

# Indagine con tecniche cinematografiche ultraveloci sullo svolgimento anodico di cloro da sali fusi e da soluzioni acquose

R. PIONTELLI, A. BERBENNI \*, B. MAZZA, P. PEDEFERRI

*Istituto di Elettrochimica, Chimica Fisica e Metallurgia del Politecnico di Milano (Laboratorio del Gruppo di Ricerca «Elettroliti e processi elettrochimici» del C.N.R.)*

*\* Istituto di Cinematografia Scientifica del Politecnico di Milano*

**RIASSUNTO** - Si è intrapresa una indagine con tecniche cinematografiche ultraveloci (fino a circa 5.000 fotogrammi al secondo) sullo svolgimento anodico di cloro da sali fusi e da soluzioni acquose. Analogamente al caso dell'ebollizione di liquidi a contatto con superfici solide riscaldanti, si sono riscontrate tre classi di condizioni, in cui lo sviluppo gassoso si effettua. In un primo intervallo di densità di corrente, tale sviluppo si manifesta in forma « nucleata »; segue un periodo di transizione, che conduce infine ad una condizione, in cui la superficie elettrodica si presenta stabilmente ricoperta da un film gassoso continuo, che la isola praticamente dal bagno. I risultati sono brevemente discussi, anche in vista di una miglior comprensione dei fenomeni di effetto anodico.

**ABSTRACT** - *CINEMATOGRAPHIC STUDY OF THE ANODIC CHLORINE DEVELOPMENT FROM MOLTEN SALTS AND AQUEOUS SOLUTIONS* - High speed cinematographic techniques (till about 5,000 frames per second) have been used to investigate the chlorine development from molten salts and aqueous solutions.

As in the case of boiling on a heating surface, submerged in a pool of initially quiescent liquid, it is possible to distinguish three regimes in the gas development. In a first current density range, the gas development takes place in a « nucleate » form; then, by increasing the current density, after a transition period, a condition is reached in which the electrode is completely blanketed by a stable, continuous gaseous film.

The results are briefly discussed also in view of a better understanding of the anode effect phenomena.

I fenomeni critici, che intervengono nello sviluppo del vapore, prodotto dall'ebollizione di un liquido, a contatto con una superficie riscaldante solida, sono stati recentemente oggetto di particolare studio (1), specialmente in relazione al problema della trasmissione del calore nei reattori nucleari.

E' quindi ben nota, anche attraverso indagini con tecniche fotografiche e cinematografiche (2), ed almeno con riferimento alla cosiddetta « ebollizione in piscina » (liquido stagnante), la fenomenologia caratteristica dei vari regimi di ebollizione.

Al crescere del flusso termico specifico trasmesso, aumenta il salto di temperatura tra superficie riscaldante e liquido, necessario per mantenere il flusso stesso; il re-

gime di ebollizione corrisponde inizialmente alla cosiddetta: « ebollizione nucleata » (« nucleate boiling »), con formazione, sulla superficie riscaldante, a partire da « centri di nucleazione », di piccole bolle di vapore, le quali successivamente crescono e si staccano dalla superficie stessa. A causa di fenomeni di « coalescenza » delle bolle, svolgentisi a partire da centri sempre più numerosi e ravvicinati, subentra poi la cosiddetta: « crisi dell'ebollizione ». Dopo un periodo di transizione, in cui la superficie riscaldante si presenta ricoperta da uno strato irregolare di vapore, che continuamente si rinnova (« partial film boiling »); si perviene alla formazione, sulla superficie stessa, di una guaina di vapore: stabile e continua (« film boiling »); ne ri-

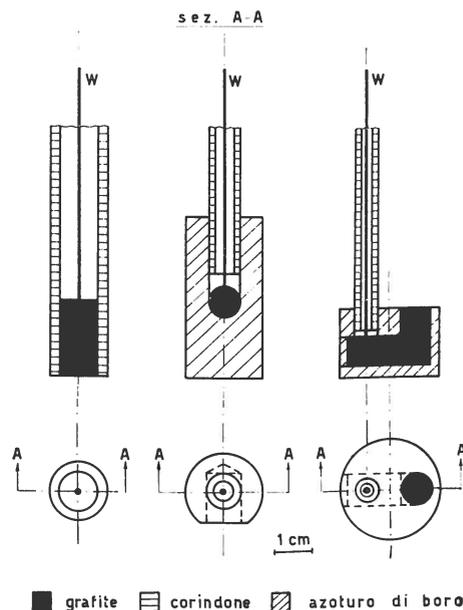
sulta una diminuzione del flusso termico trasmesso, accompagnata da un notevole aumento del salto di temperatura tra parete e liquido.

Lo studio dei vari regimi di ebollizione è stato condotto anche da un punto di vista teorico (1). In particolare, le condizioni di intervento della « crisi dell'ebollizione » (fenomeno di carattere essenzialmente idrodinamico) sono state schematicamente analizzate mediante i criteri di instabilità di Helmholtz e di Taylor.

Anche nell'elettrolisi in soluzione acquosa, od in sali fusi, quando un processo elettrodico implichi sviluppo di gas, deve essere a priori presa in considerazione la possibilità che, aumentando la densità di corrente (d.d.c.), intervengano analoghi fenomeni critici, di natura idrodinamica, nella eliminazione dalla superficie elettrodica dei gas stessi; i quali fenomeni conducano in definitiva ad una condizione, in cui la superficie elettrodica risulti praticamente isolata dal bagno da una guaina gassosa stabile, con conseguente depressione della d.d.c. ed innalzamento della tensione elettrodica.

Peraltro, in questo caso, la presenza: di portatori di elettricità, di forti campi elettrici all'elettrodo, correlata all'eventuale elettrizzazione delle bolle gassose (con la conseguente influenza sulle tensioni interfacciali); la modificazione dello stato di superficie dell'elettrodo; la variazione di configurazione chimica dello strato elettrodico di bagno (la quale può implicare, oltrechè rilevanti variazioni locali di proprietà chimico-fisiche, anche cambiamento di natura del processo elettrodico), possono variamente influenzare le condizioni di intervento e la fenomenologia della « crisi ». A complicare i fenomeni, nel caso elettrochimico, interviene anche la radicale modificazione dei fattori di dissipazione locale (nello strato elettrodico) della potenza somministrata, a causa delle variazioni: di resistenza e di sovratensione elettrodica e della possibilità di cambiamento, anche di natura, del processo elettrodico\*. Ai prodotti gassosi dell'elettrolisi

\* E' da rilevare, a questo proposito, che mentre i fenomeni di coalescenza di bolle, nel caso dell'ebollizione, influiscono essenzialmente sottraendo al flusso termico i « ponti liquidi » tra le bolle; nel caso dello svolgimento di gas elettrodico, i ponti stessi sono anche la sede delle correnti scambiate tra elettrodo e soluzione; per cui la loro contrazione, o addirittura eliminazione, oltrechè ostacolare



**Fig. 1 Elettrodi utilizzati: pianta e sezione longitudinale. Da sinistra a destra: elettrodo orizzontale rivolto in basso (area  $\approx 0,8 \text{ cm}^2$ ); elettrodo verticale (area  $\approx 0,5 \text{ cm}^2$ ); elettrodo orizzontale rivolto in alto (area  $\approx 0,5 \text{ cm}^2$ ); W = filo di tungsteno.**

possono anche aggiungersene altri, derivanti dalla vaporizzazione locale del bagno. Nel caso dell'elettrolisi in soluzione acquosa, in cui, rispetto a quella in sali fusi, si opera a temperature medie del bagno: notevolmente più basse; ma comparativamente molto più vicine a quella di ebollizione del bagno stesso; in relazione anche: alla minor conducibilità elettrica, alle (in genere) più elevate sovratensioni elettrodiche (cioè, in dipendenza anche dai valori di d.d.c., alla più rilevante dissipazione locale di potenza); l'apporto di gas, derivante dalla vaporizzazione locale del bagno, può risultare: sensibile (o addirittura predominante), rispetto a quello derivante dallo svolgersi del processo elettrodico. Nell'elettrolisi in sali fusi, invece, almeno quando si operi a temperature sufficientemente lontane da quella di ebollizione del bagno, può essere, a priori, presa in consi-

la propagazione del calore sviluppato alla superficie elettrodica, implica anche un incremento, eventualmente brusco, della « resistenza equivalente » incontrata dal flusso elettrico, e quindi tende ad esaltare la velocità di sviluppo locale di calore.

derazione la possibilità che, aumentando la d.d.c., si raggiungano condizioni critiche nella eliminazione dei gas elettrolici, senza intervento determinante da parte della vaporizzazione locale del bagno.

Allo scopo di contribuire a chiarire la fenomenologia dello svolgimento elettrolico di gas, sia da soluzioni acquose, sia da sali fusi, con d.d.c. anche elevatissime; e di confrontarla con quella, già nota, caratteristica dello sviluppo di gas per ebollizione di liquidi a contatto con pareti riscaldanti; abbiamo intrapreso una indagine, utilizzando le tecniche della cinematografia ultraveloce.

Nel campo dei sali fusi, il caso di maggior interesse è quello dello sviluppo di gas nelle celle per la produzione di alluminio, da noi sistematicamente studiato nei suoi aspetti elettrochimici (3).

La presente indagine ha avuto per oggetto i casi: 1) dello svolgimento di cloro su elettrodi inattaccabili di grafite, da miscele di cloruri fusi di sodio e potassio; 2) dell'analogo svolgimento da soluzioni acquose di acido cloridrico. Questa scelta è stata guidata da ragioni di semplicità: a) di ordine teorico (esistenza di un ben definito processo elettrolico; assenza di reazioni chimiche fra prodotti di elettrolisi ed elettrodo; assenza di rilevanti modificazioni chimiche dello strato elettrolico di bagno, le quali implicano a loro volta rilevanti variazioni locali di proprietà chimico-fisiche); b) di ordine pratico (facilità di operazione, in relazione alle non eccessivamente elevate temperature e alla non aggressività dei bagni).

Relativamente al campo delle soluzioni acquose, la letteratura riporta una indagine fenomenologica di questo tipo, condotta da Kellogg (4) col solo ausilio di tecniche fotografiche. Tale studio, completato col rilievo delle grandezze elettriche e della temperatura dell'elettrodo, si riferisce al caso dello sviluppo: anodico di ossigeno e catodico di idrogeno, su elettrodi di platino filiformi, da soluzioni acquose di acido solforico.

E', al riguardo, da rilevare che, dato il carattere dinamico dei fenomeni in studio, l'impiego di tecniche cinematografiche ultraveloci, con la possibilità di rivedere i fenomeni stessi rallentati (e, quando utile, « fissati ») nel corso del loro svolgimento, si rivela notevolmente più proficuo dell'impiego delle sole tecniche fotografiche.

Per la discussione dei risultati e la loro utilizzazione, anche in vista di una miglior comprensione dei fenomeni di effetto anodico (EA) nelle celle per alluminio, si rinvia ad una prossima nota.

### Parte sperimentale

Il circuito di alimentazione comprendeva: un generatore di f.e.m. di valore fino a 80 V, ed un reostato di resistenza variabile fra 0 e 1100  $\Omega$ . La cella di elettrolisi, in vetro « supremax », cilindrica, di diametro 30 mm e altezza 180 mm, era ospitata in un forno a resistenza, termostattizzato con apposita regolazione di temperatura, nel quale erano stati praticati dei fori per l'illuminazione e la ripresa cinematografica.

Gli elettrodi, in grafite, erano realizzati come indicato in fig. 1 e posti al centro della cella. La scelta della giacitura della superficie elettrolica: verticale, orizzontale rivolta in basso ed orizzontale rivolta in alto, è stata determinata: dalla tipicità e diversità di comportamento, precedentemente rilevate (3) nei vari casi, per quanto concerne l'eliminazione dei gas elettrolici e, quindi, l'instaurarsi dell'EA. Il contro elettrodo, pure in grafite, era in ogni caso posto superiormente all'elettrodo, ad una distanza da esso di circa 3 cm. Questa disposizione era dettata essenzialmente da motivi di semplicità di realizzazione e di praticità nella conduzione delle esperienze. I materiali impiegati erano: grafite purissima per usi nucleari, azoturo di boro, corindone e reagenti chimici puri per analisi.

Le esperienze venivano condotte nel seguente modo: agendo sulla resistenza di regolazione, la tensione applicata alla cella era aumentata con legge pressochè lineare nel tempo fino al valore massimo disponibile; corrispondentemente, anche la legge di incremento della d.d.c. poteva ritenersi lineare, fino al raggiungimento del valore critico di insorgenza dell'EA. Contemporaneamente al rilievo delle grandezze elettriche, veniva affettuata la registrazione cinematografica ultraveloce. La durata della stessa e quindi il tempo impiegato per portare la tensione di cella fino al massimo disponibile era di circa 1 secondo.

### Apparecchiature per la ripresa cinematografica ultraveloce

Le apparecchiature cinematografiche per le riprese ultraveloci comprendevano:

— camera Fastax 16 mm mod. WF Tm

TABELLA I  
*Elenco delle registrazioni cinematografiche ultraveloci effettuate.*

N.	Evento	Tipo di bagno	Temperatura (°C)	Elettrodo		f.e.m. alimentazione (V)	d.d.c. insorgenza EA (A/dm <sup>2</sup> )	Ripresa	Apertura diaframma f/	Film	Freq. max. ripresa (fot./sec)
				Tipo	Area (cm <sup>2</sup> )						
1	insorgenza EA	cloruri fusi di Na e K*	850	verticale	0,5	60	900	di fronte	11	b. e n.	3500
2	»	»	»	»	»	»	900	»	8	»	4800
3	»	»	»	»	»	»	900	»	4	colore	3500
4	»	»	»	»	»	80	700	»	2,7	»	3600
5	»	»	»	»	»	60	900	di profilo	8	b. e n.	5000
6	»	»	»	»	»	»	850	»	8	»	3750
7	»	»	»	»	»	»	650	»	5,6	»	3750
8	»	»	»	orizzontale verso il basso	0,8	»	500	—	8	»	3600
9	»	»	»	orizzontale verso l'alto	0,5	80	800	—	8	»	3550
10	»	cloruri fusi + ossido**	»	verticale	»	»	2000	di fronte	5,6÷8	»	3500
11	scomparsa EA	cloruri fusi	»	»	»	»	700	»	5,6÷8	»	3500
12	»	»	»	»	»	»	700	»	2,7	colore	3500
13	»	»	»	orizzontale verso il basso	0,8	»	250	—	8	b. e n.	3600
14	sviluppo gassoso	soluzione acquosa di HCl***	25	verticale	0,5	60	—	di fronte	8	»	3500
15	insorgenza EA	»	80	»	»	80	2000	»	5,6÷8	»	3400
16	sviluppo gassoso	»	25	»	»	60	—	di profilo	8	»	3700
17	insorgenza EA	»	80	»	»	80	2000	»	8	»	3700
18	»	»	25	orizzontale verso il basso	0,8	»	1900	—	8	»	3400
19	scomparsa EA	»	80	verticale	0,5	»	2000	di fronte	5,6÷8	»	3500
20	»	»	25	orizzontale verso il basso	0,8	»	1500	—	8	»	3550

\* Miscela al 50% in peso - \*\* CaO in eccesso - \*\*\* 2 N.

(apparecchiatura cinematografica ultraveloce a compensatore ottico a 2 facce), comandata da alimentatore Goose mod. WF 358;

- obiettivo Kodak Cine Ektanon Lens 102 mm f/2,7 con adattatore;
- marca-tempi comandato dalla rete;
- colonna telescopica con testa a regolazione micrometrica;
- lampada a Xenon da 7,5 KW (durata del flash: 1 secondo e mezzo);
- pellicola in bianco e nero Double X 250 ASA, sviluppata a  $\gamma = 0,65$ ; pellicola a colori Kodachrome 2,25ASA, sviluppata dagli stabilimenti Kodak; bobine da 30 e 60 m.

Per il rilevamento, sono stati usati gli analizzatori Analector e NAC.

### Tecniche di ripresa

La fig. 2 rappresenta, in pianta, lo schema della installazione delle apparecchiature.

La posizione dei fori, praticati nel forno per riprendere il fenomeno ed illuminarlo, è stata preventivamente studiata su un modello in cartone, appositamente costruito. Si è tenuto presente, in queste prove preliminari, di ridurre al minimo la dimensione delle finestre, allo scopo di limitare le perdite di calore, che avrebbero potuto compromettere la termostattizzazione del forno.

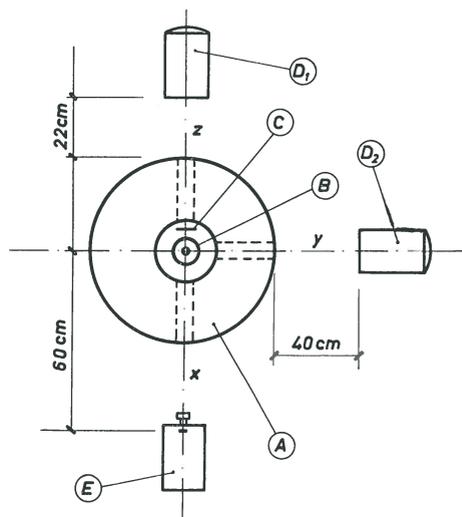
A seguito di queste prove, si è scelta la disposizione adottata in figura. L'apertura X è stata utilizzata per la ripresa, e l'apertura Y per l'illuminazione, secondo un asse: leggermente inferiore a  $90^\circ$ , rispetto all'asse dell'obiettivo. Questo tipo di illuminazione a raggi quasi paralleli è stato utilizzato per tutte le riprese frontali.

L'apertura Z è stata praticata, invece, per l'illuminazione delle riprese di profilo, che sono state effettuate tutte in luce diffusa da un vetro opalino.

L'esposizione è stata misurata con il sistema della luce diretta per le riprese frontali e sul vetro opalino per le riprese di profilo.

La messa a fuoco è stata fatta direttamente sulla pellicola.

Il tipo di illuminazione è risultato adatto, tenendo presente che il fenomeno in esame avveniva in una cella cilindrica di vetro. Evidentemente, la scelta di tali celle in vetro (non sostituibili da altre con fac-



**Fig. 2** Schema della installazione delle apparecchiature.

**A = forno; B = cella; C = vetro opalino; D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> = lampada a Xenon; E = camera.**

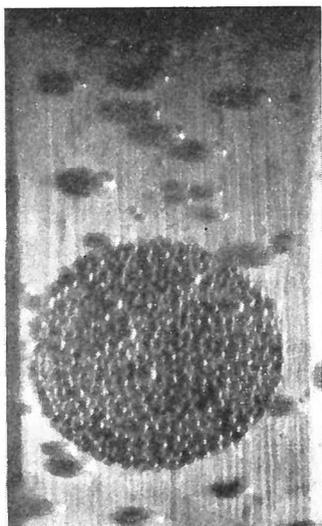
ce: piane e parallele, date le alte temperature in gioco nel caso dell'elettrolisi in sali fusi) ha comportato una deformazione dell'immagine, nel senso perpendicolare all'asse della cella, di cui bisogna tener conto nell'interpretazione dei fotogrammi. L'entità di tale deformazione (peraltro variabile da prova a prova, a causa della ogni volta lievemente diversa posizione dell'elettrodo nella cella) è valutabile, per esempio nelle riprese frontali, tenendo presente che l'elettrodo aveva forma perfettamente circolare.

In tabella 1 è riportato l'elenco completo delle registrazioni cinematografiche ultraveloci effettuate, corredato dei dati sperimentali più significativi.

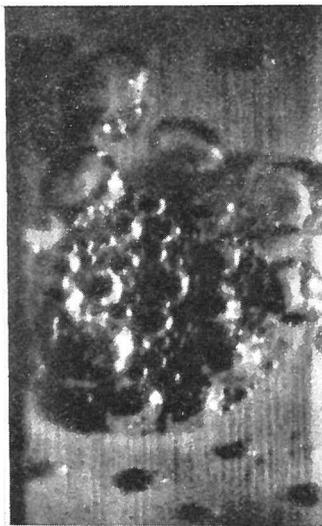
### Risultati sperimentali

Le tre classi di condizioni, riscontrate nell'ebollizione di liquidi a contatto con superfici solide riscaldanti, trovano corrispondenza anche nello sviluppo di gas elettrodici, sia da soluzioni acquose, sia da sali fusi.

Con riferimento, anzitutto, al caso di superfici elettrodiche verticali, in un primo intervallo di d.d.c., lo sviluppo gassoso si effettua in forma che potremmo dire: « normale », o « nucleata »; si hanno cioè tante piccole bolle, che si formano in al-



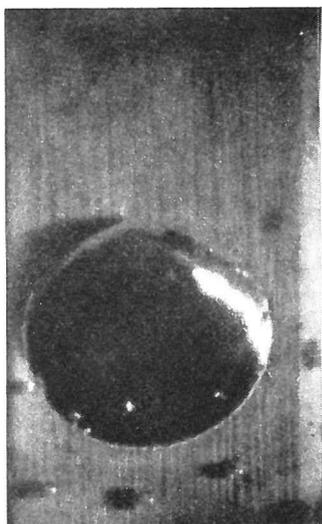
a)



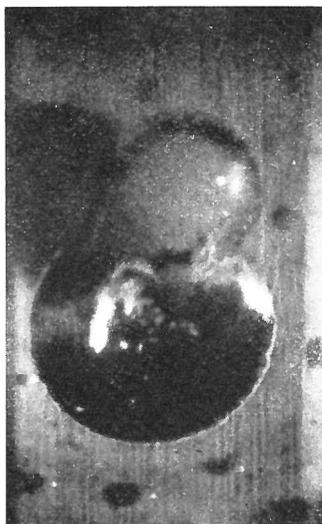
b)



c)



d)



e)



f)

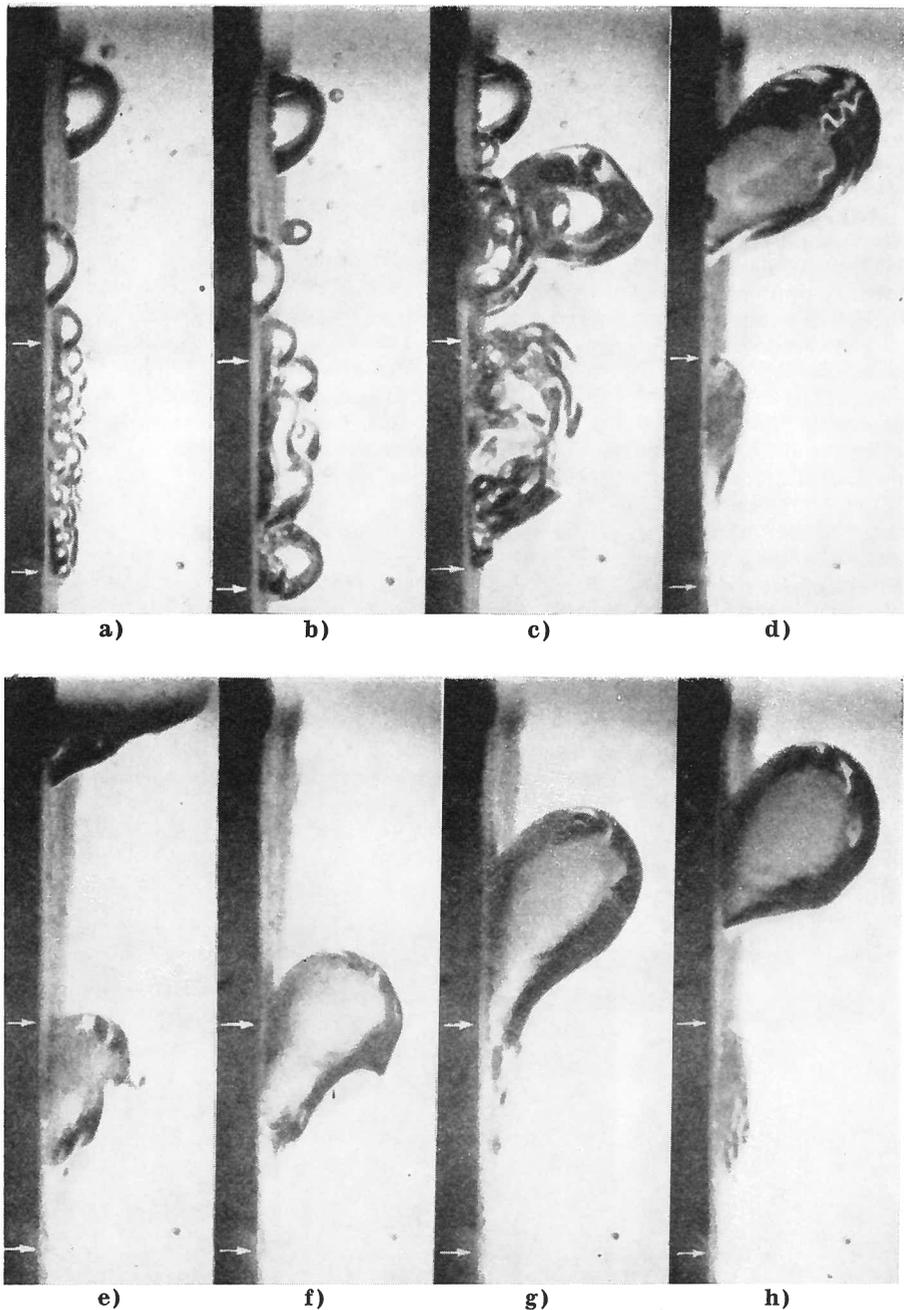
**Fig. 3 Sviluppo di cloro su anodo verticale di grafite da una miscela fusa di NaCl (50% in peso) e KCl. T = 850 °C. EA a 900 A/dm<sup>2</sup>. Registrazione n. 2.**

**a) sviluppo di gas in forma « nucleata » (d.d.c. = 125 A/dm<sup>2</sup>);**

**b) le bolle si accrescono e si fondono (d.d.c. = 370 A/dm<sup>2</sup>);**

**c) periodo di transizione; d, e, f) EA.**

**a) = 0; b) = 370 millisecc; c) = 930 millisecc; d) = 1070 millisecc; e) = 1150 millisecc; f) = 1175 millisecc.**



**Fig. 4** Sviluppo di cloro su anodo verticale di grafite da una miscela fusa di NaCl (50% in peso) e KCl.  $T = 850^{\circ}\text{C}$ . EA a  $650\text{ A/dm}^2$ . Registrazione n. 7. Le due frecce delimitano la posizione della superficie elettrodica.

a) sviluppo di gas in forma « nucleata » (d.d.c. =  $300\text{ A/dm}^2$ );

b) le bolle si accrescono e si fondono (d.d.c. =  $450\text{ A/dm}^2$ );

c) periodo di transizione; d, e, f, g, h) EA

a) = 0; b) = 70 millisecond; c) = 200 millisecond; d) = 450 millisecond; e) = 480 millisecond; f) = 520 millisecond; g) = 555 millisecond; h) = 570 millisecond.

trettanti «centri di nucleazione». Segue un secondo intervallo, di transizione, in cui l'elettrodo si presenta ricoperto da strati irregolari di gas in continuo movimento, che si eliminano e si riformano a partire ancora da bolle «nucleate»; e si perviene infine ad una condizione, in cui l'elettrodo risulta stabilmente isolato dal bagno da un film: sottilissimo, continuo e aderente. Dal film stesso sono poi alimentate, fino all'atto del loro distacco (che ha luogo a intervalli di tempo: regolari e piuttosto lunghi), bolle di dimensioni: notevolmente maggiori di quelle che si sviluppano in regime di elettrolisi «normale».

Il succedersi di questi diversi regimi è descritto nelle figg. 3 e 4, con riferimento allo sviluppo di cloro da sali fusi; e nelle figg. 5 e 6, con riferimento, invece, allo sviluppo di cloro da soluzione acquosa.

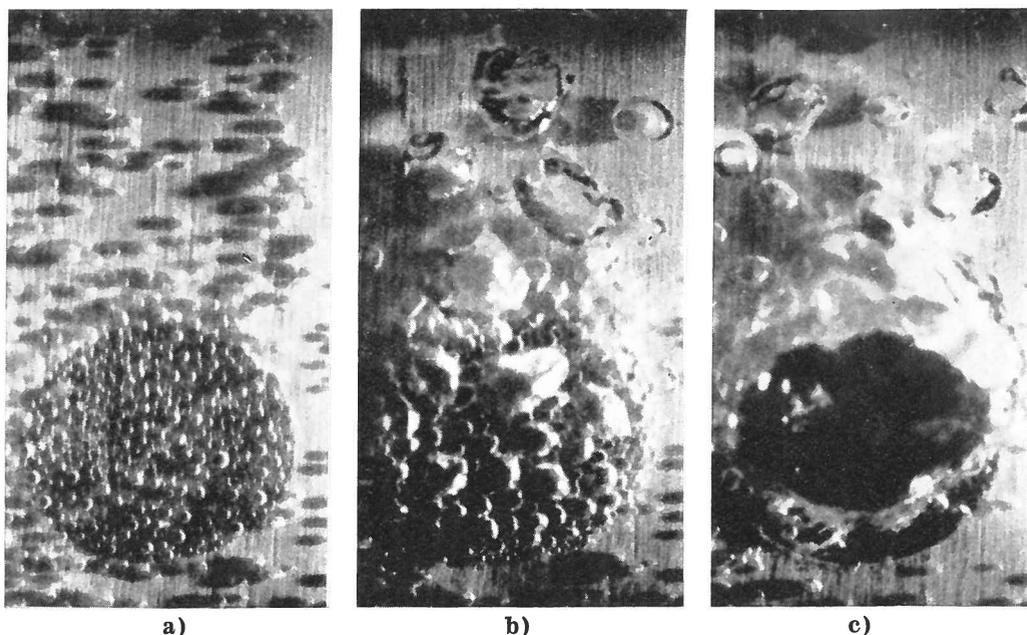
Analoga è la fenomenologia, quando la superficie elettrodica sia disposta orizzontalmente e rivolta verso l'alto (fig. 7). Tuttavia, in condizioni di EA, mancando lo scorrimento lungo il film delle grosse bolle che si vanno sviluppando; si ha un accrescimento delle stesse su tutta la superficie elettrodica, fino al loro distacco.

Nel caso di elettrodi orizzontali rivolti in basso, in relazione alla meno agevole eliminazione dei gas elettrodici, già a basse d.d.c. le singole bolle «nucleate» si riuniscono via via in bolle più grosse, fino a che, aumentando la d.d.c. stessa, si perviene ad una condizione, in cui la superficie elettrodica risulta completamente ricoperta da un'unica bolla (figg. 8 e 9), che periodicamente si stacca, fuoruscendo lateralmente (fig. 8 f), e viene ancora rimpiazzata da una grossa bolla analoga.

Le d.d.c. riportate nelle figure corrispondono ai valori istantanei, all'atto della ripresa dei fotogrammi. I fotogrammi stessi non rappresentano quindi condizioni stazionarie, per ciascuna delle d.d.c. indicate, data l'elevata velocità di incremento della d.d.c..

Sebbene gli aspetti generali dello sviluppo gassoso siano qualitativamente analoghi: nell'elettrolisi in sali fusi e in soluzione acquosa; si possono tuttavia rilevare alcune differenze.

In soluzioni acquose, in regime di elettrolisi «normale», con superficie elettrodica verticale, le bolle, all'atto del distac-



**Fig. 5 Sviluppo di cloro su anodo verticale di grafite da una soluzione acquosa di HCl 2 N.T = 80 °C. EA a 2000 A/dm<sup>2</sup>. Registrazione n. 15.**

**a) sviluppo di gas in forma «nucleata» (d.d.c. = 700 A/dm<sup>2</sup>);**  
**b) le bolle si accrescono e si fondono (d.d.c. = 1750 A/dm<sup>2</sup>);**

co, risultano più piccole che in sali fusi, anche a più elevate d.d.c.. Esse appaiono poi nettamente più mobili, e non si riuniscono in bolle di maggiori dimensioni se non a d.d.c. molto alte. In sali fusi, invece, le bolle cominciano a fondersi le une con le altre già prima del distacco dalla superficie elettrodica.

Sempre con riferimento ad elettrodi verticali, il periodo di transizione è molto più ampio in soluzioni acquose che non in sali fusi. Nel primo caso, infatti, lo strato gassoso, anche quando ricopra completamente la superficie elettrodica, prima di aderire stabilmente ad essa è più volte distrutto da improvvise « esplosioni », le quali si susseguono ritmicamente \*, per poi riformarsi ancora a partire da bolle « nucleate » (figg. 5 c, d; 6 c, d, e, f, g, h). Corrispondentemente, si hanno forti oscillazioni nella corrente, il cui valore medio peraltro diminuisce, nonostante si incrementi la tensione applicata alla cella. Tuttavia, aumentando ulteriormente la tensione applicata, le « esplosioni » vanno via via smor-

\* Ciò ha luogo specialmente quando la temperatura media del bagno sia sufficientemente lontana da quella di ebollizione dello stesso.

zandosi, fino al formarsi, anche in questo caso, di una guaina stabile, con effetto praticamente isolante (figg. 5 e, f, 6 i, l).

In condizioni di EA, nel caso dei sali fusi e di elettrodi verticali, come si può rilevare nelle riprese di profilo (fig. 4 e, f), le grosse bolle alimentate dal film presentano una caratteristica deformazione, in forma di protuberanza appuntita, sempre in corrispondenza di una determinata quota nella regione superiore dell'elettrodo. Sul profilo della bolla, quindi, al muoversi della stessa verso l'alto, la deformazione si sposta via via verso il basso. Questa deformazione non è stata riscontrata nel caso delle soluzioni acquose.

Un'altra differenza, riscontrabile in condizioni di EA, è la comparsa, nel caso dei sali fusi, a partire da tensioni applicate alla cella dell'ordine di qualche decina di volt, di archi elettrici localizzati al contorno della guaina gassosa. Aumentando la tensione fino a circa 80 V; si hanno archi anche all'interno della guaina, specialmente nella regione inferiore dell'elettrodo, dove lo spessore è minore; inoltre, a partire dagli archi stessi, si osserva sviluppo di gas in forma di piccole bolle (fig. 11 a),



d)



e)



f)

c, d) periodo di transizione;  
e, f) EA.

a) = 0; b) = 420 millisec; c) = 490 millisec; d) = 495 millisec; e) = 520 millisec; f) = 650 millisec.

le quali: 1) si conservano tali, senza fondersi fra di loro, o con la guaina, o con le grosse bolle da essa alimentate; 2) non condensano, allontanandosi dalla superficie elettrodica. Nel caso, invece, delle soluzioni acquose, non si sono riscontrati archi, almeno nel campo di tensioni in cui si è operato nella presente ricerca.

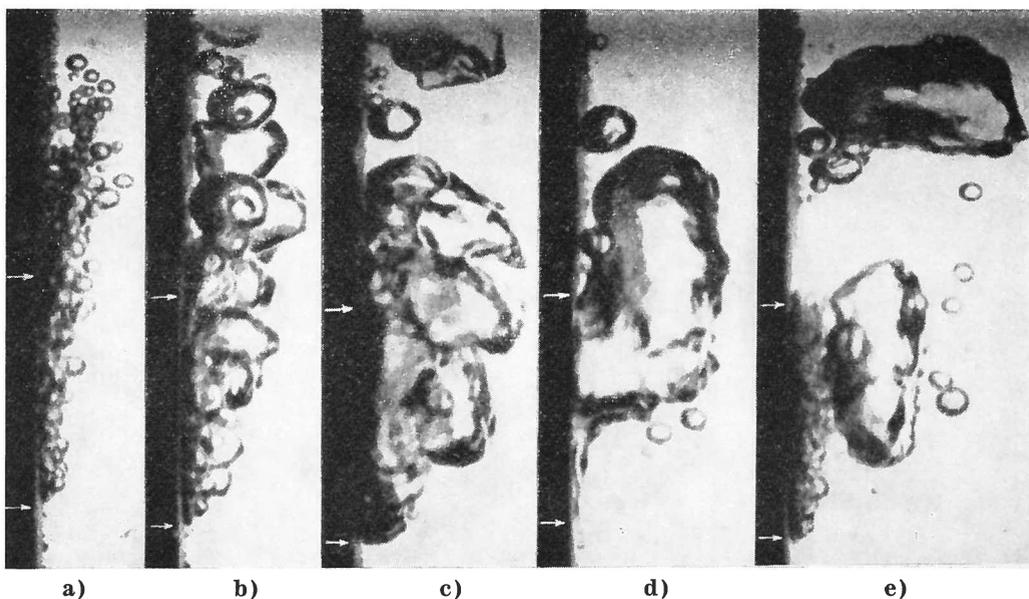
Per quanto riguarda l'influenza della composizione, nel caso dei sali fusi: l'aggiunta di ossidi determina, nel regime « normale », una marcata riduzione delle dimensioni delle bolle, che si conservano distinte fino anche ad elevate d.d.c. Tale influenza, cui fa riscontro un notevole ritardo nella comparsa del regime di transizione e della susseguente condizione critica, corrispondente allo stabilirsi sulla superficie elettrodica di una guaina gassosa praticamente isolante, è messa in rilievo nella fig. 10, che si riferisce al caso dell'aggiunta, alla miscela fusa di NaCl e KCl, di CaO.

L'apertura del circuito di alimentazione della cella, a partire da condizioni di EA, col conseguente svanire del forte campo elettrico prima esistente, determina, nel caso di elettrodi verticali, immediati effetti sulla configurazione della guaina gas-

sosa che ricopre gli stessi. La fig. 11 illustra, con riferimento a un bagno di sali fusi, come, dopo l'apertura del circuito, la guaina venga eliminata dalla superficie elettrodica. La fig. 12, che si riferisce, invece, al caso di soluzione acquosa, mostra come, all'atto dell'apertura, la guaina si « rompa » in bolle di dimensioni più piccole. Con elettrodi orizzontali rivolti in basso, sia in sali fusi che in soluzione acquosa, la grossa bolla che ricopre gli stessi, all'atto dell'apertura, assume un profilo appena più tondeggiate e si stacca fuoruscendo lateralmente, se la superficie elettrodica non è perfettamente orizzontale.

Infine, per quanto riguarda la natura dei gas svolti in condizioni di EA, nel campo di condizioni in cui si è operato appare secondario l'apporto derivante dalla vaporizzazione locale del bagno. Non si osserva, infatti, apparente condensazione delle bolle, dopo il loro distacco dall'elettrodo o dopo l'apertura del circuito.

I risultati sopra riportati sono stati desunti dalla ripetuta osservazione delle registrazioni cinematografiche, copie delle quali possono essere richieste all'Istituto di Cinematografia Scientifica del Politecnico di Milano (5).



**Fig. 6 Sviluppo di cloro su anodo verticale di grafite da una soluzione acquosa di HCl 2 N. T = 80 °C. EA a 2000 A/dm<sup>2</sup>. Registrazione n. 17. Le due frecce delimitano la posizione della superficie elettrodica.**

**a) sviluppo di gas in forma « nucleata » (d.d.c. = 700 A/dm<sup>2</sup>);**

## Conclusioni

Pur riservandoci di discutere in dettaglio questi risultati, in una nota in preparazione, riteniamo fin da ora possibile far cenno ad alcuni aspetti generali.

1. Resta confermata la diagnosi, secondo la quale l'instaurarsi dell'EA corrisponde alla condizione critica, in cui la superficie elettrodica risulta praticamente isolata dal bagno da una guaina gassosa, che non appare, peraltro, derivare da vaporizzazione locale del bagno.

2. Questa condizione presenta notevoli analogie con quella di « film boiling », nell'ebollizione di liquidi a contatto con pareti solide; così come analogie sussistono tra le classi di condizioni, in cui lo sviluppo gassoso si effettua, nei due casi, prima di raggiungere la condizione critica.

3. Le differenze tra i due casi (ebollizione da un lato e sviluppo di gas elettrochimici dall'altro) sono ampiamente giustificate dalla diversità delle condizioni di formazione dei gas.

4. Forma, giacitura e dimensioni degli elettrodi esercitano una notevole influenza

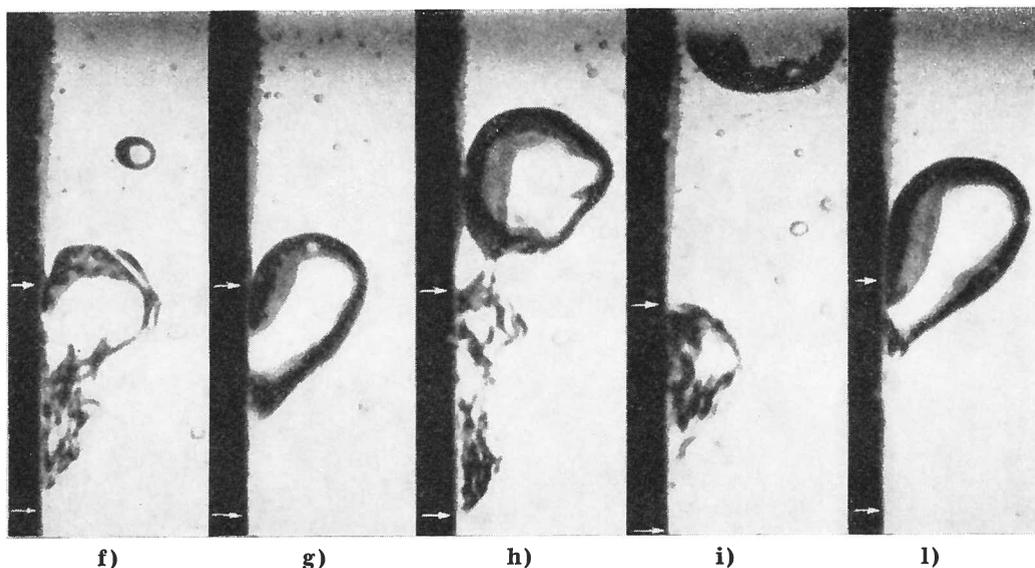
sulle condizioni di sviluppo ed eliminazione dei gas, come è stato anche rilevato in precedenti lavori (3). L'analogia riscontrata nei due casi: di sviluppo di gas elettrochimici e di ebollizione, suggerisce l'estensione, dall'uno all'altro di essi: delle conclusioni inerenti all'influenza di tali fattori geometrici.

5. L'intervento dei fattori chimico-fisici ed elettrochimici, riscontrabile per l'EA, nel passaggio: dalle soluzioni acquose ai sali fusi e, per questi, ai vari tipi di bagni, ha conseguenze soprattutto quantitative, nel senso di condizionare il valore dell'intensità di corrente, alla quale l'EA insorge.

\* \* \*

*Ringraziamo il prof. O. Sesini per l'efficace collaborazione del Centro di Cinematografia Scientifica del Politecnico di Milano, da lui diretto.*

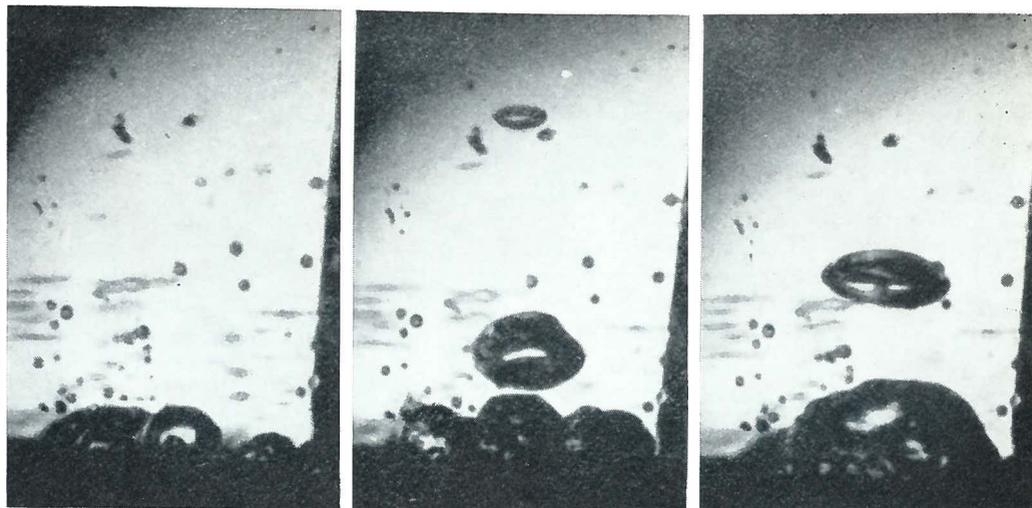
(Manoscritto ricevuto il 20/VII/1966).



b) le bolle si accrescono e si fondono (d.d.c. = 1350 A/dm<sup>2</sup>);

c, d, e, f, g, h) periodo di transizione, con le caratteristiche « esplosioni »; i, l) EA.

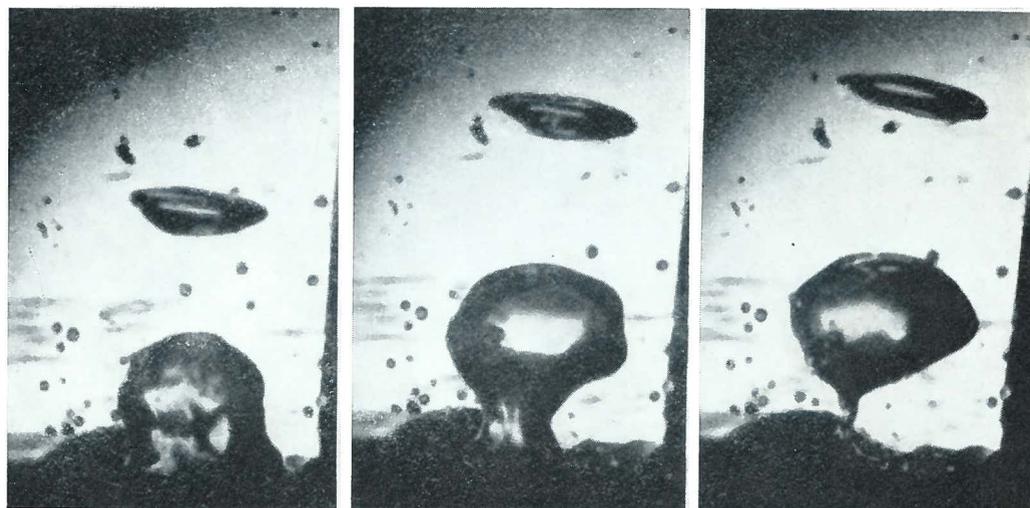
a) = 0; b) = 270 millisecc; c) = 330 millisecc; d) = 345 millisecc; e) = 375 millisecc; f) = 570 = millisecc; g) = 770 millisecc; h) = 795 millisecc; i) = 825 millisecc; l) = 940 millisecc.



a)

b)

c)



d)

e)

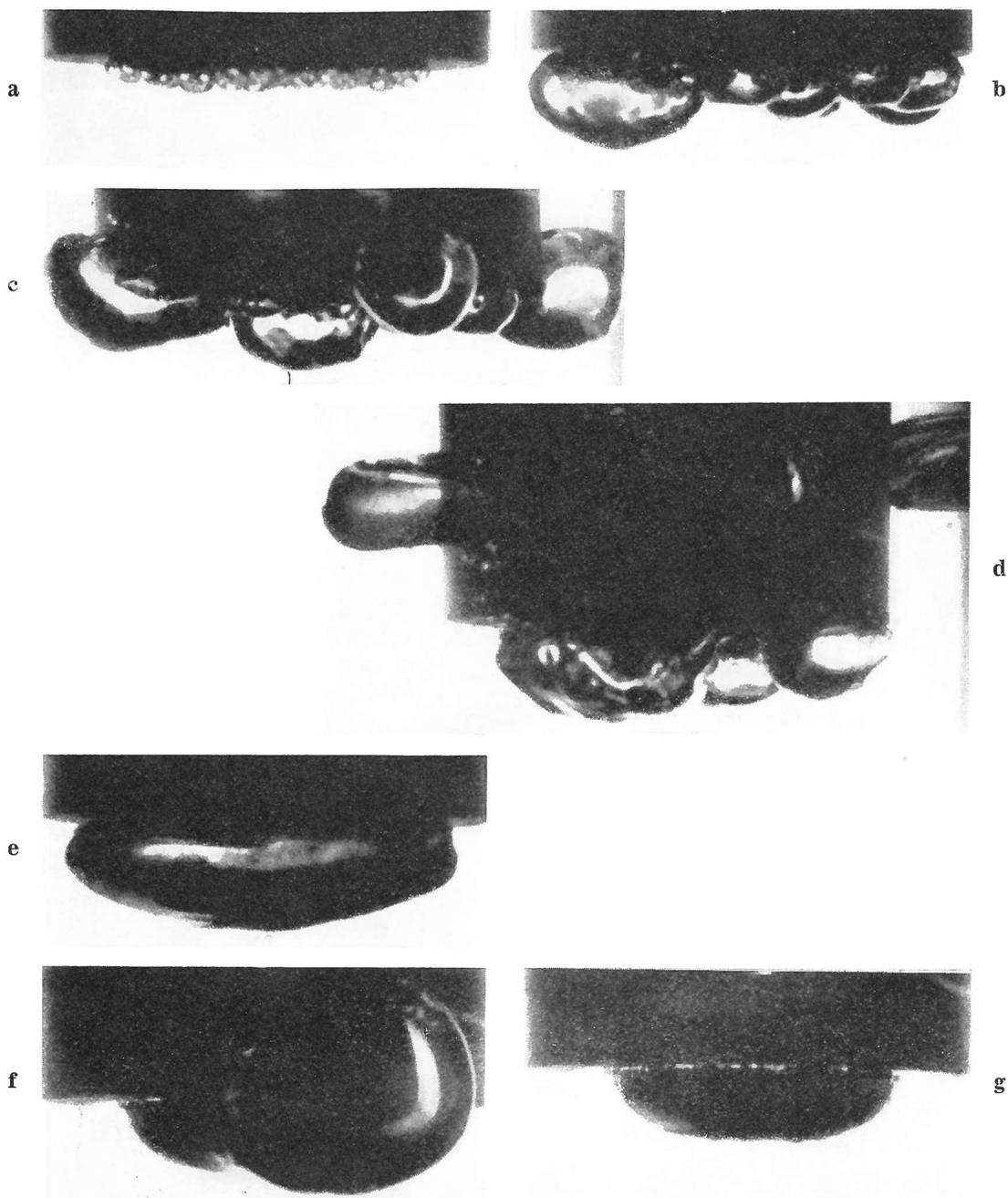
f)

**Fig. 7** Sviluppo di cloro su anodo di grafite orizzontale rivolto in alto, da una miscela fusa di NaCl (50% in peso) e KCl.  $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . EA a  $800\text{ A/dm}^2$ . Registrazione n. 9.

a) sviluppo di gas in forma « nucleata » (d.d.c. =  $530\text{ A/dm}^2$ );

b) le bolle si accrescono e si fondono (d.d.c. =  $760\text{ A/dm}^2$ ); c, d, e, f) EA.

a) = 0; b) = 120 millisecc; c) = 135 millisecc; d) = 150 millisecc; e) = 165 millisecc; f) = 170 millisecc.



**Fig. 8** Sviluppo di cloro su anodo di grafite orizzontale rivolto in basso, da una miscela fusa di NaCl (50% in peso) e KCl. T = 850 °C. EA a 500 A/dm<sup>2</sup>. Registrazione n. 8.

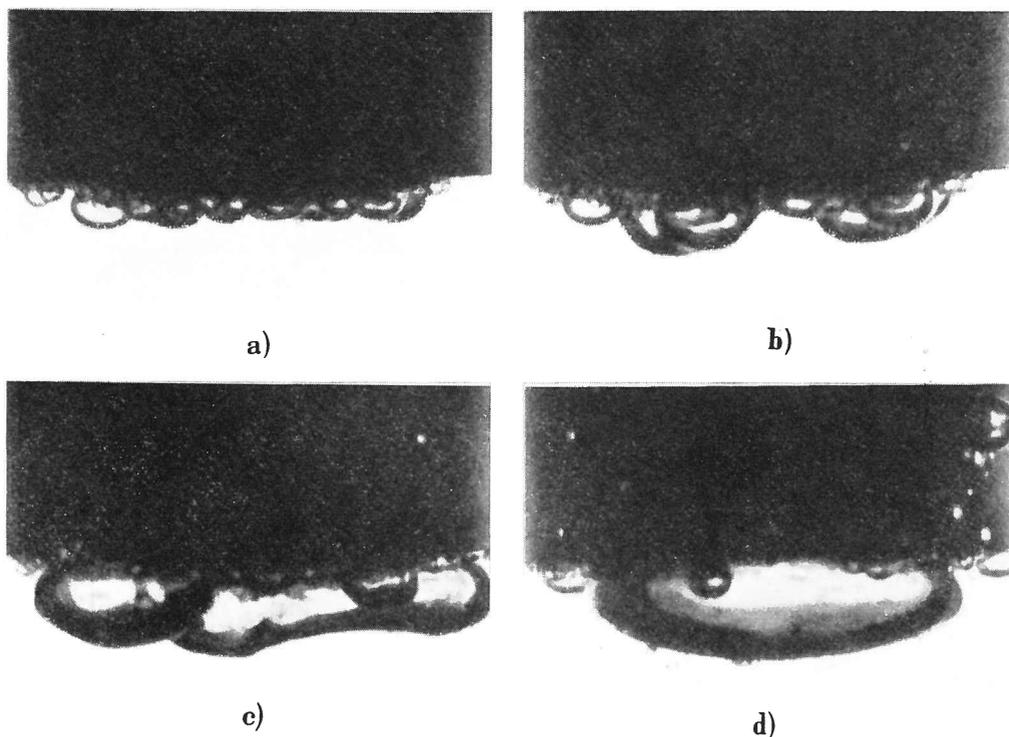
**a)** sviluppo di gas in forma « nucleata » (d.d.c. = 230 A/dm<sup>2</sup>);

**b, c, d)** le bolle si accrescono e si fondono (d.d.c. rispettivamente = 370 A/dm<sup>2</sup>; 440 A/dm<sup>2</sup>; 480 A/dm<sup>2</sup>); **e, f, g)** EA.

**a)** = 0; **b)** = 150 millisecc; **c)** = 220 millisecc; **d)** = 260 millisecc; **e)** = 340 millisecc; **f)** = 690 millisecc; **g)** = 800 millisecc.

## Bibliografia

1. J. W. Westwater - Boiling of Liquids - *Advances in Chemical Engineering Vol. 1* (1956) e *Vol. 2* (1958) - Academic Press, New York.
  2. J. W. WESTWATER, J. G. SANTANGELO - *Ind. Eng. Chem.* 47, 1605 (1955).
  3. R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI - *La Metallurgia Italiana* 57, 51 (1965).
  4. H. H. KELLOGG - *J. Electrochem. Soc.* 97, 133 (1950).
  5. R. PIONTELLI, A. BERBENNI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI - Motion Picture: « Cinematographic study of the anodic chlorine development from molten salts and aqueous solutions » (1966).
- W. M. ROHSENOW - Heat Transfer with Boiling - *Modern Developments in Heat Transfer* - Academic Press, New York (1963).
- G. LEPPERT, C. C. PITTS - Boiling - *Advances in Heat Transfer Vol. 1* - Academic Press, New York (1964).
- L. S. TONG - Boiling Heat Transfer and Two Phase Flow - Wiley, New York (1965).



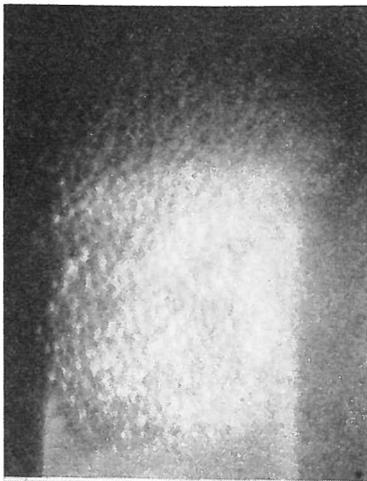
**Fig. 9 Sviluppo di cloro su anodo di grafite orizzontale rivolto in basso da una soluzione acquosa di HCl 2 N. T = 25 °C. EA a 1900 A/dm<sup>2</sup>. Registrazione n. 18.**

**a) sviluppo di gas in forma « nucleata » (d.d.c. = 1000 A/dm<sup>2</sup>);**

**b, c) le bolle si accrescono e si fondono (d.d.c. rispettivamente = 1450 A/dm<sup>2</sup> e 1850 A/dm<sup>2</sup>);**

**d) = EA.**

**a) = 0; b) = 70 millisec; c) = 160 millisec; d) = 250 millisec.**



a)



b)



c)



d)

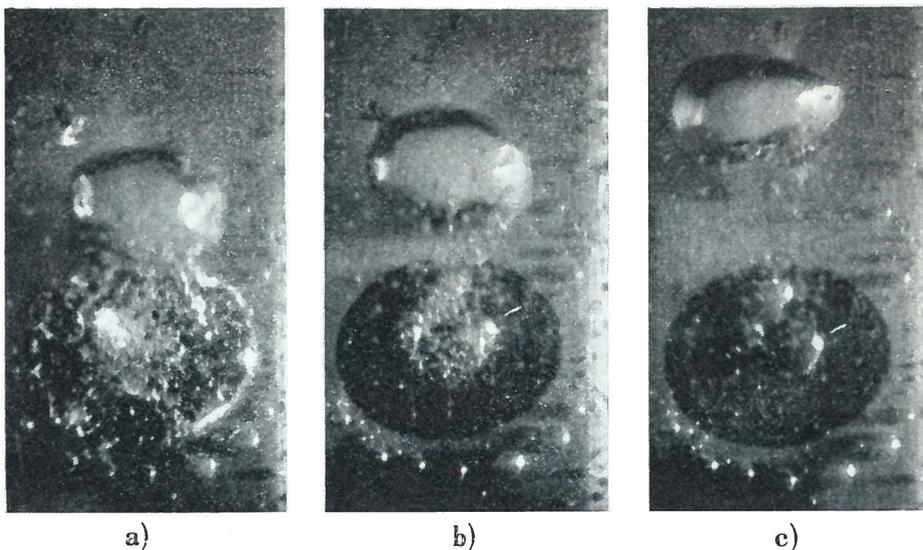
**Fig. 10 Sviluppo di cloro su anodo verticale di grafite da una miscela fusa di NaCl e KCl al 50% in peso con aggiunta di CaO in eccesso. T = 850 °C. EA a 2000 A/dm<sup>2</sup>. Registrazione n. 10.**

**a) sviluppo di gas in forma « nucleata » (d.d.c. = 1500 A/dm<sup>2</sup>);**

**b) periodo di transizione;**

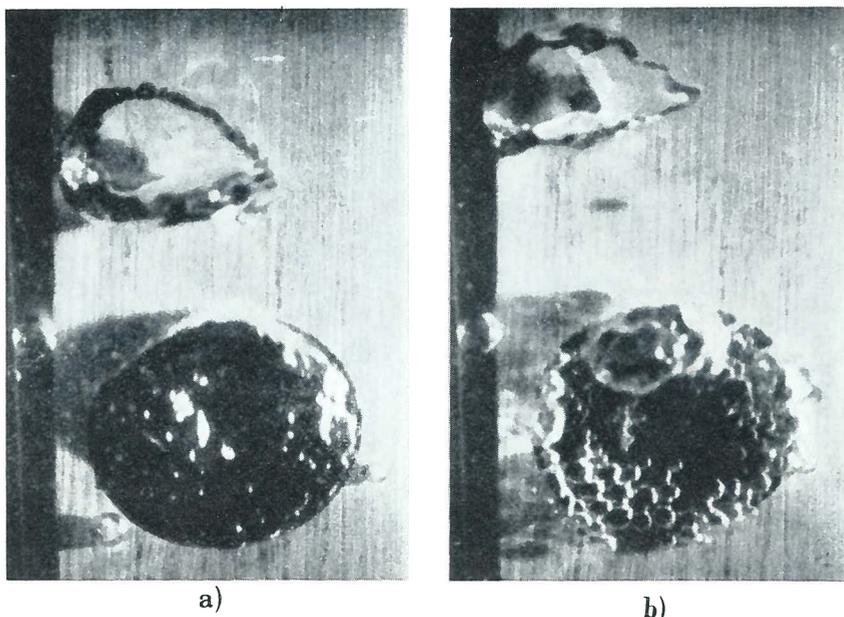
**c, d) EA.**

**a) = 0; b) = 60 millisec; c) = 150 millisec; d) = 165 millisec.**



**Fig. 11** Effetto dell'apertura del circuito di alimentazione della cella, a partire da condizioni di EA. Anodo verticale di grafite. Miscela fusa di NaCl e KCl al 50% in peso.  $T = 850^{\circ}\text{C}$ . Registrazione n. 11.

- a) EA, immediatamente prima dell'apertura del circuito;
- b) 10 millisecc dopo l'apertura del circuito;
- c) 30 millisecc dopo l'apertura del circuito.



**Fig. 12** Effetto dell'apertura del circuito di alimentazione della cella, a partire da condizioni di EA. Anodo verticale di grafite. Soluzione acquosa di HCl 2N.  $T = 80^{\circ}\text{C}$ . Registrazione n. 19.

- a) EA, immediatamente prima dell'apertura del circuito;
- b) 10 millisecc dopo l'apertura del circuito.

“Estratto dalla rivista **ELECTROCHIMICA METALLORUM**, N. 3 - 1966