

Analisi delle acque e trattamenti di depurazione

La necessità di eliminare — o quanto meno di ridurre al minimo — le incrostazioni e le corrosioni nell'interno dei generatori comporta un'analisi preventiva dell'acqua bruta (da eseguire a intervalli regolari) e una conseguente opera di depurazione per renderla adatta all'impiego. A tale scopo si classificano le sostanze eventualmente presenti nell'acqua in gruppi diversi a seconda della loro azione nell'interno del generatore:

1° gruppo - Sostanze incrostanti

Bicarbonato di calcio	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
Bicarbonato di magnesio	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
Solfato di calcio	CaSO_4
Solfato di magnesio	MgSO_4
Cloruro di calcio	CaCl_2
Cloruro di magnesio	MgCl_2

2° Gruppo - Sostanze non incrostanti

Carbonato di sodio	Na_2CO_3
Solfato di sodio	Na_2SO_4
Fosfato di sodio	Na_3PO_4
Cloruro di sodio	NaCl
Idrato di sodio	NaOH

3° Gruppo - Sostanze silicee

Silice

4° Gruppo - Sostanze gassose

Ossigeno	O_2
Anidride carbonica	CO_2
Azoto	N_2

Infine esiste un 5° gruppo comprendente tutti i **residui oleosi** che, provenienti dai sistemi di lubrificazione della motrice, inquinano il condensato e, se ricondotti in caldaia, oltre a ridurre il coefficiente di trasmissione possono dare origine a schiume e prodotti emulsivi che provocano talvolta il fenomeno dell'*ebollizione tumultuosa*, con trascinamento di particelle liquide nella motrice.

I residui oleosi comunque interessano solo il condensato e perciò è facile eliminarli disponendo nel serbatoio di raccolta degli scarichi (denominato

pozzo caldo) delle spugne che li assorbono; le spugne vengono sostituite periodicamente per assicurarne l'efficacia. Per quanto riguarda invece le sostanze comprese nei primi quattro gruppi, queste si trovano praticamente in tutte le acque naturali; occorre perciò procedere all'analisi di tali acque e addittivarle con particolari reagenti atti a eliminare o a rendere innocue le sostanze che, immesse in caldaia, produrrebbero effetti dannosi. Non è possibile fornire dati e procedimenti di un processo di analisi che sia valido per tutti i tipi di impianti e per tutte le caldaie; ci riferiremo perciò a un generatore a tubi d'acqua di media grandezza operante a pressioni di $40 \div 60$ bar e illustreremo i procedimenti di analisi più comuni.

A. Durezza dell'acqua

La **durezza** dell'acqua dipende principalmente dal contenuto di sali di calcio e di magnesio, quelli cioè che incidono più dannosamente sul funzionamento di un generatore. **La durezza si misura comunemente in gradi idrotimetrici francesi; ogni grado francese di durezza equivale a un contenuto di 10 mg di carbonato di calcio per litro di acqua;** si tenga però presente che non è solo il carbonato di calcio a incidere sulla durezza dell'acqua, ma anche gli altri sali, nelle seguenti proporzioni:

Bicarbonato di calcio	16,2 mg/l
Solfato di calcio	13,6 mg/l
Ossido di calcio	5,6 mg/l
Carbonato di magnesio	8,4 mg/l
Bicarbonato di magnesio	14,6 mg/l
Solfato di magnesio	12 mg/l

È chiaro che un'acqua che contenesse questi sali nelle percentuali suddette anche se fosse priva di carbonato di calcio avrebbe una durezza di 6 gradi francesi. Se facciamo bollire l'acqua per un certo tempo, si può notare che dopo il processo la durezza è sensibilmente diminuita, in quanto i bicarbonati inizialmente presenti si sono trasformati in carbonati insolubili e quindi rapidamente depositati. La durezza rimasta dopo l'ebollizione si definisce **permanente** mentre quella iniziale viene chiamata **temporanea**; la loro somma costituisce ovviamente la **durezza totale**.

Per effettuare la misura della durezza, si versa in una bottiglia un quantitativo prefissato di acqua da esaminare, preventivamente raffreddata fino a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, poi si aggiungono lentamente alcune gocce di una soluzione alcoolica di sapone fino a che, agitando la bottiglia, si formerà una schiuma persistente **1**. I gradi di durezza potranno essere dedotti dal numero di gocce necessario a ottenere la schiuma oppure da un'apposita scala graduata segnata sulla buretta che contiene la soluzione di sapone.

Determinato il valore della durezza dell'acqua bruta si procederà a un addolcimento della stessa trattandola con opportuni reagenti come vedremo in seguito; **se la misura è effettuata su acqua prelevata dalla caldaia, essa dovrà fornire valore nullo.**

B. Alcalinità dell'acqua

Riteniamo noto dal corso di chimica il concetto di dissociazione, secondo il quale sostanze in soluzione acquosa si scindono in ioni parte dei quali hanno carica positiva e parte negativa; dobbiamo ritenere note anche la definizione e la funzione della grandezza (pH) che caratterizza con il suo valore numerico l'acidità o l'alcalinità di una soluzione.

1 Questo avviene perché i sali di calcio e di magnesio formano con il sapone un precipitato insolubile che non fa schiuma; questa si formerà perciò non appena i sali contenuti nell'acqua saranno precipitati in seguito all'aggiunta di sapone.

L'acqua distillata, essendo completamente neutra, presenta un $\text{pH} = 7$; la presenza in essa di piccole quantità di acidi fa sì che gli ioni (H^+) prevalgano sugli ioni (OH^-) e il valore del pH risulta inferiore a 7, mentre avviene il contrario se nell'acqua sono presenti sostanze alcaline ($\text{pH} > 7$). Da quanto abbiamo esposto in precedenza sulla formazione di corrosioni nelle caldaie, provocate da eventuale presenza di acidi, risulta chiaro come la misurazione del pH nell'acqua prelevata dalla caldaia possa essere un indice ben chiaro della bontà di essa; dovendosi escludere in ogni modo la presenza di sostanze acide, il pH dell'acqua di alimento dovrà risultare sempre superiore a 7, mediamente compreso fra 9 e 10.

La misura dell'alcalinità dell'acqua si effettua mediante opportune sostanze, (dette **indicatori**) che cambiano colore in presenza di ambiente acido o alcalino; si usano comunemente il **tornasole** (bleu con gli alcali e rosso con gli acidi) la **fenolftaleina** (rossa con gli alcali e incolore con gli acidi) e il **metilarancio** (giallo in presenza di alcali e rosa in presenza di acidi).

Supponendo di usare il metilarancio, l'analisi procede nel modo seguente: prelevata l'acqua dalla caldaia si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente, poi se ne versa 100 cm^3 in una bottiglietta e si aggiungono 2 o 3 gocce di metilarancio che daranno alla soluzione (sempre alcalina) un colore giallognolo; da una buretta graduata si versano delle gocce di una soluzione decinormale **2** di acido cloridrico (o di acido solforico) fino a quando si assiste al cambiamento di colore dal giallo al rosa. Il numero di cm^3 di soluzione decinormale aggiunta da il valore dell'alcalinità totale dell'acqua.

C. Salinità dell'acqua

Poiché nelle acque brute sono presenti anche sostanze non incrostanti è bene procedere alla valutazione del grado di salinità dell'acqua stessa, non essendo sufficiente il calcolo dell'alcalinità sul quale non hanno influenza né i cloruri né i solfati. La misura della salinità si effettua mediante l'aerometro Baumé (FIGURA **1**) che sfrutta la differenza di densità esistente fra l'acqua pura e quella contenente sali disciolti: riempito un cilindro di vetro con l'acqua da esaminare vi si immerge l'aerometro che affonda più o meno a seconda della densità del liquido; la misura della salinità si legge sulla scala graduata riportata sull'asticella dello strumento.

Esistono peraltro altri sistemi sui quali non riteniamo opportuno soffermarci: salinometri basati sulla differenza di conduttività elettrica, oppure prove di *titolazione* separate per cloruri e solfati impiegando soluzioni normaldecime di reagenti opportuni con lo stesso procedimento descritto per la prova dell'alcalinità al metilarancio.

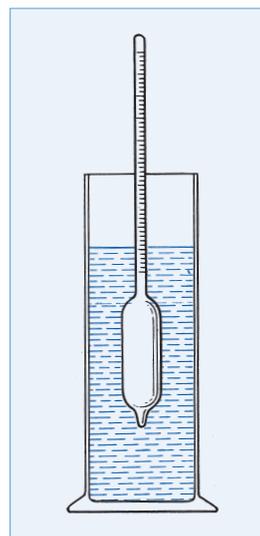
D. Contenuto di ossigeno

È questa un'analisi che normalmente si compie in un laboratorio chimico sufficientemente attrezzato data la sua complessità che la rende inattuabile nell'ambiente della stessa centrale; d'altra parte, tutti gli impianti di una certa importanza sono corredati di opportuni *degasatori* atti a eliminare l'ossigeno presente nel condensato e nell'acqua di alimento.

Depurazione delle acque

Qualora dai risultati dell'analisi si rilevi — ed è il caso più comune — che l'acqua disponibile non è adatta a essere immessa in caldaia, è necessario procedere a operazioni preliminari di addolcimento e depurazione trattando

2 Ricordiamo che si definisce *normale* una soluzione che contiene in un litro di acqua una quantità in grammi di soluto pari al suo peso molecolare. È ovvia perciò la definizione di *soluzione decinormale*.



1 Schema di un aerometro

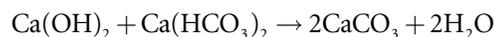
l'acqua con particolari reagenti chimici in modo da eliminare le sostanze che arrecherebbero danni alle lamiere. I processi di addolcimento e depurazione sono svariati a seconda del tipo di impianto, delle caratteristiche del generatore e della natura dell'acqua disponibile; ci limiteremo a descriverne alcuni non essendo possibile una trattazione completa che ci porterebbe oltre i limiti imposti al presente testo.

A. Durezza

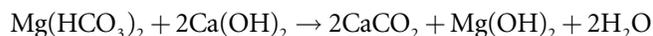
I trattamenti chimici per l'eliminazione della durezza possono essere effettuati dentro la caldaia o in un apposito recipiente (depuratore) dal quale l'acqua trattata verrà in seguito prelevata e immessa nel generatore; è chiaro che i trattamenti esterni offrono un maggior grado di efficacia ma richiedono particolari attrezzature non sempre disponibili.

Ci riferiremo comunque a quest'ultimi, sia perché adottati negli impianti di una certa importanza, sia perché la loro descrizione risulta più comprensibile. Il metodo di addolcimento più usato è quello che prevede l'introduzione nell'acqua di determinati quantitativi di calce (ossido di calcio, CaO) e di soda (carbonato di sodio, Na₂CO₃) e consente l'eliminazione, sotto forma di fanghi, della maggior parte dei sali presenti.

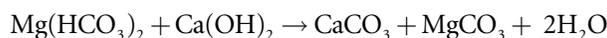
La calce, stemperata nell'acqua, forma **idrato di calcio**, Ca(OH)₂, che reagisce con il bicarbonato di calcio presente, secondo la reazione:



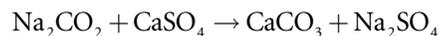
dando origine a carbonato di calcio (insolubile) e acqua. Allo stesso modo, il bicarbonato di magnesio si decompone in idrossido di magnesio, carbonato di calcio (ambedue insolubili) e acqua:



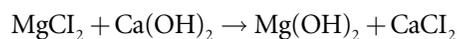
oppure secondo la reazione:



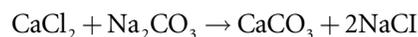
Il **carbonato di sodio** immesso nell'acqua insieme alla calce reagisce con il solfato di calcio:



producendo carbonato di calcio (insolubile) e solfato di sodio che pur essendo fortemente solubile appartiene al gruppo delle sostanze non incrostanti e non può essere considerato dannoso. Allo stesso modo si elimina il cloruro di magnesio che reagendo con l'idrossido di calcio:



forma cloruro di calcio che, a sua volta, per reazione con il carbonato di sodio:



forma un precipitato insolubile e cloruro di sodio, perfettamente tollerabile nella caldaia.

Lo schema di un depuratore a calce e soda è illustrato in (FIGURA 2): l'acqua bruta proveniente dalla tubazione (t) si suddivide in tre rami; una parte va al saturatore di calce (S) dal quale viene prelevata con una pompa e inviata nel tubo miscelatore (T) contenuto entro il depuratore; un'altra aliquota passando attraverso il dosatore di soda (D) penetra nel tubo miscelatore, e il rimanente passa attraverso un riscaldatore a vapore (R) per essere poi inviata anch'essa al miscelatore. La presenza del riscaldatore permette di accelerare i tempi del processo riducendo la durezza fino a $2 \div 3$ gradi francesi, cosa impossibile nel trattamento a freddo, con il quale non si riesce a scendere al disotto di $5 \div 6$ gradi oltre a impiegare un tempo notevole per lo svolgimento dell'operazione.

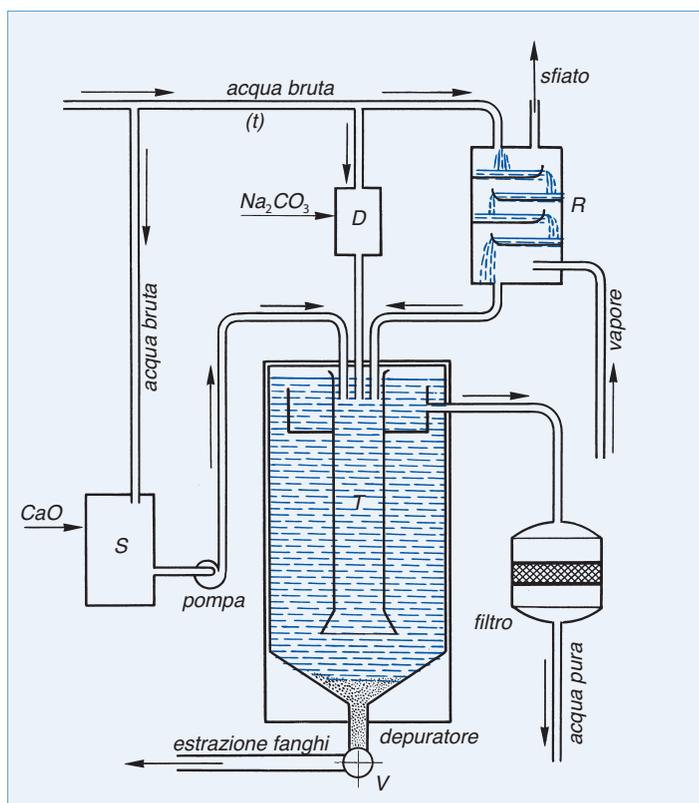
L'acqua uscente dal tubo di miscelazione (T) risale lentamente nello spazio anulare compreso fra il tubo stesso e le pareti del depuratore abbandonando le sostanze insolubili che si depositano sul fondo da dove vengono estratte mediante l'apertura della valvola (V) di spurgo. Esistono ovviamente altri processi per l'addolcimento delle acque, come il trattamento con **soda e carbonato sodico**, quello con il **fosfato trisodico** di cui parleremo in seguito in quanto ha influenza anche sul valore del (pH), e infine il processo a **scambio di basi** nel quale si impiegano particolari resine di fabbricazione sintetica denominate **zeoliti**.

Quest'ultimo processo merita un cenno data la sensibile difformità con i precedenti: le zeoliti sono dei silico-alluminati di ferro e sodio che hanno la proprietà di scambiare il sodio posseduto con il calcio e il magnesio presenti nell'acqua bruta; l'acqua bruta, a contatto con le zeoliti, cede calcio e magnesio acquistando il sodio, sale che da origine a composti non incrostanti. Le zeoliti esauste, vengono rigenerate ponendole in una soluzione di sale da cucina (cloruro di sodio) entro la quale il processo di scambio si inverte; le resine assorbono il sodio cedendo il calcio e il magnesio, così da essere nuovamente in condizione di esplicare azione di depurazione delle acque brute.

B. Alcalinità

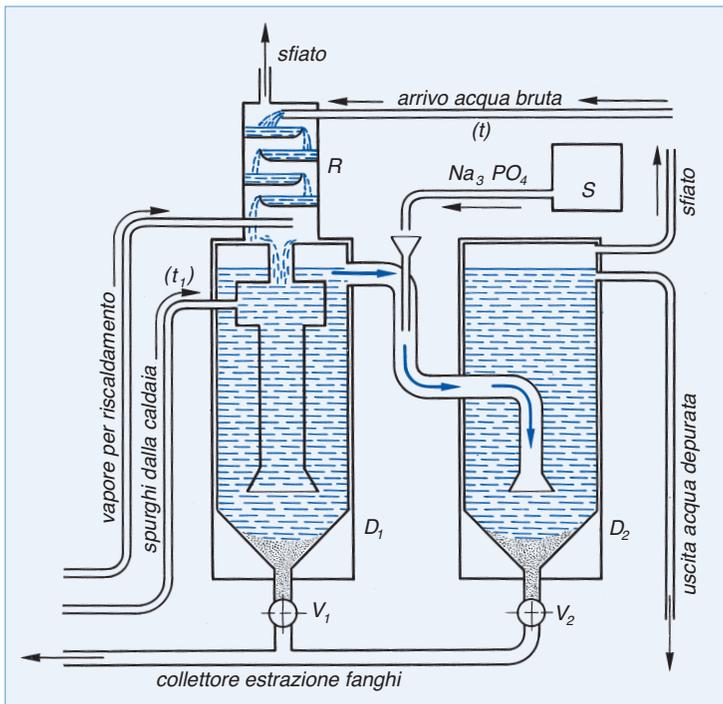
Per l'addolcimento dell'acqua di alimento, viene spesso usato il fosfato trisodico (Na_3PO_4) sia come unico reagente sia unito a piccole quantità di soda; il trattamento con il fosfato trisodico presenta i seguenti vantaggi:

- abbassa la durezza a valori praticamente trascurabili;
- esercita azione protettiva contro la fragilità caustica;
- aumenta il (pH) dell'acqua;
- se l'acqua contiene ferro sotto forma di ossidi, questi precipitano come fosfati di ferro;
- se esistono residui oleosi provenienti dagli scarichi delle motrici, essi, vengono emulsionati e quindi più facilmente trattiene dai filtri;
- favorisce l'eliminazione della silice, poiché, in presenza di magnesio, il fosfato da luogo a un fosfosilicato di magnesio che non ha azione incrostante.



2 Depurazione delle acque con calce e soda (schema)

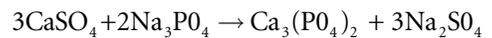
Uno schema di depurazione al fosfato trisodico è rappresentato in (FIGURA 3): l'acqua bruta proveniente dalla tubazione (t) entra nel riscaldatore (R) ove si preriscalda fino a una temperatura di circa 100°C, sufficiente cioè ad assicurare la trasformazione dei bicarbonati eventualmente presenti, in carbonati insolubili; dalla tubazione (t₁) provengono invece gli spurghi della caldaia (che sono alcalini) e si mescolano entro il tubo centrale (T) con l'acqua calda uscente dal riscaldatore.



3 Depurazione con fosfato trisodico (schema)

eventualmente presenti, in carbonati insolubili; dalla tubazione (t₁) provengono invece gli spurghi della caldaia (che sono alcalini) e si mescolano entro il tubo centrale (T) con l'acqua calda uscente dal riscaldatore.

Nella fase di discesa lungo il tubo (T) l'acqua abbandona gradualmente gli insolubili, risale lungo la parete del primo depuratore (D₁) e ne esce dal tronchetto superiore mantenendo ancora una durezza di 2 ÷ 3 gradi; riceve quindi il fosfato trisodico preparato nel recipiente (S) e infine viene immessa nella parte inferiore del secondo depuratore (D₂) ove per l'azione del fosfato elimina altri insolubili prodotti dalla reazione:



annullando quasi completamente la durezza rimasta.

Per esercitare una efficace azione depuratrice anche sui composti silicei è bene che il fosfato sia dosato con una lieve eccedenza sulla quantità strettamente necessaria; in pratica si fa in modo che ne resti sempre nell'acqua un eccesso di 30 ÷ 50 mg/l.

Per elevare il valore del (pH) nell'acqua della caldaia si ricorre anche a dei correttivi alcalinizzanti come l'idrato sodico (NaOH) il cui uso non è però molto diffuso per timore di concentrazioni eccessive.

C. Ossigeno

L'eliminazione dell'ossigeno non avviene saltuariamente con metodi chimici, ma automaticamente e con continuità, installando lungo il circuito di ritorno del condensato, degli apparecchi detti **degasatori**, il cui funzionamento è basato sul principio che la solubilità dell'ossigeno nell'acqua diminuisce all'aumentare della temperatura. L'acqua infatti alla temperatura di 0 °C può contenere 14 mg di ossigeno per litro, a 50 °C ne contiene solamente 6 mg, mentre a 100 °C ne può contenere solo quantità del tutto trascurabili.

Un degasatore (FIGURA 4 a pagina seguente) è costituito, nel suo schema più semplice, da un grande serbatoio (A) sormontato da un secondo più piccolo (B) che porta nel suo interno una serie di ripiani sui quali l'acqua che proviene dalla tubazione (t) scende sotto forma di pioggia e viene investita da una corrente di vapore che effluisce da alcuni ugelli praticati nel tubo (t₁).

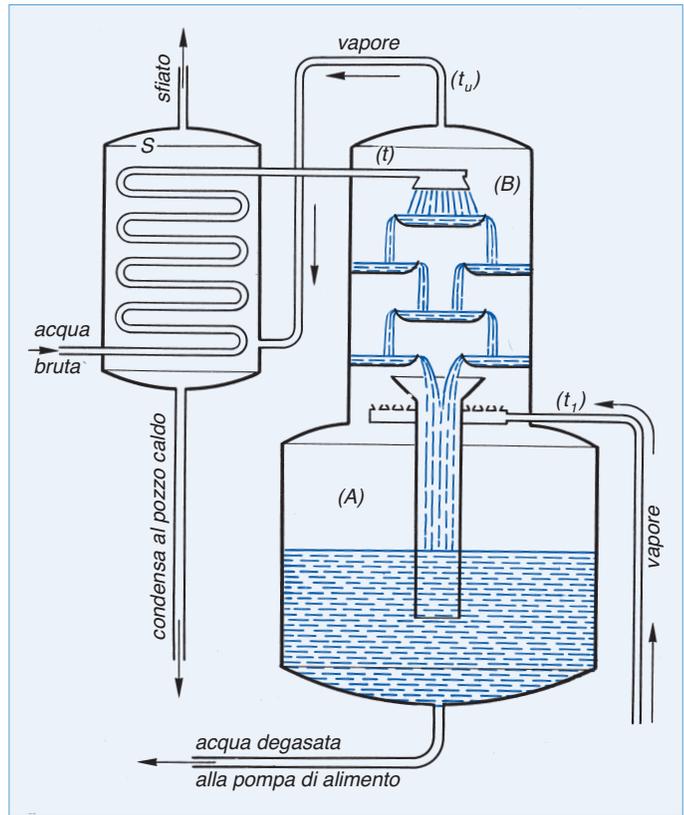
L'acqua perciò si riscalda intorno a 100°C, parte di essa evapora e si libera l'ossigeno disciolto che insieme al vapore viene convogliato nel tubo (t_u) che lo adduce a uno scambiatore di calore (S); qui il vapore condensa e il calore di condensazione da esso posseduto viene utilizzato per il preriscaldamento dell'acqua prima che essa sia introdotta nel degasatore.

Entro quest'ultimo, l'acqua liberata dall'ossigeno si raccoglie nella parte infe-

riore del recipiente più grande, da dove viene estratta con la pompa di alimento.

A tal proposito è bene precisare che la pompa deve essere sempre in posizione più bassa del degasatore affinché possa funzionare sotto battente in modo che nessun punto dell'impianto sia in depressione per evitare nuove e pericolose rientrate di aria che annullerebbero l'azione del degasatore.

Altri tipi di degasatori funzionano a temperature minori di 100°C , sfruttando il principio che la temperatura di ebollizione si riduce diminuendo la pressione di esercizio; in questo caso, occorre mantenere entro l'apparecchio un certo grado di vuoto mediante un eiettore il che porta a qualche complicazione perché rende possibile eventuali rientrate di aria dall'esterno. D'altra parte, il calore speso per l'eliminazione dell'ossigeno, non rappresenta una perdita, in quanto, specie nei grandi impianti, il condensato deve essere gradualmente preriscaldato prima di venire immesso in caldaia; il degasatore assume così il duplice aspetto di depuratore dei gas e di preriscaldatore dell'acqua di alimento, inserito lungo il circuito contenente gli altri preriscaldatori, l'ultimo dei quali è l'economizzatore posto entro il camino.



4 Schema di un degasatore