

SCAMBIO IONICO

Lo scambio ionico è un processo in cui ioni di una data specie sono sostituiti sulla superficie di un materiale non solubile di scambio (resina a scambio ionico) da ioni di una specie differente disciolti in soluzione. L'applicazione più diffusa di questo processo è l'addolcimento delle acque domestiche, intendendosi con ciò la riduzione della durezza delle acque, la quale tipicamente consiste nella sostituzione degli ioni calcio e magnesio presenti in soluzione acquosa con ioni di sodio rilasciati da una resina a scambio cationico.

Le applicazioni dello scambio ionico nel trattamento dei reflui di scarto riguarda la rimozione di:

- azoto
- metalli pesanti
- solidi disciolti

Le modalità operative possono essere batch o in continuo.

Nella modalità batch l'acqua da trattare viene messa in contatto con la resina in un reattore finché la reazione si completa. La resina esausta viene poi rimossa ed adeguatamente rigenerata per un successivo riutilizzo.

Nel processo in continuo le resine sono poste su un letto di scambio o più generalmente in colonne attraverso le quali viene fatto passare il liquido da trattare. Generalmente il refluo, immesso in pressione, fluisce dall'alto verso il basso della colonna.

Una volta che la capacità di scambio della resina si è esaurita, si provvede ad un controlavaggio per la rimozione di eventuali sedimenti che avessero intasato la colonna e si procede quindi alla rigenerazione della resina.

TIPI DI RESINE

Si distinguono cinque tipi di resine sintetiche a scambio ionico:

- 1) Resine cationiche forti
 - 2) Resine cationiche deboli
 - 3) Resine anioniche forti
 - 4) Resine anioniche deboli
 - 5) Resine selettive chelanti per metalli pesanti
- Le RESINE CATIONICHE FORTI si comportano in maniera simile ad un acido forte e vengono fortemente ionizzate sia nella loro forma acida ($R-SO_3H$) che in quella salina ($R-SO_3Na$) in un ampio spettro di valori di pH.
 - Le RESINE CATIONICHE DEBOLI hanno un gruppo funzionale acido debole, tipicamente un gruppo carbossilico ($COOH$). Queste resine si comportano come acidi deboli e come tali hanno un basso grado di dissociazione.
 - Le RESINE ANIONICHE FORTI vengono fortemente ionizzate grazie a gruppi basici forti quali l'anione idrossile (OH) e possono essere utilizzate in tutto il range di pH. Grazie al gruppo idrossile OH sono spesso utilizzate per la deionizzazione dell'acqua.
 - Le RESINE ANIONICHE DEBOLI sono portatrici di gruppi basici deboli e pertanto hanno un grado di ionizzazione dipendente dal pH, generalmente ionizzano in range di pH ristretti.
 - Le RESINE CHELANTI SELETTIVE PER METALLI PESANTI si comportano come resine cationiche forti, presentando però un alto grado di selezione nella capacità di chelare i cationi di metalli pesanti. Spesso il gruppo funzionale di queste resine è l'EDTA e la loro struttura nella forma sodica è $R - EDTA - Na$.

Tipicamente le RESINE CATIONICHE scambiano un idrogenione H^+ presente sul gruppo funzionale con i cationi presenti in soluzione (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} , Pb^{++} , Zn^{++} , etc.) Alla fine della reazione l'acqua risulterà impoverita dei propri cationi e ricca di ioni idrogeno (pertanto acida).

Tipici gruppi funzionali che si trovano sulle resine a scambio cationico ed in grado di scambiare idrogenioni, sono:

- Gruppo solfonico: $R-SO_3H$, il quale essendo il radicale di un acido forte scambia con tutti i cationi presenti in acqua in un vasto range di pH, da cui l'appellativo conseguente di resine cationiche forti
- Gruppo carbossilico: $R-COOH$, il quale essendo il radicale di un acido debole risulta dotato di una forte affinità solo nei confronti di cationi legati a bicarbonato, da cui l'appellativo di resine cationiche deboli



Viceversa le RESINE ANIONICHE scambiano tipicamente ossidrioni, cioè ioni OH^- presenti sui loro gruppi funzionali con gli ioni presenti in soluzione (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CN^- , etc.)

Tipici gruppi funzionali in grado di rilasciare ossidrioni e prendersi gli ioni presenti in acqua, sono:

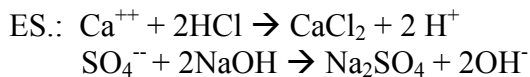
- Gruppo ammonico quaternario: $R-N(CH_3)_3OH$ il quale essendo il radicale di una base forte scambia con tutti i tipi di anioni, da cui il nome di resine anioniche forti.
- Gruppo amminico: $R-NH_3OH$ il quale essendo il radicale di una base debole è dotato di una forte affinità di scambio solo con gli anioni di acidi forti, tipicamente Cl^- e SO_4^{2-} , da cui il nome di resine anioniche deboli.



Si noti che le reazioni di scambio ionico sono delle vere e proprie reazioni chimiche di equilibrio e come tali reversibili. A tal proposito il ciclo lavorativo di una resina si compone di due fasi:

- la fase di esercizio detta anche di ESAURIMENTO durante la quale le reazioni vanno da sinistra a destra (si ha cioè la sostituzione degli ioni presenti sui gruppi funzionali con quelli presenti in soluzione) e che si esaurisce con la saturazione di tutti i gruppi funzionali.
- la fase di ricarica detta anche RIGENERAZIONE nella quale la reazione viene fatta procedere da destra a sinistra ricaricando i gruppi funzionali della resina con gli ioni originari. La rigenerazione avviene facendo passare nei letti di resina:
 - soluzioni acide, tipicamente a base di acidi forti (HCl , H_2SO_4) nel caso di resine cationiche. In questo caso si ricaricano le resine con gli ioni H^+ .
 - soluzioni basiche, tipicamente sostanze basiche tipo $NaOH$, NH_4OH . In tal caso si ricaricano le resine con gli ioni OH^- .

L'elevata concentrazione di ioni H^+ e OH^- , nei due casi provoca, per la legge di azione di massa, lo spostamento della reazione a sinistra con conseguente ricarica delle resine e rilascio in soluzione degli ioni che nella fase di esaurimento erano stati assorbiti dalle resine. Si ottiene così un eluato generalmente composto da cloruri di vari metalli (nel caso si utilizzi HCl , lo ione H^+ ricarica la resina, mentre lo ione Cl^- si lega al catione rilasciato dalla resina) o vari sali di sodio nel caso si usi $NaOH$ (lo ione OH^- ricarica la resine, mentre allo ione Na^+ si lega agli anioni liberati in rigenerazione dalla resina a dare sali di sodio).

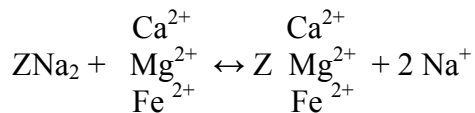


Le resine a scambio ionico per il fatto che scambiano idrogenioni (cationiche) e idrossilioni (anioniche) vengono più propriamente definite resine cationiche in ciclo acido (R-H) e resine anioniche in ciclo basico (R-OH), in ragione delle caratteristiche degli ioni rilasciati i quali rendono le acque acide o basiche.

ESEMPI DI TIPICHE REAZIONI DI SCAMBIO IONICO
--

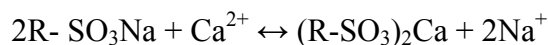
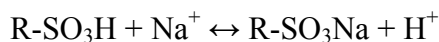
Di seguito sono riportate alcune reazioni di scambio ionico sia per resine naturali che sintetiche:

- Reazioni delle zeoliti naturali (indicate con Z):

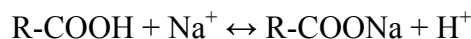


- Reazioni delle resine sintetiche:

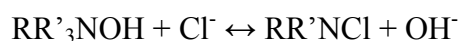
- o Resine cationiche forti:



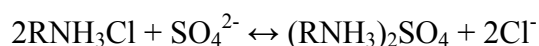
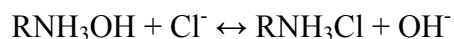
- o Resine cationiche deboli:



- o Resine anioniche forti:



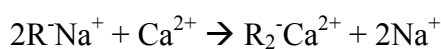
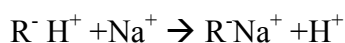
- o Resine anioniche deboli:



ESEMPIO DI SCAMBIO E RIGENERAZIONE

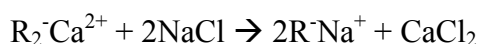
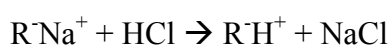
Rimozione degli ioni Sodio (Na^+) e Calcio (Ca^{2+}) dall'acqua utilizzando una resina cationica forte.

Reazione:



Rigenerazione:

la rigenerazione viene effettuata con acido cloridrico (HCl) e cloruro di sodio (NaCl)



La selettività di una resina, cioè il fatto che scambi uno ione presente in soluzione con quelli nei siti attivi, piuttosto che un altro, dipende dalla natura e dalla valenza dello ione, dal tipo di resina, dalla sua saturazione, nonché dalla concentrazione di uno specifico ione in soluzione. Generalmente tale selettività resta valida in un ristretto range di pH.

Tipicamente la scala di selettività o se vogliamo di affinità di scambio delle resine cationiche e anioniche risulta essere:



Resine cationiche



Resine anioniche

IL CICLO OPERATIVO DELLE RESINE A SCAMBIO IONICO

Il ciclo operativo delle resine a scambio ionico si suddivide in due fasi:

- FASE DI ESERCIZIO detta anche di ESAURIMENTO
- FASE RIGENERATIVA

Descrizione delle due fasi:

1. FASE DI ESERCIZIO

Consiste nella fase di vero e proprio scambio ionico, prevede generalmente il passaggio dell'acqua nella torre riempita di resina ad una portata che deve essere tenuta entro certi limiti per garantire adeguati tempi di scambio.

I dati caratteristici sono:

- strato di resina di almeno 750 mm
- passaggio dell'acqua da trattare in down-flow
- portata di esercizio compresa fra 5 e 50 litri/h/litro_{resina} per garantire adeguati tempi di contatto fra resina ed acqua

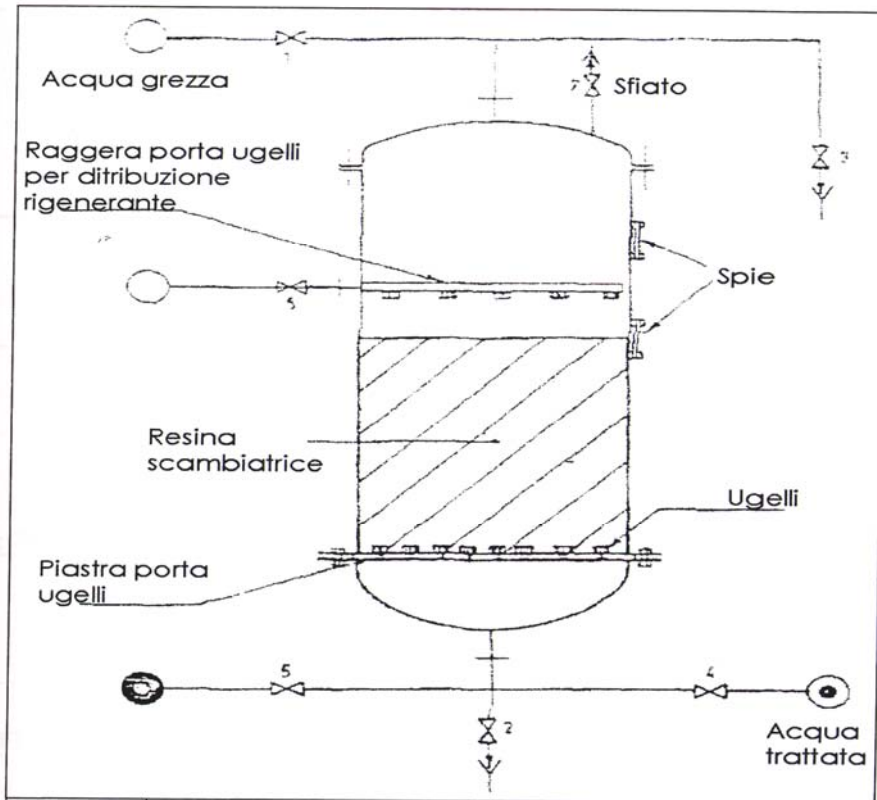
2. FASE RIGENERATIVA

La fase rigenerativa segue la fase di esercizio e consiste nella "ricarica" dei siti attivi della resina per un successivo riutilizzo. Tale fase rigenerativa si suddivide a sua volta in tre sottofasi.

- Lavaggio in controcorrente (backwash):
acqua in flusso ascensionale, velocità del flusso pari a 10-15 m/h, espansione del letto di resina del 50-70 %.
Tale lavaggio serve ad eliminare eventuali percorsi preferenziali formati durante la fase di scambio e a rimuovere le impurità che si fossero eventualmente formate nel letto durante la fase di scambio.
La durata di questa fase è di circa 15 minuti.
- Rigenerazione vera e propria
La rigenerazione può essere acida o basica a seconda che riguardi una resina a scambio cationico o anionico rispettivamente.
Le soluzioni utilizzate sono soluzioni diluite la cui percentuale di acido o base disciolta dipende dalla forza (grado di dissociazione) dello stesso.
Ad esempio per ricaricare una resina cationica si possono utilizzare soluzioni acide quali:
5 – 10 % di HCl ad una portata di 3 -4 l/h/l_{resina}
1 – 3 % di H₂SO₄ ad una portata di 10 – 15 l/h/l_{resina}
- Lavaggio finale
Viene effettuato con acqua in down flow in due fasi:
 - una prima fase alla portata della fase rigenerativa per lavare l'acido residuo
 - una seconda fase alle condizioni di esercizio per un volume complessivo d'acqua pari a 6 – 9 volumi di resina

In totale la fase rigenerativa composta dalle tre sottofasi sopra descritte dura 3 – 4 ore.

Si consideri che l'evoluzione nel settore e lo sviluppo di specifici brevetti ha oggi portato alla realizzazione di resine e tecniche di rigenerazione che riducono di molto questi tempi (fino a soli 60 minuti per l'intero ciclo rigenerativo)



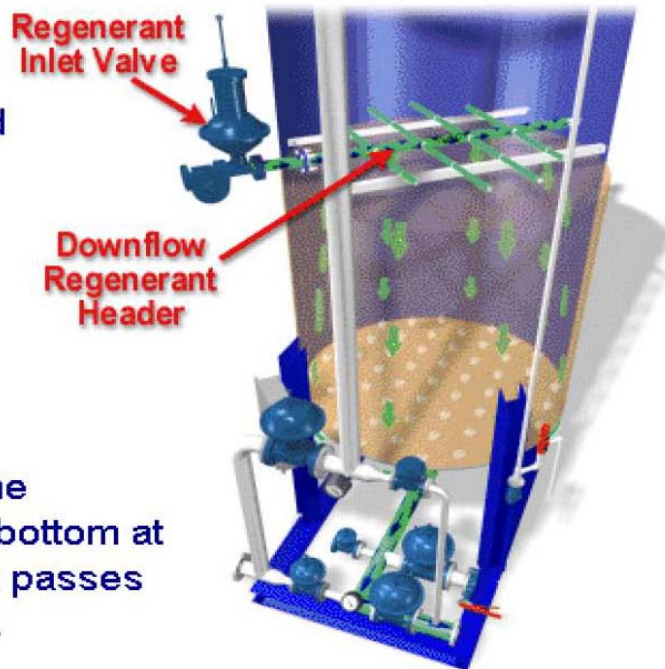
Talvolta la rigenerazione avviene tramite il passaggio della soluzione di rigenerazione nella stessa direzione dell'acqua di scambio, si parla allora di co-current regeneration

Regenerant Flow

During the regeneration process, the service inlet and outlet valves are closed.

Regenerant is added to the vessel through a downflow regenerant header, located above the bed.

Regenerant is collected by the strainers located in the false bottom at the bottom of the bed. It then passes through the rinse outlet valve.



REALIZZAZIONE DELLE RESINE - MATERIALI

Le resine a scambio ionico possono essere sia naturali che sintetiche. Tipicamente le resine naturali sono le zeoliti (allumino-silicati) utilizzate soprattutto per l'addolcimento delle acque e per la rimozione dello ione ammonio. Gli allumino-silicati possono essere prodotti anche per via sintetica, anche se la maggior parte delle resine sintetiche sono formate da polimeri fenolici.

Le resine a scambio ionico si presentano generalmente sotto forma di piccole sfere di diametro compreso fra 0,3 e 1,3 mm. Con una densità di 1,2-1,3 Kg/l.

Possono essere di due tipi:

- a struttura gelulare:
 - o traslucide
 - o scarsa elasticità
 - o capacità più elevata

- a struttura macroporosa:
 - o opache
 - o elevata porosità
 - o minore capacità

la struttura di base dei due tipi è comunque identica essendo entrambe ottenute per copolimerizzazione.

La realizzazione delle resine sintetiche avviene generalmente tramite un processo di copolimerizzazione fra stirene e divinilbenzene. Lo stirene ha funzione di matrice della resina, mentre il divinilbenzene serve per dare consistenza alla resina.

Le proprietà principali delle resine scambiatrici sono:

- la CAPACITA' di SCAMBIO: viene espressa in eq/L o eq/Kg. Essa viene definita come la quantità di uno ione di scambio che la resina può portare.
- la DIMENSIONE DELLE SFERE di resina: l'importanza della dimensione risiede nel fatto che la cinetica, nonché il tasso di scambio ionico nelle colonne è funzione della stessa. In generale il tasso di scambio ionico è inversamente proporzionale al quadrato del diametro delle particelle.
- La STABILITA' della resina, che rende conto delle prestazioni della resina nel lungo periodo. Gli stress fisici che possono portare ad una degradazione della sfere di resina sono infatti fattori importanti che ne riducono la vita utile.

CAPACITA' DI SCAMBIO DELLE RESINE A SCAMBIO IONICO

La capacità di scambio dichiarata di una resina varia in base al tipo ed alla concentrazione di sostanza utilizzata per rigenerare la resina.

Generalmente la capacità di scambio di una resina sintetica varia fra 2 e 10 eq/Kg_{resina}, mentre le zeoliti cationiche hanno una capacità di scambio compresa 0.05 e 0.1 eq/Kg_{resina}.

La capacità di scambio di una resina viene misurata ponendo la resina in una condizione nota.

Ad esempio una resina cationica viene prima trattata con un acido forte in modo da caricare tutti i siti di scambio con ioni H⁺, oppure con una soluzione concentrata di NaCl in modo da caricare tutti i siti di scambio con ioni Na⁺. Successivamente sulla resina viene fatta passare una soluzione a concentrazione conosciuta di uno ione di scambio (ad esempio Ca²⁺) finché tutta la resina si è saturata, misurando così la capacità di scambio.

Spesso la capacità di scambio delle resine viene espressa in termini di grammi di CaCO₃ per m³ di resina (g/m³) o grammi equivalenti per m³ (g eq/m³).

PARAMETRI PER IL DIMENSIONAMENTO

LIVELLO RIGENERATIVO: è la quantità di rigenerante (HCl, H₂SO₄,NaOH) considerato al 100% necessario per rigenerare un litro di resina. Si esprime in grammi di rigenerante per litro di resina.

CAPACITA' DI SCAMBIO TOTALE: E' la concentrazione di siti attivi per unità di misura. E' riferita all'unità di volume (Eq/litro) o di peso (Eq/grammo) ed è un parametro indicato nelle schede tecniche delle resine.

CAPACITA' OPERATIVA DI SCAMBIO: è la quantità di ioni (Eq/litro o g CaCO₃/litro) che una determinata resina scambia nelle specifiche condizioni di esercizio in cui è utilizzata.

SCHEMI DI PROCESSO

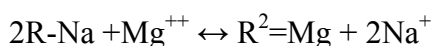
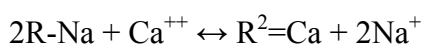
Gli schemi di processo scelto variano in funzione dell'obiettivo del trattamento da effettuare.

Alcuni trattamenti classici sono:

- Addolcimento
- Decarbonatazione (demineralizzazione parziale)
- Demineralizzazione completa

Come detto inizialmente lo scambio ionico in generale comporta lo scambio di uno ione presente sul gruppo funzionale della resina con uno ione di pari carica presente in soluzione. Fra questi un caso particolare riguarda le cosiddette RESINE CATIONICHE IN CICLO SODICO, del tipo cioè R-Na, ove al posto dell'idrogenione delle resine cationiche in ciclo acido, troviamo lo ione Na⁺. Tali resine pertanto durante la fase di esaurimento non scambieranno ione H⁺, bensì rilasceranno lo ione Na⁺ al posto di quello che prendono.

Queste particolari resine vengono di solito ottenute salificando le resine cationiche acide del tipo R-SO₃H andando a sostituire lo ione H⁺ con lo ione Na⁺ e sono utilizzate per rimuovere la durezza delle acque in quanto lo ione Na⁺ ha particolare affinità di scambio con gli ioni Ca⁺⁺ e Mg⁺⁺ secondo le reazioni:

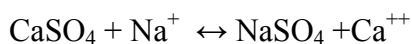


La rigenerazione delle resine cationiche in ciclo sodico avviene tramite un lavaggio i salamoia (soluzione al 10% di NaCl)

L'ADDOLCIMENTO prevede perciò l'uso di una resina cationica forte in ciclo sodico, come visto lo scambio avviene fra gli ioni Ca^{++} e Mg^{++} in soluzione e lo ione Na^+ sulla resina.

Può essere considerata una demineralizzazione parziale, limitata alla rimozione degli ioni di Ca^{++} e Mg^{++} i quali sono fra le principali cause di incrostazioni nelle tubazioni.

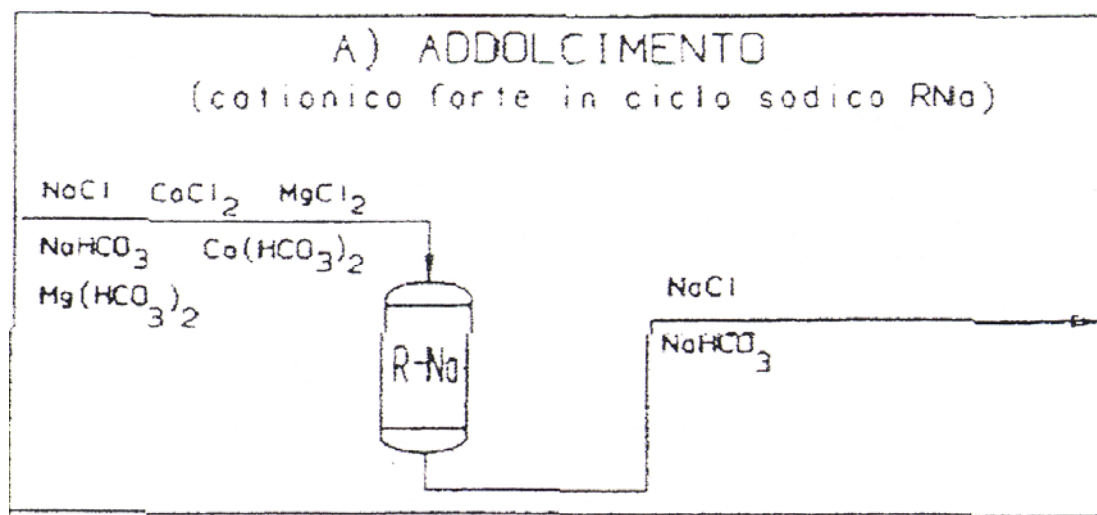
Un tipico esempio di addolcimento può avvenire usando resine cationiche in ciclo sodico tramite reazioni del tipo:



Si ottiene così in soluzione del solfato di sodio solubile al posto del solfato di calcio che è quasi insolubile.

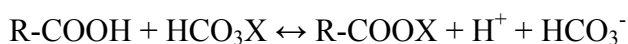
Tramite rigenerazione con soluzione di NaCl si ottiene la rigenerazione della resina la quale si ricarica di ioni Na^+ e rilascia gli ioni Ca^{++} che si legano al cloruro Cl^- dando cloruro di calcio CaCl_2 relativamente inerte.

L'addolcimento a differenza della demineralizzazione non rimuove i solidi disciolti, bensì li modifica chimicamente.

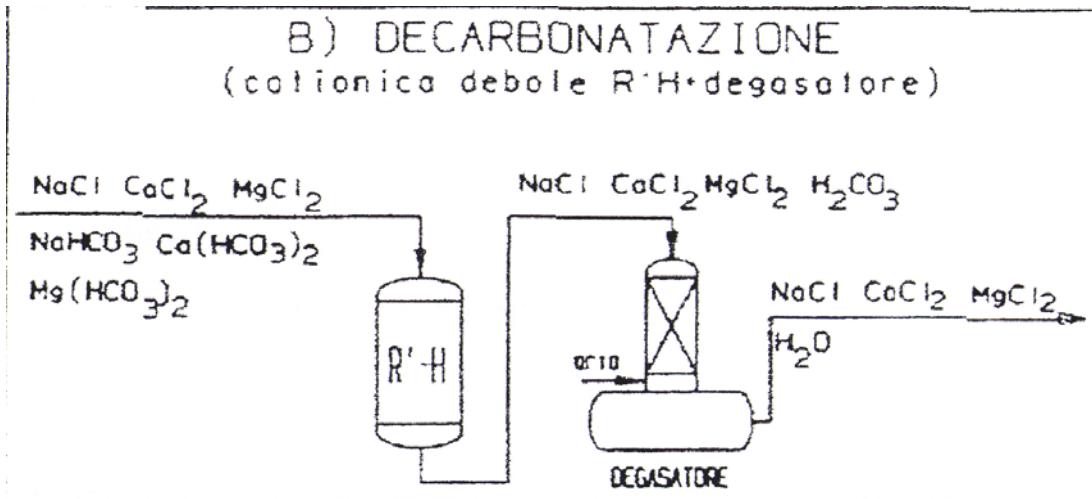


La DECARBONATAZIONE è anch'essa una demineralizzazione parziale in cui si utilizza una resina cationica debole seguita da uno stripping dell'anidride carbonica formatasi tramite una torre di degassaggio.

Con la resina cationica debole vengono scambiati solo i cationi legati ai bicarbonato. L'acidità che si genera nell'acqua a causa del rilascio di idrogenioni da parte della resina e la presenza dello ione HCO_3^- , porta allo spostamento dell'equilibrio carbonatico verso la produzione di acido carbonico H_2CO_3 e quindi di CO_2 libera secondo la reazione:



Lo stripping della CO_2 consente lo spostamento a dx della reazione e l'eliminazione del H_2CO_3 . Questo processo permette la rimozione dei sali legati ai bicarbonati, da cui il nome di DECARBONATAZIONE o DEMINERALIZZAZIONE PARZIALE.



La DEMINERALIZZAZIONE COMPLETA invece consente di ottenere H₂O pura e lo schema applicativo prevede la sequenza di una colonna di resina cationica forte, una torre di strippaggio della CO₂ ed infine una colonna di resina anionica forte.

Nella prima colonna riempita di resina cationica forte, vengono scambiati i cationi presenti in acqua con idrogenioni H⁺, ottenendo in uscita un'acqua fortemente acida. In presenza di bicarbonato, come nel caso della decarbonatazione, si ha formazione di anidride carbonica che viene strippata nella torre di strippaggio. L'acqua proveniente dalla dallo scambiatore cationico, eventualmente degasata, passa nella colonna a resina anionica forte ove gli anioni disciolti in acqua, vengono sostituiti dagli ioni idrossidi OH⁻ i quali legandosi agli H⁺ formano molecole d'acqua, ottenendo così la demineralizzazione completa.



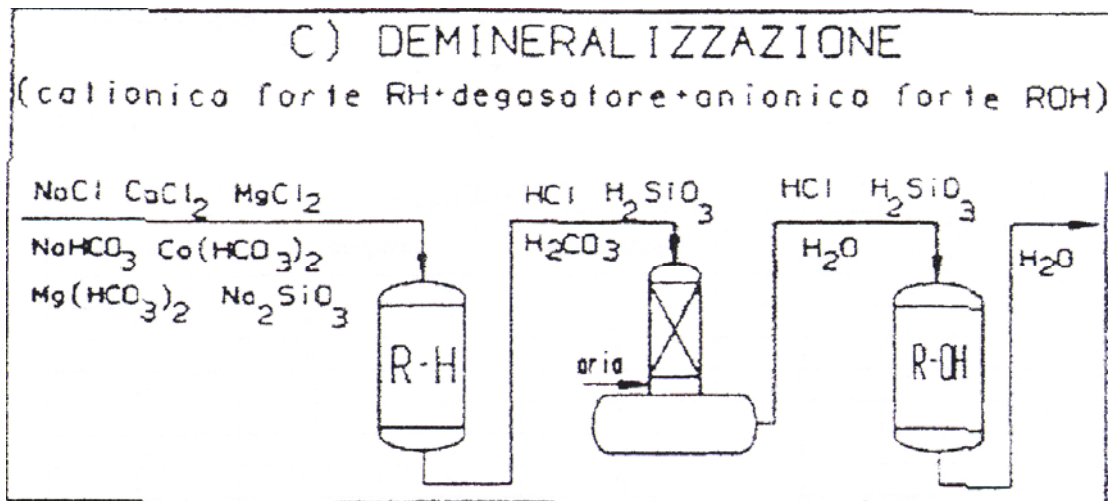
Si tenga comunque conto del fatto che tali schemi non sono rigidi, ma possono variare in funzione di particolari esigenze o qualità delle acque da trattare.

Talvolta nel caso della demineralizzazione completa, in assenza di bicarbonati, non si utilizza lo strippaggio dell'anidride carbonica. In altri casi, al posto della doppia colonna cationica e anionica forte, si utilizza un'unica colonna contenente sia una resina cationica forte che una resina anionica forte. Tale processo viene detto a letto misto e da una resa superiore in termini di purezza finale avendo però rese minori in termini di scambio di massa. Il trattamento a letto misto viene talvolta usato come sistema di rifinitura finale.

Molte industrie necessitano per le loro lavorazioni di acque prive di durezza e sali minerali, fra queste si citano: l'industria tessile, l'industria alimentare e conserviera, l'industria cartaria, ecc.

Un'applicazione in campo industriale riguarda il trattamento delle acque dell'industria galvanica per la rimozione di sali, metalli pesanti e cianuri ed il successivo riutilizzo delle acque nel processo produttivo.

Addolcimento e demineralizzazione vengono spesso applicate alle acque delle caldaie per impedire incrostazioni e corrosione alle tubature.



APPLICAZIONI INDUSTRIALI DELLO SCAMBIO IONICO

Lo scambio ionico viene altresì utilizzato nel trattamento delle acque di scarico per rimuovere l'azoto, i metalli pesanti ed i solidi totali disciolti.

RIMOZIONE DELL'AZOTO

Ai fini della rimozione dell'azoto e del suo controllo lo ione tipicamente rimosso dai flussi inquinati sono lo ione ammonio NH_4^+ e lo ione nitrato NO_3^- . Lo ione sostituito varia in funzione della soluzione utilizzata per la rigenerazione della resina, cioè in funzione di quali ioni si trovano sui siti attivi della resina. Per lo scopo vanno bene sia resine naturali che sintetiche. Quelle sintetiche sono di solito preferite per la loro maggiore vita utile. Per quanto riguarda le resine naturali utilizzate per la rimozione dell'azoto, fra le più usate vi è un tipo di zeolite, la Clinoptilolite che si è mostrata essere molto efficace. Il vantaggio di tale resina naturale risiede nel fatto che oltre ad avere una grande affinità per gli ioni azotati, risulta particolarmente conveniente da un punto di vista economico rispetto a quelle sintetiche. La Clinoptilolite viene rigenerata con calce $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in tal modo l'azoto rimosso in fase di rigenerazione dalla resina viene trasformato in ammoniaca a causa dell'elevato pH della soluzione. Le torri riempite di resina devono prevedere un sistema di controlavaggio per ovviare alla formazione di precipitati di carbonato di calcio.

L'utilizzo delle resine sintetiche per la rimozione dell'azoto comporta due problemi. In primo luogo, molte resine hanno una grande affinità con i nitrati rispetto a cloro o bicarbonati, ma contemporaneamente presentano una bassa affinità nei confronti dei nitrati rispetto solfati e questo limita la capacità di rimozione dell'azoto da parte delle resine. A causa di questa maggiore affinità delle resine per i nitrati rispetto ai solfati si verifica il cosiddetto *nitrate dumping* (scarico dei nitrati) che consiste nel rilascio da parte della resina, in determinate condizioni, dei nitrati già acquisiti al posto di solfati. Per risolvere i problemi si sono studiate resine sintetiche che hanno un'alta affinità con i nitrati il cui utilizzo è però limitato a situazioni particolari.

RIMOZIONE DI METALLI PESANTI

La rimozione di metalli pesanti da acque di rifiuto è tipicamente richiesta prima del convogliamento delle stesse in un impianto urbano. Lo scambio ionico è uno dei sistemi in assoluto più utilizzati per la rimozione dei metalli pesanti dalle acque di scarico. Da un punto di vista

impiantistico spesso la rimozione di ioni metallici attraverso lo scambio ionico prevede la realizzazione di vasche di omogeneizzazione a monte delle resine in particolare quando le concentrazioni di metalli non sono costanti. Lo scambio ionico per rimuovere i metalli è molto utilizzato quando vi sia necessità di recupero di metalli nobili o comunque economicamente importanti. A tal proposito negli anni sono state sviluppate resine sintetiche dotate di alta selettività ed affinità verso particolari ioni metallici da recuperare. Per la depurazione delle acque da ioni metallici vengono utilizzate generalmente resine sintetiche sia deboli che forti, come pure talvolta resine naturali. Esempi di resine naturali sono la Clinoptilolite selettiva per il Cs, e la Cabazite che ha ottime rese con acque in cui siano presenti anche contemporaneamente Cr, Ni, Cu, Cd, Pb. Vi sono pi resine chelanti quali quelle amminofosfoniche le quali hanno mostrano alta selettività per metalli come Cu, Ni, Cd, Zn.

Lo scambio ionico è un processo fortemente influenzato dal pH. Il pH della soluzione a sua volta ha un significativo impatto sulle specie metalliche presenti e sulle interazioni fra gli ioni oggetto di scambio ionico e le resine. Molti metalli ad esempio scambiano meglio ad alti valori di pH a causa della minore competizione con i protoni per l'adsorbimento sui siti attivi. I fattori che influenzano lo scambio ionico sono comunque in generale molteplici: pH, temperatura, presenza di altre specie ioniche, composizione dei liquami. La presenza di agenti ossidanti, particelle, solventi e polimeri può influenzare la performance della resina a scambio ionico. Un altro fattore importante da considerare inerente l'efficienza dello scambio è la quantità e la qualità delle operazioni di rigenerazione delle resine.

RIMOZIONE DEI SOLIDI DISCIOLTI TOTALI (DEMINERALIZZAZIONE)

Per la rimozione dei solidi totali disciolti possono essere utilizzate sia resine a scambio cationico che resine a scambio anionico. I liquami vengono prima passati in una colonna contenete resina a scambio cationico nella quale gli ioni carichi positivamente disciolti in acqua vengono assorbiti sulla resina e sostituiti da idrogenioni. Quindi i reflui vengono passati in una colonna contenente resina a scambio anionico la quale provvede ad adsorbire gli anioni presenti in acqua con ioni ossidrilici, i quali reagendo con gli idrogenioni rilasciati dalla resina a scambio cationi formano molecole d'acqua.

La rimozione totale dei solidi disciolti può avvenire in colonne di scambio separate messe in serie oppure in colonne singole nelle quali sono mischiate le resine a scambio cationico e anionico. I tempi di trattamento variano fra 0,20 e 0,40 m³/m² · min e lo spessore dei letti di resina varia fra 0,75 e 2 metri. Spesso per rendere più efficace la rimozione totale dei solidi disciolti si adotta la soluzione impiantistica di miscelare parte dell'effluente trattato con quello grezzo in ingresso in modo da abbassare la concentrazione di solidi. In alcune situazioni si è valutato che ai fini della rimozione totale dei solidi lo scambio ionico da risultati equiparabili se non talvolta migliori dell'osmosi inversa.

CONSIDERAZIONI OPERATIVE

Per rendere lo scambio ionico economico per i trattamenti avanzati delle acque, occorre utilizzare dei rigeneranti che rimuovano sia ioni inorganici che materiale organico dalle resine esaurite. Tipici rigeneranti che si sono mostrati efficaci nella rimozione di materia organica sono risultati essere l'idrossido di sodio, l'acido cloridrico, il metanolo e la bentonite.

Fino ad oggi l'adozione non massiccia dello scambio ionico è dovuto a problemi gestionali quali la necessità spesso di pretrattamento di determinati flussi d'acqua, i costi di rigenerazione delle resine, il loro frequente intasamento in certe condizioni solo per citare alcuni dei problemi più comuni e non ancora efficacemente risolti.

Le resine scambiatrici utilizzate nel settore alimentare sono regolamentate da specifiche norme, su tutte si ricorda il DM 31/2001 del 2 febbraio 2001 in attuazione della Direttiva CE 98/83/CE che regola le acque destinate al consumo umano.

Principali utilizzi:

- trattamento acque potabili
- trattamento acque per uso alimentare
- trattamenti di processo

1) Trattamento acque per destinazione potabile

Le resine vengono utilizzate per:

- o rimozione nitrati
- o rimozione durezza
- o rimozione arsenico

2) Trattamento di acque per processi alimentari:

Tipicamente sono trattate:

- o acque per impasti alimentari
- o acque per industria bibite e sciroppi
- o acque per la produzione di birra
- o acque per lavaggio bottiglie

Per queste applicazioni è richiesta un'acqua che deve :

- o rispondere ai criteri di potabilità
- o rispondere agli standard specifici per ogni tipologia decisi dalle singole aziende (Barilla, Coca Cola, etc.)

3) Trattamenti di processo

Un esempio riguarda:

- o Produzione di zucchero saccarosio

Viene utilizzata una resina cationica forte per la decalcificazione dell' acqua.

Vengono usate in successione resina cationica forte e resina cationica debole per la demineralizzazione dello zucchero

Altre applicazioni riguardano:

- o demineralizzazione del succo d'arancia
- o demineralizzazione delle gelatine
- o trattamento dei coloranti
- o demineralizzazione del siero del latte

Per quanto riguarda il trattamento delle acque di scarico, lo scambio ionico viene utilizzato per:

- o rimuovere metalli pesanti (Hg, Cr, Cd, Cu, Ni)
- o rimuovere fenoli e clorofenoli
- o rimuovere prodotti clorurati

CALCOLO DEL VOLUME DI SCAMBIO

Le resine vengono commercializzate in volume (litri intesi come volume apparente).

Il calcolo del volume di resina da mettere in colonna si effettua sulla base di grafici che correlano la capacità operativa di scambio con il livello rigenerativo e che rappresentano dati di garanzia sulle caratteristiche della resina fornite dal produttore.

Ricordiamo che:

- Capacità operativa di scambio = quantità di ioni (Eq/litro o g CaCO_3/l) che una determinata resina scambia nelle specifiche condizioni di esercizio in cui è utilizzata
- Livello rigenerativo = quantità di rigenerante considerato al 100 % (cioè puro, non diluito) necessario per rigenerare un litro di resina.

Si noti che l'esercizio delle resine (cioè la fase di scambio) non viene mai effettuato alla massima capacità teorica di scambio, cioè le resine in rigenerazione non vengono mai ricaricate al 100%.

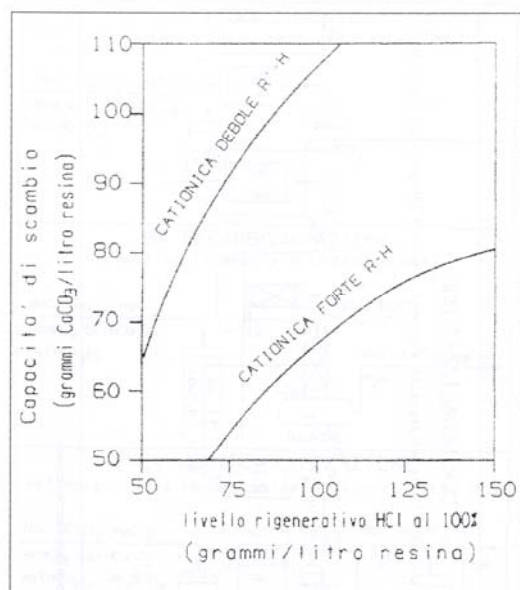
Questo avviene in quanto non è economicamente conveniente ricaricare una resina al 100%.

Guardando la curva del livello rigenerativo, si vede infatti come oltre un certo limite la curva si appiattisca. Ciò implica che a fronte di un considerevole aumento dell'acido o della base utilizzati per la rigenerazione (e che costituiscono la principale voce di costo) si ottiene un ridotto incremento di ricarica il che rende la cosa non conveniente.

Normalmente perciò si preferisce una generazione meno spinta tale da avere un rapporto più favorevole fra consumo di rigenerante (che coincide col livello rigenerativo) e capacità di scambio operativo conseguibile.

Ciò chiaramente comporta il calcolo di un maggior volume di resina necessario rispetto al raggiungimento della capacità di scambio totale (minore è la concentrazione di siti ricaricati, maggiore è il volume di resina necessario).

Nota: la capacità teorica di scambio o capacità totale di scambio rappresenta la concentrazione di siti attivi per unità di misura, per cui operare alla capacità teorica significa considerare attivi e quindi ricaricati tutti i siti attivi. La capacità operativa di scambio invece fa riferimento alla quantità di ioni per unità di misura che una resina scambia realmente nelle condizioni di esercizio.



Si noti dal grafico come la resina debole abbia una linea del livello rigenerativo che sta sopra a quella della resina forte.

Questo si giustifica col fatto che gli scambiatori (resine) deboli, per quanto limitati nel loro spettro d'azione (agiscono in un limitato range di pH e solo per ioni carbonatici), hanno una maggiore capacità di scambio rispetto a quelli forti (questo a parità di livello rigenerativo, cioè di consumo di rigenerante per litro di resina)

DIMENSIONAMENTO DEL VOLUME DELLA RESINA

Partendo dalla curva del livello rigenerativo fornita dal produttore della resina, si procede come segue:

1. Si definisce, in base alla curva, il livello rigenerativo ritenuto ottimale (grammi di rigenerante / litro di resina). Tale scelta viene effettuata dal progettista, il quale avrà cura di scegliere un punto ad un livello in cui la curva non sia troppo appiattita. In conseguenza della scelta del livello rigenerativo, resta definita sul grafico la capacità di scambio operativa.
2. Si stabilisce poi il periodo di esercizio (cioè la durata della fase di scambio ionico) prima della fase di rigenerazione. Generalmente si fissa un ciclo rigenerativo al giorno per cui la durata della fase di esercizio può variare fra le 8 ore (tipica durata di esercizio delle acque di un ciclo lavorativo) alle 15 – 20 ore di un ciclo sull'intera giornata (per cui le 3 – 4 ore rimanenti sono quelle che servono per la rigenerazione). Se serve un esercizio in ciclo continuo si posizioneranno colonne in parallelo (mentre una scambia, l'altra rigenera)
3. Infine si calcola il volume delle resine da inserire nelle colonne scambiatrici utilizzando le seguenti formule:

$$\text{Resina anionica: } V = V \cdot C / CS \quad [\text{litri}]$$

$$\text{Resina cationica: } V = (V + \alpha V_a) \cdot C / CS \quad [\text{ litri }]$$

Il numeratore rappresenta il carico ionico da scambiare (espresso in grammi di CaCO_3) nel ciclo operativo. In esso compaiono:

V = volume di acqua da trattare in un singolo ciclo operativo di scambio espressa in m^3 e data da

$$V = Q \cdot T \text{ ove } Q = \text{portata di progetto [m}^3/\text{h]}$$

$$T = \text{durata della fase di esercizio per un ciclo [h]}$$

C = concentrazione ionica da scambiare (concentrazione di ioni presenti in acqua) espressa in grammi di CaCO_3/l o in mEq/l (nel qual caso la capacità di scambio deve essere espressa in $\text{Eq/l}_{\text{resina}}$)

Il denominatore CS rappresenta la capacità di scambio della resina (espressa in grammi di $\text{CaCO}_3/\text{litro di resina}$)

Si noti che nel caso delle resine anioniche il post lavaggio deve essere eseguito con acqua decationizzata (circa 10 volumi di acqua per ogni volume di resina anionica), per cui occorre considerare un volume maggiorato. Di tale fattore maggiorativo si tiene conto tramite il coefficiente α = volume specifico di acqua decationizzata occorrente per il post lavaggio della resina anionica [litro/litro_{resina}].