

J. Aragones, Carus Nalòn* S.L.
P. Vella, Carus Chemical Co.
S. Ferrito, Amap SpA.
G. Galli, Elettrochimica Valle Staffora Srl.

Questo lavoro descriverà l'applicazione del permanganato nel trattamento di potabilizzazione delle acque, quale pre-ossidante a monte del processo di chiariflocculazione e della disinfezione finale con ClO_2 . Lo studio è stato condotto in un impianto di potabilizzazione situato in Italia meridionale, con una portata massima possibile di 2.000 l/s ed una portata media di 500 l/s. All'arrivo dell'acqua nella zona di miscelazione dell'impianto, viene aggiunto alluminio solfato ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ed il processo prosegue con gli stadi di chiariflocculazione, sedimentazione e filtrazione. Prima della immissione in rete, si aggiunge biossido di cloro per la disinfezione finale. Nei periodi più caldi, quando nell'acqua grezza sono presenti alti livelli di Mn, si è costretti ad adoperare il biossido di cloro anche a monte della chiariflocculazione, e di conseguenza le concentrazioni di clorito, sottoprodotto del

biossido di cloro, raggiungono valori che vanno da 800 $\mu\text{g/l}$ fino a 1.700 $\mu\text{g/l}$. Il decreto legislativo n.31 del 2 febbraio 2001, in attuazione alla direttiva 98/83/CE, ha posto un limite alla concentrazione dello ione clorito nelle acque destinate al consumo umano, introducendo un valore massimo provvisorio di 800 $\mu\text{g/l}$ da soddisfare dal 25 dicembre 2003 fino al 25 dicembre 2006, quando verrà applicato il valore massimo definitivo di 200 $\mu\text{g/l}$. Al fine di contenere i cloriti entro i limiti di legge, l'Amap SpA ha ritenuto necessario dare l'avvio ad un'ampia campagna di sperimentazioni. Nell'ambito di questa campagna rientra la sperimentazione con il permanganato Aquox*, effettuata nell'estate del 2004. Come risulta da questo lavoro, il permanganato di potassio Aquox è stato testato come pre-ossidante per rimuovere il Mn dall'acqua grezza e ridurre i DBPs (i.e.: coprodotti)

del biossido di cloro. Oggetto di studio sono stati inoltre la corretta individuazione del punto di dosaggio e l'ottimizzazione della quantità di permanganato dosato. I risultati mostrano che, con l'uso del permanganato, si è raggiunta una efficienza di rimozione del 96% per il Mn ed una riduzione del 75% per i cloriti residui.

Premesse & Obiettivi

Ossidazione chimica

Il potassio ed il sodio permanganato (KMnO_4 , NaMnO_4) sono usati per la rimozione di ferro (Fe) e manganese (Mn) dalle acque superficiali e di falda in quei processi che impiegano una successiva filtrazione. Il permanganato ossida ferro e manganese solubili in precipitati insolubili. I precipitati sono poi rimossi dall'acqua nei successivi stadi di chiarificazione e filtrazione. Anche il biossido di cloro (ClO_2) è un efficace ossidante impiegato nei trattamenti di potabilizzazione e

* Aquox è un marchio registrato della Carus Nalòn

PERMANGANATO: rimozione del manganese e controllo dei sottoprodotti di disinfezione

Presente sul mercato dal 1930, l'Elettrochimica Valle Staffora ha rivolto inizialmente la propria attività alla produzione di sodio ipoclorito, successivamente al commercio di prodotti chimici organici ed inorganici impiegati nel settore chimico, farmaceutico, alimentare, della detergenza, del trattamento acque. I magazzini e gli impianti di stoccaggio sono siti in Rivanazzano (Pv), sono gestiti mediante sistemi di controllo che regolano le ottimali condizioni di funzionalità atte a garantire elevati livelli di sicurezza e salvaguardia ambientale. La certificazione di qualità secondo le

norme Uni En Iso 9002 è stata conseguita nel 1993, i numerosi servizi sono offerti da uno staff di persone competenti e motivate assicurano affidabilità e professionalità. L'interesse al settore del trattamento delle acque potabili e di quelle reflue discende dalla considerazione rivolta alla tutela della salute e dell'ambiente. In collaborazione con la Carus Nalòn, ha condotto presso l'impianto della Amap SpA di Palermo lo studio di applicazione del permanganato per la rimozione del manganese ed il controllo dei sottoprodotti di disinfezione che viene di seguito proposto.

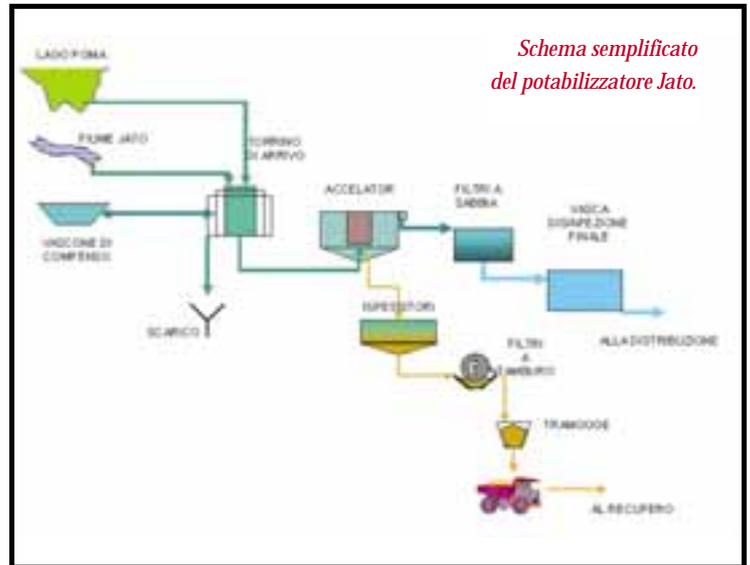
depurazione dell'acqua, in quanto reagisce rapidamente con le specie solubili di ferro e manganese per generare precipitati che possono essere rimossi attraverso sedimentazione e filtrazione. Tuttavia, l'uso di biossido di cloro inevitabilmente produce indesiderati "sottoprodotti di disinfezione" (DBPs), tra cui clorito e clorato, generati durante il trattamento a seguito della degradazione del biossido di cloro stesso, e riscontrabili nell'acqua potabilizzata. Molti governi attualmente richiedono, qualora si adoperi biossido di cloro, di monitorarne i DBPs nell'acqua. Alcuni Paesi dell'Unione europea esigono strumenti per analizzare i livelli di clorito ed assicurare che la media degli stessi non superi i limiti di legge. Questi ultimi variano Paese per Paese, per esempio cloriti mg/l: Germania 0,2, Svezia 0,7, Inghilterra 0,5 (come somma di $\text{ClO}_2 + \text{NaClO}_2 + \text{NaClO}_3$), Belgio 5, ecc. Pertanto, è necessario valutare tecnologie alternative o combinazione di più tecnologie per rientrare nei limiti imposti. Questo lavoro dimostra che è stato sperimentato l'uso di potassio permanganato Aquox come pre-ossidante per rimuovere il Mn dall'acqua grezza e ridurre i DBPs del biossido di cloro.

Il Permanganato

Il potassio permanganato Aquox o il sodio permanganato Carusol, dissolto in acqua, imparti-

sce una colorazione che va dal rosa al porpora a seconda della concentrazione finale. Durante la reazione, la scomparsa del caratteristico colore rosa serve come indicatore e testimonia che la reazione sta avvenendo. Il sottoprodotto della riduzione dello ione permanganato è il biossido di manganese, un materiale insolubile, relativamente inerte, di colore marrone che coadiuva anche il processo di trattamento. Appena formato, il biossido di manganese è capace di incrementare la flocculazione e l'assorbimento di composti organici responsabili di sapore, odore, colore, THM, e HAA. Quando il colore rosa vira completamente al marrone, la reazione è completa. Quando si adopera Aquox, due importanti controlli di processo devono essere effettuati: (1) nessun colore "rosa" dovrebbe essere presente nell'acqua trattata dopo la filtrazione e (2) il biossido di manganese insolubile deve essere rimosso negli stadi di chiarificazione (coagulazione, flocculazione e filtrazione). Inoltre, è molto importante condurre jar test prima di alimentare Aquox per determinare il dosaggio appropriato.

L'impianto di potabilizzazione Jato
L'impianto di potabilizzazione Jato è situato nel territorio di



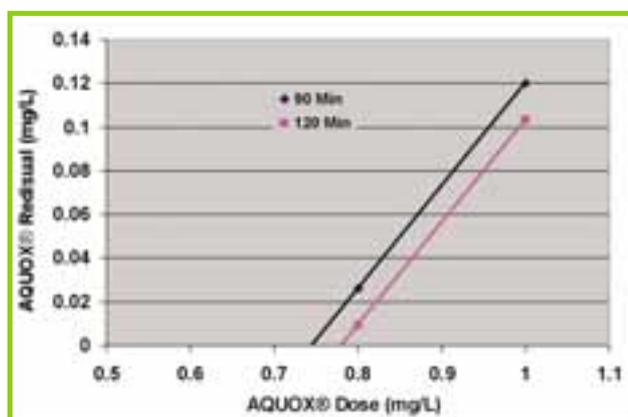
Partinico, Sicilia, e utilizza acqua proveniente dal lago Poma e dal fiume Jato, in località Madonna del Ponte. Il Poma, sito nello stesso territorio, è un lago artificiale ed ha una capacità massima di 70.000.000 m³; il suo utilizzo è promiscuo (idropotabile e irriguo). Il potabilizzatore, costruito nella prima metà degli anni '70, opera un processo primario di rimozione di solidi e sostanze colloidali in due chiariflocculatori (tipo Accelerator) ed una filtrazione su filtri a sabbia silicea. La portata massima del potabilizzatore è di 2.000 l/s (1.000 l/s per accelerator) la portata media è di 500 l/s. Nel suo insieme il potabilizzatore è

Vista aerea dell'impianto.



rappresentato nello schema qui riportato. Il primo manufatto della linea di potabilizzazione è il 'torrino di arrivo', costituito da una vasca di forma circolare con due anelli concentrici esterni, con altezze dei bordi decrescenti dall'interno verso l'esterno. Il primo dei due anelli è in comunicazione con una vasca di forma esagonale del volume di 60.000 m³, detto 'vascone di compenso', il cui scopo è di assicurare una scorta d'acqua necessaria a compensare eventuali fluttuazioni di portata dal lago o dal fiume. Il secondo anello conduce le acque allo scarico. Dal torrino centrale si dipartono due tubazioni separate che alimentano dal basso due accelerator da 7.200 m³ ciascuno, del diametro di 39 metri. A valle dei due accelerator sono posti dodici filtri a sabbia muniti di sifone - per mantenere il flusso dell'acqua filtrata costante - ed infine, sotto gli stessi filtri è posta una 'vasca di disinfezione finale', provvista di

Figura 1 - Determinazione della domanda di Potassio Permanganato Aquox: Acqua grezza dal lago Poma.



setti di miscelazione. Dalla suddetta vasca, attraverso una tubazione in acciaio lunga 40 km e del diametro di 1.500-1.400 mm, l'acqua raggiunge Palermo nei serbatoi di Petrazzi, per la distribuzione cittadina. L'impianto è completato dalla sezione 'trattamento fanghi', costituita da due ispessitori, due filtri a tamburo, una centrifuga e sei tramogge di stoccaggio. I fanghi di chiariflocculazione, disidratati ed accumulati nelle tramogge, vengono inviati al riutilizzo quale materiale di recupero per cementifici o industrie di laterizi.

Il trattamento di potabilizzazione tradizionale all'impianto Jato
Immessa nel torrino di arrivo, l'acqua viene addizionata di flocculante

Aquox Dose mg/l	Residuo Aquox mg/l a Tempo = T		
	90'	120'	180'
0,5	0	0	0
0,8	0,026	0,009	0
1	0,12	0,103	0,048

Tabella 1 - Dati sperimentali.

culante Al₂(SO₄)₃ solfato di alluminio, e di biossido di cloro ClO₂. Per gravità, l'acqua poi viene spinta ai due accelerator, dove sono distinte due zone: quella centrale dove ha sede una veloce agitazione dell'acqua, per fare in modo che abbia inizio la formazione dei fiocchi, e la zona periferica di calma dove i flocculi stessi hanno il tempo di accrescere e di depositarsi in strati di fondo. Il tempo di ritenzione può andare da due ore (per la portata massima di 1.000 l/s) a 20 ore (per la portata minima di 100 l/s). Raccolta da sfiori periferici, l'acqua chiarificata viene convogliata ai filtri a sabbia - dove vengono trattenuti i fiocchi che, a causa di dimensioni troppo piccole, non si sono depositati al fondo degli accelerator - e dai filtri passa nella vasca di disinfezione finale, dove avviene il dosaggio di biossido di cloro. I filtri a sabbia vengono lavati in controcorrente con acqua e aria ogni 10-12 ore, ma sempre in funzione delle condizioni di intasamento degli stessi. Le acque di lavaggio dei filtri sono recuperate a monte del torrino di arrivo. Pertanto si ottiene un trattamento a circuito chiuso.

sentano caratteristiche chimico-fisico-batterologiche tali da consentire un agevole trattamento di potabilizzazione (vedi analisi nell'appendice 1). Tuttavia, nel periodo che va da maggio a ottobre/novembre, le stesse acque sono affette dalla presenza massiccia di manganese disciolto. Le ragioni dell'aumento di manganese sono da imputare alla stagnazione estiva, in quanto al di sotto del termoclinio (strato di separazione tra una porzione superiore più calda, detta epilimnio ed una porzione più fredda e più profonda, detta ipolimnio) si verificano condizioni riducenti per ambiente anossico, aumento di anidride carbonica con conseguente abbassamento di pH e sviluppo di forme batteriche di tipo anaerobico. L'insieme di tali tre fenomeni ha come conseguenza la riduzione dei sali di manganese e la loro solubilizzazione. Questo aspetto, considerato il fatto che la captazione delle acque dell'invaso avviene dagli strati più bassi, ha da sempre reso più complessa la conduzione dell'impianto, richiedendo nei suddetti periodi un maggiore dosaggio di ossidante.

Aspetti limnologici dell'invaso Poma

Le acque dell'Invaso Poma pre-

La conduzione dell'impianto Jato fino al 2003 e il Decreto Legislativo 31/01

Durante i periodi più freddi la

Appendice I. Analisi dell'acqua grezza del lago Poma, Partinico, Palermo, Italy

Campione del 06/08/04	Metric Unit	Result
Coliformi totati	Ufc x 100 ml	320
Streptococchi fecali	Ufc x 100 ml	9
Escherichia Coli	Ufc x 100 ml	1
Salmonella	Ufc x 100 ml	None
Cloruri	mg/l Cl	83,7
Azoto Nitrico	mg/l NO3	6,2
Solfati	mg/l SO4	147,7
Azoto Ammoniacale	mg/l NH4	0,2
Azoto Nitroso	mg/l NO2	0,07
Azoto Totale	mg/l N	1,90
Orto-Fosfati	mg/l P2O5	< 0,008
Conducibilità	µS/cm 20°C	692
pH	7,73	
Sodio	mg/l Na	71,4
Potasio	mg/l K	5,3
Magnesio	mg/l mg	26,50
Calcio	mg/l Ca	99,80
Tensoattivi Anionici	mg/l laurilsolfato	< 0,08
Colore	mg/l Pt-Co	7
Toc	mg/l C	3,44

concentrazione di manganese delle acque grezze immesse all'impianto Jato non supera mai i valori limiti di legge di 50 µg/l, pertanto il trattamento di potabilizzazione si effettua operando un semplice dosaggio di biossido di cloro sull'acqua già chiarificata (1.0 ± 1.5 ppm).

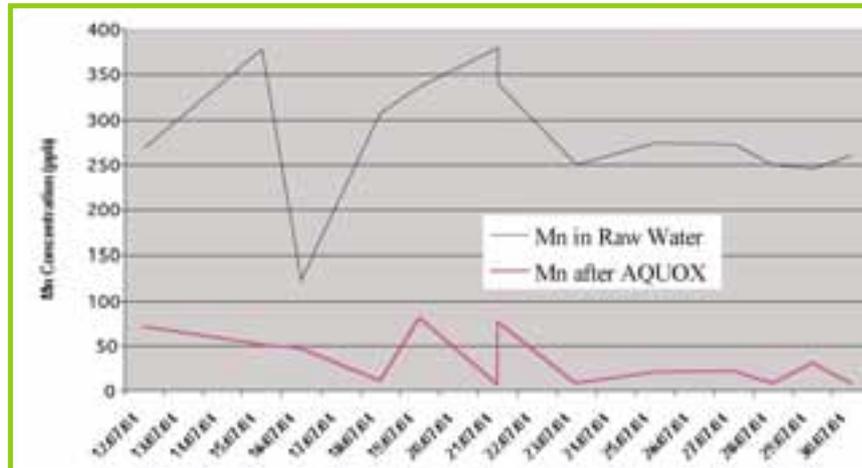
Con l'avvento dei mesi più caldi, il valore del manganese nelle acque grezze supera i 50 µg/l e si spinge fino a 600 µg/l, raggiungendo a volte anche punte di 900 µg/l. Pertanto è necessario effettuare sempre una pre-ossidazione a monte della chiarificazione. La pre-ossidazione presso l'impianto Jato, fino al 2003, è avvenuta utilizzando biossido di cloro (3,5 ppm circa), ed i cloriti riscontrati sull'acqua all'utente finale hanno raggiunto valori molto alti, fino a 1.700 µg/l. Il parametro "cloriti" non era mai stato normato in Italia prima del 2001. Il decreto legislativo n.31 del 2 febbraio 2001, in attuazione alla direttiva 98/83/CE, ha posto un limite massimo definitivo di 200 µg/l da soddisfare al più tardi entro il 25 dicembre 2006 ed un valore massimo provvisorio di 800 µg/l per il periodo compreso tra il 25 dicembre 2003 e il 25 dicembre 2006.

Al fine di rispettare tali valori limite, l'Amap SpA ha ritenuto necessario dare l'avvio ad una campagna di sperimentazione (ottenendo peraltro dagli Organi Regionali deroga ai suddetti limiti fino a 1.300 µg/l), volta a verificare la possibilità di rimuovere il manganese senza superare i limiti imposti per i cloriti. Nell'ambito di questa campagna rientra la sperimentazione con il permanganato Aquox.

La sperimentazione Carus/EVS

Per eliminare questo problema, Aquox è stato provato quale pre-ossidante per la rimozione del manganese dall'acqua grezza al fine di ridurre il dosaggio totale di biossido di cloro e tenere bassi i rimanenti DBP. Gli obiettivi di questa sperimentazione in impianto sono stati:

- Determinare la domanda di Aquox nelle acque grezze per il tempo di ritenzione stimato.
- Ottimizzare il dosaggio di Aquox



per la rimozione del Mn.

- Analisi del Mn e dei cloriti (ClO₂⁻²) residui nell'acqua trattata dopo l'uso di Aquox come pre-ossidante.

Metodi Test

Campioni con Aquox residuo, ferro e manganese sono stati filtrati prima di ogni analisi attraverso una membrana da 0,22 µm resistente ad ossidante. Il potassio permanganato residuo è stato determinato usando il Metodo Analitico Carus 103. Questo metodo utilizza reagenti DPD standard ed è basato sul Metodo Spettrofotometrico Hach 8021 per la determinazione di cloro libero. I livelli di manganese sono stati analizzati usando il metodo Hach PAN 8149. Il livello di manganese filtrato sono stati testati solo dopo che le reazioni di ossidazione del potassio permanganato erano completate. Ciò ha eliminato ogni possibile fattore di interferenza per il permanganato. È stato adoperato uno Spettrofotometro Hach DR 890 per le analisi di cui sopra. I jar test sono stati effettuati con campioni di acqua grezza da 1.000 ml.

Risultati

Determinazione del Valore di Potassio Permanganato Aquox

La domanda di Potassio Permanganato Aquox a 90 minuti (PV₁) dell'acqua è stata 0,75 mg/l KMnO₄ a 11°C. La domanda di Potassio Permanganato Aquox a 120 minuti (PV₂) dell'acqua è stata 0,85 mg/l KMnO₄ a 11°C. La domanda di Potassio Per-

ganato Aquox a 180 minuti (PV₃) dell'acqua è stata circa 0,95 mg/l KMnO₄ a 11°C. La PV₁ è definita come la dose calcolata che non darebbe permanganato residuo ad un dato tempo, t. Essa potrebbe essere determinata per regressione lineare del permanganato residuo dell'acqua ad un dato tempo in funzione del dosaggio. La domanda di permanganato è il dosaggio al quale il residuo sulla linea di dosaggio corrisponde ad uno zero residuo. La Tabella 1 contiene i dati sperimentali ed un grafico dei dati è rappresentata in Figura 1. Notare che è stata effettuata una stima della domanda per il completo consumo della dose di 0,8 mg/l a 180 minuti.

Risultati delle prove

Durante i mesi di luglio ed agosto, è stato additivato all'acqua grezza Aquox. A causa degli alti livelli di manganese nell'acqua, la dose di Aquox è stata incrementata a 1,3 mg/l.

Questa dose è più alta di quella originariamente calcolata, ma è stata quella effettivamente richiesta per una efficace rimozione del manganese. L'impianto è stato suddiviso in due settori: uno a circuito chiuso, riservato al trattamento sperimentale (torino ⇒ accelerator 1 ⇒ filtro a sabbia n.1 ⇒ vascone di compenso) per una portata di 100 l/s; l'altro dedicato al trattamento normale per una portata di 200-300 l/s (torino ⇒ accelerator 2 ⇒ filtri 2, 9, 12 ⇒ vasca disinfezione finale ⇒ distribuzio-

Figura 2 - Acqua grezza del lago Poma: Rimozione di Mn con Aquox. Portata 0,1 m³/s, Luglio 2004.

ne). Dopo aver valutato i benefici dell'uso del permanganato in preossidazione e avuto esito positivo le indagini analitiche sui campioni prelevati all'uscita dell'impianto, in data 27/07/2004 si è deciso di estendere il trattamento con permanganato a tutta l'acqua in ingresso all'impianto e inviare l'acqua trattata alla rete cittadina.

Rimozione del Manganese

L'esito delle prove è presentato nelle Figure 2 e 3. Come si può vedere dai grafici, Aquox è stato molto efficace nella rimozione del manganese dall'acqua grezza, mostrando un potere di rimozione del manganese certamente non inferiore a quello ottenuto con biossido di cloro. La media dei livelli di manganese è stata ridotta di oltre il 95% dalle concentrazioni dell'acqua grezza.

Riduzione dei cloriti

Tra gli obiettivi di maggiore interesse era eliminare la preossidazione con ClO₂ per limitare la formazione di cloriti.

L'esito è stato assolutamente positivo, in quanto l'aggiunta di Aquox ha permesso l'eliminazione della pre-ossidazione con ClO₂ ed ha portato ad un più basso clorito residuo.

Tali risultati sono riportati in Figura 4, che mostrano una riduzione drastica dei cloriti sull'acqua in uscita dall'impianto a partire dal 29/07/2004, dopo poche ore dall'estensione del trattamento con permanganato a tutta l'acqua trattata, e non tengono conto dei dati altrettanto buoni ottenuti dal 14/07/2004 al 29/07/2004 sul circuito chiuso del trattamento sperimentale in questa sede non contemplati. Come risultato della pre-ossidazione con Aquox, il clorito (ClO₂) è stato ridotto del 74% da 1,41 a 0,36 ppm.

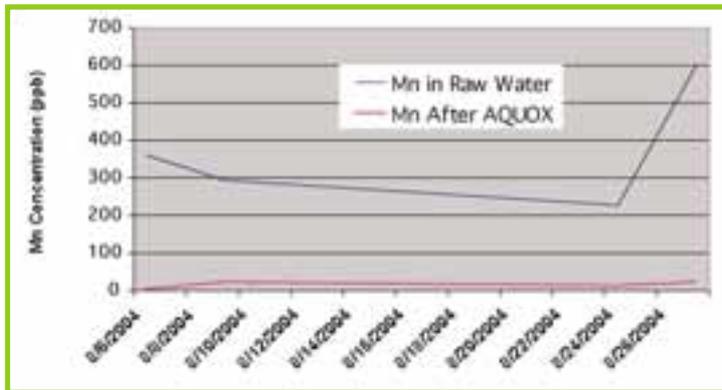


Figura 3 - Acqua grezza del lago Poma: Rimozione di Mn con Aquox. Portata 0,3 m³/s, Agosto 2004.

Conclusioni

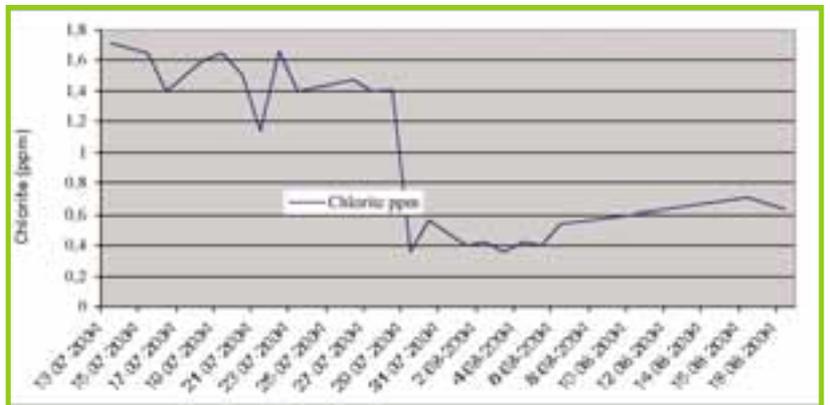
Il tempo di detenzione richiesto per la reazione di ossidazione con Aquox è stato stimato 120 minuti da quando l'acqua lascia la zona di miscelazione dell'accelerator, alla portata massima di 1,0 m³/s. In tali condizioni il dosaggio di Aquox richiesto per la rimozione di Mn è stato tra 0,8 e 1,3 mg/l, a seconda della concentrazione del manganese nell'acqua grezza iniziale. Adoperando Aquox come pre-ossidante, la concentrazione di Mn dall'acqua grezza è stata abbassata del 95,9%. I cloriti (ClO₂⁻²) derivati si sono ridotti del 74%. Aquox è un eccellente pre-ossidante per la rimozione di Fe, Mn e potrà effettivamente tenere bassi DBPs, tra cui cloriti, trialometani e acidi aloacetici¹⁻⁸.

Ringraziamenti

Vogliamo ringraziare il dott. Dario Allegra, Presidente, e l'ing. Giuseppe Laudicina, Direttore Generale dell'Amap SpA, che hanno permesso la pubblicazione dei dati. Inoltre si ringraziano della stessa Società il dottor G. Adelfio, Responsabile del Servizio Produzione, il dottor S. Catalano, Responsabile dell'Unità POT, il signor G. Durante, capo

Impianto del potabilizzatore Jato e per le analisi la dottoressa R. Arcuri e il dottor P. Saccone, Laboratorio. Si ringrazia inoltre il dottor Tullio Bettinazzi di Alca Chimica e il signor Maurizio Martini di Electrochimica Valle Staffora per la collaborazione prestata alla realizzazione della sperimentazione.

Figura 4 - Acqua dal lago Poma trattata: Riduzione del Clorito Residuo con Aquox. Portata 0,1 m³/s, Luglio-Agosto 2004.



BIBLIOGRAFIA

J. G. Roth, C:L: Ozment, "Stage 2 Haa Treatment Techniques, On-Line Trials and Costs", American Waterworks Annual Conference, June 2000.
 J. Ma, D. Herbert, "Using Potassium Permanganate as a Pre-Oxidant to Reduce Disinfection By-Products", Awwa/California Wea, Autunno 2000.
 J. Ma, N. Graham, "Controlling the Formation of Chloroform by Permanganate Pre-oxidation-Destruction of Precursors", *J Water SRT:Aqua*, 1996, Vol.45, No.6.
 Pre-Oxidation with Cairox Potassium Permanganate: Control of Disinfection By-Products (Form 3504).
 Pre-Oxidation with Cairox Potassium Permanganate: Control of Haloacetic Acids (HAAs), Part 1 (Form 3503).
 Pre-Oxidation with Cairox Potassium Permanganate: Control of Haloacetic Acids (HAAs), Part 2 (Form 3505)
 Municipal Drinking Water Pre-oxidation for Trihalomethane Control (Form CX 3701).
 Municipal Drinking Water Treatment for Iron and Manganese Removal (Form CX 3702a).
 R. Barone, G. Adelfio *et al.*, "Relazione sulle indagini fisico chimiche batteriologiche botaniche e zoologiche delle acque degli invasi di Piana degli Albanesi e Poma nel 1980"- Università degli Studi di Palermo.