

NEUTRALIZZAZIONE DEGLI SCARICHI ALCALINI DA CANTIERE CON CO₂

Antonio Vercellesi¹ - Franco Manzoni¹

¹Solutions & Offers Manager

Air Liquide Italia

²Technical Competence Center Specialist

Air Liquide Italia

Air Liquide ha installato otto impianti di neutralizzazione delle acque reflue con CO₂ nei cantieri della costruenda metropolitana M5 di Milano, nell'ambito delle infrastrutture per EXPO 2015. L'uso di CO₂ offre garanzie in termini di sicurezza, rispetto dell'ambiente, efficacia e semplicità d'impiego



Waste water treatment with CO₂

Air Liquide installed 8 plants for pH control using CO₂ in waste water treatment in the construction sites of the new Milano Subway, in the context of the infrastructures for EXPO 2015. The use of CO₂ gives some guarantees in term of safety, respect for the environment, efficacy, and simplicity of application.

Premessa

Nella fase di realizzazione delle infrastrutture, in particolar modo nei cantieri per lo scavo di tunnel o gallerie, si generano degli scarichi idrici. A norma delle vigenti disposizioni di legge, in particolare del D.Lgs. 152/2006 e dell'applicazione dei regolamenti attuativi regionali di tale decreto, tutti gli scarichi devono essere preventivamente autorizzati e rispettare i valori limite di emissione previsti.

La progettazione di un cantiere deve pertanto necessariamente occuparsi anche della gestione e dell'allontanamento delle acque di scarico, in funzione della dimensione e della durata dei lavori. Nel corso delle attività edili, si possono originare acque reflue prodotte dai servizi predisposti per gli operatori, così come scarichi di carattere industriale o acque meteoriche contaminate. Il cantiere è, infatti, un luogo produttivo a forte variabilità e richiede un preciso sistema di gestione degli impatti negativi sull'ambiente che devono essere controllati ed opportunamente trattati.

Questo documento prende in esame le acque di scarico alcaline, contenenti soda (NaOH), quindi il parametro cui prestare particolare attenzione è il valore di pH che, secondo quanto determinato dal D.Lgs. 152/2006, deve essere compreso tra 5,5 e 9,5.

La metodologia più semplice per diminuire l'alcalinità è quella di agire chimicamente mescolando una soluzione acida che permetta al refluo di rientrare nei valori di pH prefissati.

Una prassi comune per neutralizzare un refluo è stata quella di impiegare acidi forti come H₂SO₄, HCl o eventualmente fumi provenienti da combustioni.

Tale prassi però potrebbe comportare dei rischi per il personale che lo gestisce, e creare eventi di sovra salinazione, calcificazione e rischio di sovradosaggio.

Il cemento, per sua caratteristica, presenta già elevati tenori di cloruri e solfati e agire nel refluo con acidi forti provoca, infatti, reazioni che possono aumentare la concentrazione di tali parametri nell'acqua compromettendo il rispetto dei requisiti del D.Lgs. 152/2006 per lo scarico.

Il ricorso alla tecnologia di neutralizzazione delle acque reflue attraverso l'utilizzo di CO₂ al posto degli acidi forti comunemente impiegati, offre maggiori garanzie in termini di sicurezza, rispetto dell'ambiente, efficienza e semplicità di impiego. La CO₂ è utilizzata come agente neutralizzante e viene iniettata dal fondo della vasca secondo un sistema di micro diffusione preventivamente progettato *ad hoc* secondo le caratteristiche dell'acqua

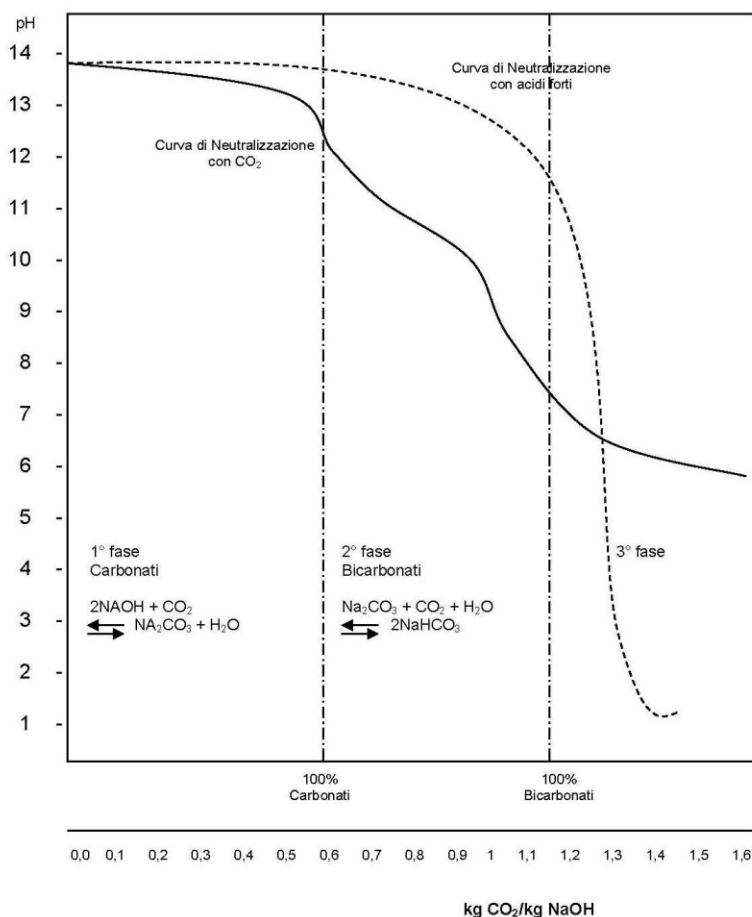
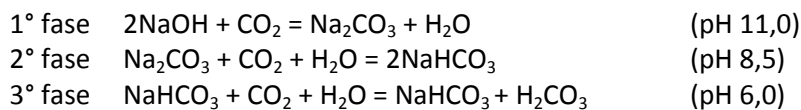
stessa e delle vasche di contenimento e trattamento. Il sistema permette di regolare in modo attento il dosaggio del gas, tale da rendere economico ed efficiente il processo rispetto all'impiego degli acidi forti (solforico e cloridrico). In opzione, il sistema può essere sorvegliato e regolato a distanza, e può anche essere dotato di PLC che consente la regolazione automatica in funzione delle variazioni delle caratteristiche chimiche dell'acqua da trattare.

La CO₂ disciolta in acqua dà origine ad un acido "debole", l'H₂CO₃. I suoi sali, carbonati e bicarbonati che si formano nella reazione, non sono considerati inquinanti non essendo richiamati nelle leggi vigenti in materia (D.Lgs. 152/2006).

Altra prerogativa del sistema è che la CO₂, per la propria caratteristica chimica di acido debole, anche in caso di sovradosaggio, fa sì che il valore di pH non possa oltrepassare il valore minimo della soglia di legge, rischio a cui si incorre nel caso di dosaggio degli acidi forti. Inoltre, dal punto di vista della sicurezza, l'impiego di CO₂ è estremamente più sicuro rispetto ad uno stoccaggio, una manipolazione e una movimentazione continua di contenitori di acidi forti.

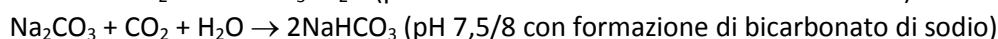
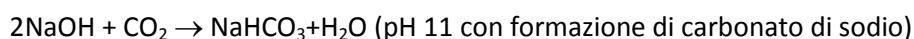
Il processo

La neutralizzazione con anidride carbonica avviene secondo le seguenti relazioni (V. anche Schema 1):

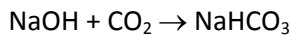


Schema 1

La reazione di neutralizzazione con CO₂ è pertanto la seguente:



La reazione di neutralizzazione risulta:



Utilizzando la formula $n=g/\text{PM}$ e tenendo conto che $n(\text{NaOH})=n(\text{CO}_2)$, siamo in grado di stabilire la quantità di CO_2 necessaria per neutralizzare 1 g di NaOH, come segue:

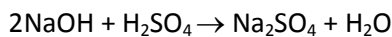
$$\frac{g \text{ NaOH}}{\text{PM NaOH}} = \frac{g \text{ CO}_2}{\text{PM CO}_2}$$

da cui $g \text{ CO}_2 = \text{PM CO}_2 \times \frac{g \text{ NaOH}}{\text{PM NaOH}}$

poiché: $\text{PM CO}_2=44 \text{ g/mole}$
 $\text{PM NaOH}=40 \text{ g/mole}$
 abbiamo: $44 \times 1(\text{g di NaOH})/40 = 1,1 \text{ g di CO}_2$

quindi per neutralizzare 1 g di NaOH occorrono 1,1 g di CO_2 .

La neutralizzazione con H_2SO_4 ha luogo secondo la seguente reazione:



Quindi una mole di H_2SO_4 neutralizza due moli di NaOH.

Applicando la formula già usata in precedenza, possiamo stabilire che per neutralizzare 1 g di NaOH occorrono 1,225 g di H_2SO_4 .

A parità di peso di soda da neutralizzare, si consuma pertanto l'11% circa in meno di CO_2 , rispetto all'acido solforico (V. anche Tab. 1).

Tab. 1
Tabella di confronto

FUMI	H_2SO_4	HCl	CO_2
<ul style="list-style-type: none"> • Richiedono un investimento iniziale che dipende dalla configurazione dello stabilimento dell'utilizzatore • Sono di difficile regolazione: spesso consumi superiori al necessario • Costi "nascosti" (kWh) • Piccoli impianti: spesso non conveniente • Richiede necessariamente l'integrazione con altri agenti neutralizzanti 	<ul style="list-style-type: none"> • pH oscillante a causa della ripidità della curva di neutralizzazione • Limitazione sulla quantità di solfati e cloruri scaricabili (D.Lgs. n° 152/2006) • Se acido di recupero attenzione alle impurezze inquinanti • Pericoloso da manipolare • Rischio di sovra-acidificazione con distruzione dei fanghi • Corrosione dei materiali 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitazione sulla quantità di solfati e cloruri scaricabili (D.Lgs. n° 152/2006) • Più costoso di H_2SO_4 è spesso usato per bassi consumi • Se acido di recupero attenzione alle impurezze inquinanti • Pericoloso da manipolare Rischio di sovra acidificazione con distruzione dei fanghi • Corrosione dei materiali 	<ul style="list-style-type: none"> • Controllo ottimale del pH grazie alla curva di neutralizzazione più regolare • Non occorrono agitatori che costano e consumano energia elettrica • La CO_2 è fornita pura • Non ci sono limiti ai bicarbonati presenti negli scarichi • Nessun pericolo di corrosione • Nessuna possibilità di sovra-acidificazione • pH min. ca. 6 compatibile con i fanghi

La dissoluzione di CO_2

Disciogliere un gas in un liquido rappresenta sempre una sfida al fine di massimizzare il rendimento di dissoluzione.

In Tab. 2 si riporta la solubilità di N_2 , O_2 , CO_2 in acqua da cui si evince la migliore capacità di solubilità della CO_2 , con la conseguenza che l'impiego di CO_2 come agente neutralizzante risulta anche facilitata dalla sua dissoluzione.

Tab. 2

T (°C)	Velocità di solubilizzazione (kg _{gas} /m ³ _{acqua} ; g _{gas} /l _{cqua})		
	N ₂	O ₂	CO ₂
0	0,029	0,070	3,393
4	0,027	0,063	2,955
5	0,026	0,061	2,700
8	0,025	0,057	2,517
10	0,023	0,054	2,350
12	0,022	0,051	2,196
14	0,022	0,049	2,070
15	0,021	0,049	1,985
16	0,021	0,048	1,900
18	0,020	0,046	1,822
20	0,019	0,044	1,721
22	0,019	0,042	1,625
24	0,018	0,041	1,560
25	0,018	0,040	1,513
26	0,018	0,040	1,466
28	0,017	0,039	1,391
30	0,017	0,037	1,240
40	0,015	0,033	0,992
50	0,014	0,030	0,735
60	0,013	0,028	0,543
70	0,012	0,027	0,424
75	0,012	0,026	0,365
80	0,012	0,025	
90	0,012	0,025	
100	0,012	0,024	

I valori in corsivo sono interpolati

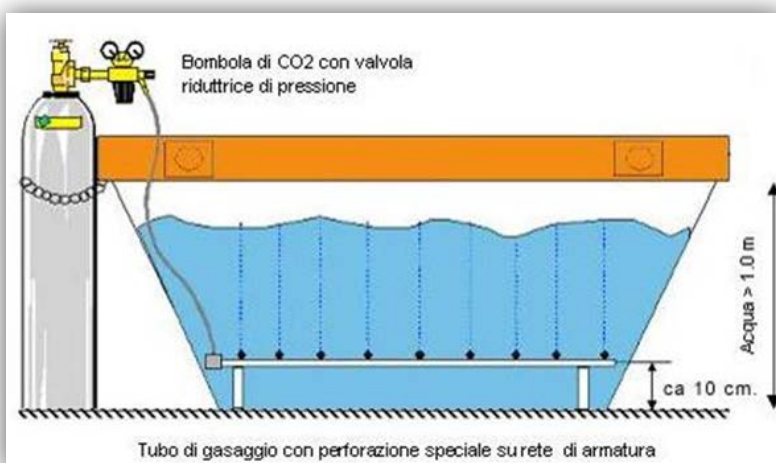
Fonte: Gas Encyclopedia Air Liquide

Sistema di dissoluzione

Air Liquide dispone di apparecchiature e tecnologie per la dissoluzione dei gas nei liquidi che si adattano ai vari assetti impiantistici.

Per quanto riguarda la dissoluzione di CO₂, i metodi più performanti e semplici sono indicati nelle Fig. 1-3.

Il primo impianto, il cui schema funzionale è riportato nella Fig. 1, è adatto per i cantieri più piccoli o con limitate quantità di acque da trattare, in tal caso risulta conveniente l'applicazione più semplice. Serve soltanto un piccolo stoccaggio per l'acqua da trattare, un sistema di dissoluzione e una bombola di anidride carbonica con relativo riduttore di pressione.



Il secondo impianto, il cui schema funzionale è riportato nella Fig. 2, è costituito essenzialmente da una vasca contenente il refluo da trattare, in cui viene micronizzata la CO₂ attraverso dischi o tubolari porosi, sfruttando la pressione di stoccaggio della CO₂.

Fig. 1

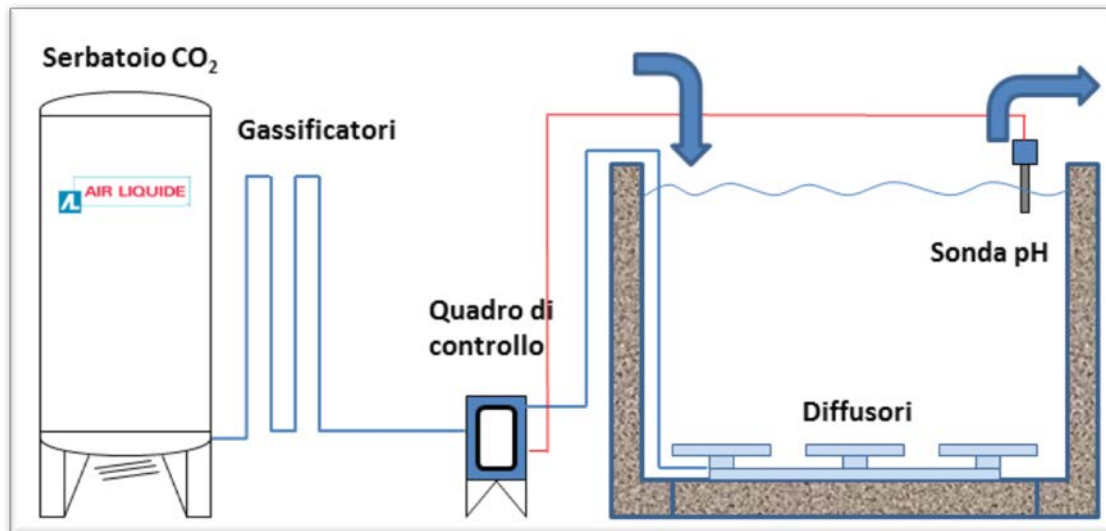


Fig. 2

La quantità di CO₂ necessaria è regolata da un quadro di controllo contenente l'elettrovalvola, opportunamente collegata ad un misuratore di pH, la cui sonda è immersa nel liquido da trattare; tutte queste strumentazioni permettono di erogare esclusivamente la CO₂ necessaria alla corretta neutralizzazione, sia in una situazione di trattamento in batch che in continuo.

Il terzo impianto, il cui schema funzionale è riportato in Fig. 3, è applicato in quei casi in cui è necessario eseguire il trattamento in continuo e con portate elevate e volumi della vasca di neutralizzazione ridotte.

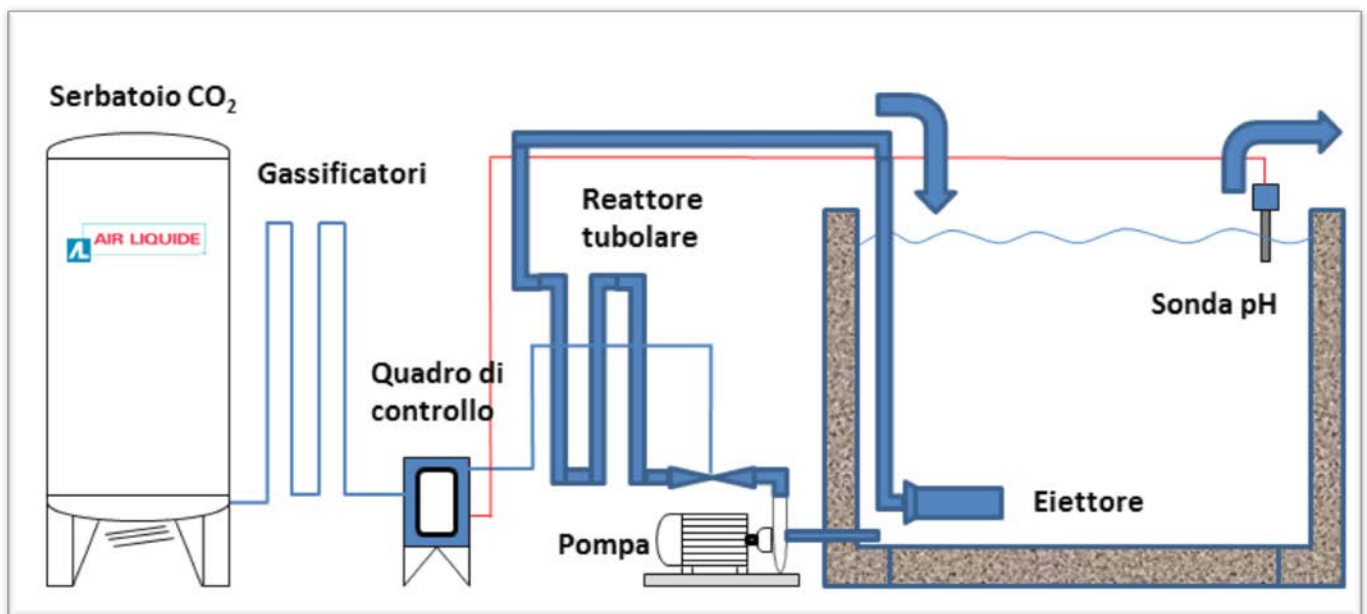


Fig. 3

Esso è costituito essenzialmente da una tubazione opportunamente sagomata per ridurre le dimensioni di ingombro, in cui scorre l'acqua da trattare e la CO₂ iniettata attraverso un miscelatore a Venturi. Il refluo così trattato ritorna all'interno della vasca e tramite uno o più eiettori viene miscelato con il restante liquido contenuto nella vasca di neutralizzazione, evitando così fenomeni di possibile decantazione; in seguito il refluo può essere inviato ai successivi trattamenti.

Tale soluzione offre il massimo del rendimento di trasferimento ma con un minimo consumo energetico. Anche in questo caso la quantità di CO₂ necessaria è regolata da un quadro di controllo che gestisce sia l'azionamento elettrico della pompa di ricircolo, con funzionamento continuo per evitare fenomeni di decantazione, che l'elettrovalvola, opportunamente collegata ad un misuratore di pH, la cui sonda è immersa nel liquido da trattare; queste strumentazioni permettono di erogare esclusivamente la CO₂ essenziale alla corretta neutralizzazione.

Lo stoccaggio criogenico della CO₂

La CO₂ necessaria al processo di neutralizzazione dei reflui viene prelevata da un serbatoio di stoccaggio dotato, come accessorio di base, di scheda GSM (BRIO) autoalimentata da batteria autonoma, che permette di monitorare in continuo sia il livello di riempimento che la pressione del serbatoio di stoccaggio stesso, riducendo al minimo le attività di sorveglianza e gestione a carico del personale utilizzatore.

Con l'obiettivo di soddisfare al meglio le esigenze della propria clientela, Air Liquide ha implementato e messo a punto il servizio di Riordino Automatico dei gas Liquidi denominato R.A.L., in grado di garantire la continuità di fornitura del gas utilizzato.

Il servizio R.A.L. viene effettuato utilizzando una centralina, oltre ad altre apparecchiature, che vengono installate sul serbatoio presso il sito di impiego e rimangono di proprietà Air Liquide.

Tali apparecchiature permettono di monitorare a distanza il livello del serbatoio in continuo.

La centralina di monitoraggio, denominata Teleflo Diva, visualizza inoltre su un pannello a cristalli liquidi, la pressione ed il livello (espresso in percentuale) del gas presente nel serbatoio.

Il Teleflo Diva permette quindi di:

- generare una chiamata di allarme ad Air Liquide, in caso del raggiungimento dei valori di soglia programmati;
- fornire, su richiesta, un rapporto mensile contenente l'andamento dei consumi giornalieri di gas.

Presso ogni sito di Air Liquide è presente un'équipe specializzata nella gestione del servizio R.A.L. con le seguenti funzioni:

- verificare a distanza il corretto funzionamento delle installazioni in clientela;
- inviare eventuali elaborazioni periodiche previste nei contratti;
- ricevere eventuali chiamate di allarme ed operare di conseguenza.

Al sistema R.A.L. può essere abbinato un ulteriore servizio denominato *My Gas*.

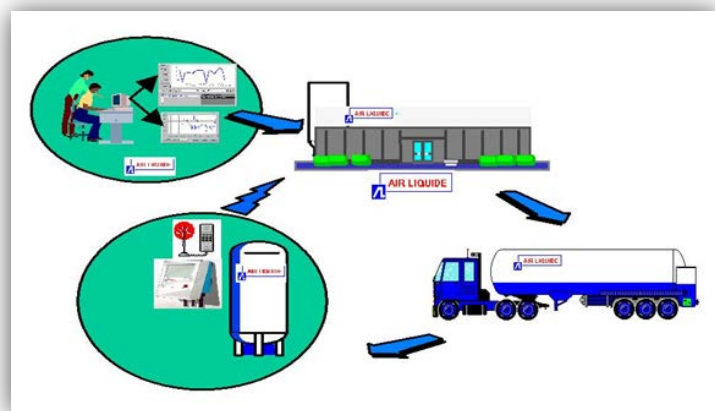
My Gas è un *Portale Internet dedicato*, che consente di accedere a tutte le informazioni riguardanti la fornitura di gas criogenico in forma liquida.

Attraverso *My Gas* è possibile usufruire di una serie di servizi sviluppati in base alle esigenze ed alle specificità della fornitura, avendo a disposizione in qualunque momento dati dettagliati e aggiornati. In particolare i servizi disponibili sono (Fig. 4, 5):

- informazioni e report on-line riguardanti le forniture;
- visualizzazione on-line dello storico delle consegne;
- visualizzazione on-line delle consegne in corso e di quelle programmate;
- informazioni e report on-line sui livelli dei serbatoi;
- informazioni avanzate on-line sulla filiera logistica delle consegne;
- attestati di conformità on-line.

Data di consegna	N° bolla	Quantità	Stato
21/02/2006		19 398 kg	Previsione
20/02/2006	L08879	27 866 L	In corso
17/02/2006	L08843	7 175 L	Consegnato
17/02/2006	L08803	22 560 L	Consegnato
16/02/2006	L08753	25 380 L	Consegnato
15/02/2006	L08684	11 500 L	Consegnato
15/02/2006	L08638	25 024 L	Consegnato

Fig. 4



L'accesso al portale avviene tramite un normale collegamento internet (entrando nel sito www.airliquide.it e cliccando sul link "My Gas"), ed inserendo la user id e la password di accesso fornite all'utilizzatore.

Fig. 5

Conclusioni

La neutralizzazione dei residui alcalini pone dei problemi dal punto di vista:

- degli acidi impiegati;
- dei sali risultanti dalla neutralizzazione;
- del controllo del pH.

Per ciò che concerne gli acidi impiegati, gli acidi forti (HCl, H₂SO₄...) presentano dei gravi inconvenienti per ciò che riguarda:

- la sicurezza del personale;
- la resistenza alla corrosione dei materiali;
- i sali prodotti dagli acidi forti sono generalmente indesiderabili negli effluenti (il D.Lgs. n° 152/2006 ammette un quantitativo massimo di solfati pari a ≤ 1.000 mg/l).

Per combinazione con altri prodotti si hanno fenomeni di eutrofizzazione dei bacini idrici naturali come laghi, stagni, ecc.

Gli acidi forti presentano curve di neutralizzazione molto ripide, vale a dire che da una parte e dall'altra della neutralità (pH 7), il pH può variare in una banda molto ampia per una piccola variazione delle quantità di acido introdotte.

Può persino risultare una caduta di pH troppo elevata da far diventare acide le stesse acque trattate.

La CO₂ non presenta questi inconvenienti:

- non è corrosiva;
- i suoi sali non sono nocivi;
- l'impianto di neutralizzazione permette di ottenere in soluzione acquosa il diossido di carbonio e di trasformarlo quindi in acido carbonico H₂CO₃;
- il controllo del pH con CO₂ è più semplice, essendo questo un acido debole non si corrono i rischi di sovra acidificazione.