





IL BIOSSIDO DI CLORO



Caffaro S.p.A. ringrazia il Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento - Sezione Ambientale del Politecnico di Milano ed in particolare il Prof. Paolo Berbenni e suoi collaboratori per il prezioso contributo nella stesura della presente Monografia pubblicata nell' anno **2002** .

Il seguente documento è stato parzialmente aggiornato nel **2014** da **Caffaro Brescia S.p.A.**

CARATTERISTICHE CHIMICHE E CHIMICO-FISICHE

- Pag. 5 Proprietà fisiche .
- Pag. 5 Struttura molecolare e stabilità .
- Pag. 5 Solubilità e stabilità in soluzione acquosa
- Pag. 7 Proprietà ossidanti

GENERAZIONE DEL BIOSSIDO DI CLORO

- Pag. 8 Generazione a partire dal clorato .
- Pag. 9 Generazione a partire dal clorito
- Pag. 11 Apparecchiature per la generazione
- Pag. 12 Purezza soluzione generata ed efficienza idraulica del generatore

CRITERI DI SICUREZZA PER LO STOCCAGGIO DEI REAGENTI

- Pag. 13 Il biossido di cloro
- Pag. 13 L'acido cloridrico
- Pag. 14 Il clorito di sodio
- Pag. 16 Consumo e stoccaggio dei reagenti
- Pag. 18 Dispositivi di sicurezza
- Pag. 18 Procedura per interventi di emergenza

REATTIVITÀ CON I COMPOSTI INORGANICI

- Pag. 18 Ferro e manganese
- Pag. 19 Alogenuri
- Pag. 19 Cianuri
- Pag. 20 Nitriti e solfuri

REATTIVITÀ CON I COMPOSTI ORGANICI

- Pag. 20 Composti alifatici e ciclici
- Pag. 21 Composti aromatici
- Pag. 23 Composti eterociclici azotati

PROPRIETÀ DISINFETTANTI

- Pag. 24

TOSSICITÀ

- Pag. 27 Effetti del biossido di cloro e dei cloriti sulla salute
- Pag. 27 Posizione dell'OMS (2011)
- Pag. 28 Posizione dell' EPA

- Pag. 29 Trialometani totali (TTHM)
- Pag. 31 Bromato

ABBATTIMENTO DELLO IONE CLORITO

- Pag. 32 Utilizzo dei sali ferrosi
- Pag. 33 Utilizzo di GAC

APPLICAZIONI

- Pag. 35 Trattamento delle acque potabili
- Pag. 42 Trattamento delle acque reflue
- Pag.47 Trattamento delle acque di cartiera e della produzione della cellulosa
- Pag. 54 Trattamento delle acque di raffreddamento
- Pag. 60 Trattamento di disinfezione nell'industria alimentare
- Pag. 61 Trattamento di candeggio chimico delle fibre tessili
- Pag. 64 Trattamento di emissioni gassose

METODI ANALITICI

- Pag. 66 Analisi di una soluzione concentrata di ClO₂
- Titolazione iodometrica
- Analisi dei cloriti e dei clorati
- Pag. 69 Analisi del biossido di cloro residuo nelle acque:
 - Pag. 69 Metodo al rossoclorofenolo (CPR)
 - Pag. 71 Metodo alla N,N-dietil-p-fenilendiammina (DPD)
 - Pag. 73 Metodo colorimetrico al violetto cromo acido K (ACVK)
 - Pag. 73 Analisi cromatografica
 - Pag. 73 Metodo amperometrico

PREPARAZIONE IN LABORATORIO DEL BISSIDO DI CLORO

- Pag. 74

APPENDICE

- Pag. 75 Domanda di biossido di cloro

ReaCH + BPR e CAFFARO Brescia S.p.A.

- Pag. 76

BIBLIOGRAFIA

- Pag. 82

CARATTERISTICHE CHIMICHE E CHIMICO-FISICHE

Proprietà fisiche

Il biossido di cloro (ClO₂) a temperatura ambiente è un gas più denso dell'aria, di colore giallo-verdastro, molto solubile in acqua e le cui principali proprietà fisiche sono riportate in Tabella 1.

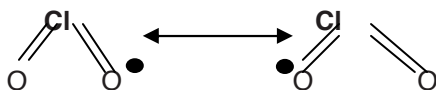
TABELLA 1: Caratteristiche fisiche del biossido di cloro.

Peso molecolare	-	67,457
Punto di fusione	°C	- 59
Punto di ebollizione	°C	+ 11
Densità (liquido) a 0°C	kg/l	1,64
Densità (vapore)	g/l	2,4
Temperatura critica	°C	153
Tensione di vapore a 0°C	Torr	490
Entalpia di dissoluzione	kcal/mole	6,6
Entalpia di evaporazione	kcal/mole	6,52

Struttura molecolare e stabilità

La molecola del biossido di cloro, costituita da un atomo di cloro e da due atomi di ossigeno, possiede una struttura angolare in cui il legame Cl - O ha una lunghezza di 1,47 - 1,48 Å, mentre l'angolo O - Cl - O ha un'ampiezza di 117,7 ± 1,7 gradi.

Il ClO₂, con un numero dispari di atomi di cloro e un elettrone non appaiato, può essere considerato come un radicale libero con la seguente struttura di risonanza:

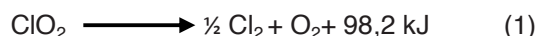


La molecola del biossido di cloro inoltre, a causa dei 19 elettroni presenti negli strati di valenza dei suoi atomi, secondo la teoria di Lewis sulle molecole con numero dispari di elettroni, possiede proprietà paramagnetiche.

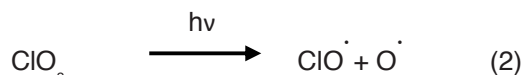
Il biossido di cloro in fase gassosa è molto

instabile: se presente in concentrazioni superiori al 10% in volume nell'aria, può diventare esplosivo. Una scarica elettrica o un aumento della temperatura possono innescare la reazione.

Per effetto della temperatura il ClO₂ si decompone secondo la reazione:



La decomposizione del ClO₂ gassoso viene accelerata dalla luce, che viene assorbita ad una lunghezza d'onda di 365 nm. La fotodecomposizione, con un rendimento quantico di 2 moli/Einstein, avviene, nel caso di ClO₂ gassoso secco, secondo il seguente meccanismo:



A sua volta il triossido di cloro (ClO₃) si dimerizza:



oppure libera cloro per decomposizione termica:



In presenza d'umidità, la fotodecomposizione del cloro gassoso porta alla formazione di una miscela di acidi: HClO, HClO₂, HClO₃ e HClO₄.

Solubilità e stabilità in soluzione acquosa

La solubilità del biossido di cloro in acqua è molto elevata, superiore a quella del cloro e dell'ozono.

La solubilità di un gas viene espressa mediante la concentrazione di gas disciolto

all'equilibrio tra fase gassosa e fase disciolta.

Per la legge di Henry la quantità di gas che si discioglie in un dato volume di liquido, a temperatura costante, è direttamente proporzionale alla pressione che il gas esercita sul liquido:

$$C_{eq} = K_H \cdot P_G$$

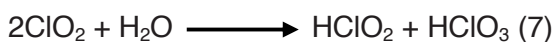
dove: C_{eq} è la concentrazione del gas disciolto nel liquido all'equilibrio; K_H è la costante di Henry (in funzione della natura del sistema gas-liquido e della temperatura considerata); P_G è la pressione parziale del gas sul liquido.

In Tabella 2 si riportano i valori della costante di Henry in funzione della temperatura.

TABELLA 2: Valori della costante di Henry in funzione della temperatura .

Temperatura (°C)	Costante di Henry K_H (g/l mmHg)
10 °C	16,43
15 °C	13,43
20 °C	11,05
25 °C	9,15
30 °C	7,63
35 °C	6,39
45 °C	4,57

Le curve di Figura 1 forniscono i valori di concentrazione del ClO_2 al variare della temperatura e della pressione parziale. La solubilità del ClO_2 non è influenzata dall'eventuale presenza di cloro nell'acqua. Nell'intervallo di valori di pH che caratterizzano le acque potabili (e cioè tra 6 e 8), il biossido di cloro non subisce idrolisi, ma rimane in soluzione come gas disciolto, in quanto la reazione:



è spostata a sinistra e la costante di equilibrio, a 20°C è:

$$K = \frac{[HClO_2] [HClO_3]}{[ClO_2]^2} = 1,2 \cdot 10^{-7}$$

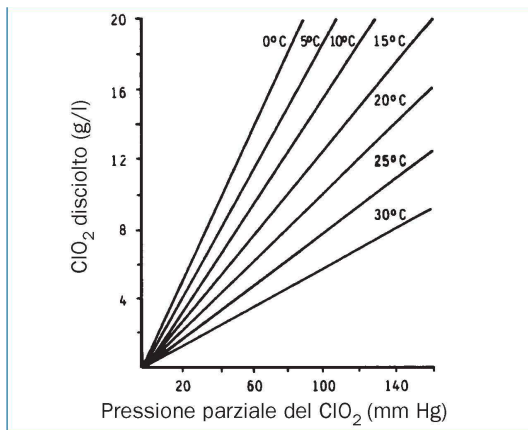


Figura 1: Solubilità del biossido di cloro in acqua

In ambiente basico si ha invece il disproporzionamento del biossido di cloro in clorito e clorato secondo la reazione:

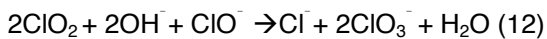


La reazione non è completa se non a valori di pH superiori a 11 ove si ha:



2 $ClO_2 + 2 OH^- \leftrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$ (11)
 Studi condotti da Emerich hanno dimostrato che la cinetica della reazione (8) può essere accelerata in presenza di ioni carbonato e fosfato. A concentrazioni di 5-10 mg/l e a pH = 12 il biossido di cloro persiste in soluzione come gas disciolto per un periodo che va da 20 minuti a 3 ore. Negli impianti che prevedono trattamenti di addolcimento la concentrazione del biossido di cloro deve essere, pertanto, mantenuta al minimo durante le fasi di addolcimento e ricarbonatazione.

La presenza di ioni ipoclorito (ClO^-) provoca il disproporzionamento del biossido di cloro a pH moderatamente basico, secondo la reazione:



La presenza di ioni clorito (ClO_2^-) ha un'influenza minore; tuttavia in combinazione all'ipoclorito accelera la perdita di biossido.

Nella pratica queste osservazioni hanno una certa importanza, in quanto la stabilità delle soluzioni acquose di biossido di cloro è legata alla purezza del medesimo.

Inoltre la decomposizione del biossido di cloro in soluzione acquosa è favorita dalla luce ed in questo caso i prodotti di decomposizione sono principalmente gli ioni cloruro (Cl^-) e clorato (ClO_3^-):



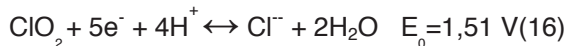
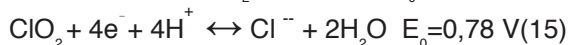
La luce blu e le radiazioni UV sono efficaci nella fotodecomposizione del biossido di cloro; la velocità di reazione è determinata dall'intensità luminosa.

Una soluzione acquosa di biossido di cloro deve pertanto essere mantenuta in recipienti chiusi, a basse temperature e al riparo dalla luce perché si mantenga stabile. Una moderata acidificazione (pH = 6) può favorire la stabilità, evitando il disproporzionamento del biossido di cloro.

Proprietà ossidanti

Il biossido di cloro è un ossidante, il cui stato di ossidazione può essere ridotto in diversi modi, a seconda delle condizioni del sistema e della natura dell'agente riducente. In soluzione acquosa si possono avere le seguenti reazioni con i rispettivi E_0

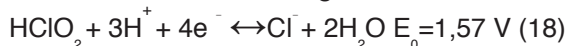
calcolati a 25°C:



Entrambe le reazioni dipendono dal pH e generalmente per le acque potabili vale la (14). Va osservato che per protonazione dello ione clorito, si forma acido cloroso:



che, visto il suo potenziale di ossidazione, è considerato un forte agente ossidante:



In Tabella 3 vengono riportati i valori del potenziale redox (E_0) di alcune specie chimiche ossidanti normalmente coinvolte nei processi di disinfezione.

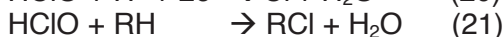
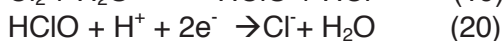
TABELLA 3: Potenziali redox standard (E_0)

REAZIONI	Potenziale redox (Volt)
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5e^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
$\text{Br}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,99
$\text{ClO}_2(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{ClO}_2^-$	0,95
$\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,90
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,78
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	0,75
$\text{I}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$	0,54

Come si può vedere dalla sequenza dei

potenziali di ossido-riduzione riportati, il biossido di cloro non reagisce con i bromuri liberando bromo, a differenza di ozono, cloro e ipoclorito. Per ulteriori informazioni in merito alla reattività del biossido di cloro con gli alogenuri, si veda il capitolo "Reattività con i composti inorganici".

Grazie alla sua struttura radicalica il ClO_2 si comporta in primo luogo come un accettore di elettroni e quindi come ossidante, a differenza del cloro e dell'acido ipocloroso che si comportano come ossidanti ma danno anche luogo a reazioni di addizione e sostituzione (e quindi a reazioni di clorurazione). Per il biossido le reazioni sono sostanzialmente la (14), la (15) e quindi la (16), mentre per il cloro gas e l'ipoclorito sono:



In generale l'azione clorurante del cloro, e quindi dell'acido ipocloroso, fu trascurata per molto tempo; oggi nel campo delle acque potabili c'è invece molta attenzione su questo aspetto, per gli inconvenienti che derivano dalla formazione di sottoprodotti organoalogenati nei trattamenti di disinfezione.

Il problema dei cloro-organici, ed in particolare dei trihalometani (THM), aveva una dimensione tale da far proclamare già nel 1975, al congresso di Oak Ridge nel Tennessee, la necessità di trovare alternative al cloro per i trattamenti di disinfezione delle acque; questa necessità fu ribadita da autorevoli studiosi fra cui B. Hileman con la nota "The Chlorination Question".

In seguito è stata riconfermata la pericolosità degli alorganici e si sono sviluppate ricerche per conoscere meglio i

meccanismi della loro formazione e le possibilità di veicolazione e accumulo nella catena alimentare.

Della pericolosità dei sottoprodotti di disinfezione del cloro e dell'ipoclorito, se ne parlerà anche nel capitolo "Reattività con i composti organici".

GENERAZIONE DEL BISSIDO DI CLORO

Il biossido di cloro essendo un gas relativamente instabile, esplosivo a concentrazioni nell'aria superiori al 10% in volume, non può essere compresso e liquefatto, pertanto deve essere generato "in situ" e solubilizzato in acqua. Le soluzioni di biossido iniziano quindi ad essere rischiose a concentrazioni uguali o superiori a 30 g/l. Le soluzioni diluite (da 1 a 3 g ClO_2 /l) possono invece essere maneggiate con sicurezza e sono stabili nel tempo. I fattori che possono alterare la stabilità di queste soluzioni sono il pH, le eventuali impurezze presenti, il calore e la luce. Esistono numerosi processi di produzione del ClO_2 per applicazioni a scala reale; in sintesi, il biossido di cloro può essere ottenuto o per ossidazione del clorito o per riduzione del clorato.

Generazione a partire dal clorato

La preparazione a partire dal clorato viene generalmente adottata per produzioni di biossido di cloro in elevate quantità (come nel caso della sbianca della cellulosa o della produzione industriale del clorito di sodio) in quanto richiede un'attrezzatura piuttosto complessa e pone problemi di sottoprodotti, di investimenti e di conduzione. Esistono due categorie di processi a partire dal clorato e si differenziano per le condizioni operative, i sottoprodotti di reazione e la purezza del