

Generatori di vapore: valutazione delle principali cause di degrado

Francesco Taurasi*

*INAIL settore ricerca, certificazione e verifica

Sommario

I materiali metallici se posti in contatto con un solvente, ad esempio l'acqua, hanno una certa tendenza a lasciare andare in soluzione i propri atomi sotto forma di ioni. La corrosione ha inizio perché nel metallo si crea un sistema che si comporta come una cella elettrochimica. Per una gestione adeguata delle diverse tipologie di degrado è richiesta una profonda conoscenza della loro natura e delle cause che possono innescare tali fenomeni. La corrosione può essere causata dalla presenza nell'acqua di ossigeno, anidride carbonica, cloruri, fluoruri, sali, silice e può essere limitata tramite correzione delle caratteristiche fisico-chimiche dell'acqua stessa. Nel lavoro eseguito sono stati individuati i principali meccanismi di danno, le cause di degrado e in particolare il trattamento dell'acqua. Una maggiore comprensione di questi fattori e il loro impatto porterà a identificare strumenti più efficaci, per prevedere il potenziale degrado di un componente, mettendo in atto opportune azioni di intervento e mitigazione.

1. Introduzione

La corrosione dei materiali metallici è il fenomeno che provoca il deterioramento, generalmente lento (altrimenti si parla di attacco chimico), del materiale stesso causato dall'interazione chimico-fisica con delle sostanze corrosive che sono disciolte nell'acqua di caldaia. Per effetto del processo corrosivo il materiale metallico subisce un progressivo e irreversibile decadimento, delle sue proprietà tecnologiche ed il meccanismo del fenomeno è di tipo elettrochimico. L'attacco avviene inizialmente in corrispondenza di zone ad alta energia, come ad esempio i bordi di grano, o zone di interfaccia, e può portare alla nucleazione e propagazione di cricche e conseguente infragilimento. Nell'attacco selettivo solo alcuni componenti della lega subiscono dissoluzione, modificando la composizione e le proprietà del materiale originario. Il problema delle corrosioni in un generatore di vapore è vasto e complesso ed assume una notevole importanza. Esse sono sostanzialmente dovute a:

- anidride carbonica che si libera nelle reazioni di trasformazione dei sali presenti nell'acqua quando quest'ultima sia sottoposta a riscaldamento (va ricordato a questo proposito che l'anidride carbonica diminuisce la sua solubilità con l'aumento della temperatura);
- ossigeno libero presente in tutte le acque, che diminuisce la sua solubilità con l'aumentare della temperatura, ma che non si annulla mai;
- caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua;
- solidi sospesi o impurità presenti nell'acqua.

Questi fondamentali elementi giocano fra loro ruoli diversi, concorrendo sempre ad esaltare i fenomeni prodotti che sono sostanzialmente di natura elettrochimica. Molto spesso l'acqua si trasforma in catodo e le pareti del generatore in anodo, con trasporto di atomi polarizzati da un elettrodo all'altro (in altre parole, molto improprie, le pareti del generatore si sciolgono nell'acqua). L'esito dei fenomeni sopra accennati è sempre certo e catastrofico per la vita del generatore: rotture, perforazioni e danneggiamenti, a volte

irreparabili, sono il conto che si paga per una conduzione che non tenga conto di questi problemi. Ma è il caso di accennare anche ad un altro fenomeno gravissimo che si verifica quando il generatore è condotto con incuria, cioè la "fragilità caustica". La quale si può interpretare come una modifica della struttura molecolare del ferro quando questo è in presenza di un ambiente fortemente alcalino, come accade quando gli spurghi sono insufficienti in rapporto alla quantità di sali contenuti nell'acqua del generatore. L'esito del fenomeno conduce ad irreversibili danneggiamenti che giungono alla rottura meccanica. Pertanto, per il corretto esercizio di un generatore di vapore risulta fondamentale avere un opportuno sistema di trattamento dell'acqua d'alimento, che può prevedere varie soluzioni, per ottimizzare, secondo gli specifici requisiti, le caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche.

2. Anomalie più frequenti riscontrate nei generatori di vapore

La prevenzione del degrado inizia in sede di progetto dell'apparecchio, avendo ben presenti le condizioni ambientali, continua nella fase di realizzazione e può proseguire durante la sua vita di servizio con interventi programmati di ispezione e manutenzione. Le attrezzature a pressione tra cui anche quelle a focolare (es: generatori di vapore e di acqua surriscaldata), devono ottemperare ai requisiti essenziali di sicurezza (RES) previsti dalla Direttiva 97/23 CE (PED) e quindi devono essere progettate, costruite, controllate, equipaggiate ed installate in sicurezza, prevenendo anche i pericoli derivanti da usi impropri ed in particolare bisogna:

- 1) eliminare o ridurre i rischi alla fonte (sicurezza intrinseca);
- 2) se non è possibile eliminare i rischi applicare misure di protezione;
- 3) se sull'apparecchio pensato sicuro e protetto con protezioni permane un rischio residuo informare e formare se necessario gli utenti dei rischi residui.

Le strutture ed i materiali che costituiscono l'apparecchio possono tuttavia possedere già dalla loro origine difetti che in fase di costruzione potevano essere ritenuti accettabili o difetti di altro tipo che non potevano essere rilevati in quanto non ancora evidenziatisi in modo apprezzabile, pertanto le anomalie le possiamo dividere in:

- originarie: sfogliature delle lamiere, inclusioni di materiali estranei, non completa penetrazione della saldatura, persistenza di tensioni nelle lamiere per un non corretto trattamento termico di distensione;
- dovute alle condizioni di esercizio: cricche nei materiali e su saldature, corrosioni di varia natura, riduzioni di spessore nei materiali, deformazioni permanenti, ecc..

La caratteristica dei difetti originari è quella di emergere durante l'esercizio, anche a distanza di molto tempo dalla costruzione dell'apparecchio. Nel momento in cui il difetto raggiunge una dimensione critica, viene compromessa la capacità di sostenere i carichi e si ha la rottura dell'elemento strutturale. Le condizioni ottimali di funzionamento spesso non coincidono con quelle reali, è comunque in considerazione di queste ultime che le caldaie sono effettivamente progettate. Per i generatori di vapore sono stati evidenziati i seguenti fattori determinanti delle anomalie:

- trattamenti dell'acqua di alimentazione;
- manutenzione ordinaria e pulizia;
- variazioni di combustibile;
- surriscaldamenti;
- materiali e/o lavorazioni non idonee;

- dilatazioni termiche;
- condizioni di esercizio non previste a progetto.

Le anomalie più ricorrenti riscontrate nei generatori di vapore sono dovute a:

- incrostazioni;
- fessure o cricche nel materiale o sulle saldature;
- corrosioni;
- rotture dovute alle alte temperature.

Incrostazioni, si formano per la precipitazione dei carbonati, essenzialmente di Calcio e Magnesio, in seguito all'aumento della temperatura dell'acqua. La scarsa conduttività termica del calcare fa sì che lo stesso si comporti come un isolante termico che di fatto comporta un maggior consumo di combustibile. Le incrostazioni calcaree tendono a formarsi, nella maggior parte, sulle superfici metalliche di scambio termico e con estrema disuniformità di spessori, il che comporta variazioni notevoli delle temperature da punto a punto delle superfici di scambio, con sollecitazioni e stress differenziati nel metallo. Oltre ad una maggiore frequenza per interventi di riparazione e/o sostituzione di componenti le incrostazioni di calcare non uniformi causano uno squilibrio termico nel metallo e fortissime sollecitazioni meccaniche che sono tuttavia la causa maggiore di rotture.

Fessure o cricche, si possono formare nel materiale, interessano sia i lembi dei tubi che la piastra tubiera stessa, è una delle anomalie più frequenti che si registrano durante le verifiche interne dei generatori di vapore. Le possibili cause che determinano la nascita delle differenti tipologie di cricche e fessurazioni sono numerose ma sono riconducibili, sostanzialmente, a due fenomeni:

- l'eccessivo surriscaldamento localizzato;
- corrosione (fragilità caustica).

Il fenomeno della corrosione, imputabile ad un errato trattamento dell'acqua d'alimento, è causa spesso di formazione di cricche nelle saldature tra fasciame e piastra tubiera. Inoltre, il materiale usato per la costruzione del corpo cilindrico e di tutti i suoi elementi può presentare a livello microscopico impurità dette inclusioni, anche non metalliche, che subiscono dilatazioni termiche diverse con evidenti deformazioni di tutto il reticolo cristallino che contribuisce alla formazione e propagazione di tali cricche.

Corrosioni, in un punto è sintomatico di una generale corrosione di tutto l'impianto. Una volta innescati, i fenomeni corrosivi sono difficilmente arrestabili ed i vari interventi di riparazione, sostituzione ecc. possono solo tamponare in modo localizzato e temporaneo il fenomeno. Tutti i fenomeni corrosivi si autoalimentano, pertanto una volta innescato, il fenomeno di corrosione prosegue con incredibile rapidità. Naturalmente per le sue caratteristiche, la corrosione puntiforme (pitting o vaiolatura) è la più pericolosa in quanto tende ad auto-alimentarsi in un solo punto, bucando letteralmente la superficie metallica, invece che distribuirsi su una superficie più estesa come nel caso di corrosione diffusa.

Rotture dovute alle alte temperature, per decarburazione dei materiali ferrosi, i materiali subiscono una sorta di indurimento e perdono la caratteristica di deformarsi omogeneamente quando le temperature in gioco sono alte. Questo tipo di fenomeno si verifica sulla parte di inversione della fiamma ovvero nei generatori a inversione di fiamma nella zona adiacente al refrattario del portellone e nei generatori a fiamma passante nella zona di inversione posteriore dove le più sollecitate risultano essere le saldature d'angolo, succede quando il bruciatore non è ben regolato e di conseguenza quando le temperature in camera di combustione sono molto alte.

Inoltre, le rotture dovute alle basse temperature, per effetto di condensa, si verificano sulle superfici posteriori della caldaia quali la piastra tubiera ed i tubi, ed è principalmente questa la causa, dopo molti anni della messa fuori servizio dei generatori.

La direttiva PED analizza la progettazione, la fabbricazione e l'immissione sul mercato delle attrezzature in pressione; in attuazione dell'art. 19 il D.M. 329/04 regola i controlli relativi all'esercizio fornendo:

- prescrizioni idonee a garantire la permanenza dei RES;
- Indicazioni su quali attrezzature e insiemi a pressione sia obbligatoria la verifica di primo impianto;
- indicazioni in ordine all'installazione, messa in servizio, manutenzione e riparazione di un apparecchiatura o di un insieme.

La riqualificazione periodica, art.10 del DM 329/04, comprende sia la verifica periodica che quella di integrità o decennale (art. 12), quest'ultima in particolare consiste:

- nell'ispezione delle varie membrane mediante esame visivo interno ed esterno;
- in controlli non distruttivi (es: verifica spessori e difetti nelle saldature con ultrasuoni);
- in eventuali controlli resisi necessari a fronte di particolari situazioni di deterioramento;
- nel caso in cui vi siano membrane non ispezionabili, è inoltre prevista una prova idraulica alla pressione di 1.125 volte la pressione di progetto (press. di bollo) oppure una prova pneumatica a 1.1 volte PS;
- verificare lo stato generale di conservazione e stabilità dell'apparecchio con l'ispezione di tutte le parti visibili interne ed esterne soggette a pressione e scambio termico ed il loro stato di conservazione (corrosioni, deformazioni, erosioni, criccate, vaiolature, sfogliature, abrasioni, incrostazioni, etc..).

3. Fenomeno della corrosione

Il termine corrosione (dal latino com- particella indicante insistenza e rodere, per "consumare") indica un processo di consumazione lenta e continua di un materiale, che ha come conseguenze il peggioramento delle caratteristiche del materiale coinvolto. La corrosione nei diversi settori industriali è trattata con diversa nomenclatura, una migliore chiarezza su una definizione standard per la corrosione dei metalli è stata definita dalla norma UNI EN ISO 8044:2001. Secondo questo standard, la corrosione è definita come: "Interazione fisico-chimica tra un metallo e il suo ambiente, che causa cambiamenti nelle proprietà del metallo e che può determinare un deterioramento significativo della funzione del metallo, dell'ambiente o la riduzione dell'efficienza del sistema tecnico di cui questi fanno parte. Questa interazione è spesso di natura elettrochimica". Si tratta di fenomeni molto complessi dove non sempre è possibile formulare un'adeguata spiegazione. Un materiale metallico nel tempo si deteriora, ovvero perde le sue proprietà iniziali, che sono fondamentali per il suo utilizzo. Il deterioramento dei metalli dipende dalla loro forte elettropositività, che gli conferisce una forte tendenza ad aumentare il loro numero di ossidazione.

3.1 La corrosione elettrochimica

La corrosione elettrochimica rappresenta la più comune forma di aggressione dei metalli. Avviene quando la perdita di elettroni determina la formazione di ioni metallici che passano in soluzione determinando una continua asportazione di materiale ed i prodotti di

corrosione a loro volta possono interagire con le sostanze presenti. Ogni metallo, posto in contatto con un solvente, ad esempio l'acqua, ha una certa tendenza a lasciare andare in soluzione i suoi atomi sotto forma di ioni. Qualsiasi fenomeno chimico o fisico in grado di sottrarre ioni Fe^{2+} o elettroni, comporta uno scioglimento del ferro ovvero una corrosione. Per avere una sottrazione di elettroni basta che ci siano zone a differente potenziale atte a favorire il procedere della reazione di dissoluzione del ferro. Gli elettroni migrano nel circuito fino al catodo e, reagendo con gli idrogenioni, danno luogo allo sviluppo di idrogeno gassoso. Gli ioni ferrosi liberati all'anodo sono attratti dal gruppo OH^- sempre presente nella soluzione e, combinandosi con esso, danno luogo alla formazione di un composto instabile che è l'idrossido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$, il quale precipita depositandosi nella zona anodica.

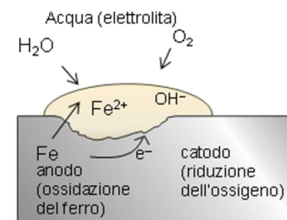


Fig. 1: Principio di corrosione da ossigeno

La corrosione ha inizio perché nel metallo si crea un sistema che si comporta come un circuito elettrico, definito cella elettrochimica (Figura 1) che è costituita da: un anodo che cede elettroni al circuito di collegamento, forma ioni positivi che passano in soluzione e si corrode. Un catodo che riceve elettroni dall'anodo attraverso il circuito, gli elettroni si combinano con gli ioni al catodo depositandosi oppure generando prodotti di reazione. Molteplici sono le cause che possono creare una differenza di potenziale tra due punti di una struttura metallica immersa nell'acqua:

- presenza di due metalli diversi connessi tra loro (effetto pila);
- correnti vaganti di origine esterna;
- piccole disuniformità e impurezze in seno allo stesso metallo;
- differenze di temperatura e tensioni interne, che alterano l'equilibrio superficiale del metallo;
- concentrazioni differenti di sali e gas in seno all'acqua.

Le reazioni che avvengono nella cella galvanica sono:

- Anodo: $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ gli elettroni liberati migrano attraverso il ferro (come attraverso il filo di una cella) verso la zona catodica (+) dove reagiscono con O_2 sciolto in H_2O ;
- Catodo: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ in ambiente acido; $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ in ambiente neutro o basico. Gli ioni Fe^{2+} (formati nella zona anodica), si sciolgono nello strato d'acqua che ricopre la superficie e migrano, attraverso l'acqua, verso la zona catodica per neutralizzare gli ioni OH^- (sciolti in acqua) formati nella riduzione di O_2 (così come gli ioni si muovono attraverso il ponte salino per ristabilire l'elettro-neutralità delle soluzioni).

La distribuzione di Weibull è comunemente utilizzata per rappresentare varie distribuzioni di corrosione, in particolare la vaiolatura o corrosione per pitting. La distribuzione di Weibull può essere utilizzata per caratterizzare la profondità del cratere. La funzione di distribuzione Weibull a tre parametri è definita con la seguente equazione:

$$F(p) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{p-\gamma}{\beta}\right)^\alpha\right]$$

Dove p è qui usato per rappresentare la profondità del cratere, α è il parametro di forma della Weibull, β è il parametro di scala e γ è il parametro di spostamento/posizione. La distribuzione Weibull può essere applicata a differenti tipologie di corrosione e le differenze di comportamento per una serie di condizioni si riflettono nei valori dei parametri della Weibull.

3.2 Inibitori di corrosione

Gli inibitori di corrosione sono composti chimici che aggiunti al sistema che si intende proteggere, sia questo solido, liquido o gassoso, inducono reazioni chimiche parallele o competitive col processo di corrosione impedendo che si verifichi la corrosione del materiale per un certo tempo. Il tempo di protezione dipende dalla quantità di inibitore introdotta e dalla suscettibilità a corrosione del sistema stesso. Un'azione protettiva può essere svolta da alcuni sali, presenti nell'acqua o formati in seguito alla corrosione, i quali si depositano sulle superfici del metallo formando uno strato impermeabile (additivi anticorrosivi). Inoltre, un'azione protettiva di questo tipo viene svolta da speciali composti organici (o inorganici) chiamati inibitori di corrosione. In particolare, nel caso del ferro, l'idrogeno gassoso che si sviluppa al catodo tende ad avvolgerlo ed isolarlo elettricamente, così da ostacolare la neutralizzazione delle cariche e quindi la corrosione. Nel contempo gli ossidi che si formano all'anodo formano su di esso una pellicola generalmente poco permeabile che protegge il metallo e rallenta, o arresta del tutto, il processo di dissoluzione del metallo stesso, se non intervengono gli effetti di polarizzazione. Le principali cause che fanno proseguire la corrosione sono:

- il pH acido, in cui gli ioni H^+ presenti nella soluzione sottraggono continuamente elettroni all'equilibrio di dissoluzione del ferro secondo le reazioni $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2 e^-$; $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ e il ferro tende a passare in soluzione indefinitamente;
- la presenza di ossigeno, disciolto nell'acqua, può provocare la seguente reazione elettrochimica $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. Gli ioni OH^- prodotti reagiscono con gli ioni Fe^{2+} , formano un precipitato di $Fe(OH)_2$ che rapidamente si decompone dando luogo a magnetite secondo la relazione $3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2$
- aree ad alta e bassa concentrazione di ossigeno, qualora siano elettricamente interconnesse, si comportano come elettrodi di una cella elettrolitica, chiamata cella di concentrazione. I prodotti della corrosione formano sulla superficie del ferro delle pustole porose, attraverso le quali l'ossigeno si diffonde più lentamente. Il fenomeno viene così esaltato e la corrosione prosegue più rapidamente in profondità, formando le classiche vaiolature, dette comunemente "pitting", che possono provocare anche la perforazione di pareti metalliche di grande spessore;
- la presenza di anidride carbonica, che disciolta nell'acqua forma acido carbonico, il quale reagisce direttamente con il ferro formando bicarbonato ferroso solubile che, può anche, in presenza di ossigeno, ossidarsi a ferrico: $Fe + 2 H_2CO_3 \rightarrow Fe(HCO_3)_2 + H_2$. Il bicarbonato ferroso si può ulteriormente scindere, liberando anidride carbonica e depositando ossido di ferro insolubile: $Fe(HCO_3)_2 \rightarrow FeO + 2 CO_2 + H_2O$.

Gli inibitori della corrosione possono proteggere l'intero impianto ma meglio sarebbe eliminare preventivamente all'origine la presenza di questi sali adottando un più efficiente e completo trattamento delle acque. I gas primariamente imputati e responsabili delle corrosioni d'impianto, come abbiamo visto, sono l'ossigeno e l'anidride carbonica (biossido di carbonio) sempre presenti nelle acque per cui devono essere scrupolosamente rimossi o neutralizzati. La presenza dell'anidride carbonica, anche sotto forma di acido carbonico, provoca la sensibile diminuzione del pH delle acque di alimento cui si può ovviare mediante opportuno condizionamento, ma in ogni caso poi l'anidride carbonica si sviluppa anche in caldaia a causa del riscaldamento e delle reazioni di trasformazione di alcuni sali. Dalla teoria di Nernst, considerando le reazioni fondamentali che avvengono nel fenomeno corrosivo del ferro ed i potenziali elettrochimici relativi, si ottiene che la condizione di

equilibrio alla quale non si ha processo di corrosione si realizza a pH 9.7, cioè in campo nettamente basico. Occorre quindi mantenere artificialmente il pH dell'acqua di caldaia intorno a questo valore, alcalinizzando opportunamente l'acqua stessa con sostanze a caratteristiche basiche quali Na_2CO_3 , NaOH , Na_3PO_4 , NH_4OH , $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$.

3.4 Gestione dei problemi di corrosione

La molteplicità dei fattori che intervengono nei processi di corrosione rende tale fenomeno assai spesso complesso, per cui risulta difficile l'indagine e l'analisi. Molte avarie ai generatori sono dovute ad incrostazioni e corrosioni conseguenti all'uso di acqua con caratteristiche chimiche non adeguate. È necessario quindi prevedere un'accurata analisi dell'acqua e, in base ai risultati, il trattamento da applicare, in ogni caso devono essere rispettati i valori previsti dalle norme vigenti. Infatti, l'acqua nel generatore e quella di alimentazione debbono rispondere a determinate caratteristiche allo scopo di evitare corrosioni, depositi calcarei, fanghi ecc. Gli inconvenienti dell'acqua nei generatori di vapore sono essenzialmente dovute alla precipitazione dei sali di calcio e magnesio ed il fenomeno è esaltato dalle alte temperature (incrostazioni). Infatti, mentre già con acqua a 60°C abbiamo una precipitazione essenzialmente del solo carbonato di calcio, a temperature superiori a 100°C precipitano anche il carbonato di magnesio ed i solfati di calcio e magnesio. I precipitati si raccolgono sotto forma di fanghi in parte nella massa d'acqua ed in parte aderiscono alle pareti sotto forma di incrostazione. A complicare le cose arriva poi un altro elemento: la silice, la cui solubilità diminuisce con la temperatura e varia con la concentrazione degli alcali. Essa forma, con gli altri precipitati, delle incrostazioni molto resistenti, la cui consistenza aumenta con la temperatura di esercizio del generatore. Le incrostazioni più frequenti sono date dal Fe_3O_4 (magnetite): una parte di queste è utile, perché impedisce la corrosione; se lo spessore è eccessivo, o non omogeneo, impedisce la trasmissione del calore e causa l'aumento della temperatura interna. Nelle caldaie a vapore diventano un'entità assolutamente non trascurabile e si possono riassumere in:

- rapida perdita di efficienza del generatore a causa dell'azione isolante delle incrostazioni;
- disunità della distribuzione dei carichi termici, con conseguenti surriscaldamenti e variazione delle caratteristiche meccaniche delle lamiere;
- sclerosi dei condotti d'acqua con progressiva perdita della capacità del generatore.

Si possono comunque fissare delle norme pratiche, seguendo le quali si possono esercire gli impianti con una certa tranquillità. Queste norme sono le seguenti:

- eliminare le tracce di ossigeno e di CO_2 dall'acqua di caldaia;
- demineralizzare l'acqua di caldaia allo scopo di evitare la formazione di incrostazioni ed il trasporto di queste alle varie parti del ciclo termico;
- effettuare la giusta regolazione del pH in caldaia al fine di contenere l'attacco del ferro;
- impedire i surriscaldamenti dei materiali;
- passivare adeguatamente con magnetite le superfici.

4. Trattamento dell'acqua a misurare e a migliorare le prestazioni

Nell'acqua che normalmente è disponibile per usi tecnologici, sono sempre presenti numerose sostanze sia disciolte che sotto forma di trascinamenti, sospensioni, sostanze

colloidal, gas etc., che se utilizzate direttamente, senza trattamenti, possono avere effetti finali sulle apparecchiature. La qualità dell'acqua usata ha effetti molto profondi sull'efficienza e sul funzionamento in sicurezza della caldaia e del sistema di distribuzione. Il trattamento fisico-chimico cui deve essere sottoposta l'acqua di alimento dipende da un certo numero di fattori tra i quali:

- la durezza dell'acqua di reintegro e le impurità in essa contenute;
- la quantità delle condense ritornate in centrale per il riutilizzo e la sua qualità in termini di pH e di contenuto di sali disciolti;
- il tipo di caldaia, conformazione e caratteristiche costruttive, e condizioni operative;
- uso a cui è destinato il vapore sull'impianto (industriale in apparecchiature di scambio termico, alimentare, sanitario, farmaceutico, ecc.).

La qualità dell'acqua di alimento sarà adeguata al tipo di caldaia servito ed ai suoi parametri di pressione e temperatura di generazione assicurando:

1. Assenza di depositi, incrostazioni, scaglie e fanghi;
2. Assenza di processi corrosivi.

L'acqua di caldaia viene opportunamente trattata con il preciso intento di:

1. evitare la formazione di depositi in tutti i circuiti dedicati all'acqua;
2. minimizzare le corrosioni in caldaia, nel sistema di distribuzione vapore ed in quello di ritorno condense;
3. minimizzare la produzione di schiume e trascinamenti dell'acqua di caldaia nel vapore assicurando la miglior qualità del vapore.

4.1 La durezza dell'acqua

Con il termine di durezza si indica la quantità di sali di calcio e magnesio, disciolti nell'acqua. L'unità di misura è il grado francese (°F) che corrisponde a $10 \text{ mg/l} = 10 \text{ ppm}$ di carbonato di calcio (CaCO_3) o d'altri sali incrostanti. I sali di calcio e magnesio in caldaia, per azione del calore, si trasformano in carbonati e ad una temperatura di 100°C circa precipitano ed incrostano o formano fanghi. La durezza totale è quella dell'acqua grezza; la durezza permanente è quella che precipita ad una temperatura superiore ai 100°C ; la durezza temporanea è la differenza tra la permanente e la totale, cioè i bicarbonati di calcio e magnesio per effetto del calore si trasformano nei rispettivi carbonati precipitando a 100°C circa. I sali di durezza temporanea sono: bicarbonato di calcio e di magnesio; quelli di durezza permanente sono: solfati e cloruri di calcio e magnesio. Tra i Sali incrostanti troviamo anche la silice la quale provoca incrostazioni e con il magnesio cementifica.

4.2 Salinità Totale dell'acqua

Si definisce come Salinità Totale dell'acqua o TDS (Total Dissolved Solids) la somma di tutti gli elementi che nell'acqua sono in soluzione od in sospensione comprendendovi tutti i sali classificati come:

- Sali di durezza, sottoclassificati in:
 - durezza temporanea, carbonati e bicarbonati di calcio e magnesio
 - durezza permanente, solfati e cloruri di calcio e magnesio e silice
- Sali non incrostanti o non titolabili come durezza: carbonati, bicarbonati, solfati, cloruri ed idrati di sodio nonché bicarbonato di ferro.

La Salinità o TDS è un parametro molto importante per la conduzione della caldaia perché con l'evaporazione la concentrazione dei sali presenti in caldaia aumenta come funzione del processo evaporativo e del reintegro effettuato sulle acque di alimento: il livello di concentrazione deve essere attentamente mantenuto entro termini dettati sia dai parametri di generazione, pressione, temperatura, potenzialità, sia dalla conformazione e caratteristiche costruttive della caldaia utilizzata. Disattenzione ed errori di conduzione in questo campo ed insufficienza degli spurghi necessari e prescritti, portano a problemi seri quali l'incrostazione delle superfici di scambio termico della caldaia con il conseguente surriscaldamento e danneggiamento delle parti interessate. I sali di durezza sono di gran lunga i più temibili e dannosi per la caldaia e le acque, in base al loro contenuto, si definiscono acque "dure" o "dolci". Le acque dure contengono un eccesso di sali di durezza che hanno elevata tendenza a separarsi ed a precipitare formando incrostazioni dure ed isolanti alla trasmissione termica mentre nelle acque dolci questa categoria di sali ha una presenza minima o è inesistente.

4.3 Il valore del pH

La misura del pH ha un importante peso sia nei processi di depurazione che nella conduzione della caldaia. Il valore del pH ci da una immediata lettura del grado di acidità o di alcalinità della soluzione andando a determinare la presenza prevalente degli ioni di idrogeno libero $[H^+]$ in una data soluzione rispetto agli ossidrili (OH^-) liberi. Piuttosto che esprimere la $[H^+]$ con numeri molto

Valore pH	Concentrazione ioni idrogeno H^+	Concentrazione ioni ossidrile OH^-	Natura
0	100	10^{-14}	Acida
7	10^{-7}	10^{-7}	Neutra
14	10^{-14}	100	Alcalina

Temperatura di riferimento = 25°C
pH = - log $[H_3O^+]$

Fig. 2 - Scala dei valori di pH

piccoli conviene descriverla in termini di pH, definito come il logaritmo decimale della concentrazione di ioni idrogeno cambiato di segno:

$$pH = -\log [H^+] = \log 1/[H^+] \quad \text{da cui} \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

Il pH è il cologaritmo (- logaritmo) della concentrazione molare degli ioni H^+ ; $pH = -\log [H^+]$
Per pH elevati si hanno pochi idrogenioni. Se si aumenta di una unità il valore del pH, la concentrazione $[H^+]$ diminuisce 10 volte.

Le dissociazioni, degli acidi e delle basi, sono tutte in ambiente acquose ed hanno la caratteristica di variare la concentrazione degli ioni presenti nell'acqua, pertanto la misura dell'acidità o della basicità di una sostanza può essere determinata attraverso la variazione della concentrazione dello ione idronio $[H_3O^+]$ presente nella dissociazione dell'acqua stessa: $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$; $[H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ Moli}^2/\text{litri}^2 \rightarrow$
 $pH + pOH = 14$

La concentrazione di H_3O^+ determina caratteristiche importanti delle soluzioni acquose. L'acqua pura ha $pH = 7$, quindi $[H_3O^+] = 10^{-7}$

Nell'intervallo $pH = 0 \div 7$ si hanno "ioni di idrogeno" in proporzione inversa al numero indicativo e nel campo $pH = 7 \div 14$, zona alcalina, il numero degli "Ossidrili OH^- " sarà maggiore con l'aumento del numero indicativo, come riportato in figura 2.

L'anidride carbonica come tale (o trasformata in acido carbonico), l'idrogeno e l'ossigeno abbassano il pH dell'acqua.

L'alcalinità aumenta con la concentrazione degli Alkali in modo più o meno rilevante a seconda dell'acqua immessa in caldaia, quindi quella a forte durezza carbonatica (o

temporanea), cioè la presenza di Calcio e di Magnesio, elementi alcalino-terrosi, e di Sodio e Potassio, alcali forti tali da ionizzarsi facilmente in soluzioni acquose, daranno un ambiente fortemente basico.

All'interno della caldaia il pH è ancora più importante perché i pH troppo bassi causano corrosioni generalizzate per aggressione acida, mentre quelli troppo alti causano corrosione nei punti di tensione del metallo (stress corrosion). Il pH in caldaia dovrebbe essere mantenuto in un intervallo tra 8,5 e 10,5 in funzione della pressione di lavoro, del tipo di caldaia, della natura dei sali presenti, dei condizionanti impiegati e della temperatura.

Valori di alcalinità più elevati devono essere assolutamente evitati per non incorrere nei pericolosi fenomeni di corrosione alcalina, denominato anche "fragilità caustica", che attacca profondamente ed in modo veloce i metalli in corrispondenza di punti soggetti a tensioni interne, che può causare rotture anche in tempi molto brevi o addirittura scoppi. È un fenomeno di corrosione dell'acciaio che si può verificare nelle caldaie sottoposte ad elevate sollecitazioni meccaniche: $\text{Fe} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{FeO}_2^{2-} + \text{H}_2$ → l'idrogeno migra nell'acciaio favorendo l'infragilimento. La gestione del pH dell'acqua di caldaia è uno dei punti fondamentali di una corretta conduzione e richiede un buon equilibrio tra il condizionamento chimico e la gestione degli spurghi.

5. Conclusione

Molti fattori influenzano il degrado dei materiali nei generatori di vapore, tra cui la chimica dell'acqua, la manutenzione, le caratteristiche dei materiali utilizzati e la modalità di utilizzo. Con una adeguata pianificazione di gestione, di trattamento dell'acqua di alimentazione e di caldaia ed una buona esperienza progettuale si possono assicurare enormi vantaggi in termini:

1. eliminazione dei fenomeni di corrosione;
2. miglioramento dello scambio termico con risparmio energetico, le incrostazioni sulle pareti riducono la capacità di scambio termico in quanto sono un buon isolante e pertanto riducono il trasferimento termico dai fumi di combustione all'acqua;
3. miglioramento del ciclo di vita dell'apparecchiatura.

Bibliografia

- [1] R.W. Staehle, in: Proceedings of the Symposium Chemistry and Electrochemistry of Corrosion and Stress Corrosion Cracking: A Symposium Honoring the Contributions of R.W. Staehle, TMS, 2001.
- [2] N. Birbilis, R.G. Buchheit, Metallurgical and Materials Transactions A, Physical Metallurgy and Materials Science 39A, 2008.