

Università degli Studi di Genova

Scuola Politecnica di Ingegneria e Architettura



Dipartimento di Ingegneria Civile , Chimica e Ambientale

TESI DI LAUREA SPECIALISTICA

“Studio dell’effetto inibente di

(Z)-N-9-ottadecenil-1,3-propandiammina

su metalli impiegati in impianti di riscaldamento a

circuito chiuso”

Candidato: Clelia Rusca

Relatore: Prof. Marina Delucchi

Correlatore: Dott. Adriano Stecher

Anno Accademico 2014-2015

“abstract”

qui di seguito

INTRODUZIONE

.....

Per evitare (...) spiacevoli inconvenienti, che costituirebbero un ingente danno dal punto di vista economico e dal punto di vista del riscaldamento, l'acqua deve subire trattamenti quali l'addolcimento, la filtrazione o essere appropriatamente modificata con l'aggiunta di specifici additivi.

.....

La protezione può avvenire principalmente per formazione di uno strato protettivo (...)

.....

Scopo del presente lavoro è stato l'ottimizzazione delle condizioni di utilizzo di un inibitore filmante per le tubazioni metalliche di riscaldamento in ambito civile e industriale. L'azienda Acqua su Misura, presso la quale ho svolto il tirocinio, possiede il primato assoluto di vendita in Italia di tale prodotto, basato su poliammine, ammine volatili e polycarbossilati, dal nome commerciale di Helamin.

.....

Il lavoro si conclude con una valutazione in campo delle prestazioni di tale prodotto anticorrosivo mediante il monitoraggio delle funzionalità del circuito di teleriscaldamento in opera a Prato Nevoso.

2. PROBLEMI NEI CIRCUITI

Le problematiche associate all'acqua circolante all'interno di tubi in un circuito sono essenzialmente tre:

1. Crescite biologiche

Le crescite biologiche si prevengono mediante l'uso di biocidi.

2. Incrostazioni

La concentrazione (...) di sostanze non deve essere necessariamente sempre ridotta a zero, ma deve essere opportunamente limitata in funzione delle caratteristiche dell'impianto. Si interviene così depurando l'acqua di alimento e praticando lo spurgo dell'acqua di caldaia per limitarne la concentrazione. Esistono anche i trattamenti che si eseguono direttamente in caldaia, aggiungendo sostanze antincrostanti che impediscono ai precipitati di formare incrostazioni.

3. Corrosioni

L'ultimo problema dei circuiti chiusi elencato sarà il problema principale affrontato in questa tesi.

3. PROTEZIONE DALLA CORROSIONE

I metodi per proteggere i materiali metallici sono sostanzialmente tre. Il primo consiste nell'interporre una barriera tra il reagente e il materiale metallico per mezzo di un rivestimento opportuno. Il secondo fa appello alle caratteristiche elettrochimiche del metallo, portando ad esempio mediante protezione catodica il materiale a un potenziale al quale la dissoluzione anodica è trascurabile. Nel terzo, si va ad aggiungere alla soluzione aggressiva uno o più composti capaci di stabilire o perfezionare una barriera tra il metallo e l'elettrolita, diminuendo o annullando la sua aggressività rispetto al metallo stesso. Queste sostanze sono chiamate **inibitori di corrosione** e devono:

1- essere attive a basse concentrazioni, per esempio da 0,1 a 1 g/L;

2- non modificare le proprietà fisiche della soluzione;

3- non essere nocive ed essere poco costose.

La nostra attenzione verrà riposta sull'ultimo metodo elencato.

3.1. INIBITORI

L'inibitore non modifica né la natura né la concentrazione del mezzo. L'impiego di inibitori di corrosione può essere previsto già in sede di progetto, in modo da selezionare materiali costitutivi poco pregiati, o anche per decrementare l'entità di fenomeni corrosivi in atto. Appare chiaro che l'impiego di inibitori di corrosione è soprattutto indicato in circuiti chiusi o dove l'ambiente corrosivo non si rinnova continuamente. Essi si fissano nella superficie del metallo secondo una forma che dipende dalla loro natura. Per gli inibitori sono possibili differenti classificazioni. Per semplicità, si distingue tra inibitori con azione anodica, azione catodica, **inibitori filmanti** e inibitori in fase vapore [22].

3.2. EFFICACIA DEGLI INIBITORI

L'efficacia degli inibitori dipende dalla loro natura e concentrazione, dalla natura del materiale metallico e dal suo stato di superficie, dalla temperatura e dai fattori che ne influenzano l'apporto alla superficie metallica (agitazione, forma della struttura da proteggere, presenza di fessure, ecc.).

3.3. IMPIANTI REALI

I trattamenti cui possono essere sottoposte le acque di alimento e/o ricircolo degli impianti sono classificati in:

- trattamenti fisici e chimico-fisici (detti anche “esterni”); (...) filtrazione di sicurezza per la protezione delle successive apparecchiature e del circuito idraulico; addolcimento mediante resine a scambio ionico.
- condizionamenti chimici (detti anche “interni”). (...)

Il condizionamento chimico dell'acqua di un impianto viene attuato mediante il dosaggio di appositi reagenti chimici per integrare se necessario, e in determinati casi sostituire, il trattamento dell'acqua di alimento effettuato con i metodi fisici e chimico-fisici prima descritti. La tabella seguente riporta i vari tipi di condizionanti chimici, suddivisi secondo l'azione svolta e le caratteristiche dei prodotti base più comunemente utilizzati che possono essere impiegati anche in combinazione, in modo da svolgere un'azione polivalente.

vedi Tabella 3.2: condizionamenti chimici e loro azione

La scelta di quale prodotto chimico utilizzare ossia di come condizionare l'acqua interessata dipende dalle caratteristiche proprie del circuito.

Negli impianti di riscaldamento, che sono gli impianti presi in esame in questa tesi, vengono solitamente introdotti:

- Deossigenanti: sostanze che, solubilizzandosi nell'acqua, riducono il tenore di ossigeno disciolto in essa. Un tempo, molto utilizzata, era l'idrazina; a partire dagli anni 80 del secolo scorso il suo impiego ha subito una forte contrazione a causa della sua pericolosità (l'idrazina è stata riconosciuta come tossica e cancerogena per l'organismo umano, effetti cancerogeni). Oggigiorno vengono molto utilizzati i solfiti.
- Alcalinizzanti: è molto importante in questi impianti controllare il pH con precisione; la funzione di questi prodotti è quella di mantenere il pH nell'intervallo desiderato.
- Disperdenti: sono in grado di asportare i depositi rallentando nel contempo tutti i fenomeni corrosivi a valori accettabili. I più usati sono i fosfonati, i poliacrilati e i poliacrilati.

In alternativa al deossigenante può essere utilizzato un inibitore anodico, sempre in combinazione a un alcalinizzante opportuno e a un disperdente o un inibitore organico (come nel nostro caso). Gli inibitori anodici formano un film labile o più propriamente uno strato poco stabile; un tempo venivano utilizzati i nitriti, successivamente banditi per la loro tossicità e sostituiti da molibdati.

Gli inibitori organici formano anch'essi un film, più stabile di quello formato dagli inibitori anodici.

.....

5.2. INIBITORE HELAMIN

Helamin è una tecnologia originale svizzera “All in one” basata sul principio degli inibitori filmanti di corrosione ed incrostazioni per la completa protezione di circuiti idraulici caldi e freddi. Forma per adsorbimento una pellicola molecolare sulle superfici metalliche delle tubazioni, proteggendole dagli attacchi corrosivi dell'acqua e dei gas disciolti e prevenendo la formazione di depositi; è in grado di controllare il pH nei circuiti di acqua calda e surriscaldata, assicurando anche la completa protezione dei circuiti di acqua fredda. L'acqua trattata con Helamin non deve essere usata come acqua potabile o di lavaggio. Helamin è un prodotto multifunzionale in forma liquida e una volta dosato, con facilità, nei circuiti (tabella 5.1):

- previene la corrosione di ferro, acciaio e rame e delle loro leghe;
- migliora lo scambio termico, mantenendo libere da depositi di qualunque origine le superfici di contatto;
- non aumenta la salinità dell'acqua;
- facilita i test di controllo funzionale
- il dosaggio richiesto è molto minore di quello dei trattamenti convenzionali, è proporzionale alla quantità d'acqua e indipendente dalla concentrazione di ossigeno.

Si tratta di una miscela di componenti, che sono:

1. poliammine
2. policarbossilati
3. ammine volatili

Le poliammine, la cui azione è quella filmante, hanno una maggiore tendenza ad essere assorbite sulle interfacce metalliche e impediscono ai cristalli di carbonato di calcio di crescere sulla superficie metallica, specialmente nell'area di trasferimento di calore. I policarbossilati svolgono l'azione di disperdenti; causano ad ogni temperatura un'alcalinizzazione a causa della loro drolisi. Sono polimeri solubili in acqua e dotati di un elevato potere di assorbire cationi bivalenti quali Ca^{2+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} . Le ammine volatili infine assicurano che il pH sia quello che ottimizza l'azione dell'inibitore.

.....

Helamin contribuisce a formare uno strato di magnetite protettiva più efficace e migliora la struttura dello strato di magnetite già esistente. La sua azione permane anche ad alte temperature (fino 600°C) e alte pressioni (200 bar).

Helamin è un prodotto “Green”, libero da idrazina e da fosfati, non tossico e facilmente biodegradabile: nella decomposizione termica e ossidativa non hanno trovato formazione di acidi volatili corrosivi e sottoprodotti tossici.

.....

Le poliammine provvedono a una maggiore protezione del metallo rispetto alle ammine filmanti disponibili commercialmente (...)

.....

5.2.2. Scheda tecnica di Helamin

Alimentazione e dosaggio

Helamin può essere introdotto in un punto qualsiasi dell'impianto, tramite pompa dosatrice automatica. In un impianto con acqua calda il normale dosaggio è di 1000 - 3000 g/m³. Nei circuiti di acqua calda o acqua fredda refrigerata il residuo di poliammine in eccesso misurato con l'Helamin Test Kit dovrebbe essere intorno ai 10 ÷ 30 g/m³. L'Helamin Test Kit è costituito da due reagenti-solventi A e B di composizione non conosciuta e da un terzo prodotto per la titolazione (titolante). Si tratta di un metodo colorimetrico.

In casi particolari, la perdita di ammine per adsorbimento non è direttamente proporzionale alla diminuzione del valore di pH, che dovrebbe essere mantenuto intorno a 9.

Precauzioni d'uso

Leggere attentamente l'etichetta e consultare la scheda di sicurezza prima di maneggiare questo prodotto. Indossare indumenti e equipaggiamenti protettivi. Helamin non deve essere miscelato con comuni additivi tipo fosfati, tannini, antischiuma o agenti disperdenti, che potrebbero annullare gli effetti di inibizione. Prima di introdurre Helamin in un nuovo impianto, procedere alla pulizia del circuito con opportuno prodotto chimico, per rimuovere eventuali tracce di ossidazione e depositi di grasso, sabbia o cemento.

Imballo e immagazzinamento

Helamin è fornito in fusti in polietilene del contenuto di 30, 60, 210, 800 e 1000 kg. Il prodotto ha una durata di immagazzinamento di 36 mesi se mantenuto sigillato e ad una temperatura compresa tra 5 e 40°C. Il prodotto deve essere agitato prima dell'uso dopo un lungo periodo di stoccaggio.

.....
L'Helamin 906 H ha percentuali maggiori di tutti i componenti ovvero è più concentrato rispetto all'HS 190 H.

.....
In questa tesi è stato usato per le prove in laboratorio il prodotto 190 H, ossia il meno concentrato, non avendo a che fare con grandi quantità d'acqua.

6. RISULTATI E DISCUSSIONE

.....
Nei grafici e nelle tabelle il dato relativo alla concentrazione di Helamin verrà espresso in base alla quantità di poliammina e non di prodotto totale.

.....
La condizione migliore per un efficace azione protettiva dell'inibitore risulta essere temperatura ambiente ed elettrolita in movimento.

Nelle condizioni reali di funzionamento dei circuiti di riscaldamento, l'elettrolita, durante il fermo impianto in cui l'impianto stesso si trova a temperatura ambiente, dovrebbe pertanto essere mantenuto circolante fornendo così al circuito un'efficace protezione; durante la fase di lavoro in cui la temperatura è elevata e l'elettrolita è in movimento, le prestazioni di Helamin sono comunque ottime.

7. PRATO NEVOSO

Durante il tirocinio ho seguito lo start-up dell'utilizzo di questo prodotto nell'impianto di teleriscaldamento di Prato Nevoso. In questo capitolo, dopo una breve descrizione dell'impianto, saranno riportati i parametri studiati prima e dopo l'impiego di Helamin.

.....

Entrambi gli impianti presentano la criticità di avere una superficie di contatto con l'aria con conseguente ossigenazione dell'acqua e aumento del rischio corrosivo.

.....

Per queste ragioni **si è deciso di cambiare metodo protettivo dei circuiti adoperando Helamin**, il quale protegge le tubazioni indipendentemente dalla presenza di ossigeno o meno.

Il film protettivo rappresenta una barriera fisica tra l'acqua e il metallo, inibendo così tutte le possibili reazioni catodiche (dell'idrogenione o dell'ossigeno).

.....

Dopo i 6 mesi di trattamento si può notare come questa quantità si sia ridotta di ben un decimo, confermando la buona protezione del circuito da parte del prodotto.

.....

Il trattamento con Helamin, dopo 6 mesi, ha quindi migliorato notevolmente le condizioni dei circuiti.

.....

8. CONCLUSIONI

Lo scopo della presente tesi era l'ottimizzazione delle condizioni di utilizzo di un inibitore filmante, dal nome commerciale **Helamin**, per tubazioni metalliche di riscaldamento in ambito civile e industriale.

Utilizzando tecniche sperimentali elettrochimiche, quali curve di polarizzazione e spettroscopia di impedenza si è giunti alla conclusione che **l'inibitore Helamin**:

Ha un'**azione protettiva** che aumenta all'aumentare della concentrazione, in qualsiasi condizione operativa ci si trovi.

Ha un'**azione inibente** che cresce al crescere della velocità di moto relativo tubo/soluzione.

Subisce un peggioramento dell'efficienza all'aumentare della temperatura, pur mantenendo **efficienze elevate** in condizioni di moto.

Ha **protezione massima** in condizioni di moto della soluzione e temperatura ambiente.

Presenta **prestazioni** comunque **significative** in condizioni di moto e temperatura elevata, condizione dei circuiti di riscaldamento presi in esame nella tesi.

Ha **efficienze alte** e che si discostano di poco tra di loro in condizioni di moto e alle concentrazioni di 30 e 60 ppm.

.....