dei reflui di lavaggio e le maggiori difficoltà gestionali.

## 4. Impianto in scala reale utilizzato per la rimozione del Nichel

Alla luce dei risultati ottenuti si è deciso di installare un impianto reale, messo in esercizio nel mese di Luglio 2006, in grado di ridurre il Nichel da circa  $35 \mu\text{g/l}$  a  $2-5 \mu\text{g/l}$  per poi ottenere una miscela con acqua greggia e un valore finale inferiore a  $20 \mu\text{g/l}$  (rapporto di miscelazione circa 60:40).

L'impianto, installato in container (sul posto non erano disponibili edifici in muratura), era composto da 2 gruppi di addolcimento acqua mod. ULTRA LINE HB 1400 DUPLEX della ditta Culligan.

Affinché il sistema potesse funzionare, è stato necessario sostituire le elettropompe sommerse installate nei pozzi con altre di portata e pressione compatibili con l'impianto di trattamento e successivamente installare un serbatoio di raccolta dell'acqua trattata e collegare in serie altre pompe di rilancio in modo da poter sollevare l'acqua miscelata fino al serbatoio piezometrico del Comune (vedi Foto 7).

La messa in funzione dell'impianto è avvenuta il 14 Agosto 2006 e nei giorni successivi sono state eseguite le operazioni di calibratura per ottimizzare il ciclo di addolcimento (livello rigenerativo, portata, ecc...) in modo da potere eseguire la rigenerazione al tempo prestabilito.

### 4.1 CARATTERISTICHE DELL'ADDOLCITORE AUTOMATICO "ULTRA LINE HB 1400 48 B.S."

L'addolcitore ULTRA LINE è un apparecchio specifico per la rimozione della durezza (Calcio e Magnesio) e del Nichel, mediante resine scambiatrici selezionate e adatte al contatto con acqua per uso alimentare, tipo Cullex cationiche forti in ciclo sodico, normalmente rigenerabili con sale marino. Al termine del ciclo produttivo, da predeterminare in funzione del grado di durezza dell'acqua e del contenuto di Nichel, l'apparecchio effettua automaticamente la rigenerazione aspirando la soluzione rigenerante dall'apposito contenitore mediante un eietto-  
tore in bronzo, senza bisogno di elettropompe supplementari. L'impianto è costituito dall'addolcitore vero e proprio contenente le resine scambiatrici, comprensivo di batteria frontale di manovra per il controllo automatico delle fasi di produzione e rigenerazione, e da un contenitore in polietilene per lo stoccaggio e la dissoluzione del rigenerante, corredato dei necessari accessori.

Il contenitore delle resine a forma cilindrica verticale è costruito in lamiera di acciaio elettrosaldato con fondi bombati e bordati; il ciclo di verniciatura comprende le seguenti fasi:

- internamente: processo di sabbiatura grado SA  $2\frac{1}{2}$  - 3 ed applicazione di una mano di polvere termoindurente epossidica atossica per alimenti con cottura a forno (spessore  $250 \mu\text{m}$ ).
- esternamente: processo di sabbiatura grado SA 2 ed applicazione di una mano a freddo di polvere poliestere termoindurente con cottura a forno (spessore  $100 \mu\text{m}$ ).

La batteria di manovra, che controlla le varie fasi operative, è costituita da 5 valvole indipendenti in NORYL del tipo idropneumatico a diaframma, intercollegate con tubazioni e raccordi in PVC atossico adatto per uso idropotabile. Sulla linea d'aspirazione e mandata del rigenerante è inoltre installata una valvola a solenoide con corpo in bronzo. Il funzionamento dell'impianto è gestito per mezzo di un programmatore elettronico a microprocessore con tastiera di programmazione di tutte le operazioni di servizio-rigenerazione e display luminoso per segnalazione dell'attuale stato operativo; mentre il comando diretto delle valvole a diaframma avviene attraverso il pilota distributore rotativo. Sia il programmatore elettronico che il pilota sono alloggiati nella propria custodia con frontale trasparente ed installati direttamente a bordo dell'addolcitore.

Per soddisfare una produzione continuativa di acqua addolcita, l'impianto è stato realizzato mediante due unità gestite da un apposito automatismo denominato "VOLUMETRIC DUPLEX ALTERNATOR"; tale automatismo comprende un contatore volumetrico ad impulsi di adeguato diametro, oltre al programmatore per duplex (PLM) in sostituzione di quelli singoli montati su ogni colonna.

Il PLM alterna perciò il funzionamento delle due colonne secondo volumi predeterminati d'acqua addolcita, corrispondenti al numero d'impulsi trasmessi ciclicamente dall'apposito contatore volumetrico, in modo da avere sempre una unità in servizio produttivo ed una in rigenerazione o attesa/servizio.



### CARATTERISTICHE TECNICHE

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| Resina scambiatrice "Cullex" .....              | litri 1296                      |
| Capacità ciclica di scambio .....               | max. 325 m <sup>3</sup> d'acqua |
| Consumo di rigenerante corrispondente .....     | 283 kg NaCl/ciclo               |
| Portata massima .....                           | 40 m <sup>3</sup> /h            |
| Perdita di carico alla portata massima .....    | 1,5 bar circa                   |
| Pressione massima di esercizio .....            | 7 bar                           |
| Pressione min. per la rigenerazione .....       | 2 bar                           |
| Pressione di collaudo .....                     | 10,5 bar                        |
| Durata del ciclo di rigenerazione .....         | 70 minuti circa                 |
| Portata richiesta per la rigenerazione .....    | max. 9,1 m <sup>3</sup> /h      |
| Volume scarichi di rigenerazione .....          | 5 m <sup>3</sup> circa          |
| Capacità del contenitore rigenerante .....      | 2100 kg di sale                 |
| Peso .....                                      | 1975 kg circa                   |
| Diametro e altezza del contenitore resine ..... | 1200 x 2200 mm                  |
| Diametro e altezza del contenitore sale .....   | 1580 x 1260 mm                  |
| Alimentazione elettrica .....                   | 24-110-230 V - 50 Hz            |

L'impianto riesce a fornire circa 5 l/s di acqua trattata che vengono in seguito miscelati con acqua della rete per ottenere una portata finale di circa 11-12 l/s, (mediamente il 45% di acqua trattata). In questo modo si è riusciti a mantenere la concentrazione di Nichel nell'acqua miscelata costantemente al di sotto dei 20 µg/l.





Foto 4 – Container che alloggia gli impianti reali per la rimozione del Nichel



Foto 5 – Visita ufficiale al nuovo impianto per la Rimozione del Nichel





Foto 6 – Impianto - Fase I



Foto 7 – Stazione di pompaggio

In breve, il funzionamento dell'impianto avviene facendo percolare l'acqua greggia in pressione attraverso un letto di resina che consente la rimozione pressoché totale dei cationi polivalenti presenti nell'acqua (non solo cioè del Nichel ma anche degli altri cationi quali Calcio, Magnesio, ecc... presenti in ben più elevata concentrazione) e la loro sostituzione con ioni Sodio ( $\text{Na}^+$ ) fino ad esaurimento della resina stessa. Di fatto tale impianto corrisponde ad un tradizionale addolcitore.

A questo punto il ciclo di produzione viene interrotto e la resina è rigenerata facendo percolare su di essa Cloruro Sodico ( $\text{NaCl}$ ) in elevata concentrazione. Dopo alcuni lavaggi e risciacqui la resina può quindi riprendere il suo servizio.

E', in conclusione, evidente che l'esaurimento della resina avviene solo in minima misura a causa della presenza di Nichel. Al fine di ridurre la dimensione dell'impianto, e quindi anche il suo costo, l'impianto stesso è stato dimensionato per eseguire 2 rigenerazioni al giorno della durata di circa 45 minuti ciascuna.

## 4.2 Risultati del trattamento

Nel periodo di prova si è ottenuta la progressiva riduzione del Nichel nell'acqua di rete fino a rientrare nei limiti stabiliti dal DLgs. 31/01.

Nella seguente Tab. 12 si elencano i valori rilevati sui campioni d'acqua prelevati nel punto UNI dal Gestore e dall'ASL e quelli relativi alle prestazioni dell'impianto.

**Punto UNI ASL:** prelievo da punto UNI eseguito dall'ASL

**IN Filtri:** prelievo all'ingresso dei filtri

**OUT Filtri:** prelievo all'uscita dei filtri

**Tab. 12 – Valori rilevati sui campioni d'acqua prelevati nel punto UNI dal Gestore e dall'ASL.**

| Data       | Parametro              | IN Filtri | OUT filtri | Punto UNI | Punto UNI ASL |
|------------|------------------------|-----------|------------|-----------|---------------|
| 16/08/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ | 40        | 4,1        | 27        |               |
| 18/08/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ | 40        | 8,1        |           |               |
| 23/08/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           | 3,2        |           |               |
| 24/08/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           | 0,1        |           |               |
| 25/08/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           | 6,3        |           |               |
| 28/08/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           | 5,2        |           |               |
| 29/08/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           | 1,4        |           |               |
| 30/08/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           | 2,6        |           |               |
| 05/09/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           | 2,7        | 36        |               |
| 06/09/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           | 1,8        | 31        |               |
| 08/09/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           |            | 32        |               |
| 18/09/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           |            | 32        |               |
| 25/09/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ | 33        | 5,7        | 19        | 20            |
| 04/10/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           |            | 21        |               |
| 20/10/2006 | Nichel $\mu\text{g/l}$ |           |            | 15        |               |

Dopo alcuni mesi di esercizio, i consumi reali registrati da ACOS-Gestione Acque sono qui di seguito riportati:

Portata di acqua trattata al giorno con  $Ni < 20 \mu g/L$  :  $5 L/sec = \text{circa } 400 m^3/\text{giorno}$

Consumo sale (NaCl) per la rigenerazione delle resine:  $400 Kg/\text{giorno}$   
( $1 Kg NaCl/m^3$ : tale consumo è risultato un po' superiore al teorico previsto in quanto si è innalzato il livello rigenerativo per rendere possibile l'ottenimento di cicli operativi di 12 ore).

Costo del sale:  $0,15 \text{ €/Kg}$

Costo giornaliero sale:  $0,15 \text{ €/Kg} \times 400 \text{ Kg/giorno} = 60 \text{ €/giorno}$

Costo di mano d'opera (circa 15 h/settimana):  $\text{circa } 54 \text{ €/giorno}$

Costo gestionale complessivo:  $60 + 54 = 114 \text{ €/giorno}$

Costo unitario per  $m^3$  :  $(114 \text{ €/giorno} : 400 m^3/\text{giorno}) = \text{circa } 0,28 \text{ €/m}^3$

Costo unitario:  $\text{circa } 0,28 \text{ €/m}^3$

È quindi evidente che, pur avendo prioritariamente risolto il problema della protezione del consumatore, i costi relativi erano certamente elevati e ciò ha stimolato gli autori della ricerca a mantenere una costante attenzione verso le novità proposte dalla letteratura scientifica e dal mercato.

## 5. Nuova sperimentazione – Fase II

La costante attenzione cui si faceva accenno alla fine del precedente capitolo ha avuto interessanti sviluppi di collaborazione a livello internazionale quando è stato possibile ottenere campionature della nuova resina adsorbente accreditata di ottime caratteristiche. Pertanto parallelamente all'impianto vero è stato messo in funzione l'impianto pilota già usato in precedenza.

### 5.1 Cenni sulla tecnologia

La resina utilizzata è stata fornita dalla società Lanxess ed è denominata TP207. Anche in questo caso l'acqua da trattare viene fatta percolare in pressione su di un letto di resine (o meglio di "2 letti" in serie). La resina dopo un immediato esaurimento dei siti di scambio ionico prosegue una azione di rimozione specifica nei confronti del Nichel mediante legami di "chelazione" selettivi. L'impianto pilota era (ed è) costituito da 2 contenitori nei quali è stata posta tutta la resina ottenuta per la sperimentazione (25 L) in parti uguali (12,5 L per ciascun filtro).

### 5.2 Modalità di funzionamento

La portata operativa iniziale è stata fissata a circa 600 L/h corrispondenti a  $600 : 25 = 24$  V/V·h (volume per volume/ora) o "BV"/h (BV = "Bed Volume" secondo la terminologia anglosassone). Nel corso dell'esercizio dell'impianto pilota si è constatato che, per ragioni idrauliche, in occasione della rigenerazione degli addolcitori, si aveva un forte incremento della pressione (e quindi della portata) sull'impianto pilota, operante in parallelo, di circa il 50%. Pertanto venivano effettuati campionamenti anche in questa circostanza, che simulava, non solo una condizione di minore tempo di contatto, ma anche di "stress" ossia di repentini cambiamenti di velocità che ordinariamente non sono mai graditi in qualsiasi sistema di filtrazione. I grafici e le tabelle successive confermano questa ipotesi ma anche il fatto che il secondo filtro è in grado di tollerare perfettamente l'aumento di fuga di Nichel dalla prima unità filtrante e, caso di rotture o manutenzioni, potrà consentire di trattare maggiori portate ovvero di lavorare con una sola linea di trattamento. Poiché dopo quasi 2 mesi di funzionamento non erano state osservati segni di "cedimento", ossia fughe di Nichel significative, è stata elevata la portata di esercizio a 900 L/h (= 36 V/V·h). Di conseguenza anche la portata di picco sopra descritta aumentava fino a circa 1400 L/h (= 56 V/V·h).



**Foto 8 – Impianto pilota con nuova resina**

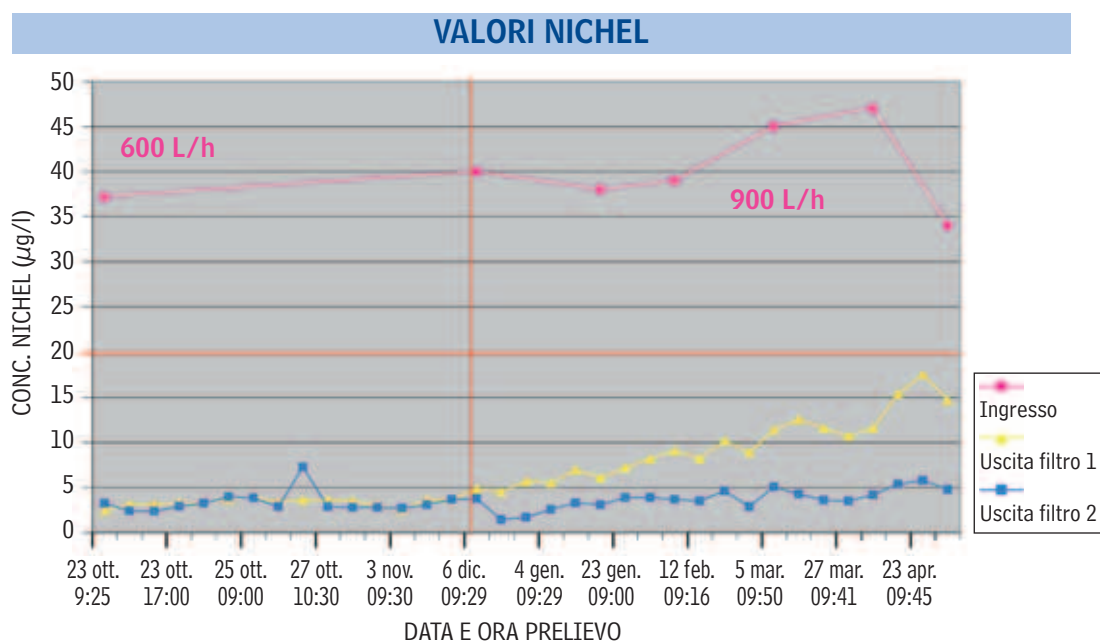
Di seguito si riportano le Tabelle (13 e 14) ed i corrispondenti Grafici (6 e 7) relativi alle concentrazioni di Nichel nelle condizione operative descritte.

**Tab. 13 – Risultati delle analisi effettuate all'ingresso e alle uscite dei filtri in condizioni di esercizio ordinarie (600 L/h fino il 06/12/2006 e poi a 900L/h)**

| Ora e Data Prelievo |            | Portata | Ingresso<br>(Ni in $\mu\text{g/l}$ ) | Uscita Filtri 1<br>(Ni in $\mu\text{g/l}$ ) | Uscita Filtri 2<br>(Ni in $\mu\text{g/l}$ ) |
|---------------------|------------|---------|--------------------------------------|---|---|
| ore 09:25           | 23/10/2006 | 600 l/h | 37                                   | 2,5   | 3,3   |
| ore 11:00           | 23/10/2006 | 600 l/h |                                      | 3,2   | 2,4   |
| ore 13:00           | 23/10/2006 | 600 l/h |                                      | 3,1   | 2,4   |
| ore 17:00           | 23/10/2006 | 600 l/h |                                      | 3,4   | 2,9   |
| ore 19:00           | 23/10/2006 | 600 l/h |                                      | 3,3   | 3,3   |
| ore 09:00           | 24/10/2006 | 600 l/h |                                      | 3,7   | 4   |
| ore 09:00           | 25/10/2006 | 600 l/h |                                      | 4   | 3,9   |
| ore 09:00           | 26/10/2006 | 600 l/h |                                      | 3,3   | 2,9   |
| ore 11:30           | 26/10/2007 | 600 l/h |                                      | 3,7   | 7,3   |
| ore 10:30           | 27/10/2007 | 600 l/h |                                      | 3,6   | 2,9   |
| ore 09:30           | 30/10/2007 | 600 l/h |                                      | 3,5   | 2,8   |
| ore 09:50           | 02/11/2007 | 600 l/h |                                      | 3,1   | 2,8   |
| ore 09:30           | 03/11/2007 | 600 l/h |                                      | 2,5   | 2,7   |
| ore 09:30           | 06/11/2007 | 600 l/h |                                      | 3,7   | 3,1   |
| ore 09:30           | 10/11/2007 | 600 l/h |                                      | 3,7   | 3,7   |
| ore 09:30           | 06/12/2007 | 900 l/h | 40                                   | 4,9   | 3,8   |
| ore 09:30           | 11/12/2007 | 900 l/h |                                      | 4,5   | 1,5   |
| ore 09:30           | 18/12/2007 | 900 l/h |                                      | 5,7   | 1,7   |
| ore 09:30           | 04/01/2007 | 900 l/h |                                      | 5,5   | 2,6   |
| ore 09:30           | 08/01/2007 | 900 l/h |                                      | 7   | 3,3   |
| ore 09:00           | 16/01/2007 | 900 l/h | 38                                   | 6,1   | 3,1   |
| ore 09:00           | 23/01/2007 | 900 l/h |                                      | 7,2   | 3,9   |
| ore 10:39           | 23/01/2007 | 900 l/h |                                      | 12,0  | 6,0   |
| ore 09:11           | 30/01/2007 | 900 l/h |                                      | 8,2   | 3,9   |
| ore 10:39           | 30/01/2007 | 900 l/h |                                      | 12,1  | 3,8   |
| ore 09:34           | 07/02/2007 | 900 l/h | 39,0                                 | 9,1   | 3,7   |
| ore 10:39           | 07/02/2007 | 900 l/h |                                      | 9,5   | 4,1   |
| ore 09:16           | 12/02/2007 | 900 l/h |                                      | 8,2   | 3,2   |
| ore 10:39           | 12/02/2007 | 900 l/h |                                      | 13,2  | 3,5   |
| ore 09:31           | 19/02/2007 | 900 l/h |                                      | 10,2  | 4,6   |
| ore 10:39           | 19/02/2007 | 900 l/h |                                      | 13,9  | 4,5   |
| ore 09:21           | 26/02/2007 | 900 l/h |                                      | 8,9   | 2,9   |
| ore 10:39           | 26/02/2007 | 900 l/h |                                      | 12,0  | 3,1   |
| ore 09:50           | 05/03/2007 | 900 l/h | 45,0                                 | 11,4  | 5,1   |
| ore 10:39           | 05/03/2007 | 900 l/h |                                      | 15,0  | 5,4   |
| ore 09:31           | 12/03/2007 | 900 l/h |                                      | 12,6  | 4,3   |
| ore 10:39           | 12/03/2007 | 900 l/h |                                      | 13,0  | 4,5   |
| ore 09:30           | 20/03/2007 | 900 l/h |                                      | 11,6  | 3,6   |
| ore 10:39           | 20/03/2007 | 900 l/h |                                      | 12,4  | 3,9   |
| ore 09:41           | 27/03/2007 | 900 l/h |                                      | 10,7  | 3,5   |
| ore 11:39           | 27/03/2007 | 900 l/h |                                      | 11,1  | 4,3   |
| ore 09:23           | 03/04/2007 | 900 l/h | 47,0                                 | 11,6  | 4,2   |
| ore 11:39           | 03/04/2007 | 900 l/h |                                      | 15,9  | 3,8   |
| ore 09:29           | 12/04/2007 | 900 l/h |                                      | 15,4  | 5,4   |
| ore 11:39           | 12/04/2007 | 900 l/h |                                      | 16,8  | 4,9   |
| ore 09:45           | 23/04/2007 | 900 l/h |                                      | 17,6  | 5,8   |
| ore 11:39           | 23/04/2007 | 900 l/h |                                      | 22,0  | 5,6   |
| ore 09:25           | 08/05/2007 | 900 l/h | 34,0                                 | 14,7  | 4,8   |
| ore 11:39           | 08/05/2007 | 900 l/h |                                      | 14,6  | 5,1   |



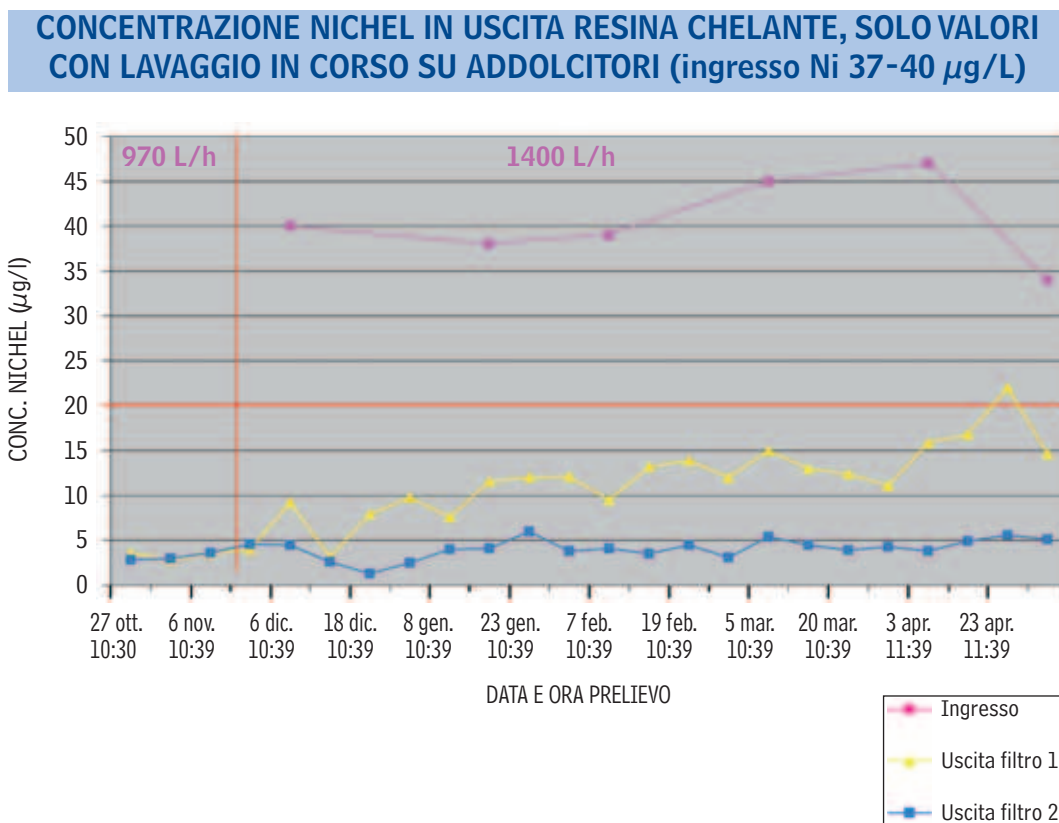
Grafico 6 – Dati da Tab. 13



**Tab. 14 – Risultati delle analisi effettuate all'ingresso e alle uscite dei filtri (con aumento della portata di circa il 50% e dopo 40' di condizionamento) durante la fase di rigenerazione (durata circa 45') dell'impianto vero a scambio ionico (970 L/h fino il 06/12/2006 e poi a 1400L/h)**

| Data Prelievo        | Portata  | Ingresso<br>(Ni in µg/l) | Uscita Filtri 1<br>(Ni in µg/l) | Uscita Filtri 2<br>(Ni in µg/l) |
|----------------------|----------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| ore 10:39 27/10/2006 | 970 l/h  |                          | 3,6                             | 2,9                             |
| ore 10:39 03/11/2006 | 970 l/h  |                          | 2,8                             | 3,0                             |
| ore 10:39 06/11/2006 | 970 l/h  |                          | 3,5                             | 3,6                             |
| ore 10:39 10/11/2006 | 970 l/h  |                          | 4,0                             | 4,6                             |
| ore 10:39 06/12/2006 | 1400 l/h | 40,0                     | 9,2                             | 4,5                             |
| ore 10:39 11/12/2006 | 1400 l/h |                          | 3,2                             | 2,6                             |
| ore 10:39 18/12/2006 | 1400 l/h |                          | 7,9                             | 1,3                             |
| ore 10:39 04/01/2007 | 1400 l/h |                          | 9,8                             | 2,5                             |
| ore 10:39 08/01/2007 | 1400 l/h |                          | 7,6                             | 4,0                             |
| ore 10:39 16/01/2007 | 1400 l/h | 38,0                     | 11,6                            | 4,1                             |
| ore 10:39 23/01/2007 | 1400 l/h |                          | 12,0                            | 6,0                             |
| ore 10:39 30/01/2007 | 1400 l/h |                          | 12,1                            | 3,8                             |
| ore 10:39 07/02/2007 | 1400 l/h | 39,0                     | 9,5                             | 4,1                             |
| ore 10:39 12/02/2007 | 1400 l/h |                          | 13,2                            | 3,5                             |
| ore 10:39 19/02/2007 | 1400 l/h |                          | 13,9                            | 4,5                             |
| ore 10:39 26/02/2007 | 1400 l/h |                          | 12,0                            | 3,1                             |
| ore 10:39 05/03/2007 | 1400 l/h | 45,0                     | 15,0                            | 5,4                             |
| ore 10:39 12/03/2007 | 1400 l/h |                          | 13,0                            | 4,5                             |
| ore 10:39 20/03/2007 | 1400 l/h |                          | 12,4                            | 3,9                             |
| ore 10:39 27/03/2007 | 1400 l/h |                          | 11,1                            | 4,3                             |
| ore 10:39 03/04/2007 | 1400 l/h | 47,0                     | 15,9                            | 3,8                             |
| ore 10:39 12/04/2007 | 1400 l/h |                          | 16,8                            | 4,9                             |
| ore 10:39 23/04/2007 | 1400 l/h |                          | 22,0                            | 5,6                             |
| ore 10:39 08/05/2007 | 1400 l/h | 34,0                     | 14,6                            | 5,1                             |

Grafico 7 – Dati da Tab. 14



### 5.3 Risultati parziali e decisioni operative

La sperimentazione, iniziata ad Ottobre, già dopo pochi mesi aveva dato precise indicazioni relativamente al risultato qualitativo e ancor più a quello quantitativo connesso ai costi di esercizio. Pertanto prima ancora che la fase sperimentale fosse conclusa, è stata presa la decisione di trasformare l'impianto reale, appena costruito, secondo i criteri emersi da questa nuova fase. (vedi Cap. 6).

L'impianto pilota ha infatti praticamente funzionato a costo di esercizio molto basso (tale costo sarà noto solo nel momento in cui, a resina esaurita, sarà necessario far effettuare la rigenerazione).

Al momento è quindi possibile calcolare il costo solo sulla base dei volumi di acqua fin qui trattati con la certezza che i costi finali non potranno che essere nettamente inferiori, anche in base alle seguenti considerazioni:

- in base alle letture del contatore d'acqua installato sull'impianto pilota, fino alle ore 11:39 del 8 maggio 2007 (momento in cui le operazioni con l'impianto pilota sono state interrotte per consentire la trasformazione dell'impianto vero) sono stati trattati 4.214.030 L di acqua
- rispetto ai 25 L di resina installati, la capacità di rimozione è dunque pari a circa 168.561 V/V
- considerando tuttavia le curve di fuga di Nichel all'uscita di ciascuno dei due filtri, è immediato riconoscere che, rispetto alla concentrazione di Nichel in ingresso, il primo filtro è ancora molto lontano dal totale esaurimento (teoricamente corrispondente a "zero" rimozione) e che il secondo filtro è da considerare ancora praticamente "vergine"
- è quindi conservativo assumere che la capacità di rimozione globale fin qui ottenuta debba essere computata rispetto alla sola quantità di resina contenuta nel primo filtro e quindi di essere pari ad almeno 300.000 V/V

- poiché la resina viene accreditata per sopportare numerose rigenerazioni (analogamente a qualsiasi altra di "scambio"), il costo ipotizzabile di esercizio è praticamente solo quello della rigenerazione (circa € 3/L resina) cioè  $300 : 300 = 1,0$  centesimi/mc acqua trattata
- si osserva che anche ammettendo di mandare a rifiuto tutta la resina esaurita malgrado il suo elevato prezzo, il costo unitario di acqua trattata sarebbe comunque molto più basso dell'attuale cioè inferiore a 3 centesimi/mc di acqua trattata

#### 5.4 Proseguimento della nuova sperimentazione

Nei prossimi mesi la sperimentazione con l'impianto nuovo verrà ripresa ed i risultati ottenuti saranno pubblicati successivamente al totale esaurimento della resina e al completamento delle prove di rigenerazione.

## 6. Impianto definitivo su grande scala utilizzato per la rimozione del Nichel

In data 09/07/2007 alle ore 8:00 è stato messo in funzione il nuovo impianto.

### 6.1 Descrizione dei 2 contenitori per resine Ø 950 x hf 1500 mm pn 7

Fatte le opportune valutazioni economiche e presi accordi con la ditta Culligan, è stato deciso di cambiare del tutto l'impianto a resina con una più idonea installazione anziché eseguire trasformazioni impiantistiche più economiche ma anche meno funzionali.

L'installazione dei due nuovi filtri è stata effettuata in modo da consentire il funzionamento in serie con possibilità di inversione manuale della serie (1 ⇒ 2, 2 ⇒ 1).

Ciascuna nuova colonna filtrante, costruita in lamiera d'acciaio elettrosaldata adeguatamente sabbiata e verniciata, è dotata di due passi d'uomo 300 x 400 mm.

Lo svuotamento della resina esausta avviene per gravità, mediante l'apertura dell'apposita valvola a sfera con passaggio totale posta sul fondello inferiore (previa apertura del passo d'uomo superiore). Detta valvola di scarico può essere collegata con attacco rapido ad un tubo flessibile, così da permettere il travaso della resina esausta nei contenitori all'esterno del container.

Il flusso d'acqua attraverso i filtri nelle diverse fasi di funzionamento (produzione o lavaggio) è direzionato mediante apposito gruppo di manovra comprendente dieci (5 per filtro) valvole automatiche a diaframma con relative tubazioni di raccordo per ingresso, uscita e scarico DN 65. Sono altresì presenti i manometri con rubinetti di prelievo in ingresso ed uscita per ciascuna colonna filtrante e due valvole a sfera DN 65 per l'inversione manuale della serie.

Il filtro è formato da un contenitore a forma cilindrica verticale, con distributore di fondo, con raggiera a sei bracci con fessure 0,2 mm (senza ghiaietto di sottoletto), robusti piedi di appoggio ed appositi passi d'uomo 300 x 400 mm (uno superiore ed uno inferiore) per ispezioni e caricamento delle masse filtranti. Tale contenitore è costruito secondo UNI-EN 10025 in lamiera di acciaio elettrosaldato Fe 360 B con fondi bombati e bordati, trattato contro la corrosione con il seguente ciclo di verniciatura:

- **internamente:** processo di sabbiatura grado SA 2<sup>1/2</sup> - 3 ed applicazione di una mano di polvere termoindurente epossidica atossica per alimenti con cottura a forno (spessore totale: circa 250 μ).
- **esternamente:** processo di sabbiatura grado SA 2 ed applicazione di una mano a freddo di polvere poliestere termoindurente con cottura a forno (spessore totale: circa 100 μ).

La batteria di manovra, che controlla le varie fasi operative, è costituita da 5 valvole automatiche in Noryl DN 65, del tipo a diaframma, fra loro intercollegate con tubazioni e raccordi in acciaio zincato esternamente, atossico adatto per uso idropotabile. Per lo svuotamento della resina esausta viene utilizzata una specifica valvola a sfera DN 80 con passaggio totale.

I contenitori sono da 560 l di resina ciascuno.



Foto 9 – Container con impianto definitivo





Foto 10 – Impianto definitivo

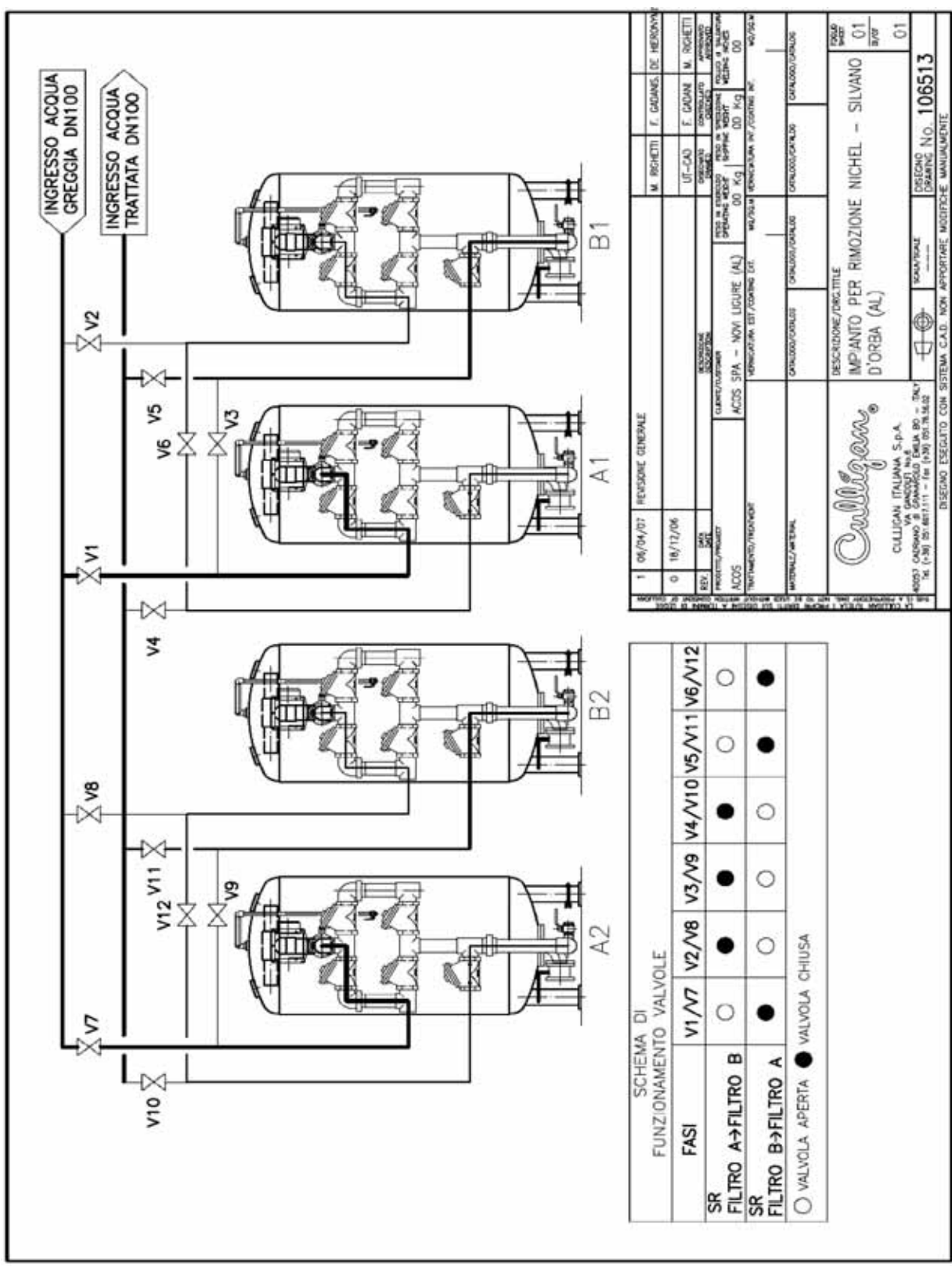




Foto 11 – Stazione di pompaggio



Foto 12 – Stazione di pompaggio



Schema impianto

## 6.2 Risultati delle analisi

In seguito vengono riportati i risultati delle analisi effettuate nei primi giorni dell'impianto nuovo:



| ANALISI EFFETTUATE SU CAMPIONI PRELEVATI DAL NUOVO IMPIANTO |                               |                    |               |      |       |       |       |       |       |       |                |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-------------------------------|--------------------|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PUNTO PRELIEVO  |                               | Ingresso<br>filtri | A 1           | A 2  | B 1   | B 2   | A 1   | A 2   | B 1   | B 2   | A 1            | A 2   | B 1   | B 2   | A 1   | A 2   | B 1   | B 2   |
| DATA  |                               |                    | 9 LUGLIO 2007 |      |       |       |       |       |       |       | 10 LUGLIO 2007 |       |       |       |       |       |       |       |
| ORA   |                               |                    | 9,30          | 9,55 | 9,55  | 9,55  | 13,30 | 13,30 | 13,30 | 13,30 | 17,30          | 17,30 | 17,30 | 17,30 | 9,30  | 9,30  | 9,30  | 9,30  |
| pH  |                               |                    | 7,36          | 9,82 | 9,56  | 11,11 | 11,05 | 7,02  | 7,04  | 8,38  | 8,57           | 7,07  | 7,02  | 7,56  | 7,06  | 7,06  | 6,94  | 7,08  |
| Conducibilità   | a 20 °C                       | µS/cm              | 730           | 1010 | 950   | 1400  | 1410  | 670   | 670   | 840   | 850            | 660   | 675   | 785   | 700   | 715   | 690   | 680   |
| Silice  | SiO <sub>2</sub>              | mg/l               | 16,0          | 15,4 | 15,5  | 15,4  | 15,2  | 15,9  | 15,9  | 15,5  | 15,5           | 16,2  | 16,1  | 15,7  | 15,9  | 16,0  | 15,9  | 15,7  |
| Sodio   | Na <sup>+</sup>               | mg/l               | 60            | 268  | 251   | 390   | 385   | 98    | 98    | 230   | 229            | 79    | 81    | 207   | 59    | 59    | 61    | 62    |
| Potassio  | K <sup>+</sup>                | mg/l               | 1,26          | 0,57 | 0,44  | 0,155 | 0,12  | 1,69  | 1,31  | 0,83  | 1,15           | 1,24  | 1,55  | 1,58  | 1     | 1,14  | 1,1   | 1,45  |
| Calcio  | Ca <sup>2+</sup>              | mg/l               | 69            | 0,73 | 0,26  | 0,39  | 0,22  | 16,3  | 14,9  | 0,29  | 0,16           | 19,1  | 20    | 0,34  | 68    | 69    | 51    | 47    |
| Magnesio  | Mg <sup>2+</sup>              | mg/l               | 32            | 0,22 | 0,71  | 0,46  | 0,05  | 38    | 39    | 0,30  | 0,05           | 45,4  | 45    | 0,24  | 31    | 32    | 38    | 40    |
| Cloruri   | Cl <sup>-</sup>               | mg/l               | 121           | 123  | 118   | 126   | 127   | 120   | 120   | 120   | 121            | 122   | 122   | 123   | 115   | 120   | 119   | 120   |
| Solfati   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | mg/l               | 28            | 29   | 29    | 30    | 29    | 27    | 28    | 28    | 29             | 27    | 27    | 28    | 33    | 31    | 30    | 31    |
| Nitrati   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | mg/l               | 19,3          | 17,8 | 17,7  | 17,8  | 17,8  | 17,6  | 17,5  | 17,5  | 17,6           | 18,2  | 18,2  | 18,3  | 20    | 17,3  | 17,3  | 17,5  |
| Bicarbonati   | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/l               | 280           | 250  | 287   | 37    | 43    | 235   | 238   | 327   | 329            | 231   | 237   | 291   | 280   | 286   | 256   | 256   |
| Ferro   | Fe <sup>2+</sup>              | µg/l               | 84            | 23   | 34    | 22    | 18,0  | 7,8   | 4,1   | 5,5   | 8,6            | 17,3  | 6,7   | 8,1   | 6,4   | 4,1   | 8,5   | 7,1   |
| Nichel  | Ni <sup>2+</sup>              | µg/l               | 38            | 1,65 | 1,5   | 1,42  | 1,56  | 2,7   | 1,84  | 1,39  | 1,50           | 2,1   | 2,1   | 1,33  | 2,3   | 2,5   | 2,7   | 2,1   |
| Zinco   | Zn <sup>2+</sup>              | µg/l               | 115           | 7,9  | 2,8   | 8,9   | 5,3   | 24    | 13,0  | 3,6   | 8,6            | 19,0  | 15,9  | 9,5   | 11,9  | 12,6  | 11,3  | 13,4  |
| Rame  | Cu <sup>2+</sup>              | µg/l               | 0,79          | 0,55 | < 0,5 | 0,61  | 0,54  | 1,07  | < 0,5 | 0,9   | 0,75           | 1,18  | 0,77  | 0,86  | 0,62  | 0,93  | 0,83  | 1,32  |
| Piombo  | Pb <sup>2+</sup>              | µg/l               | 0,55          | 0,50 | < 0,5 | 0,5   | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5          | 0,54  | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| TOC   |                               | mg/l               | 0,69          | 0,75 | 0,98  | 0,63  | 0,73  | 0,85  | 0,74  | 0,68  | 0,78           | 0,92  | 0,75  | 0,66  | 0,91  | 1,05  | 0,69  | 0,69  |

Tab. 15 – Risultati delle analisi effettuate all'uscita dei filtri dei due serbatoi A e B nelle fasi di condizionamento della resina (24h)



# Bibliografia

Guidelines for Drinking-water Quality – Background Document for rolling revision of Nickel-  
WHO/SDE/WSH/05.08/55. Geneva, 2005

S.L. Pitt, C. Hale, K. Kaur and L.G. Perry. Nickel Removal using Granular Ferric oxide Media: Conflicting factors and remedies. WatStech Ltd. The Technology Centre, Wolverhampton Science Park U.K.

L. Coccagna e C. Lasagna. I materiali filtranti granulari. Fondazione AMGA onlus. Franco Angeli Editore 2005

Lanxess – Lewatit TP 207, A selective chelating ion exchange resin

Purolite – Ion exchange resins – Relative affinity of strong acid cation resins for mono- and di-valent cations, as a function of resin crosslinking

D. Setter, O. Doerdelmann and H. Overath. Selective removal of Nickel and other traces metals from drinking waters. University of Duisburg – Essen. Ion Exchange for Today and Tomorrow, Society of Chemical Industry 2004



# Indice

47

RIMOZIONE DEL NICHEL NELLE ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO

|  |           |
|--|-----------|
| INTRODUZIONE .....   | 7         |
| <b>1. ESITI ANALITICI DEL PARAMETRO NICHEL .....</b>   | <b>9</b>  |
| 1.1 Origine della contaminazione .....   | 9         |
| 1.2 Il monitoraggio delle acque .....  | 9         |
| <b>2. IPOTESI PRELIMINARI DI INTERVENTO PER PERMETTERE IL RIENTRO DEL NICHEL NEI LIMITI DEL D.LGS. 31/01 .....</b> | <b>10</b> |
| 2.1 Prove di rimozione del Nichel mediante adsorbimento con C.A. ....  | 12        |
| 2.1.1 Principi tecnologici .....   | 12        |
| 2.1.2 Prove di laboratorio. ....   | 12        |
| 2.1.3 Prove con impianto pilota. ....  | 12        |
| 2.1.4 Conclusioni .....  | 14        |
| 2.2 Ipotesi di possibili interventi idraulici .....  | 14        |
| 2.2.1 Ipotesi A .....  | 14        |
| 2.2.2 Ipotesi B .....  | 14        |
| 2.2.3 Ipotesi C .....  | 14        |
| 2.2.4 Conclusioni .....  | 14        |
| <b>3. ATTIVITÀ DI RICERCA – FASE I .....</b>   | <b>15</b> |
| 3.1 Metodo con resine a scambio ionico .....   | 17        |
| 3.1.1 Generalità sullo scambio ionico .....  | 17        |
| 3.1.2 Descrizione e installazione dell'impianto pilota .....   | 17        |
| 3.1.3 Programma di prove con l'addolcitore .....   | 18        |
| 3.1.4 Campionamento ordinario acqua trattata .....   | 18        |
| 3.1.5 Campionamento ordinario eluati di rigenerazione .....  | 19        |
| 3.1.6 Prove di influenza della variazione di portata e livello rigenerativo .....                                  | 19        |
| 3.1.7 Prove di super-esaurimento resine .....  | 19        |
| 3.1.8 Prova inquinamento resina .....  | 20        |
| 3.1.9 Conclusioni .....  | 20        |
| 3.2 Metodo di adsorbimento su minerali specifici .....   | 21        |
| 3.2.1 Generalità .....   | 21        |
| 3.2.2 Descrizione e installazione dell'impianto pilota .....   | 21        |
| 3.2.3 Programma di prove con mezzi filtranti adsorbenti (Ossido-Idrossido Ferrico) .....                           | 22        |
| 3.2.4 Conclusioni .....  | 24        |
| 3.3 Metodo con mezzi filtranti inerti (adsorbimento/coagulazione) .....  | 24        |
| 3.3.1 Generalità .....   | 24        |
| 3.3.2 Descrizione e installazione dell'impianto pilota .....   | 24        |
| 3.3.3 Programma di prove con mezzo filtrante inerte .....  | 24        |
| 3.3.4 Prove con dosaggio di Cloruro Ferrico .....  | 25        |
| 3.3.5 Conclusioni .....  | 26        |
| 3.4 Considerazioni finali – Fase I .....   | 26        |
| <b>4. IMPIANTO IN SCALA REALE UTILIZZATO PER LA RIMOZIONE DEL NICHEL .....</b>                                     | <b>27</b> |
| 4.1 Caratteristiche dell'addolcitore automatico "Ultra line HB 1400 48 B.S." .....                                 | 27        |
| 4.2 Risultati del trattamento .....  | 31        |
| <b>5. NUOVA SPERIMENTAZIONE – FASE II .....</b>  | <b>33</b> |
| 5.1 Cenni sulla tecnologia .....   | 33        |
| 5.2 Modalità di funzionamento .....  | 33        |
| 5.3 Risultati parziali e decisioni operative .....   | 36        |
| 5.4 Proseguimento della nuova sperimentazione .....  | 37        |
| <b>6. IMPIANTO DEFINITIVO SU GRANDE SCALA UTILIZZATO PER LA RIMOZIONE DEL NICHEL .....</b>                         | <b>38</b> |
| 6.1 Descrizione dei 2 contenitori per resine $\varnothing$ 950 x hf 1500 mm pn 7 .....                             | 38        |
| 6.2 Risultati delle analisi .....  | 43        |
| BIBLIOGRAFIA .....   | 46        |

