

Alcune considerazioni sulle acque per impianti termici

Latini Simone
(Saifecs)

Relazione finale
2° Corso di Tecnologia per tecnici cartari
1992



**Scuola Interregionale
di tecnologia
per tecnici Cartari**

Via Don G. Minzoni, 50
37138 Verona

Alcune considerazioni sulle acque per impianti termici

1. Introduzione

2. Caratteristiche che l'acqua per impianti termici deve avere

- 2.1. Alcalinità
- 2.2. Silice
- 2.3. Fosfato
- 2.4. Conducibilità
- 2.5. Idrazina
- 2.6. Ossigeno
- 2.7. Durezza
- 2.8. Ferro
- 2.9. Rame
- 2.10 Anidride carbonica
- 2.11. pH
- 2.12. Silice
- 2.13. Conducibilità
- 2.14. Consumo di permanganato
- 2.15. Olio

3. Cenni sui metodi di controllo

- 3.1. Durezza totale
- 3.2. Alcalinità
- 3.3. Ossigeno
- 3.4. pH
- 3.5. Conducibilità

4. Fonti di approvvigionamento

5. Flocculazione e coagulazione

- 5.1. Impianti di chiarificazione
- 5.2. Considerazioni generali
- 5.3. Scambio ionico
- 5.4. Resine scambiatrici di ioni
- 5.5. Ciclo di scambio dei cationi
- 5.6. Ciclo di scambio degli anioni
- 5.7. Demineralizzazione
- 5.8. Demineralizzazione con desilicazione
- 5.9. Senza desilicazione

6. Bibliografia

1. Introduzione

L'acqua costituisce un elemento fondamentale, almeno in qualche settore del ciclo produttivo, di quasi tutte le industrie.

Naturalmente sia il fabbisogno complessivo, sia le modalità di impiego differiscono grandemente a seconda del tipo di industria considerato.

L'acqua piovana, satura dei gas dell'atmosfera che essa scioglie durante la sua discesa (N_2 , O_2 e tracce di CO_2) cade sulla superficie terrestre e in parte viene assorbita nel sottosuolo percolando attraverso i terreni porosi, in parte scorre in superficie formando laghi e fiumi.

In ogni caso l'acqua discioglie parzialmente i minerali sui quali scorre; molte volte si tratta di un semplice attacco di dissoluzione, (grazie al suo elevato potere solvente) ma può avvenire un vero e proprio attacco chimico, come nel caso dei carbonati di calcio e magnesio, poco solubili, che vengono aggrediti dall'acido carbonico contenuto nell'acqua piovana o attinto direttamente dall'acqua nel sottosuolo, e trasformati nei corrispondenti bicarbonati solubili.

Ne si deve dimenticare l'azione abrasiva dell'acqua dovuta alla durezza delle sue gocce in virtù dell'elevata tensione superficiale.

Tale azione conduce al distacco dai minerali insolubili, di minute particelle che rimangono in sospensione nel liquido.

Possiamo dunque dire che, in relazione alla loro natura chimico-fisica, le sostanze contenute si distinguono in:

1. *Sostanze organiche*,
2. *Sostanze minerali*,
3. *Gas*.

Le sostanze presenti nell'acqua possono trovarsi in soluzione, in dispersione colloidale o in dispersione grossolana. Tra i dispersori grossolani che si trovano nell'acqua si possono citare i detriti vegetali e minerali; fra quelli colloidali la silice, l'idrato di magnesio ecc.; ora, mentre le sostanze sospese sono sedimentabili con particolari trattamenti, quelle sciolte vi rimangono e, in relazione al loro comportamento in caldaia, si possono classificare in vari gruppi:

- gruppo A (sali incrostanti): $Ca(HCO_3)_2$; $Mg(HCO_3)_2$, $CaSO_4$
- gruppo B (sali corrosivi): $MgSO_4$; $MgCl_2$; $CaCl_2$
- gruppo C (sostanze non incrostanti): Na_2CO_3 ; Na_2SO_4 ; Na_3PO_4 ; $NaCl$; $NaOH$
- gruppo D (silice) SiO_2 nelle sue varie forme
- gruppo E (gas) O_2 ; CO_2 ; N_2

I sali di calcio e magnesio dei gruppi A e B sono quelli che costituiscono la durezza dell'acqua, in passato si voleva distinguere la temporanea o carbonatica dalla permanente o non carbonatica. La prima sarebbe quella corrispondente ai bicarbonati di calcio e di magnesio, i quali precipitano all'ebollizione liberando CO_2 e trasformandosi nei corrispondenti carbonati; la seconda sarebbe invece la durezza corrispondente ai cloruri e solfati di calcio e magnesio, i quali non precipitano all'ebollizione.

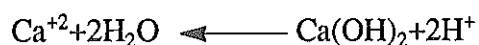
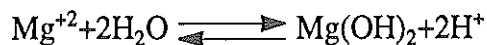
Oggi questa distinzione è superata sia perché la precipitazione della cosiddetta durezza temporanea all'ebollizione non è mai completa sia perché molte acque contengono accanto ai bicarbonati di calcio e magnesio quelli di sodio, il quale non può esser certo considerato un sale che dà durezza.

Molto più giustamente oggi si parla di durezza calcica e di durezza magnesiaca, infatti il loro comportamento per quanto riguarda le incrostazioni è ben differente.

I sali del gruppo A vengono chiamati incrostanti perché cristallizzando precipitano formando agglomerati di diversa compattezza e incrostazioni.

Anche la silice forma composti incrostanti anzi i più terribili composti incrostanti (silicati di calcio e magnesio) ma è stata classificata a parte perché può depositare da sola come gel di silice.

Abbiamo chiamato corrosivi i sali del gruppo B in quanto i composti solubili del calcio e magnesio sciolti in acqua danno luogo alla formazione di Mg^{+2} e Ca^{+2} i quali, secondo la teoria di Bronsted, possono essere definiti come veri e propri acidi perché sono in grado di liberare ioni H^+



Dunque lo ione Ca^{+2} come del resto l' Mg^{+2} esplica un'azione corrosiva, però nel $CaSO_4$ (assegnato al gruppo A) l'azione incrostante prevale su quella corrosiva a causa della bassa solubilità, cominciano a depositare a concentrazioni elevatissime che sono ben lontane dalle concentrazioni raggiungibili in un generatore di vapore.

2. Caratteristiche che deve avere l'acqua per impianti termici

Con caldaie a bassa pressione e a grandi volumi d'acqua era sufficiente conoscere il tenore di calcio e magnesio di un'acqua per deciderne l'utilizzabilità.

Con lo sviluppo tecnologico, con il rapido aumento della pressione d'esercizio e della vaporizzazione specifica, anche quei gas e quei sali ritenuti innocui o inoperanti acquistano notevole e qualche volta, decisiva importanza.

L'acqua ideale per l'alimentazione di caldaie è quella che non deposita sostanze incrostanti, che non corrode i metalli che costituiscono la caldaia o gli impianti ausiliari, che non dà luogo a schiumeggiamenti o alla contaminazione del vapore prodotto. Una tale acqua si può ottenere solo mediante depurazione artificiale grazie alla quale le impurezze che provocano i suddetti inconvenienti vengono eliminate o trasformate in sostanze meno nocive.

La scelta del trattamento a cui sottoporre l'acqua per l'alimentazione delle caldaie dipende da parecchi fattori, tra i quali, il tipo del generatore, la pressione di esercizio, la produzione di vapore, gli impieghi a cui il vapore è destinato nonché, naturalmente, le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua bruta e la convenienza economica.

Tabella 1 - Limiti raccomandati per acque di caldaie a tubi d'acqua

Attenzione: se il carico termico supera localmente le $2 \cdot 10^3$ kcal/m²h, è consigliabile attenersi per qualunque pressione ai valori indicati per 160 atm (tranne che per l'SiO₂)

Pressione atm	20	40	64	80	125	160
Alcalinità p epm (ppm CaCO ₃)	< 10 (< 500)	< 6 (< 300)	< 3 (< 150)	Evitare possibilmente l'aggiunta di alcali caustici < 1 < 0,3 < 0,1 (< 50) (< 15) (< 5)		
Idratzina ppm N ₂ H ₄ *	0,3-1 o più	0,3-0,5 o più	0,3 o più	0,25 o più	possibilmente > 0,1 > 0,05	
Silice ppm SiO ₂ Per ottenere un contenuto di SiO ₂ < 0,02 mg/kg nel vapore	da calcolare in relazione all'alcalinità mediante le formule < (70 + 7p)** < (30 + 3p)**			< 10	< 4	< 1,2 < 0,4
Fosfato libero ppm P ₂ O ₅ Al fosfato si può rinunciare completamente se è escluso il pericolo di infiltrazioni di durezza (ad esempio se la condensa viene demineralizzata)	< 25	< 10	< 10	< 3		
Conducibilità a 20 °C, $\mu S\ cm^{-1}$ misurata dopo neutralizzazione con HCl contro fenolfaleina (ppm CaCO ₃) ***	< 8000 (< 3400)	< 5000 (< 2140)	< 2500 (< 1070)	< 1500 (< 635)	< 250 (< 107)	< 50 (< 22)

* Limite aggiunto dagli autori.

** Esprimendo l'alcalinità alla fenolfaleina in ppm CaCO₃ (P), anziché in epm (p), si avrà: (70 + 0,14P) rispettivamente (30 + 0,06P).

*** Da un punto di vista scientifico non ha senso esprimere la conducibilità dell'acqua di caldaia in ppm CaCO₃, data la sua composizione eterogenea. Ciononostante abbiamo voluto indicare un valore di equivalenza basato sulla conducibilità del cloruro di sodio, per semplificare la valutazione della concentrazione dell'acqua di caldaia, e pertanto esso va considerato con le dovute riserve.

Tabella 1 - Limiti raccomandati per acque di caldaie a tubi d'acqua.

Attenzione: se il carico termico supera localmente le $2 \cdot 10^3$ Kcal/m²h, è consigliabile attenersi per qualunque pressione ai valori indicati per 160 atm (tranne che per l'SiO₂).

2.1. Alcalinità

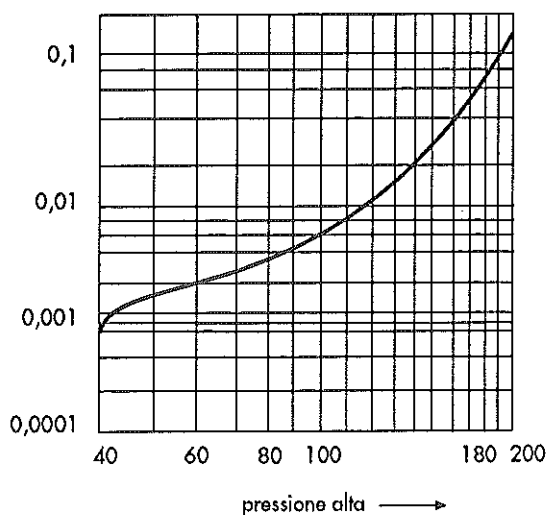
L'alcalinità, in linea di massima, è una misura degli alcali solidi contenuti nell'acqua di caldaia. Come è noto, questi possono provocare diversi inconvenienti, in primo luogo trascinamenti e corrosioni. A proposito di queste ultime è necessario considerare che gli alcali solidi tendono a concentrarsi in determinati punti della caldaia, in funzione del flusso termico e della evaporazione dell'acqua.

Qui possono attaccare chimicamente lo strato protettivo o provocano un surriscaldamento ed il conseguente cedimento del materiale.

2.2. Silice

La silice passa nel vapore in quantità calcolabili in base al suo coefficiente di ripartizione

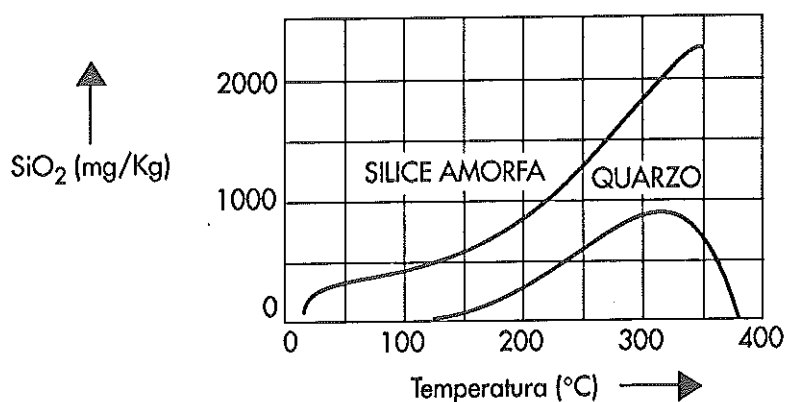
$$K = \frac{m \text{ H}_4\text{SiO}_4 \text{ nel vapore}}{m \text{ H}_4\text{SiO}_4 \text{ nell'acqua}}$$



Coefficiente di ripartizione dell'acido silicico a diverse pressioni in caldaia (tenuto conto dei fenomeni di concentrazione che si verificano nei punti in cui l'acqua evapora)

dove $m \text{ H}_4\text{SiO}_4$ = molarità dell'acido ortosilicico. Teoricamente la formula di cui parliamo sopra, non dovrebbe venire impiegata senza correzioni per calcolare la quantità di SiO_2 che passa nel vapore in base alla concentrazione della stessa nell'acqua di caldaia, in quanto essa si riferisce solo alla silice dissociata, però la quantità di silice dissociata (H_3SiO_4) può essere senz'altro trascurata nei confronti della quantità di H_4SiO_4 se l'acqua ha un pH inferiore a 10.

I limiti indicati sono stati calcolati in modo da ottenere un vapore con un contenuto di silice inferiore a 0.02 mg di SiO_2 per Kg di vapore allo scopo di ridurre al minimo le



Solubilità della silice in acqua (secondo Chaibullin)

incrostazioni della turbina e le loro conseguenze. Pertanto in tutti i casi in cui il vapore non è destinato all'alimentazione di turbine, è possibile mantenere nell'acqua di caldaia concentrazioni superiori pur di non arrivare al suo limite di solubilità. In linea di massima si può dire che per caldaie a 20 atm senza turbina è tollerabile una concentrazione in silice circa doppia di quella indicata in tabella. In presenza di metalli alcalini, alcalino-terrosi, alluminio, ferro si può formare una grande varietà di silicati complessi, la cui solubilità è in parte molto inferiore. Soprattutto in presenza di durezza e di alluminio sussiste il pericolo che in caldaia si formino incrostazioni ricche di silice. Per questa ragione è necessario evitare la presenza di alluminio nell'acqua di caldaia e limitare la durezza ai valori riportati più avanti.

2.3. Fosfato

Il fosfato serve per impedire la formazione di incrostazioni provocate da eventuali tracce di durezza. Quando sussiste il pericolo di infiltrazioni di durezza è importante mantenere nell'acqua di caldaia una certa concentrazione di fosfato libero, ad esempio 10-25 o 5-10 o 1-3 ppm, a seconda della pressione della caldaia. Il fosfato di sodio immesso in caldaia è perfettamente solubile in acqua, con la durezza forma dei composti insolubili che possono venire estratti dalla caldaia sotto forma di fango.

2.4. Conducibilità

La conducibilità è una comoda misura della salinità totale dell'acqua. In impianti ben condotti, alimentati con acqua di integrazione idonea, la conducibilità dell'acqua di caldaia è sempre molto inferiore ai limiti riportati. Se la conducibilità cresce è necessario spurgare.

		Caldaie a circolazione naturale		
		20 atm 40 atm 64 atm Se il carico supera localmente le 2 · 10 ³ kcal/m ² h, attenersi ai valori indicati per 80 atm e oltre		80 atm e oltre
Caratteristiche generali		limpida ed incolore		
Ossigeno	ppm O ₂	al massimo 0,03 (anche durante l'avviamento e prima delle soste); in esercizio continuo <0,02		
Idrazina	ppm N ₂ H ₄ *	Durante l'avviamento e le soste 0,3-1 o più; in esercizio continuo 0,2-0,5		
Durezza	ppm CaCO ₃	assente	< 1 < 0,5 < 0,5	assente
Ferro totale	ppm Fe	< 0,03	possibilmente < 0,05	
Rame	ppm Cu	< 0,003	< 0,01	
Anidride carbonica totale (CO ₂ + HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻) calcolata come CO ₂	ppm CO ₂	< 1	possibilmente < 20	
pH a 20 °C Va tenuto conto delle pompe di alimento e dei preriscaldatori		7-9,5 l'alcalinizzazione deve essere otte- nuta solo con prodotti volatili **	7-9,5 l'alcalinizzazione deve essere otte- nuta solo con prodotti volatili **	
SiO ₂	ppm SiO ₂	In esercizio continuo < 0,02	Se la caldaia viene fatta funzionare senza spurgo, in esercizio con- tinuo < 0,02 In caso contrario, è sufficiente attenersi ai valori indicati per l'acqua di caldaia	
Conducibilità a 20 °C in µS cm ⁻¹ a valle di resina cationica forte in ciclo H, e dopo eliminazione CO ₂		In esercizio continuo < 0,2	Se la caldaia viene fatta funzionare senza spurgo, in esercizio con- tinuo < 0,3 In caso contrario, è sufficiente attenersi ai valori indicati per l'acqua di caldaia	
Consumo di permanganato ppm KMnO ₄		possibilmente < 5	possibilmente < 10	
Olio		< 0,3	possibilmente < 1 < 0,5	
			< 0,5	

* Limite aggiunto dagli autori. ** Come idrazina.

2.5. Idratzina

L'aggiunta di idrazina costituisce una sicurezza contro l'ossigeno aggressivo sia in caldaia che nelle altre parti del circuito. Contemporaneamente essa alcalinizza sia l'acqua di caldaia che il vapore. Se l'impianto di demineralizzazione dell'acqua è dotato di un degasatore efficiente e le infiltrazioni che si verificano attraverso la pompa di alimento sono poche, è sufficiente mantenere nell'acqua di caldaia una concentrazione intorno a 0.15 ppm di N₂H₄.

2.6. Ossigeno

La limitazione dell'ossigeno a meno di 0,02-0,03 ppm ha lo scopo di prevenire le corrosioni dovute a questo.

2.7. Durezza

La durezza precipita, con il riscaldamento dell'acqua, formando incrostazioni. Perciò la sua concentrazione nell'acqua di alimento deve essere inferiore ai limiti raccomandati.

2.8. Ferro

Il ferro tende a precipitare (soprattutto nei punti dove l'acqua evapora) formando incrostazioni che ostacolano il passaggio del calore e possono causare corrosioni. Pertanto è necessario che la concentrazione del ferro nell'acqua di alimento sia la minima possibile. Durante il tragitto dall'impianto di depurazione ai serbatoi, l'acqua può arricchirsi di quantità di ferro anche notevoli provenienti dallo scioglimento di parti dell'impianto, come tubazioni, serbatoi, scambiatori di calore. Per evitare dette corrosioni è necessario proteggere opportunamente tutte le parti in ferro dell'impianto. Il vapore o la condensa che vengono a contatto con tutte le parti dell'impianto, come ad esempio la caldaia, debbono avere caratteristiche tali da favorire un'autoprotezione di queste o per lo meno non essere aggressivi. L'autoprotezione è legata alla formazione di uno strato protettivo (Fe_3O_4) che viene favorito dall'idrazina.

2.9. Rame

Per il rame vale quanto già detto per il ferro.

2.10. Anidride carbonica

La CO_2 libera rende l'acqua aggressiva e deve pertanto venire eliminata. Ciò avviene automaticamente se l'acqua di alimento viene degasata.

Tutti i sali contenenti CO_2 si decompongono in caldaia provocando un aumento di alcalinità nell'acqua di caldaia stessa e un abbassamento di pH nel vapore e nella condensa, dovuto al CO_2 che si libera.

2.11. pH

Il pH, per le ragioni già esposte, deve essere vicino a 9,2-9,5. È opportuno ricorrere soltanto ad alcalinizzanti volatili come idrazina e ammoniaca.

2.12. Silice

La quantità di silice nell'acqua di alimento dipende, in primo luogo, dal tipo di depurazione dell'acqua di integrazione e determina quasi sempre l'entità dello spurgo della caldaia.

2.13. Conducibilità

La conducibilità si può considerare come la somma della conducibilità della condensa e di quella dell'acqua di integrazione. La conducibilità di quest'ultima varia in funzione del tipo di depurazione. Per tale ragione nella tabella è stata fatta una distinzione tra caldaia a circolazione forzata o funzionanti senza spurgo e tutte le altre.

Per le prime è stato indicato un limite severo che deve venire necessariamente rispettato, in relazione alla mancanza di uno spurgo, esso è raggiungibile solo demineralizzando l'acqua di integrazione. Per le altre non è possibile indicare dei limiti precisi, poiché si può scegliere, in base a considerazioni economiche e tecniche, tra diversi tipi di depurazione dell'acqua di integrazione.

2.14. Consumo di permanganato

Il consumo di permanganato è una misura sommaria delle sostanze riducenti contenute nell'acqua. L'acqua di alimento può contenere diverse sostanze che consumano ossigeno (e quindi permanganato) e precisamente ferro, solfito, idrazina, sostanze organiche. Detraendo dai valori trovati il consumo di permanganato dovuto alle prime tre, si ottiene quello relativo alle sostanze organiche. Queste favoriscono la formazione di schiuma e ciò provoca il passaggio di particelle d'acqua nel vapore, inoltre ad elevate temperature, tutte le sostanze tendono a crackizzare ed a formare depositi carbonicosi. Ciò può provocare corrosioni, ad esempio, nei surriscaldatori. Pertanto l'acqua di alimento deve contenere la minima quantità di sostanze organiche possibili.

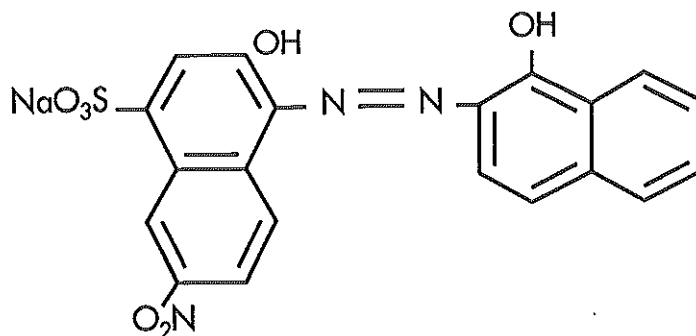
2.15. Olio

L'olio può provenire da punti di lubrificazione del circuito. Esso dovrebbe essere possibilmente assente nell'acqua di alimento per le medesime ragioni esposte per le sostanze organiche.

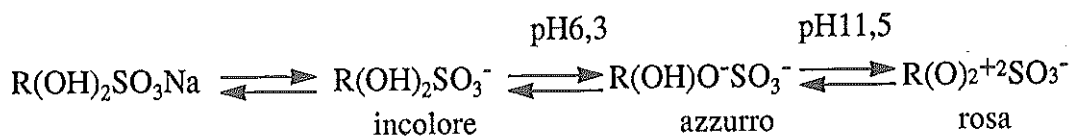
3. Cenni sui metodi di controllo

3.1. Durezza totale

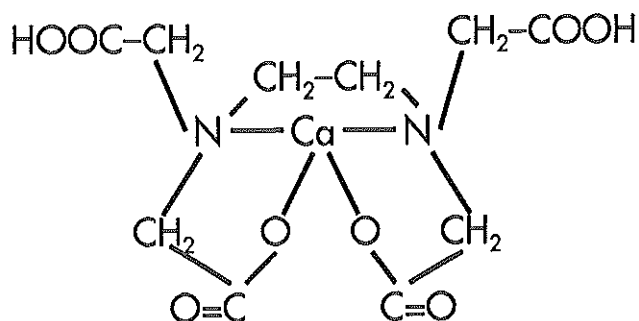
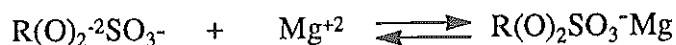
Il metodo consiste nell'eseguire sull'acqua in esame contenente sali di calcio e



magnesio, una titolazione con una soluzione a molarità nota di EDTA, la quale ha la proprietà di formare dei sali complessi solubili con gli ioni calcio e magnesio. Per stabilire il punto finale della reazione si usa come indicatore un colorante azoico, nero eriocromo T, che a pH 10 forma con il magnesio dei composti chelati, colorati in rosso ciliegia. Questo colorante, che possiamo per brevità scrivere ponendo in evidenza i due ossidrili ed il gruppo salino $-\text{SO}_3\text{Na}$ e cioè $\text{R}(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$, ha tre stadi di dissociazione corrispondenti appunto ai tre gruppi salificabili.



La forma rosa reagisce con lo ione Mg^{+2} dando origine a un complesso rosa:



Questo equilibrio è fortemente spostato verso destra, pertanto tamponando a pH 10 circa, in presenza di ioni Mg^{+2} , gli equilibri sopra citati del nero eriocromo T sono spostati verso la forma rosa e la soluzione è colorata in rosa. Il reattivo titolante è l'EDTA (acido etilendiamminotetracetico) che ha spiccata tendenza a reagire con gli ioni metallici, sia a causa del potere salificante del carbossile, sia a causa del potere complessante dell'atomo di azoto. Ad esempio con gli ioni Ca^{+2} .

Accade perciò che aggiungendo l'EDTA nell'acqua in esame contenente il complesso rosa del nero eriocromo e magnesio, l'EDTA complessa gli ioni calcio e gli ioni magnesio liberati e la soluzione rimane colorata in rosa. Terminati gli ioni liberati, l'EDTA reagisce con gli ioni Mg^{+2} impegnati nel complesso rosa, il quale si trasforma nella forma azzurra:

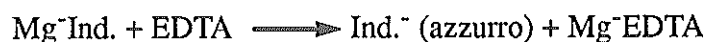


Terminati gli ioni Mg^{+2} scompare la forma rosa e compare quella azzurra, questo viraggio di colore indica la fine della titolazione.

Procedimento: si prelevano 100 ml di acqua in esame, si aggiungono 20 ml di soluzione tampone a pH 10 (NH_4OH , NH_4Cl), 2, 3 ml di Mg -EDTA, 2 o 3 gocce di indicatore e si titola con EDTA 0.01 M fino a viraggio azzurro. Si mette Mg -EDTA perché l'indicatore è sensibile al magnesio; mettendo questo sale, esso sottrae ioni Ca^{+2} dalla soluzione complessandoli e libera Mg^{+2} :



Gli ioni sottratti corrispondono a quelli liberati, dunque al fine della titolazione non cambia niente.



La durezza si può esprimere in diversi modi:

1. Gradi francesi cioè gr di $CaCO_3$ /100 l di H_2O
2. Gradi tedeschi cioè gr di CaO /100 l di H_2O
3. Gradi inglesi cioè gr di $CaCO_3$ /70 l di H_2O
4. Gradi americani cioè mg di CaO_3 /l di H_2O (ppm).

Titolando con EDTA 0,01 M, i ml consumati esprimono direttamente i gradi francesi mentre se moltiplicati per 10 esprimono la ppm.

TABELLA 5.
EQUIVALENZA FRA I GRADI DI DUREZZA.

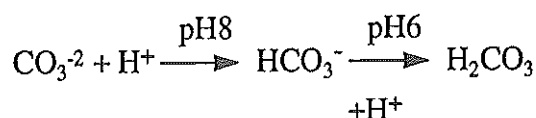
	GRADI FRANCESI	GRADI TEDESCHI	GRADI INGLES
Grado francese	1,0	0,56	0,70
Grado tedesco	1,79	1,0	1,25
Grado inglese	1,43	0,80	1,0

3.2. Alcalinità

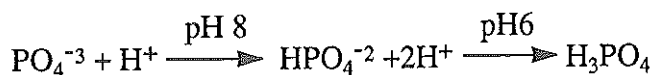
L'alcalinità viene determinata titolando con H_2SO_4 o meglio con HCl N/10 o N/100 in presenza di un indicatore di neutralizzazione.

Si suole distinguere in alcalinità alla fenolftaleina (p) dovuta agli idrati liberati, metà dei carbonati ed un terzo dei fosfati, e in alcalinità al metilarancio (m) dovuta a tutte le sostanze di carattere alcalino (idrati, bicarbonati, fosfati, silicati).

Infatti la fenolftaleina vira nell'intervallo di pH 8,3-10 e pertanto nella titolazione dei carbonati il viraggio si ha in corrispondenza della neutralizzazione del primo stadio e cioè alla formazione dei bicarbonati:



Nella titolazione dei fosfati il viraggio si ha in corrispondenza del primo stadio e cioè della formazione dei fosfati bibasici:



Invece il metilarancio vira nell'intervallo di pH fra 3,5-4,4 e pertanto consente anche la determinazione dell'altra metà dei carbonati e i rimanenti 2/3 dei fosfati.

Procedimento: a 100 ml di acqua si aggiungono 3-4 gocce di fenolftaleina, si titola poi con acido N/10 o N/100 fino a scomparsa della colorazione rosa. Dopo viraggio della fenolftaleina di aggiungono 4-5 gocce di metilarancio e si continua la titolazione. L'alcalinità al metilarancio viene calcolata sommando i ml consumati con la fenolftaleina ai ml usati con il secondo indicatore.

Espressione dei risultati: trascurando tutto il resto e considerando solo gli idrati ed i carbonati posso dire:

1. con la fenolftaleina ho 1/2 dei carbonati e tutti gli idrati = Xml

2. con il metilarancio ho tutti i carbonati e gli idrati = Yml

dunque facendo (X-Y) ottengo i ml corrispondenti ai carbonati mentre se faccio [X-(Y-X)] ottengo i ml corrispondenti agli idrati.

I risultati si esprimono poi in ppm di CaCO_3

$$1000:\text{CaCO}_3/2 \cdot N=\text{ml (NaOH)} \times x \cdot 10 = \text{ppm CaCO}_3$$

$$1000:\text{CaCO}_3/2 \cdot N=\text{ml (Na}_2\text{CO}_3) : y \cdot y \cdot 10 = \text{ppm CaCO}_3$$

oppure i milliequivalenti sapendo che

$$\text{mval} = \text{mg/l/p. eq.}$$

3.3. Ossigeno

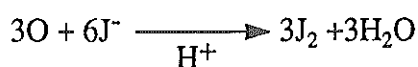
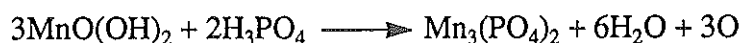
L'ossigeno contenuto nell'acqua si può determinare con il metodo volumetrico oppure con il metodo colorimetrico.

Il primo è basato sul sistema di Winckler che serve quando l'ossigeno è contenuto in concentrazioni relativamente grandi, almeno 0,02 mg/l. Si utilizza il fatto che l'ossigeno in presenza di KJ, libera iodio che si può determinare con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$. Naturalmente il campione va prelevato con procedimento speciale per evitare ogni perdita di gas.

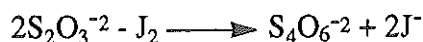
Si impiega un'apposita fiala di 500 ml terminante con due tubicini con rubinetto per l'aggiunta dei reagenti. Dopo aver riempito la fiala con l'acqua in esame, attraverso un'estremità della pipetta campione si introduce 1 ml di soluzione di KJ ed NaOH (a 100 ml di NaOH 36% si aggiungono 10 gr di KJ), si aggiunge ora 1 ml di soluzione di solfato manganoso (al 40% in peso). In presenza di O_2 , in ambiente alcalino, si forma un precipitato di biossido idrato di manganese manganico MnO(OH)_2 secondo la reazione:



A questo punto si mettono 3 ml di H_3PO_4 e si agita a lungo fino a soluzione del precipitato. Infatti l' H_3PO_4 riforma il sale manganoso liberando ossigeno nascente, il quale attacca il KJ liberando iodio.



Si travasa tutto in un becker, lavando quantitativamente, e si titola lo iodio con tiosolfato N/100, indicatore salda d'amido.

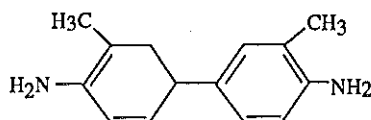


Si siano usati V ml di tiosolfato N/100 e sia 500 ml il volume di acqua titolato, notando che 1 ml del titolante corrisponde a 0,08 mg di ossigeno, si ha

$$\text{O}_2 = \frac{V \cdot 1000 \cdot 0,08}{500} = \text{ppm O}_2$$

Se la quantità di ossigeno è molto piccola, il metodo Winckler non dà risultato attendibile perciò si ricorre al metodo colorimetrico alla o-tolidina.

Come nel metodo precedente si aggiunge un sale manganoso, il quale, nell'ambiente alcalino dell'acqua forma l'ossido idrato manganico $\text{MnO}(\text{OH})_2$. La successiva aggiunta di H_3PO_4 riforma il sale manganoso liberando ossigeno nascente, il quale ossida la o-tolidina conferendole una colorazione gialla, la cui intensità è proporzionale alla concentrazione di ossigeno. La esitazione si confronta con la curva di taratura preparata con soluzioni standard.



3.4. pH

Si ricorre ad una normale misura potenziometrica.

3.5. Conducibilità

Tale misura, eseguita con un conduttimetro, dà informazioni circa la popolazione ionica della soluzione.

Altre analisi, che non sono di routine cioè non si eseguono normalmente, vengono espresse in ppm dello ione considerato e sono: la determinazione dei solfati (con il metodo complessometrico o nefelometrico); dei cloruri (con il metodo volumetrico al nitrato di mercurio); del ferro totale (principio del metodo è la formazione di un complesso colorato in rosa-arancio tra l'o-fenantrolina e le soluzioni dei sali di ferro bivalente, determinazione spettrofotometrica della colorazione ottenuta); della CO_2 libera e di quella combinata sotto forma di carbonati e bicarbonati. La determinazione si esegue acidificando il campione con H_2SO_4 , liberando così la CO_2 combinata; per ebollizione in corrente di azoto, l'anidride carbonica si libera in forma gassosa e si raccoglie su $\text{Ba}(\text{OH})_2$ N/10 in eccesso; infine si titola l'eccesso con HCl N/10; del fosfato libero (tale determinazione si fonda sull'analisi spettrofotometrica della colorazione blu del prodotto di riduzione del fosfomolibdato di ammonio giallo, composto che si forma trattando il fosforo con molibdato di ammonio in ambiente acido per acido nitrico) (interferiscono sul metodo silice e silicati, ma la loro interferenza si può eliminare mediante aggiunta di acido citrico); dell'edrizina (determinazione spettrofotometrica basata sull'esame della colorazione gialla ottenuta in ambiente acido trattando l'idrazina con p-dimetilamino-benzaldeide); del rame (determinazione spettrofotometrica della colorazione gialla del complesso formato dal rame trattato con sodio dietilditiocarbammato); silice (per tale determinazione si fa riferimento a quella del fosfato, perché il procedimento è lo stesso; le interferenze dovute ai fosfati si eliminano mediante aggiunta di acido ossalico).

4. Fonti di approvvigionamento

Esse sono o di origine superficiali (fiumi o laghi) o da falde sotterranee tramite opportune trivellazioni.

Le falde sono di due tipi:

1. *Freatiche*, cioè una vena d'acqua (per lo più di origine piovana) che si è formata sopra il primo strato impermeabile del terreno su cui scorre ad una velocità piuttosto bassa; è un'acqua ricca di sostanze minerali e particelle in sospensione.

2. *Artesiane*, cioè una vena d'acqua che scorre fra due strati impermeabili; tale acqua è già abbastanza pura perché ha subito un processo di filtrazione naturale attraverso gli strati impermeabili del terreno, contiene poche particelle in sospensione ed è destinata, generalmente, ad usi potabili.

Le acque che provengono da corsi d'acqua contengono in sospensione sostanze solide dilavate dal terreno su cui scorrono oltre a sostanze organiche e inorganiche disciolte.

L'acqua così ottenuta non potrà essere usata come tale ma dovrà subire un trattamento atto a renderla pura (eliminare le sostanze non disciolte) e cioè la flocculazione e coagulazione.

5. Flocculazione e coagulazione

Questa operazione consiste nel far precipitare le particelle colloidali e le sostanze solide sospese (sospensioni silicee, argillose, calcaree) per mezzo di un agente chimico il quale agisce o per natura fisica cioè le particelle dello stesso catturano quelle in sospensione ancora in equilibrio e formano dei grumi che precipitano, o per natura chimica ossia il coagulante diminuendo le forze di repulsione fra le varie particelle dà la possibilità alle forze di Van der Waals di esplicarsi (queste sono forze di attrazione fra le varie particelle di una pseudosoluzione colloidale, le quali aumentano di intensità all'aumentare del loro potenziale elettrocinetico ed al diminuire della loro distanza), e a questo punto le particelle possono unirsi a gruppi di centinaia e migliaia formando dei fiocchi che sedimentano facilmente. La velocità di caduta è funzione diretta della densità e del diametro della particella e inversa della densità e della viscosità del fluido.

Queste ultime due grandezze sono a loro volta, generalmente, funzioni inverse della temperatura e ciò spiega perché un aumento della temperatura entro certi limiti favorisca lo svolgimento dell'operazione.

I fattori più importanti che regolano un processo di coagulazione sono:

- pH della soluzione,
- temperatura,
- tempo di reazione,
- la velocità della miscela sospensione-reagente,
- la dose del reagente e, se i reagenti sono più di uno, l'ordine d'immissione.

Il pH e la quantità di reagente impiegato sembrano essere due fattori strettamente interdipendenti. Se infatti, si usano piccole dosi di reagenti, l'intervallo di pH entro il quale si formano fiocchi facilmente sedimentabili è molto stretto (fino a 0,2 unità). aumentando entro certi limiti ragionevoli il dosaggio, il campo ottimo di pH si estende, talvolta in modo assai notevole. Le cause di questo fenomeno non sono ben note.

Un leggero aumento di temperatura favorisce la coagulazione sia perché fa diminuire la viscosità della soluzione, sia perché agisce sulla cinetica del processo. Se si arriva sui 32-33°C i fiocchi diventano stabili mentre sui 40°C galleggiano addirittura.

Il tempo di reazione è pure molto importante perché occorre dare ai fiocchi la possibilità d'assetto più adatto ad una rapida sedimentazione.

Anche l'ordine di aggiunta dei reagenti quando se ne impiega più di uno, ha spesso un'influenza determinante a dimostrazione del fatto che ciascun reagente agisce secondo un proprio particolare meccanismo chimico-fisico.

Singolare infine il duplice effetto della velocità di agitazione. Al crescere del suo valore migliorano pure le caratteristiche di sedimentabilità dei fiocchi ma solo fino ad un dato limite oltre il quale esse peggiorano bruscamente fino quasi ad annullarsi. Possiamo ancora notare che per ogni tipo di chiariflocculatore è necessario aggiustare il pH. Il processo di coagulazione che ha generalmente il carattere di una vera e propria reazione chimica di precipitazione si può così schematizzare.

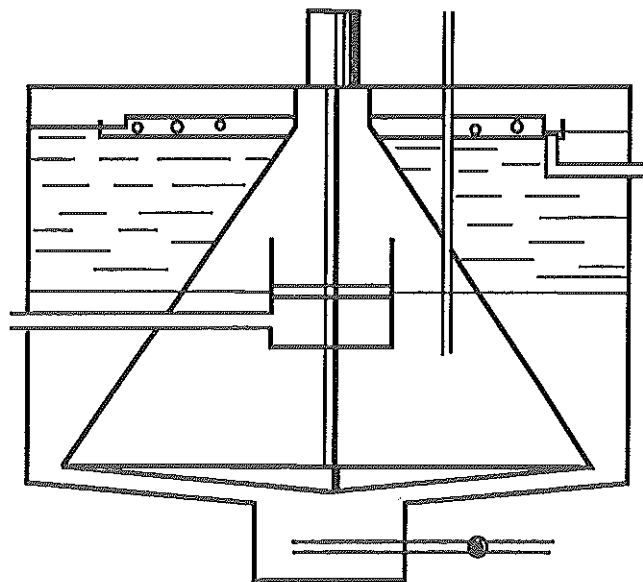


Schema di un impianto di coagulazione con sedimentazione

Naturalmente, per poter separare dalla soluzione il precipitato fioccoso occorre dar-
gli il modo di depositarsi completamente.

La coagulazione è quindi normalmente seguita da una sedimentazione salvo in alcuni
casi nei quali si preferisce filtrare direttamente la sospensione fioccosa. Il processo può
essere discontinuo o continuo con una decisa preferenza per i sistemi continui che danno
un effluente di composizione costante e possono essere più agevolmente controllati (inol-
tre il processo discontinuo necessita di un elevato numero di vasche, è lento e ci sono dif-
ficoltà di eliminazione dei fanghi).

I coagulanti attualmente più usati sono solfato di alluminio, alluminio di sodio, clo-
ruro ferrico, solfato ferroso; come coadiuvanti di flocculazione la silice attiva, la bento-
nite (silicato idrato di alluminio) e i polielettroliti (che possono essere usati come coa-
gulanti se l'acqua da trattare ha particolari caratteristiche). Questi ultimi, pur non
possedendo la capacità di fornire da soli una chiarificazione aiutano l'azione coagulante
dei primi aumentando la velocità di sedimentazione e diminuendo le dosi di coagulante.



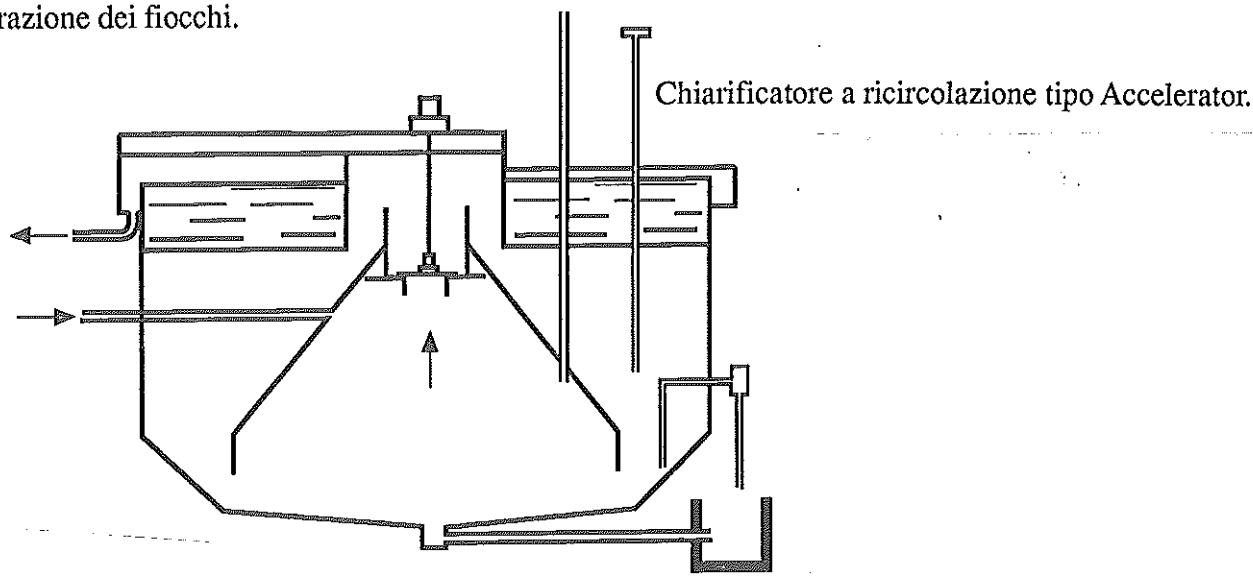
Chiarificatore a fluidificazione meccanica.

5.1. Impianti di chiarificazione

Un processo completo di chiarificazione consiste generalmente in tre stadi successivi: miscelazione della torbida con i reagenti, coagulazione e sedimentazione.

La miscelazione dei reagenti con la torbida con i reagenti, coagulazione e sedimentazione.

La miscelazione dei reagenti con la torbida deve avvenire in un tempo molto breve ed essere completa; ciò si ottiene mediante una camera di miscelazione munita di agitatore rotante. La coagulazione deve avvenire in un recipiente entro il quale la sospensione viene mantenuta in moto moderato e non turbolento, favorendo così la crescita e la maturazione dei fiocchi.

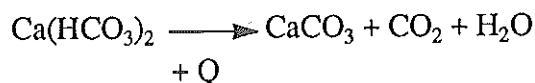


In questo secondo tipo, i reagenti sono aggiunti direttamente alla sospensione nel chiarificatore.

5.2. Considerazioni generali

Fino a poche decine di anni or sono, le caldaie venivano alimentate con acqua greggia, senza alcuna correzione chimica. Ne derivavano parecchi inconvenienti a causa delle sostanze solide, liquide e gassose contenute nelle acque naturali.

Le incrostazioni sono causate dalla precipitazione di sali poco solubili (cioè i sali di calcio e magnesio) che può avvenire nel caso dei bicarbonati di calcio e magnesio (durezza temporanea) per decomposizione termica:



con svolgimento di anidride carbonica e formazione di carbonato insolubile. Nel caso invece dei componenti della durezza permanente (solfati e cloruri di calcio e

magnesio), la precipitazione avviene quando, per effetto della concentrazione causata dalla produzione di vapore si supera il prodotto di solubilità del sale, ossia si giunge alla saturazione. Le incrostazioni possono essere provocate anche dalla silice disciolta nell'acqua, la quale dà luogo a depositi silicei fortemente aderenti.

I danni provocati dalle incrostazioni a causa del loro basso coefficiente di trasmissione termica, sono assai gravi e si possono così riassumere:

- diminuzione del rendimento e conseguente spreco di combustibili;
- rottura di tubi e piastre che comporta il duplice inconveniente della necessità di sostituzione e fermata della caldaia.

Non meno dannose delle incrostazioni sono le corrosioni; anzi questo fenomeno è sovente più insidioso sia perché provocato da cause molteplici e non tutte note sia perché a carattere irreversibile. Tra le varie cause che la generano, le principali sono i gas disciolti nell'acqua (O_2 , N_2 , H_2S , CO_2), l'acidità minerale o carbonica (derivante da acidi provenienti da scarichi industriali o dalla dissociazione dei cloruri e solfati o meglio la loro idrolisi, come già accennato in precedenza), il bilancio ossido-riduttivo del mezzo acquoso, la natura, lo stato superficiale e le impurità dei materiali impiegati.

Un caso particolare di corrosione è rappresentato dalla cosiddetta "fragilità caustica" che si verifica quando, per effetto di un trattamento alcalino subito dall'acqua, in caldaia si viene a formare una forte alcalinità idrata (OH^-). Nelle chiodature, nelle mandrinature, nelle giunture ed in tutti quei punti nei quali vi sono degli spazi capillari si forma una forte concentrazione di $NaOH$ e si creano nel metallo vere e proprie crepe causate da cedimenti cristallini. Si ritiene che il fenomeno chimico che sta alla base delle alterazioni in esame sia il seguente:



A questa reazione segue il fenomeno di idrolisi del ferrito alcalino prodottosi, con produzione di ossido ferrico e ripristino dell'alcalisi:



I più gravi danni alle strutture degli acciai vengono causati dall'idrogeno che così si produce, perché questo gas agisce da decarburante dall'acciaio, rendendolo fragile e indebolendone gravemente la resistenza meccanica, fino al punto da provocare lo scoppio delle relative apparecchiature.

I trascinamenti e le ebollizioni sono fenomeni assai complessi di varia natura e provocati da diverse cause.

Tuttavia essi si possono ricondurre ad un inquinamento del vapore da parte di minutissime goccioline d'acqua che vengono "trascinate" dal vapore stesso. Le cause del trascinamento, come abbiamo già detto possono essere diverse e spesso concomitanti.

Molte volte è la stessa struttura del generatore di vapore che favorisce il verificarsi del fenomeno.

Se la camera del vapore è piccola o se la superficie evaporante è insufficiente, i trascinamenti sono più probabili a parità di ogni altra condizione. Molta influenza hanno

pure la pressione di esercizio, la trasmissione termica, il regime di vaporizzazione.

Infine la presenza di sostanze grasse, saponificabili o emulsionabili o idrorepellenti può essere causa di trascinamenti difficilmente controllabili.

Dunque, il trattamento dell'acqua destinata all'alimentazione delle caldaie, ha lo scopo di eliminare o rendere innocue tutte quelle sostanze la cui presenza potrebbe danneggiare il materiale o disturbare la regolarità di marcia degli impianti, quindi l'eliminazione dei sali incrostanti per evitare fanghi od incrostazioni, delle sostanze corrosive, organiche ed inorganiche, e degli agenti schiumogeni per impedire i trascinamenti da schiuma.

Il procedimento depurativo è condizionato da numerosi fattori come le caratteristiche dell'acqua di cui si dispone, la possibilità di utilizzo dei condensati, la pressione di esercizio della caldaia, il tipo di generatore, la sua potenza ed infine la convenienza economica. Non basta infatti che un impianto di depurazione risponda tecnicamente allo scopo, occorre che rappresenti un buona soluzione anche dal punto di vista economico.

L'addolcimento di un'acqua può essere realizzato con vari trattamenti, tutti di natura chimica:

1. Trattamento a calce;
2. Trattamento a calce-soda;
3. Trattamento al solfato;
4. Trattamento ai polifosfati;
5. Trattamento alla barite;
6. Trattamento alla soda caustica;
7. Trattamento a soda caustica e carbonato sodico;
8. Trattamento a carbonato sodico;
9. Trattamento a soda e fosfato;
10. Trattamenti depurativi a scambio di ioni.

5.3. Scambio ionico

Il tipo di caldaia a cui l'acqua è destinata gioca un ruolo importante, in quanto è ovvio che una "Velox" non è alimentabile come una "cornovaglia": le alte pressioni o gli alti carichi termici o le alte velocità di circolazione richiedono acqua perfettamente addolcita, a salinità bassissima e pressoché priva di gas (a fine di evitare gli inconvenienti di cui sopra), per cui l'unico procedimento adatto è quello a scambio ionico.

La depurazione a scambio ionico è basata sulla proprietà degli scambiatori di ioni (generalmente resine di polimerizzazione) di togliere dall'acqua gli ioni indesiderati, sostituendoli con altri.

Lo scambio ionico può venire realizzato in una o più fasi successive. Il tipo di trattamento più comune, accanto all'addolcimento, è quella della demineralizzazione, nella quale tutti i cationi vengono scambiati con ioni idrogeno (H^+) e tutti gli anioni vengono scambiati con ioni ossidrilici (OH^-).

Dopo il passaggio attraverso le resine, nell'acqua rimangono, in luogo dei sali, solo

TABELLA XXVII - Modificazione delle caratteristiche dell'acqua in esame, in relazione al tipo di depurazione

	Acqua grezza	Trattamenti chim.		Scambio ionico				Trattamenti misti		
		Calce e soda	Fosfato	Deminceralizzazione con desilicizzazione	Deminceralizzazione senza desilicizzazione	Decarbonatazione e addolcimento	Addolcimento	A freddo	A caldo	
								Calce e addolcimento	Calce, ossido di magnesio e addolcim.	
Durezza	300	40-60 (55*)	5-10 (10*)	0	0	< 1	< 1	< 1	< 1	ppm CaCO ₃
Alcalinità totale (al metilarancio)	220	40-60 (50*)	220-240 (240*)	1	1	ca. 5	220	40-60 (30*)	40-60 (30*)	ppm CaCO
Salinità totale	620**	395**	670**	5	5	245**	620**	287**	365**	µS
Silice	12	12	12	< 0,1	12	12	12	12	< 3	ppm SiO ₂
pH	7,5**	9,1**	9,1**			6-7	7,5	8,8**	9,1**	

* Sotto ai valori teorici sono indicati tra parentesi i valori riferiti all'acqua in esame determinati sperimentalmente in laboratorio.

** Valori determinati sperimentalmente in laboratorio.

gli ioni idrogeno ed ossidrilici che si combinano per formare acqua.

In altre parole, durante i successivi passaggi, i sali vengono trasformati in acqua, e pertanto dall'acqua grezza si ottiene acqua purissima, con un processo di gran lunga più economico della distillazione.

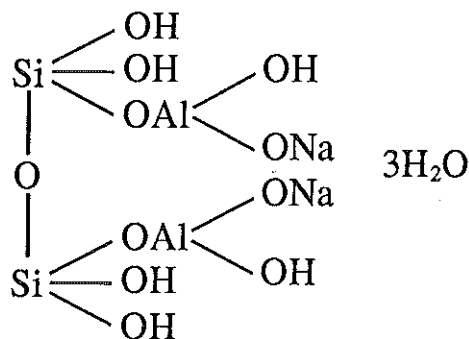
Le sostanze che hanno questa proprietà di scambio ionico si possono classificare in:

1. Zeoliti e permutiti;

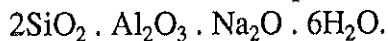
In un primo tempo si cercò di utilizzare materiali rinvenuti in natura ridotti a dimensioni adatte mediante macinazione; a tutte queste sostanze di natura allumino-silicica fu dato il nome di zeoliti.

Esse sono insolubili in acqua ed hanno la proprietà di scambiare il sodio che esse contengono con altri cationi.

Successivamente si prepararono degli allumino-silicati che presentavano il vantaggio di una maggior purezza e di un più elevato potere di scambio rispetto a quelle natu-



rali. Si ottennero così le “permutiti” con formula di costituzione:



Neppure le zeoliti artificiali, tuttavia erano prive di inconvenienti.

Anzitutto esse avevano il potere di scambiare solo i cationi e non gli anioni ed inoltre in soluzione acida subivano modificazioni irreversibili mentre in ambiente alcalino peptizzano. Pertanto con esse era possibile eseguire un semplice addolcimento ma non una completa demineralizzazione.

Facendo passare l'acqua grezza attraverso uno strato di grani di materiale si ha la permutazione delle basi, l'acqua cioè scambia le basi dei sali che contiene (Ca ed Mg) con le basi della permutite (Na) ed all'uscita, anziché sali di calcio e magnesio, contiene solo sali di sodio.

In tal modo la permutite si trasforma da permutite sodica in permutite calcica e magnesica che per essere ancora efficiente va “rigenerata”. Generalmente, questa operazione la si fa mettendo a contatto la permutite con sali di sodio, di solito cloruri.

Lo schema delle reazioni è il seguente:

saturatione;



rigenerazione;



dove con la lettera Z ci indica per semplicità lo scheletro zeolitico.

Le zeoliti si classificano con il potere di scambio, intendendo come tale la quantità di CaO in Kg, che può essere eliminata dall'acqua da 1 mc di materiale.

Questo potere di scambio viene determinato facendo passare dell'acqua, di durezza nota attraverso la permutite in prova finché esce con durezza 0.

Dalla quantità di acqua passata, dal suo contenuto di Ca ed Mg e dalla quantità di permutite adoperata si risale al potere di scambio. Tuttavia, occorre tener presente che esso è influenzato dall'altezza dello strato filtrante, dalla grandezza dei granuli, dal tempo di contatto e dalla quantità di rigenerante usato.

5.4. Resine scambiatrici di ioni

Le resine scambiatrici di ioni che si ottengono per condensazione e polimerizzazio-

ne di vari composti organici, sono delle sostanze macromolecolari che possiedono robusti legami trasversali e sono costituite, da granuli solidi per lo più di forma sferica insolubili in acqua ed in molti solventi organici.

Le proprietà di scambio ionico delle resine sono dovute alla presenza nel loro scheletro, di gruppi ionici funzionali, chimicamente attivi e solidamente fissati al reticolo molecolare spaziale.

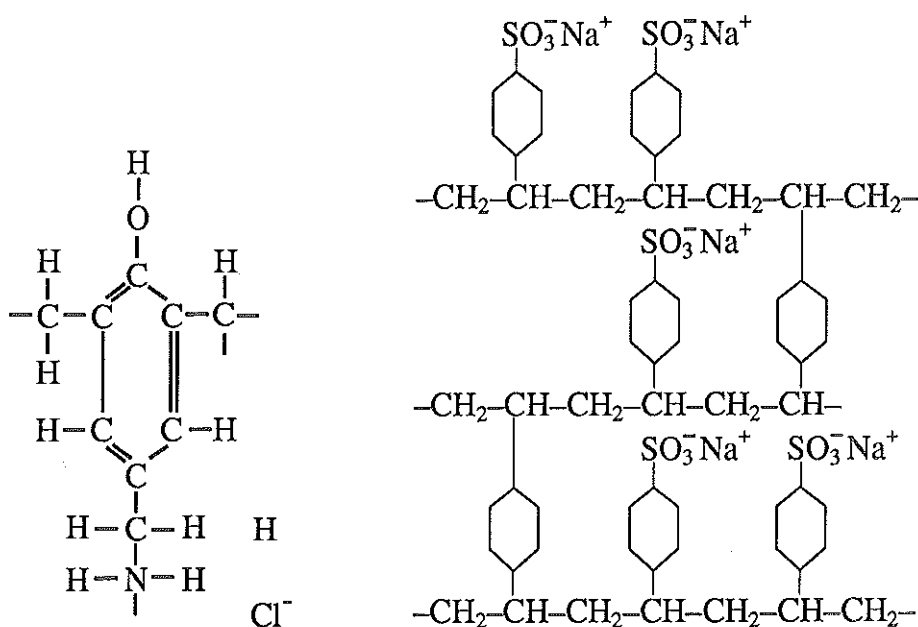
Pertanto sullo scheletro si fissa una carica positiva o negativa.

La conservazione dell'elettroneutralità di una sostanza solida è favorita dagli ioni mobili della resina, contenuti nello scheletro, aventi carica opposta, capaci di scambiarsi l'un con l'altro.

Le resine scambiatrici di ioni si dividono in due gruppi in relazione alla loro natura chimica. Se il reticolo strutturale porta una carica negativa, gli ioni sostituibili sono carichi positivamente (per esempio ioni idrogeno o ioni metallici).

Uno scambiatore di ioni che nella propria composizione possieda questi ioni idrogeno presenta proprietà acide e può effettuare lo scambio dei cationi. Tali materiali sono degli scambiatori di ioni o cationiti. Viceversa, nel caso di un reticolo carico positivamente, gli ioni che possono essere sostituiti hanno carica negativa, in tal caso il materiale è uno scambiatore di anioni o anionista.

Uno scambiatore di cationi scambia reversibilmente un catione con un altro. Ad es., se la resina nella sua forma idrogeno viene trattata con una soluzione di NaCl, ha luogo uno scambio stechiometrico tra gli ioni idrogeno, presenti nel reticolo della resina e gli ioni sodio presenti nella soluzione salina. Di conseguenza la resina scambiatrice di ioni scompare in forma sodica.



–Struttura della molecola di due resine scambiatrici di ioni.

Lo ione cloro nella struttura I e gli ioni sodio nella struttura II vengono scambiati con altri ioni di ugual carica.

Una tale resina può essere di nuovo facilmente trasformata nella forma idrogeno mediante trattamento con una soluzione di un acido minerale.

Il processo di scambio dell'idrogeno dei gruppi attivi della resina, con ioni sodio o con ioni di altri metalli e quello inverso di rigenerazione della forma idrogeno, si possono ripetere più volte, sempre con una stessa porzione di resina.

Uno scambiatore di anioni può scambiare reversibilmente le molecole di acido. Il meccanismo del processo, in tal caso, non è stato ancora stabilito definitivamente ma è evidente che le molecole intere di acido fissate si possono paragonare alle reazioni di un'ammina con un acido con formazione di un sale. Per es., l' NH_3 e l' HCl reagiscono formando cloruro d'ammonio ed aggiungendo un'alcale si libera ammoniacale.

Analogamente, rigenerando con alcale lo scambiatore di anioni, l'acido fissato si elimina e la resina si trasforma nella sua forma attiva ossia nella "base libera".

Perché si stabilisca in modo rapido l'equilibrio dello scambio, la struttura dello scambiatore di ioni dovrà permettere una facile sostituzione degli ioni e provocarne la diffusione nella massa del materiale. Questo fatto è legato alla capacità della resina di rigonfiarsi quando sia immersa in acqua; è proprio quest'acqua assorbita attraverso i pori dello scambiatore ionico, ad agire come mezzo di diffusione degli ioni.

In altre parole possiamo dire che le resine cationiche ed anioniche sono rispettivamente degli acidi e delle basi insolubili, che reagiscono con gli ioni in soluzione, rimanendo però allo stato solido.

Come esistono basi ed acidi forti o deboli, così pure le resine potranno essere, fortemente o debolmente basiche o acide.

È noto che gli scambiatori di anioni fortemente basici si differenziano da quelli debolmente basici anzitutto per la loro capacità di produrre in ambiente neutro, uno scambio di anioni più profondo e poi per la proprietà di assorbire anioni di acidi minerali deboli (H_4SiO_4).

Modificando quel che va modificato, lo stesso discorso vale per le resine scambiatrici di cationi.

Accenniamo brevemente alle caratteristiche degli scambiatori di ioni.

Gli scambiatori di cationi sono caratterizzati dalla presenza nella loro struttura, di gruppi funzionali, l'idrogeno dei quali è capace di reagire mediante scambio cationico: $-\text{SO}_3\text{H}$ (solfonici), $-\text{COOH}$ (carbossilici), $-\text{PO}_3\text{H}_2$ (fosforici), $-\text{OH}$ (ossidrilici).

Gli scambiatori di anioni, a funzione unica, contengono nella loro composizione soltanto uno di questi gruppi per ogni scambiatore.

Da notare inoltre che, siccome i gruppi attivi sono legati strutturalmente allo scheletro organico della resina, non possono passare in reazione. Rimangono liberi solo gli H^+ di questi gruppi, oppure i cationi che li sostituiscono. Gli scambiatori anionici sono delle resine amminiche contenenti, sottoforma di composti alifatici o aromatici, i gruppi fondamentali: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$ e più raramente $=\text{N}$. La maggior parte degli scambiatori ionici di tipo amminico è caratterizzata da proprietà debolmente basiche.

La più importante caratteristica per una resina scambiatrice di ioni è la capacità di scambio, la quale consente di valutare la quantità di una sostanza capace di esser assor-

bita da un dato scambiatore di ioni.

Essa esprime la quantità di ioni che la resina può scambiare per unità di volume; si

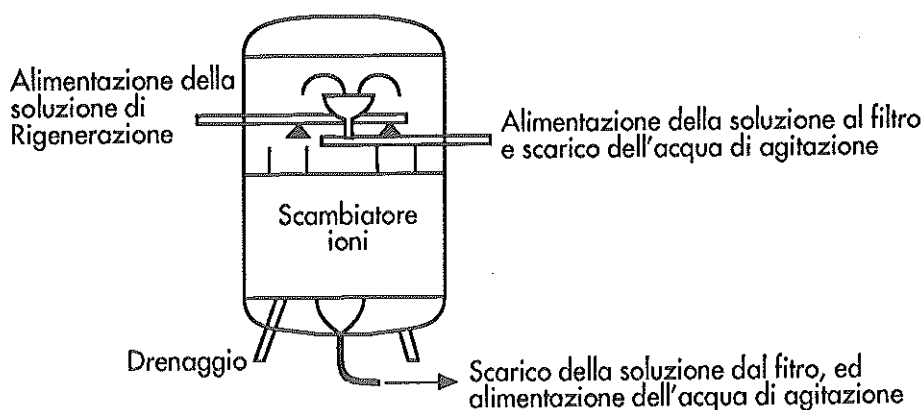
TABELLA XXI - Principali tipi di resine utilizzate per il trattamento delle acque.

Tipo	Gruppo attivo	Tenore di acqua g/g resina secca	Capacità di scambio meq/g resina secca	Densità apparente g/ml	Rigenerante
Cationica forte	$-\text{SO}_3\text{H}$ polistirolo solfonato	0,7	4	0,8	HCl 10% NaCl 10%
Cationica debole	$-\text{COOH}$ acido poli-metacrilico	1	9-10 ad alto pH	0,7	HCl 6%
Anionica forte	ammonio quaternario su polistirolo	1	4	0,7	NaOH 4%
Anionica debole	ammide su polistirolo	0,3	4 a basso pH	0,7	Na_2CO_3 8%

esprime generalmente in mval/l di resina.

Le resine sintetiche scambiatrici di ioni hanno solitamente una capacità di 4-10 equivalenti per Kg di resina.

Il contatto tra le resine a scambio ionico e H_2O viene ottenuto in appositi recipienti a pressione, chiamati correntemente, benché impropriamente, filtri. Infatti è necessario sottolineare che, in linea di massima, gli impianti a scambio ionico debbono venire alimentati con acqua perfettamente filtrata, cioè limpida e pulita in quanto il funzionamento delle stesse può venire ostacolato, se sostanze originariamente in sospensione



Schema di filtro scambiatore di ioni

nell'acqua, si depositano nei letti di resina.

Un filtro a scambio ionico è costituito da un recipiente cilindrico contenente uno strato di materiale scambiatore.

Dalla parte superiore del cilindro entra il liquido da trattare. Nella parte inferiore si trova un dispositivo di drenaggio mediante il quale il liquido, che ha attraversato lo stato di resina, esce dal filtro evitando il trascinamento di granuli dello scambiatore stesso; la formazione di vie preferenziali ridurrebbero notevolmente il rendimento dell'operazione.

Quando la resina contenuta in un filtro ha ceduto la maggior parte degli ioni di cui era carica all'origine, in cambio di ioni estratti dall'acqua, la qualità dell'acqua in uscita comincia a peggiorare, ed è necessario ripristinare lo stato iniziale della resina mediante la cosiddetta "rigenerazione".

In questa fase gli ioni estratti dall'acqua e fissati dalla resina vengono spostati con soluzioni relativamente concentrate di rigeneranti. Poiché durante l'esaurimento, il letto di resine si comprime per effetto della pressione dell'acqua, è consuetudine effettuare prima della vera e propria rigenerazione, un cosiddetto lavaggio in controcorrente con acqua, allo scopo di eliminare eventuali vie preferenziali formatesi nella resina, di riclassificarla idraulicamente e di eliminare eventuali sostanze estranee trattenute per filtrazione meccanica del letto di resine.

I rigeneranti più comunemente usati sono:

- HCl;
- H₂SO₄;
- NaCl;
- NaOH;

la cui purezza deve essere tale da non provocare un inquinamento delle resine.

5.5. Ciclo di scambio dei cationi

- saturazione:



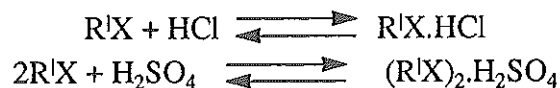
- rigenerazione:



dove HR è la resina scambiatrice di cationi nella forma acida.

5.6. Ciclo di scambio degli anioni

-saturazione:



-rigenerazione:



I procedimenti depurativi a scambio ionico sono diversi:

1. Addolcimento (in vari modi);
2. Decarbonatazione o dealcalinizzazione;
3. Decationizzazione;
4. Decarbonatazione e addolcimento in due filtri in parallelo;
5. Decarbonatazione e addolcimento in due filtri in serie;
6. Deanionizzazione parziale (senza desilicizzazione);
7. Deanionizzazione con desilicizzazione;
8. Demineralizzazione completa con resine deboli e forti.

La scelta del tipo di processo più idoneo dovrà essere effettuata di volta in volta in base all'esigenze dell'impianto.

b. TRATTAMENTI CON RESINE A SCAMBIO IONICO

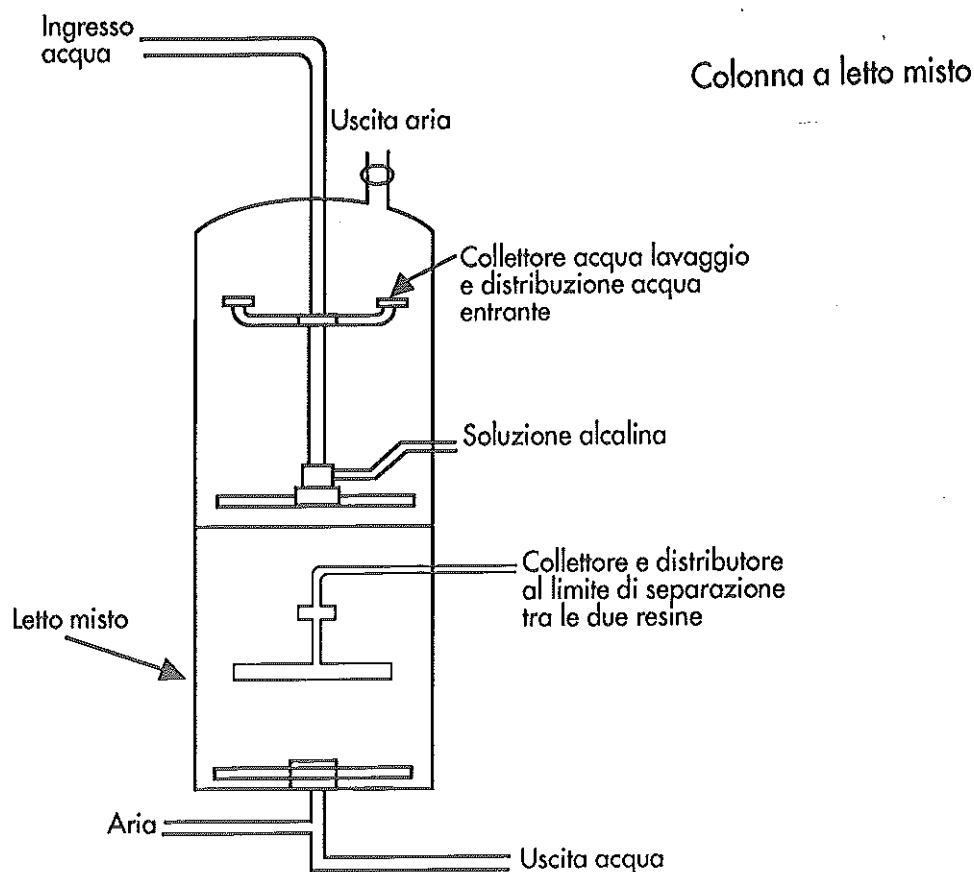
	Addolci- mento 1.	Decarbona- tazione e addolci- mento 2.	Deminera- lizzazione senza desili- cazione 3.	Deminera- lizzazione con desili- cazione 4.	Deminera- lizzazione con desili- cazione a letto misto 5.
Ca (HCO ₃) ₂	NaHCO ₃	—	—	—	—
Mg (HCO ₃) ₂	NaHCO ₃	—	—	—	—
NaHCO ₃	NaHCO ₃	—	—	—	—
CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	—	—	—
MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	—	—	—
Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	—	—	—
CaCl ₂	NaCl	NaCl	—	—	—
MgCl ₂	NaCl	NaCl	—	—	—
NaCl	NaCl	NaCl	—	—	—
SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	—	—
CO ₂ lib.	CO ₂ lib.	—	—	—	—

Come si vede dalla tabella, il metodo più adatto per le acque per alimentazione di impianti termici, siccome per questa è richiesta l'assenza dei sali di sodio e della silice, è senza dubbio la demineralizzazione.

5.7. Demineralizzazione

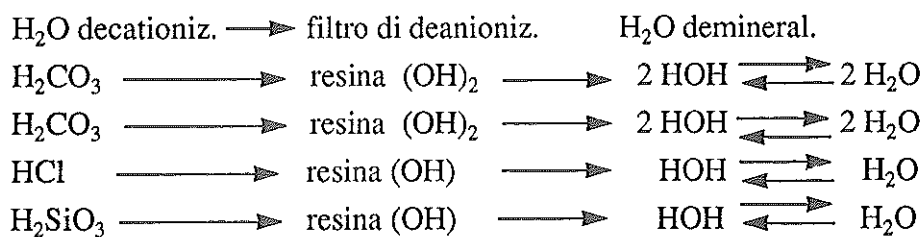
La demineralizzazione (eliminazione completa dei sali) dell'acqua si ottiene facendola passare successivamente attraverso lo scambiatore di cationi in forma H e poi attraverso il filtro scambiatore anionico in forma OH. L'acido carbonico che si forma dai bicarbonati e dai carbonati dall'acqua a contatto con lo scambiatore cationico, si elimina soffiando aria attraverso all'acqua in un degasatore speciale.

La rimozione di tracce di sali (polishing) in acqua demineralizzata o comunque da acqua con salinità estremamente bassa e generalmente priva di durezza, viene effettuata normalmente con filtri a letto misto. Questi filtri contengono una miscela di resina cationica e anionica forte che agisce come una serie innumerevole di filtri cationici e anionici posti in serie rimuovendo dall'acqua anche le ultime tracce di sali e silice. La rigenerazione viene effettuata generalmente entro lo stesso filtro dopo aver separato le resine mediante controlavaggio in base al loro diverso peso specifico.

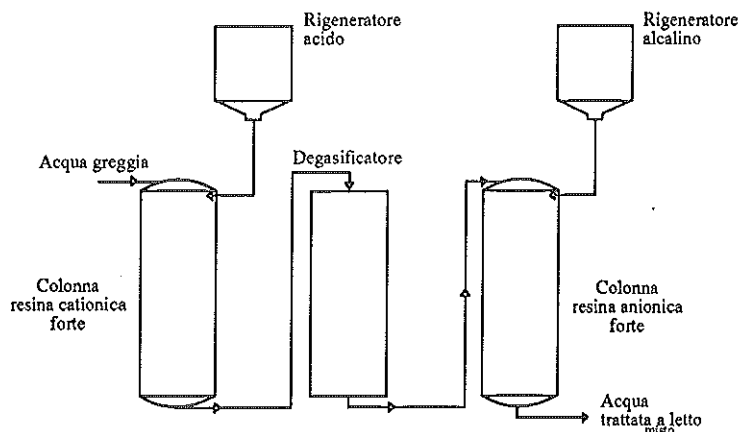


5.8. Demineralizzazione con desilicazione

Per questo processo vengono impiegate resine anioniche forti. Le reazioni avvengono secondo lo schema seguente:



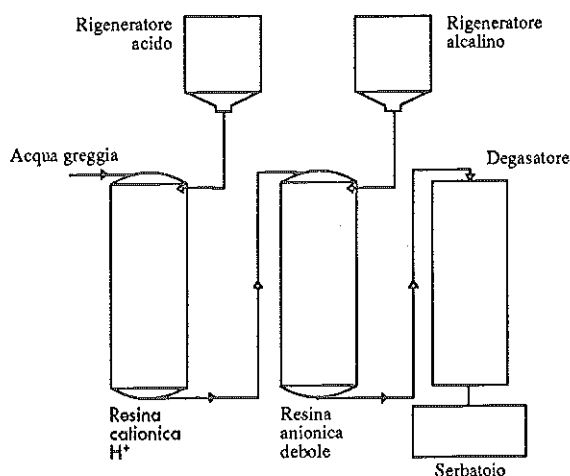
La silice è assorbita dalla resina in forma monovalente come del resto l'HCl.



Demineralizzazione con desilicazione a due stadi

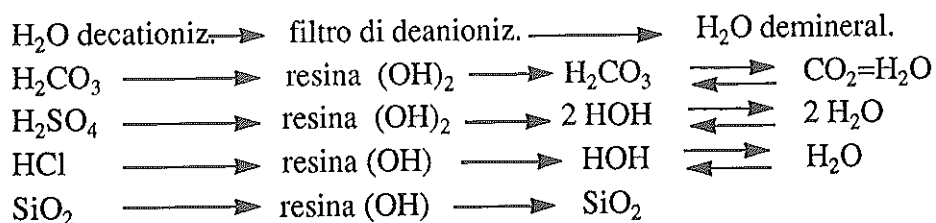
5.9. Senza desilicazione

Si ottiene facendo passare acqua decationizzata su resina anionica debole in forma OH.



Demineralizzazione senza desilicazione

Durante tale passaggio avvengono le seguenti reazioni:



I differenti metodi precedentemente illustrati possono adattarsi ai singoli casi previo esame delle necessità e della composizione dell'acqua da demineralizzare.

TABELLA XXIII - Confronto tra le qualità degli effluenti ottenuti con vari metodi di demineralizzazione.

Schema di impianto	Caratteristiche dell'effluente	
	conduttività μS	silice ppm
<i>CF - AD - D</i>	10 - 20	Invariata
<i>CF - AD - D - AF</i>	10 - 20	0,02 - 0,2
<i>CF - D - AF</i>	10 - 20	0,02 - 0,2
<i>CF - AD - D - LM</i>	< 1	0,02 - 0,2
Simboli: <i>CF</i> = resina cationica forte; <i>AF</i> = resina anionica forte; <i>AD</i> = resina anionica debole; <i>LM</i> = letto misto; <i>D</i> = degasatore.		

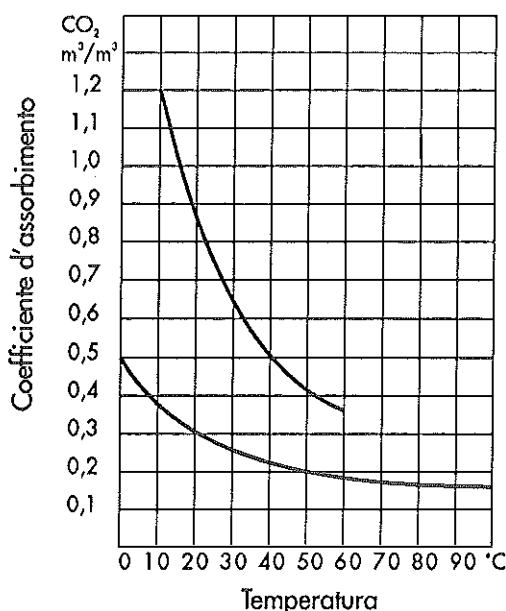
L'eliminazione dall'acqua dell'ossigeno e dell'anidride carbonica, è una necessità inderogabile per caldaie funzionanti a pressioni superiori a 10 Kg/cm² e deve essere tanto più spinta quanto maggiore è la pressione di esercizio. Tuttavia, oltre che degasare, occorre anche impedire che lungo il tragitto degasatore-caldaia, l'acqua possa riassorbire di nuovo i gas da cui è stata liberata e dei quali è avida perché essendo demineralizzata ha un elevato potere solvente; tantoché basta il contatto di una frazione di secondo tra H₂O degasata ad aria perché ogni degasazione venga resa inutile.

Come è noto la quantità Q di un gas che può sciogliersi in un liquido, è data dalla

relazione di Dalton.

$$Q = a \cdot d \cdot P / P \quad (\text{Kg/mc})$$

dove a è il coefficiente di assorbimento del gas da parte del liquido in mc/mc, d è la densità del gas in Kg/mc, P è la pressione parziale del gas in Kg/mc e P è la pressione atmosferica in Kg/mc.



Coefficiente d'assorbimento dell'ossigeno e dell'anidride carbonica da parte dell'acqua (Schüle).

Tuttavia si verifica spesso di trovare nel condensato una quantità di CO_2 maggiore di quella che ci si aspetterebbe in base alla sua pressione parziale, ciò è dovuto al vapore che trascina la CO_2 dell'acqua di caldaia.

I serbatoi dell'acqua di alimentazione devono avere forme tali da ridurre al minimo la superficie libera, devono essere mantenuti in leggera sovrappressione e protetti nella parte superiore da un cuscino di vapore.

Un altro accorgimento molto importante è quello di evitare che le pompe e i rami aspiranti delle loro tubazioni si trovino in depressione perché sono queste le zone più esposte all'entrata d'aria.

I metodi di degasazione si possono suddividere in

- **meccanici.**

La degasazione meccanica avviene polverizzando ed agitando violentemente l'acqua in reattori mantenuti sotto un certo vuoto.

- **termici.**

La solubilità in acqua di ossigeno ed anidride carbonica diminuisce con l'aumentare della temperatura ed a 100°C , alla pressione atmosferica, scende a zero.

- elettrici.

Il principio sul quale si basa questo tipo di degasazione è quello di sottoporre, mediante una sorgente di energia, l'acqua da degasare ad una tensione limitata ma sufficiente a provocare l'elettroforesi.

- chimici.

La degasazione chimica è ottenuta aggiungendo all'acqua sostanze che, reagendo con O₂ e CO₂ formano composti innocui.

Non occorre mettere in risalto che, ricorrendo a questi procedimenti, si aumenta la salinità dell'acqua.

Il processo che ha soppiantato tutti gli altri è quello che ricorre all'idrazina; la quale ha, grazie alle sue peculiari caratteristiche, tutta una serie di pregi particolari. In commercio la si trova in forma di idrato diluito in acqua e la reazione con ossigeno è:



con formazione di azoto e acqua ossia due sostanze assolutamente innocue. Anche l'idrazina stessa non è un sale nel senso che essa evapora completamente senza lasciare residui; ciò è particolarmente importante per il suo impiego in caldaie a circolazione forzata.

Alimentando l'impianto con acqua pura e/o con condensa, l'impiego di idrazina consente di condurre la caldaia praticamente senza perdite dovuti a spurghi.

Consente un notevole risparmio economico e nei confronti di alcalinizzanti e deossigenanti solidi, l'idrazina comporta poi notevoli vantaggi per l'esercizio delle turbine grazie alla maggior purezza del vapore.

Al di sopra di 60-80°C la reazione tra idrazina e ossigeno è in pratica così veloce da impedire all'ossigeno eventualmente ancora presente di esplicare un'azione corrosiva. Si è constatato che a pH 9-11 ed a temperatura superiore a 100°C con un eccesso assoluto di circa 0,15 ppm di idrazina, l'ossigeno presente viene eliminato dopo 2-3 secondi. La reazione viene notevolmente attivata da effetti catalitici (ad es. da ossidi di ferro presenti sulle pareti), da sali di ferro e manganese, da metalli pesanti (Cu).

L'azione riducente dell'idrazina non è limitata all'ossigeno ma si esplica anche nei confronti di ossidi pesanti. La ruggine, ad esempio, viene ridotta a magnetite e l'ossido di rame a rame metallico.

Queste reazioni possono provocare un maggior consumo di idrazina durante le prime settimane di dosaggio in vecchi impianti già corrosi. Poiché la ruggine si stacca dagli impianti e finisce in caldaia è necessario effettuare spurghi più frequenti durante questo periodo iniziale.

Si sottolinea infine che l'acqua, dopo aver subito il trattamento di demineralizzazione, sopra descritto, viene stabilizzata con polifosfati.

Non disponendo di dati più aggiornati, a puro titolo informativo, si allegano qui di seguito alcune tabelle che riportano i costi di diversi sistemi di depurazione riferiti al 1970.

TABELLA XXX - Simboli usati nelle tabelle precedenti.

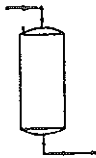
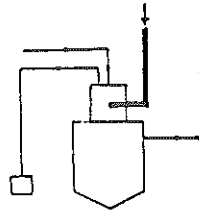
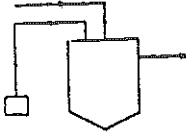
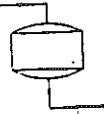
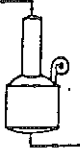
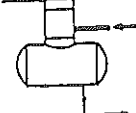
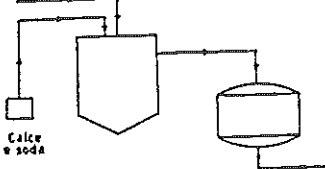
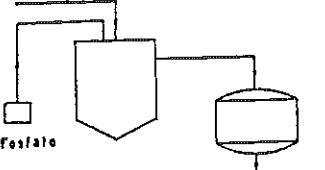
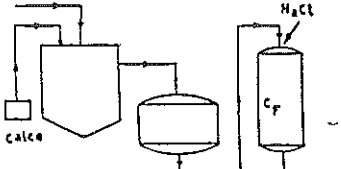
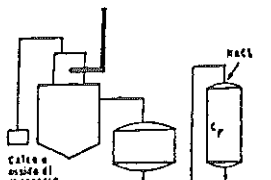
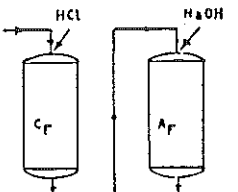
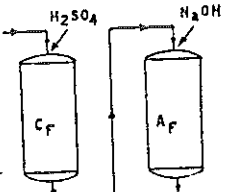
 Filtro a scambio ionico, con indicazione del rigenerante e del tipo di resina usati C_F = cationica forte C_D = cationica debole C_M = cationica mista A_F = anionica forte A_D = anionica debole	 Reattore per trattamenti chimici a caldo, con iniezione di vapore e indicazione dei reattivi usati.
 Reattore per trattamenti chimici con indicazione dei reattivi dosati.	 Filtro meccanico (a ghiaia o a dolomite semi-calcinata).
Degasatore a freddo. 	Degasatore a caldo. 

TABELLA XXVIII - Costi dei diversi sistemi di depurazione dell'acqua riferiti ad 1 m³ (costo di installazione dell'impianto e costo dei reattivi).

Tipo di impianto	Costo dell'impianto da 2 m ³ /h	Costo dell'impianto da 20 m ³ /h	Ammortamento calcolato su 5 anni *		Costo dei reattivi	Costo dei reattivi e ammortamento	
			Impianto da 2 m ³ /h	Impianto da 20 m ³ /h		Impianto da 2 m ³ /h	Impianto da 20 m ³ /h
Depurazione chimica a calce e soda 	2 000 000	9 870 000	41,65	20,55	8,30	49,95	28,85
Depurazione chimica a fosfato 	1 800 000	9 150 000	37,50	19,05	69,00	106,5	88,05
Depurazione mista a calce e addolcimento 	2 400 000	12 300 000	50,00	25,60	3,70	53,70	29,30
Depurazione mista a calce ossido di magnesio e addolcimento a caldo 	3 200 000	13 500 000	66,65	28,10	13,30	79,95	41,40
Demineralizzazione con desilicizzazione 	1 700 000	11 000 000	35,40	22,90	82,50	117,90	105,40
Demineralizzazione con desilicizzazione 	2 350 000	12 400 000	48,95	25,85	76,30	125,25	102,15

* La produzione d'acqua giornaliera è stata considerata di 32, rispettivamente 320 m³.

I suddetti costi sono stati calcolati prendendo come base i seguenti prezzi dei reattivi chimici (in lire):

Calce (CaO 100%)

9 al kg

Akdolit Hydrat (CaO 35-38% MgO 30-31%)

Soda (Na₂CO₃ 100%)

Fosfato (Na₂PO₄ · 12 H₂O 100%)

Acido cloridrico (HCl 100%)

Acido solforico (H₂SO₄ 100%)

Soda caustica (NaOH 100%)

80 al kg

36 al kg

82 al kg

60 al kg

20 al kg

60 al kg

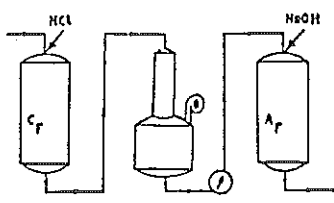
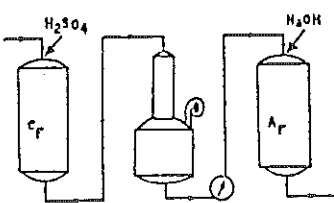
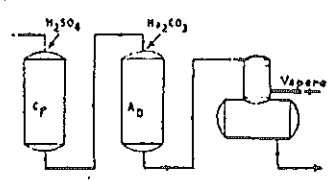
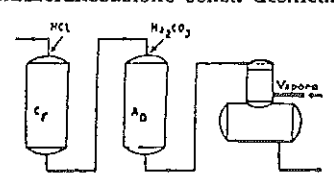
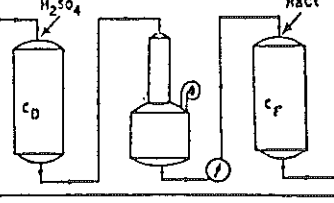
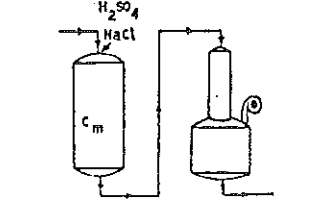
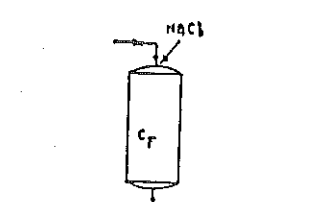
Tipo di impianto	Costo dell'impianto da 2 m³/h	Costo dell'impianto da 20 m³/h	Ammortamento calcolato su 5 anni *		Costo dei reattivi	Costo dei reattivi e ammortamento	
			Impianto da 2 m³/h	Impianto da 20 m³/h		Impianto da 2 m³/h	Impianto da 20 m³/h
Demineralizzazione con desilicazione 	2 800 000	11 200 000	58,35	23,35	60,00	118,35	83,35
Demineralizzazione con desilicazione 	3 450 000	12 700 000	71,85	26,45	53,80	125,65	80,25
Demineralizzazione senza desilicazione 	2 750 000	10 000 000	57,30	20,85	44,50	101,80	65,35
Demineralizzazione senza desilicazione 	3 400 000	11 500 000	70,85	23,95	38,30	109,15	62,25
Decarbonatazione e addolcimento 	2 700 000	9 000 000	56,25	18,75	9,70	65,95	28,45
Decarbonatazione e addolcimento 	2 500 000	8 700 000	52,10	18,10	9,70	61,80	27,80
Addolcimento 	400 000	2 200 000	8,35	4,60	5,00	13,35	9,60

TABELLA XXIX - Riassunto dei criteri per la scelta di diversi tipi di impianti di depurazione dell'acqua.

Tipo di trattamento	IMPIANTI PICCOLI	IMPIANTI GRANDI
Demineralizzazione con desilicizzazione	Basso costo di installazione. Controllo estremamente semplice. Costo dei reattivi accettabile.	Basso costo di esercizio. Richiede rigenerazione accurata. Tempo di rigenerazione 4-5 ore.
	Costo di installazione relativamente elevato. Offre un risparmio considerando un periodo di tempo superiore a 5 anni, grazie al minor costo dei reattivi.	Minor costo di installazione. Maggior costo di reattivi. Rigenerazione più semplice. Tempo di rigenerazione 3-4 ore.
Demineralizzazione senza desilicizzazione		Basso costo di esercizio. Richiede rigenerazione accurata. Tempo di rigenerazione 4-5 ore.
	Minor costo di installazione. Maggior costo di reattivi. Rigenerazione più semplice. Tempo di rigenerazione 3-4 ore.	
Decarbonatazione e addolcimento	Per acque di composizione relativamente costante. Tempo di rigenerazione 3-4 ore. Se la durezza permanente oscilla tra il 20 e il 40% della durezza totale.	Se le caratteristiche dell'acqua grezza subiscono notevoli variazioni. Maggiore semplicità e minor tempo di rigenerazione (2-3 ore). Maggior costo di installazione.
		Se l'acqua richiede una flocculazione o una chiarificazione. Se le portate sono sufficientemente costanti. Se il risparmio di reattivi supera il maggior costo della mano d'opera. Se non sussistono problemi di spazio o di eliminazione dei fanghi.
Decarbonatazione con desilicizzazione e addolcimento a caldo		Se le portate e composizione dell'acqua grezza sono variabili. Se sussistono problemi di spazio. Se la mano d'opera è costosa.
		Se le portate sono costanti. Se il risparmio dei reattivi supera il maggior costo della mano d'opera nei confronti della demineralizzazione. Poco adatto a caldaie che producono vapore destinato a turbine.
Addolcimento		

6. Bibliografia

1. Rjabcikov-Tsiatovic. "Le resine scambiatrici di ioni" ed. ET/AS Kompass. Milano
2. E. Kuhn-G. Lucchini. "L'acqua degli impianti termici" ed. ET/AS Kompass Milano
3. E. Stocchi-L. Bonzio. "Chimica industriale" vol. 1 ed. La Prora Milano
4. E. Casali. "L'acqua delle caldaie a vapore e il suo trattamento" ed. Hoepli Milano
5. G. Bianucci-G. De Stefani "Il trattamento delle acque per uso industriale" ed. Hoepli Milano