

IMPIANTI PER LA PRODUZIONE DI CLORO E SODA

BORRONI A., MAZZA B., NANO G. (Istituto di Elettrochimica, Chimica  
Fisica e Metallurgia - Politecnico di Milano).



## IMPIANTI PER LA PRODUZIONE DI CLORO E SODA

### 1.0.0. PREMESSE

#### 1.1.0. Cloro ( $Cl_2$ )

In condizioni normali è un gas giallo verde, 2,5 volte più pesante dell'aria, a molecola biatomica. Alla pressione atmosferica liquefa a  $-34,5^\circ C$ , a  $25^\circ C$  liquefa a 7,9 atm. Impieghi principali: per solventi clorurati, materie plastiche (in particolare PVC), insetticidi ed erbicidi, refrigeranti, detersivi industriali e domestici, nell'industria della carta e della cellulosa, nel trattamento delle acque, per prodotti chimici. Per circa l'80% (valore medio mondiale 1975) è utilizzato direttamente dagli stessi produttori.

#### 1.2.0. Soda caustica (NaOH)

È un solido cristallino bianco, che fonde a  $318^\circ C$ . In commercio anche come soluzione acquosa al 50% e al 73%. Impieghi principali: per prodotti chimici, nell'industria della carta e della cellulosa, del rayon, petrolchimica, tessile, dei saponi e dei detergenti sintetici, dell'alluminio (preparazione dell'allumina), del vetro. Per circa il 40% (valore medio mondiale 1975) è utilizzata direttamente dagli stessi produttori.

#### 1.3.0. Generalità sulla produzione di cloro e soda

Il cloro e la soda caustica sono ottenuti simultaneamente per elettrolisi del cloruro di sodio ( $NaCl$ ), nel rapporto stechiometrico di 1,1 t di soda per ogni tonnellata di cloro. L'elettrolisi può essere effettuata secondo due metodi. L'uno impiega celle a diaframma, così chiamate per il diaframma che separa lo spazio anodico, dove si sviluppa il cloro, da quello catodico dove si forma la soda caustica. L'altro metodo utilizza celle a catodo fluente di mercurio, sul quale il sodio si scarica formando un amalgama che viene poi fatto reagire con acqua per ottenere la soda in un reattore separato (disamalgamatore). Gli schemi dei due processi sono rappresentati in modo comparativo in fig. 1,

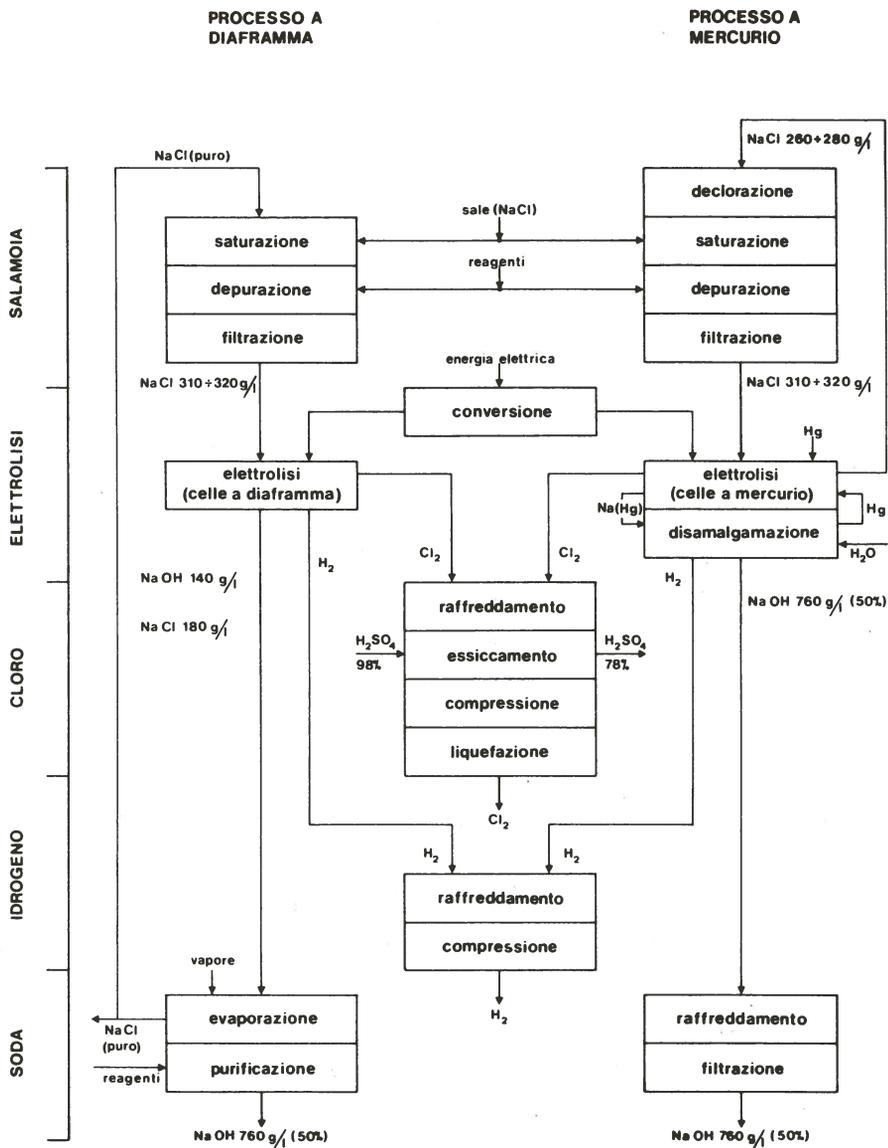


Fig. 1 - Schemi comparativi del processo a diaframma e del processo a mercurio per la produzione di cloro e soda.

TAB. 1 - Principali differenze tra il processo a diaframma e quello a mercurio.

Processo a diaframma	Processo a mercurio
- Produce soda caustica diluita e impura di cloruro sodico	- Produce soda caustica pura e concentrata
- Ha consumo di vapore per la concentrazione della soda (circa 3,5 t/t di cloro)	- Consente celle a più alto amperaggio
- Ha minor consumo di energia elettrica (circa 3000 kwh/t di cloro, compresi i servizi ausiliari)	- Ha maggior consumo di energia elettrica (circa 3700 kwh/t di cloro, compresi i servizi ausiliari)
- Presenta rischio da amianto nella preparazione dei diaframmi (consumo circa 100 g/t di cloro)	- Presenta rischio da mercurio interessante sia l'ambiente di lavoro che l'ambiente esterno; consumo circa 100 g/t di cloro (°)

(°) Questo dato si riferisce alla attuale situazione media degli impianti italiani. In alcuni di essi, peraltro, già si raggiungono consumi di mercurio di 40÷50 g/t di cloro, i quali costituiscono quindi un obiettivo oggi realisticamente perseguibile in tutte le situazioni. La letteratura tecnica riporta anche come possibili, per nuovi impianti, consumi di mercurio sotto i 10 g/t di cloro.

TAB. 2 - Principali ditte costruttrici di celle cloro-soda

Celle	Paese	Ditte costruttrici
A mercurio	Italia	De Nora
	Germania, RF	Hoechst/Uhde, Krebskosmo, Krebs/BASF
	Francia	Péchiney (°)
	Belgio	Solvay (°)
	Gran Bretagna	ICI (°)
USA	USA	Olin/Mathieson
	Giappone	Asahi, Kureha, Mitsui-Toatsu (°), Nippon Soda (°)
A diaframma	Italia/USA	De Nora/PPG
	Belgio	Solvay (°)
	USA	Diamond, Hooker, Dow (°)

(°) Esclusivamente per propri impianti

Tab. 3 - Capacità produttiva di cloro: aliquote coperte dal processo a mercurio e da quello a diaframma in alcuni paesi, nel 1972 e nel 1975

Paese	1972		1975	
	Mercurio	Diaframma	Mercurio	Diaframma
USA	27%	73%	25%	75%
Giappone	96%	4%	50% (°)	50% (°)
URSS	60%	40%	60%	40%
Francia	70%	30%	65%	35%
Svezia	100%	-	70%	30%
Benelux	80%	20%	80%	20%
Germania, RF	89%	11%	80%	20%
Gran Bretagna	90%	10%	90%	10%
Italia	99%	1%	99%	1%

(°) Nel 1977 tali aliquote divengono: 35% per il processo a mercurio e 65% per quello a diaframma.

TAB. 4 - Principali impianti cloro-soda oggi in Italia

Società	Località	Capacità produttiva di cloro (t/a)	Osservazioni
Montedison	Porto Marghera (VE)	200.000	P, CVM
"	Priolo (SR)	160.000	P
"	Brindisi	120.000	P, CVM
"	Mantova	120.000	P
"	Bussi (PE)	70.000	P
Snia Viscosa	Torviscosa (UD)	60.000	
Rumianca Sud	Assemini (CA)	135.000	P, CVM
SIR	Porto Torres (SS)	80.000	P, CVM
Rumianca	Pieve Vergonte (NO)	40.000	
ANIC	Gela (CL)	100.000	P
Chimica Larderello	Saline di Volterra (PI)	20.000	
Solvay	Rosignano Solvay (LI)	120.000	P, CVM
Caffaro	Brescia	40.000	
Elettrochimica Solfuri e Cloro-derivati	Tavazzano (MI)	35.000	
Liquichimica	Ferrandina (MT)	30.000	P, CVM

Osservazioni: P = nell'ambito di uno stabilimento petrolchimico; CVM = con annessa produzione di CVM. Tutti gli impianti utilizzano il processo a mercurio, ad eccezione di quelli di Rosignano Solvay e di Assemini (in parte), che utilizzano anche il processo a diaframma (celle monopolari) (vedi 2.1.0.).

Fonti: DAFSA, L'industrie chimique electrolytique du Chlore et de la soude dans le monde, Paris, 1976; R. Ferrara, la localizzazione degli impianti dell'industria chimica, Servizio Studi e Statistica Cassa di Risparmio delle Province Lombarde, Milano, 1975.

mentre in tab. 1 vengono elencate le differenze sostanziali tra di essi.

Le ditte che costruiscono celle a mercurio o a diaframma sulla base di una consolidata esperienza sono all'incirca una diecina nel mondo (tab. 2).

Attualmente, anche per motivi energetici, oltre che ecologici, si sta verificando uno spostamento dal processo a mercurio verso quello a diaframma. A titolo di esempio sono riportate in Tab. 3, per alcuni paesi, le variazioni subite dal 1972 al 1975 delle aliquote di capacità produttiva coperte dai due processi (°). Come media mondiale si è passati da una prevalenza del processo a mercurio (60% contro 40%) nel 1972 ad una situazione di parità nel 1975.

La capacità di produzione mondiale di cloro nel 1978 era di 36 milioni di t/a.

In Italia la capacità produttiva di cloro è di circa 1,4 milioni di t/a: pressochè tutta la produzione viene effettuata con il processo a mercurio.

I principali impianti sono elencati in tab. 4.

## 2.0.0. DESCRIZIONE DEL PROCESSO (°°)

### 2.1.0. Elettrolisi

#### Celle a diaframma

Lo schema di funzionamento delle celle a diaframma è illustrato in fig. 2. Esse si costruiscono con più catodi ed anodi ed assumono la forma caratteristica di un cassone contenente gli elettrodi con sopra un coperchio. Il cassone, in acciaio, ha la forma di parallelepipedo. Le pareti laterali esterne sono collegate con la barra portacorrente negativa. Sulle pareti laterali interne sono saldate delle reti catodiche in acciaio, ricoperte di amianto, in modo tale da formare delle intercapedini con le pareti stesse. Dalle intercapedini adiacenti alle pareti più lunghe si staccano delle camere, pure formate con rete catodica ricoper

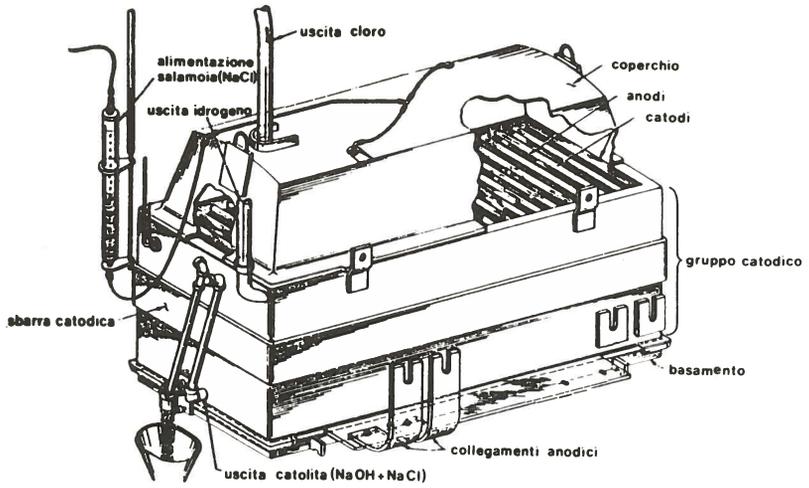
ta di amianto, le quali attraversano trasversalmente il cassone, dando luogo ad un unico elemento catodico composito cavo, all'interno del quale si raccolgono la soda caustica e l'idrogeno prodotti (ciascuno convogliato ad una uscita comune). Tra una camera catodica e l'altra inseriti, saldati al rivestimento di titanio del fondo, gli anodi di titanio attivato (anodi DSAR<sup>(°°)</sup>), pure a struttura aperta (rete, oppure lamiera stirata o forata), sui quali avviene la scarica del cloro. Il fondo è collegato con le barre positive. Il coperchio della cella, che fa anche da camera di raccolta del cloro, è in poliestere rinforzato con fibra di vetro.

I tre gruppi costruttivi sovrapposti da cui risulta la cella a diaframma e cioè: il basamento metallico con fissati gli anodi, la struttura catodica intermedia e il coperchio, sono movibili per le operazioni di manutenzione, in particolare il cambio degli anodi (all'incirca ogni cinque anni) e la periodica sostituzione (indicativamente una-due volte all'anno) del diaframma di amianto che ricopre la gabbia catodica.

---

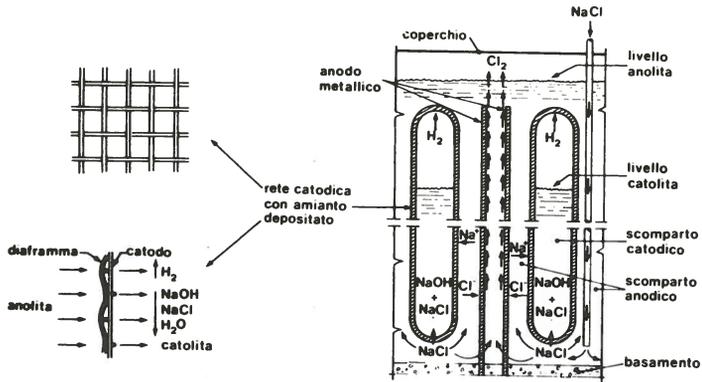
(°) E' da rilevare la particolare situazione degli USA dove la maggior diffusione, anche in passato, del processo a diaframma è legata anche alla larga disponibilità di salamoia naturale utilizzabile come materia prima per l'elettrolisi invece del sale so lido (ciò che può, appunto, avvenire, saltando la fase di saturazione, solo con il processo a diaframma, in cui la corrente di salamoia compie un unico passaggio attraverso l'impianto di elettrolisi, v. fig. 1).

(°°) Per la stesura del paragrafo 2 si è fatto riferimento a pubblicazioni e a documentazione tecnica della Oronzio De Nora, Impianti Elettrochimici S.p.A., Milano (in particolare: G. Guglielmi, "Recenti sviluppi dell'ingegneria elettrochimica per gli impianti cloro-soda" e "Problemi ecologici inerenti ad impianti cloro-soda con celle a mercurio", relazioni presentate alla Scuola di Elettrochimica Industriale della Società Chimica Italiana, S. Felice del Benaco (BS), Settembre 1979). Vedi inoltre: Proceedings of the Oronzio De Nora Symposium: Chlorine Technology, Venezia, Maggio 1979, pp. 3, 53, 279, 347; W.C. Gardiner, "Advances in electrolytic production of industrial chemicals from 1952 to 1977", Journal of the Electrochemical Society 125 22 C (1978); K. Hass, P. Schmittinger, "Developments in the electrolysis of alk chlorides de solutions since 1970", Electrochimica Acta 21, 1115 (1976); P. Gallone, Trattato di ingegneria elettrochimica, Tamburini Editore, Milano, 1973.



cella DIAMOND

a



b

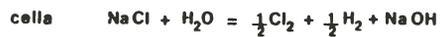
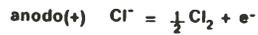
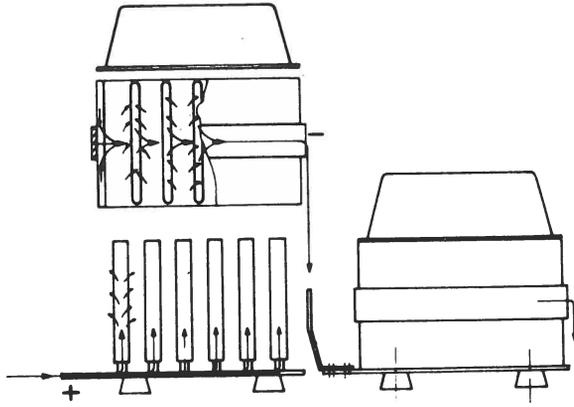
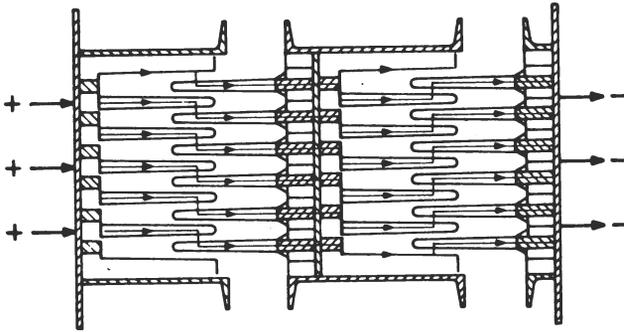


Fig. 2 - Cella a diaframma monopolare (a). Particolare degli anodi e dei catodi e schema di funzionamento (b).



a



b

Fig. 3 - Rappresentazione schematica dei cammini della corrente elettrica in una cella a diaframma monopolare (sezione verticale ed "exploded view", (a) e in una cella a diaframma bipolare (sezione orizzontale, (b)).

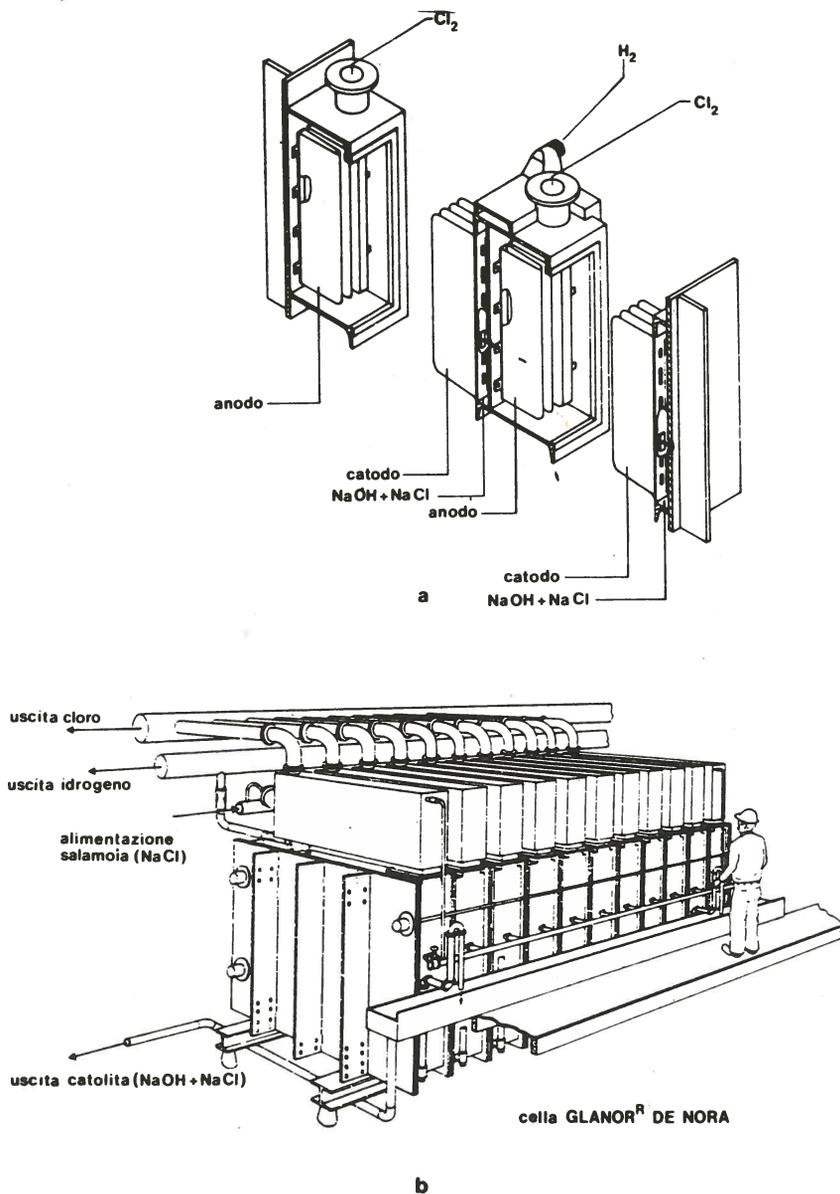


Fig. 4 - Cella a diaframma bipolare. Sezione verticale longitudinale ed "exploded view" (a) e visione d'insieme (b).

La deposizione del diaframma d'amianto (previa rimozione completa del vecchio deposito) sul complesso catodico viene effettuata immergendo quest'ultimo in una apposita vasca contenente una sospensione di fibre di amianto nella soluzione catodica prodotta dalle stesse celle a diaframma: applicando il vuoto al catodo si fa in modo che la sospensione così succhiata depositi uniformemente le fibre di amianto sulla rete catodica.

La cella a diaframma fin qui descritta è la classica cella ad elettrodi unipolari, operanti elettricamente in parallelo (fig. 3a).

Un altro tipo di cella adotta la disposizione ad elettrodi bipolari, essendo costituita da tante celle elementari elettricamente collegate in serie (due in fig. 3b). Ciascun elemento bipolare (modulare) risulta di una parte catodica (rete in acciaio con diaframma di amianto) da un lato e di una parte anodica (lamiera stirata o forata in titanio attivato), dal lato opposto, con elettrodi fatti a "dita" in modo da incastrarsi gli uni negli altri (fig. 4a).

Lo scomparto anodico di ciascuna cella elementare è collegato all'alimentazione della salamoia tramite un serbatoio di carico individuale (fig. 4b). Il cloro esce dall'alto di ogni scomparto anodico attraverso il serbatoio di carico della salamoia e va al collettore generale. L'idrogeno esce dall'alto dello scomparto catodico mentre dal basso esce la soluzione alcalina.

---

*continua nota*

(°°°) DSAR (marchio di impresa Diamond Shamrock Technologies, Ginevra) = Dimensionally Stable Anodes (in quanto non subiscono alcuna variazione di forma durante il loro impiego). Messa a punto dalla De Nora, gli anodi metallici in titanio opportunamente attivato (con rivestimento di biossido di rutenio catalitico per la scarica del cloro) rappresentano una delle più importanti innovazioni nell'industria del cloro-soda. Introdotti nella pratica industriale nel 1968, essi hanno rapidamente soppiantato i tradizionali anodi consumabili di grafite, tanto nelle celle a diaframma che in quelle a mercurio. Nel 1978 circa il 60% della capacità produttiva mondiale di cloro era equipaggiata con i nuovi anodi. In Italia la sostituzione degli anodi di grafite con quelli metallici può ritenersi completata al 100%.

## Celle a mercurio

Per lo schema di funzionamento delle celle a mercurio si rinvia alla fig. 5. La cella vera e propria è costituita da uno stretto cassone rettangolare, opportunamente inclinato in modo da rendere possibile lo scorrimento del film di mercurio che funziona da catodo, e chiuso superiormente da un coperchio di gomma. Il fondo in acciaio deve essere perfettamente levigato e non deve assolutamente presentare distorsioni che pregiudicherebbero la sua perfetta copertura da parte del film di mercurio, pena la possibilità di esplosione per scarica di idrogeno sull'acciaio catodico non coperto (°) e comunque la possibilità di squilibri di corrente che ingenerano cortocircuiti.

Affacciati alla superficie catodica formata dal film di mercurio, ad una distanza di  $2,5 \pm 3$  mm che deve essere uguale in ogni punto della superficie stessa (°-), stanno gli anodi di titanio attivato (DSA<sup>R</sup>) costituiti da una struttura portacorrente saldata su un piano formato da rete stirata oppure da tondini posti a breve distanza l'uno dall'altro (°°).

Il cloro che si sviluppa all'anodo viene raccolto da una tubazione in leggera aspirazione posta sul coperchio della cella, mentre al catodo si ha formazione di un amalgama di sodio. Tale amal

---

(°) Cloro e idrogeno formano miscela esplosiva se il tenore di idrogeno supera il limite del 6% in volume.

(°-) La superficie catodica può arrivare fino ad una estensione di  $36 \text{ m}^2$  nelle celle di massima capacità (450.000 A). Le celle più moderne sono provviste di sistemi di regolazione automatica della distanza anodo-catodo, per compensare variazioni accidentali della stessa, dovute ad es. ad aumenti locali dello spessore dello strato di mercurio per formazione di grumi di burro (vedi avanti), in modo da mantenere una distribuzione la più uniforme possibile della corrente e prevenire cortocircuiti interni locali. In pratica a tale scopo le celle sono suddivise in più sezioni con altrettanti telai portaanodi motorizzati, i quali possono essere sollevati, abbassati o inclinati dal comando automatico secondo necessità (vedi: appendice).

(°°) Nelle celle a mercurio, che lavorano a densità di corrente più elevata di quella delle celle a diaframma, gli anodi DSA sono sostituiti all'incirca ogni due anni.

gama fluisce in una torre di disamalgazione (°°°) a riempimento di grafite opportunamente trattata (catalizzatore), dove viene fatto reagire con acqua dando luogo a soda caustica e idrogeno. Il mercurio così liberato dal sodio viene rimandato in cella tramite pompa.

Sia nella testata di entrata del mercurio in cella, sia in quella di uscita dell'amalgama, il mercurio e l'amalgama vengono lavati con acqua circolante in circuiti chiusi indipendenti(°°°°).

A causa dell'azione di svariati fattori di sporcamento (impurità contenute nella salamoia o nell'acqua di lavaggio delle testate, lenta erosione della superficie di acciaio in contatto con l'amalgama, presenza di polverino di grafite, quando gli anodi sono di grafite, difettosa conduzione del processo, ecc.) si ha nel tempo formazione ed accumulo sul fondo della cella (°°°°°) dei cosiddetti burri di mercurio, cioè di grumi spessi e voluminosi di amalgama vischioso. Tali burri sono rimossi durante periodiche fermate della cella per la sua pulizia (°°°°°°) (la periodicità può variare da qualche mese fino a oltre un anno). Dai burri raccolti viene recuperato il mercurio contenuto per distillazione (°°°°°°°). Tutti gli effluenti raccolti nei cunicoli del pavimento della sala elettrolisi fluiscono in una vasca munita di trappola per mercurio.

---

(°°°) Torre altrimenti detta disalmagamatore, decompositore o riduttore.

(°°°°) Con gli spurghi inviati al disalmagamatore nel caso delle acque di lavaggio della testata entrata e al circuito salamoia (saturatore) nel caso delle acque di lavaggio della testata uscita.

(°°°°°) Nonostante la continua pulizia effettuata alle testate cella.

(°°°°°°) Quando si ferma la cella per la pulizia del fondo, tutto il mercurio (ordine di qualche tonnellata per cella) viene raccolto, interrompendo il funzionamento della pompa, nell'apposita bacinella oppure sul fondo disalmagamatore.

(°°°°°°°) In genere previo lavaggio con acido cloridrico (HCl) poi inviato all'impianto di demercurizzazione degli scarichi liquidi (vedi 2.6.0.).

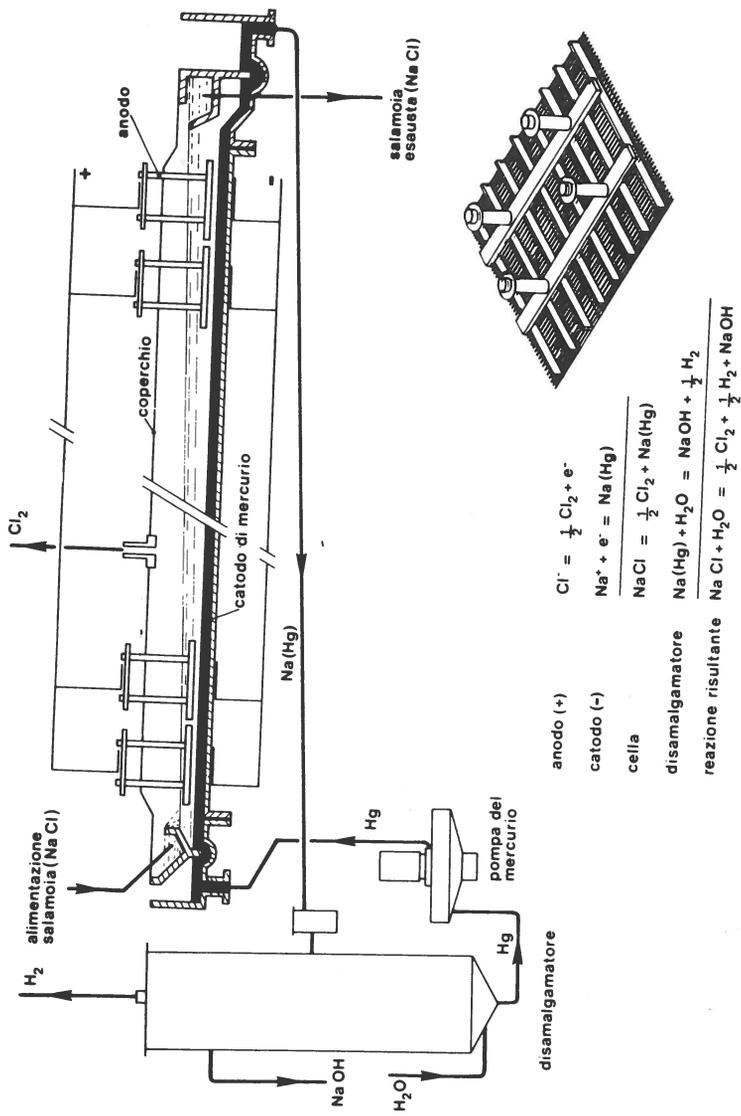


fig. 5 - Cella a catodo di mercurio con disamalgamatore e schema di funzionamento.  
 Nel particolare: l'anodo.

### 2.2.0. Trattamento salamoia

La preparazione della salamoia non è esattamente la stessa per il processo a diaframma e per quello a mercurio (fig. 1). Infatti, mentre nel primo caso la corrente di salamoia compie un unico passaggio attraverso l'impianto di elettrolisi e viene recuperato del sale puro (°); nel secondo caso la salamoia è continuamente riciclata e deve quindi essere eliminato il cloro in essa contenuto (°°).

La dechlorazione della salamoia proveniente dalle celle a mercurio è realizzata mediante degassamento sotto vuoto.

Per il resto, il sistema salamoia comprende:

- la saturazione della salamoia mediante aggiunta di sale solido;
- la depurazione della salamoia per rimuovere le impurezze apportate dal sale aggiunto. La depurazione è effettuata mediante aggiunta di reagenti chimici quali carbonato di sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) per precipitare il calcio e soda caustica per precipitare il ferro e il magnesio; spesso è necessario aggiungere anche un sale di bario (carbonato  $\text{BaCO}_3$  o cloruro  $\text{BaCl}_2$ ) per precipitare i solfati (°°°);

---

(°) Ottenuto per precipitazione dall'impianto di concentrazione per evaporazione del catolita (vedi 2.4.0.).

(°°) L'eliminazione del cloro è necessaria, oltre che per avere una maggiore resa nei processi di depurazione, anche perchè le esalazioni di cloro dai saturatori e dagli effluenti dell'impianto di trattamento della salamoia sarebbero altrimenti causa di inquinamento atmosferico.

(°°°) Le impurezze sopra elencate influenzano negativamente, a vario titolo, il decorso dell'elettrolisi sia col processo a diaframma che con quello a mercurio. Nel primo caso sono dannosi i metalli alcalino-terrosi, la cui precipitazione entro lo strato alcalino del diaframma porta ad un suo rapido intasamento; nel secondo caso sono dannosi sia i metalli alcalino-terrosi che quelli pesanti, i quali tendono a depositarsi sul catodo di mercurio promuovendo la scarica di idrogeno. Quando gli anodi sono di grafite, i solfati ne accelerano in misura sensibile il consumo.

- la filtrazione della salamoia, spesso preceduta da una decantazione per rimuovere i precipitati formati mediante l'aggiunta di reattivi, oltre agli insolubili introdotti col sale (°°°°).

### 2.3.0. Trattamento cloro

Il trattamento del cloro prodotto dalle celle (a diaframma e a mercurio) comprende (fig. 1) un raffreddamento in refrigerante in titanio, con separazione della maggior parte dell'umidità trascinata, ed un successivo essiccamento (°°°°°) mediante passaggio in una serie di due o tre torri a riempimento nelle quali il cloro viene essiccato per mezzo di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) con=

---

(°°°°) I filtri della salamoia sono poi controllavati, in genere con salamoia.

(°°°°°) Il cloro anidro (secco) non agisce sui materiali metallici correnti quali gli acciai, almeno intorno a temperatura ambiente (fa eccezione il titanio che è attaccato violentemente). Il cloro in presenza di umidità corrode invece la maggior parte dei materiali metallici, ad eccezione dei metalli preziosi, del titanio, del tantalio e di alcune leghe ferrosilicio. Anche il vetro, il grès, la porcellana, l'ebanite, ed alcune materie plastiche quali il cloruro di polivinile (PVC), il polipropilene (moplen) e il politetrafluoroetilene (teflon), sono insensibili, a temperatura e pressione ambiente, all'azione del cloro gassoso umido.

centrato, in controcorrente ( $^{\circ}$ ). Segue infine una sezione di compressione ed eventualmente di liquefazione del cloro essiccato ( $^{\circ\circ}$ ).

#### 2.4.0. Trattamento soda

Nel caso del processo a diaframma (fig. 1) la soluzione caustica in uscita dalle celle, contenente un'elevata percentuale di sale (normalmente si ha all'incirca  $\text{NaOH} : \text{NaCl} = 1 : 1$ ), viene inviata ad un impianto di concentrazione mediante evaporazione a multiplo effetto. Man mano che la soluzione si concentra, si separa del sale (a causa della sua minor solubilità), che viene poi filtrato, lavato e riciclato alla linea trattamento salamoia. Alla fine si ottiene una soluzione di soda caustica al 50% con circa l'1+ 2% di sale residuo (un tenore che è troppo elevato per alcuni importanti impieghi, come la fabbricazione del rayon). Una ulteriore purificazione della soda fino alla cosiddetta qualità rayon (50+ 100 ppm di sale) può essere effettuata con metodi chimici.

Nel caso del processo a mercurio (fig. 1) la soluzione di soda caustica è già ottenuta concentrata e chimicamente pura nel di samalgamatore; tuttavia quando esce essa deve essere filtrata, dopo raffreddamento, per separare sia il polverino di grafite ( $^{\circ\circ}$ ) sia il mercurio metallico trascinati. Come filtri si usano cande

---

( $^{\circ}$ ) L'alimentazione alle torri è effettuata con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98%, che utilizzato fino a quando la sua concentrazione non si riduce al 78%.

( $^{\circ\circ}$ ) Ad es. compressione a 2+3 atm e raffreddamento tra  $-10$  e  $-20^{\circ}\text{C}$  con fluido refrigerante Freon 22 (difluoroclorometano,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ). La liquefazione del cloro, oltre che per il trasporto per la vendita a terzi, può essere necessaria anche nell'ambito di uno stesso stabilimento petrolchimico per i seguenti motivi:

a) costituire una riserva che possa funzionare come volano al fluttuare della richiesta di cloro gassoso nei successivi processi di trasformazione; b) purificare ed essiccare ulteriormente il cloro, quando ciò sia richiesto dai successivi processi di sintesi.

( $^{\circ\circ\circ}$ ) Dovuto al continuo sgretolamento del riempimento di grafite del disamalgamatore stesso.

le porose di grafite o meglio filtri del tipo "precoat" (°°°°). Il mercurio trattenuto nel materiale filtrante può essere rimosso sia per controlavaggio che per distillazione.

#### 2.5.0. Trattamento idrogeno

Il trattamento dell'idrogeno (fig. 1) in ogni caso comprende un raffreddamento, più un'eventuale compressione (se l'idrogeno non viene scaricato all'atmosfera).

Per l'idrogeno prodotto dai disamalgamatori delle celle a mercurio si devono adottare dei processi di demercurizzazione aggiuntivi a quello mediante raffreddamento (°°°°°). Essi possono consistere in un trattamento con salamoia clorata (°°°°°°) che viene poi riciclata nelle celle oppure, meglio ancora, in un adsorbimento su speciale carbone attivo che viene poi inviato al forno di distillazione.

#### 2.6.0. Trattamento scarichi liquidi e solidi nel processo a mercurio

Scarichi liquidi: spurghi salamoia, acque lavaggio teste celle, acque lavaggio filtri salamoia e soda; ed inoltre: acque lavaggio celle ed altre apparecchiature, acqua lavaggio pavimentazioni e piani di lavoro in sala celle, acque trattamento fanghi (vedi avanti). I processi di demercurizzazione degli scarichi liquidi sono essenzialmente di tre tipi:

---

(°°°°) Cioè con la superficie filtrante costituita da un tessuto sintetico con sopra un opportuno coadiuvante che viene rimosso e rinnovato dopo ogni ciclo di filtrazione.

(°°°°°) In genere doppio raffreddamento: il primo in refrigeranti posti sui singoli disamalgamatori nei quali quindi direttamente rifluisce il mercurio condensato; il secondo in un refrigerante generale alimentato con acqua sottoraffreddata, con successiva filtrazione del mercurio ulteriormente condensato.

(°°°°°°) In modo da trasformare il mercurio metallico in calomelano. Tuttavia con questo processo l'idrogeno resta contaminato di cloro.

- precipitazione del mercurio come solfuro (°) e filtrazione su filtri del tipo "precoat", oppure altro trattamento di separazione del precipitato, ad es. chiariflocculazione;
- ossidazione del mercurio a forma ionica (°°) e suo assorbimento su particolari tipi di resine a scambio ionico;
- riduzione del mercurio a metallo (°°°), filtrazione su filtri del tipo "precoat" e infine assorbimento del mercurio residuo in forma ionica su resine a scambio ionico.

Il recupero del mercurio dal solfuro può essere effettuato per arrostimento e quello dal "precoat" esausto per distillazione. Le resine invece possono essere rigenerate con soluzione di acido cloridrico che è poi riciclata al circuito salamoia.

Scarichi solidi (fanghi) : essenzialmente provenienti dal decantatore e dai filtri della salamoia. Essi sono filtrati, eventualmente previo trattamento con ipoclorito sodico ( $\text{NaClO}$ ) per portare il mercurio in soluzione e con acido solforico (proveniente dall'impianto essiccamento cloro) o cloridrico per ridurre la quantità dei fanghi stessi (°°°°). Il pannello recuperato dal filtro è inviato alla discarica controllata, mentre il liquido filtrato è inviato all'impianto di demercurizzazione degli scarichi liquidi.

---

(°) Mediante aggiunta di solfuro di sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) o di tiourea ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ).

(°°) Mediante addizione di cloro.

(°°°) Mediante aggiunta di idrazina idrata ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) o di sodio boroidruro ( $\text{NaBH}_4$ ).

(°°°°) Il carbonato di calcio e gli idrossidi di magnesio e di ferro (tutti costituenti dei fanghi) sono solubili in acido.

In linea generale è possibile da un lato ridurre la concentrazione di mercurio nei fanghi da trattare non spingendo a fondo la dechlorazione della salamoia (in modo che il mercurio rimanga il più possibile in soluzione), e dall'altro ridurre la quantità di fanghi da trattare utilizzando sale puro, anzichè grezzo (°).

#### 2.7.0. Conversione energia elettrica

La conversione dell'energia elettrica per alimentare la cella di elettrolisi in corrente continua è realizzata con raddrizzatori al silicio.

A conclusione di questo paragrafo 2 dedicato alla descrizione dell'impianto per la produzione di cloro-soda, si riporta in fig. 6 un tipico layout per il processo a mercurio.

---

(°) *In questo tipo di provvedimento rientra anche la combinazione dell'impianto a diaframma con l'impianto a mercurio, essendo il secondo alimentato con sale puro recuperato dal primo durante la concentrazione della soda.*

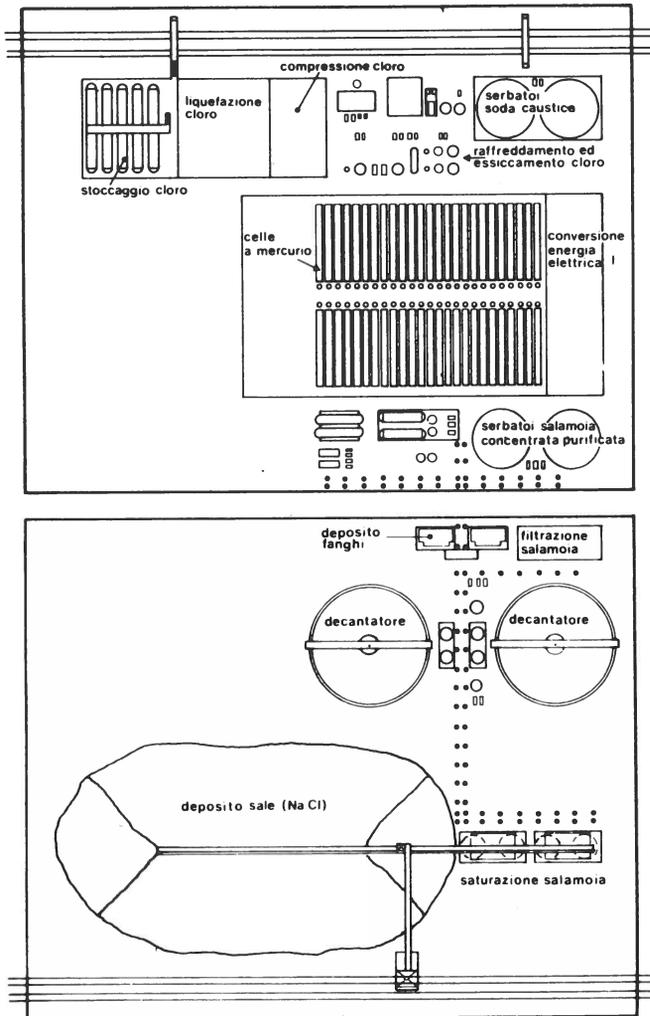


Fig. 6 - Impianto per la produzione di cloro e soda: tipico layout per il processo a mercurio.

### 3.0.0. NUOVI SVILUPPI. CELLE A MEMBRANA (°)

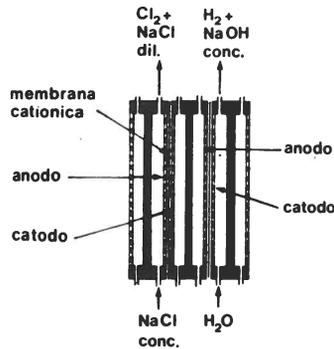
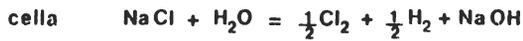
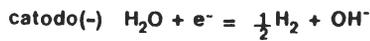
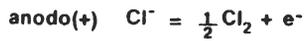
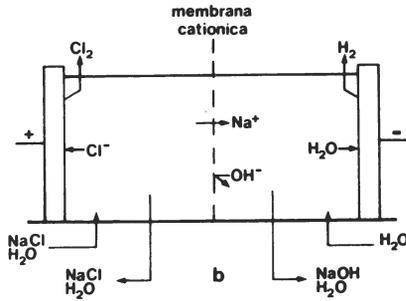
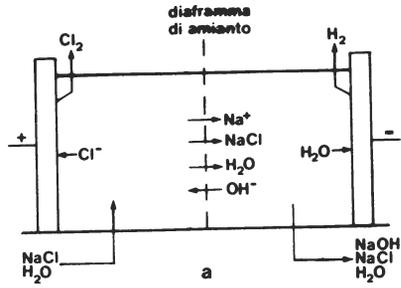
I più recenti sviluppi nella produzione di cloro e soda riguardano la possibilità di ottenere direttamente in cella, col metodo a diaframma, una soluzione di soda caustica di purezza e concentrazione confrontabili con quelle della soda ottenuta nel disamalgamatore di una cella a mercurio, sostituendo il diaframma di amianto con una membrana selettivamente permeabile agli ioni  $\text{Na}^+$  (fig. 7a, b). Le membrane utilizzate sono costituite da polimeri fluorurati, ad es. polimeri dell'acido perfluorosolfonico (membrana tipo Nafion<sup>R</sup> (°), o dell'acido perfluorocarbossilico. Tali polimeri presentano infatti le caratteristiche di stabilità chimica richieste dalle condizioni di lavoro della membrana (da un lato  $\text{Cl}_2$  e  $\text{ClO}^-$  e dall'altro  $\text{NaOH}$ , a temperature intorno a  $80\div 90^\circ\text{C}$ ), mentre la stabilità dimensionale viene migliorata rinforzando il polimero con una trama di teflon. La selettività cationica della membrana è assicurata dalla presenza dei gruppi solfonici ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) o carbossilici ( $-\text{COOH}$ ) dissociabili in anioni fissi, legati chimicamente alla matrice polimerica ( $\text{R}-\text{SO}_3^-$  o  $\text{R}-\text{COO}^-$ ), i quali si oppongono alla penetrazione da parte degli ioni in soluzione di ugual segno ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{OH}^-$ ), mentre gli ioni in soluzione di segno opposto ( $\text{Na}^+$ ) possono agevolmente attraversare la membrana sotto l'azione del campo elettrico sostituendo in essa gli ioni mobili  $\text{H}^+$ .

Impianti con celle a membrana sono già stati realizzati o sono in corso di realizzazione anche su scala industriale (in Canada, Giappone, USA, Svezia, Norvegia, Brasile, Nigeria). Le celle raggruppano parecchi elettrodi bipolari in serie, con configurazione tipo filtro-prensa. Ciascun elettrodo bipolare (modulare) risulta al solito di una parte anodica in titanio atti-

---

(°) Per questo paragrafo 3 vedi: *Proceedings of the Oronzio De Nora Symposium: Chlorine Technology, Venezia, Maggio 1979*, pp. 94, 128, 141, 167, 180; A. Nidola, "Oronzio De Nora new development in cell technology", memoria presentata all'Electrochemical Society Meeting, Saint Louis (USA), Maggio 1980.

(°°) Marchio di impresa Du Pont.



c

Fig. 7 - Schema comparativo del funzionamento di una cella a diaframma (a) e di una cella a membrana (b). Cella a membrana bipolare (sezione verticale longitudinale (c)).

vato da un lato e da una parte catodica in acciaio dal lato opposto. Anodo e catodo sono entrambi a struttura aperta (rete, lamiera stirata e forata); tra un elemento bipolare e l'altro è interposta la membrana (fig. 7c). Le sezioni (degli elettrodi e della membrana) attraversate dalla corrente possono essere dell'ordine di qualche metro quadrato.

La vita economica di una membrana, in relazione ai valori delle sue proprietà di trasporto (selettività rispetto agli ioni  $\text{Na}^+$  e conducibilità elettrica), valori che tendono a diminuire nel tempo, è attualmente dell'ordine di 18÷24 mesi.

Le esigenze di depurazione della salamoia sono molto più spinte che per i processi classici a diaframma e a mercurio, proprio al fine di assicurare una efficienza e una vita accettabili della membrana. E' quindi necessario un trattamento addizionale a quello convenzionale (vedi 2.2.0.), utilizzando resine a scambio ionico per la rimozione la più completa possibile degli ioni calcio, magnesio, ferro, alluminio, che sono i più dannosi.

Con il processo a membrana, si ottiene direttamente in cella una soluzione di soda al 20÷30%, con meno di 50 ppm di sale. Sebbene possa rendersi ancora necessaria una ulteriore concentrazione per evaporazione della soluzione di soda effluente dallo scomparto catodico (ad es. fino al 50%), l'impianto risulta più semplice e il suo esercizio meno oneroso perchè non si deve più separare il sale. Il consumo di vapore può essere ridotto anche a meno di 1 t/t di cloro, contro i 3,5 necessari nel caso del processo a diaframma (vedi tab. 1).

Il consumo di energia elettrica col processo a membrana (inducativamente 3300 kwh/t di cloro, compresi i servizi ausiliari) risulta intermedio tra quello relativo al processo a diaframma (circa 3000) e quello relativo al processo a mercurio (circa 3700) (vedi tab. 1). Peraltro le celle a membrana sembrano meglio sopportare, rispetto a quelle a diaframma e a mercurio, variazioni o interruzioni del carico elettrico.

Un tipo di celle a membrana ancora diverso da quello in precedenza schematicamente descritto è stato messo a punto dalla De Nora sotto il nome di cella SPE (Solid Polymer Electrolyte). La fi

losofia di questa nuova tecnologia è quella di utilizzare la membrana selettivamente permeabile agli ioni  $\text{Na}^+$  come "solo elettrolita" (solido) della cella, depositando i materiali elettrodi (catalizzatori) direttamente sulle due facce della membrana stessa (fig. 8a). In questo modo vengono praticamente eliminati sia i contributi di caduta ohmica nell'anolita e nel catolita, sia quelli dovuti al cosiddetto "effetto bolla" agli elettrodi (fig. 8b, c).

I catalizzatori elettrodi possono essere applicati o formati in situ sulla membrana in forma estremamente suddivisa con diversi metodi: deposizione elettrochimica, precipitazione chimica, electroless, decomposizione fotochimica, ecc. La corrente elettrica è convogliata alle/dalle superfici elettroattive della membrana mediante opportune strutture portacorrente. La cella è di tipo bipolare o monopolare.

La concentrazione della soda in cella raggiunge il 30%, con meno di 40 ppm di sale. Notevole il risparmio energetico che deriva dalla particolare configurazione della cella: il consumo di energia elettrica, anche comprendendo i servizi ausiliari ( $^{\circ}$ ), si aggira infatti intorno ai 2800 kwh/t di cloro (è il più basso rispetto a tutti i tipi di cella visti).

In conclusione, i nuovi sviluppi qui sommariamente descritti riguardanti il processo a membrana per la produzione di cloro e soda potranno portare alla eliminazione del rischio sia da mercurio (interessante anche l'ambiente esterno) che da amianto, ad un considerevole risparmio energetico (in termini di energia elettrica e di vapore), ad una diminuzione dei costi di investimento e di esercizio, ad una maggiore semplicità degli impianti e flessibilità delle condizioni operative, il tutto mantenendo la qualità dei prodotti (purezza della soda e del cloro) caratteristica del processo a mercurio.

---

( $^{\circ}$ ) *Indicativamente 300 kwh/t di cloro.*



#### 4.0.0. DESCRIZIONE DEGLI IMPIANTI

##### 4.1.0. Impianto con celle a mercurio

Facendo riferimento allo schema 1-2a allegato, possiamo distinguere le seguenti zone:

- a) preparazione e depurazione della salamoia : la salamoia, soluzione acquosa di sale marino, prima di essere immessa nelle celle di elettrolisi, deve essere preparata e depurata;
- b) elettrolisi ed essiccamento del cloro : è la zona in cui avviene la produzione del cloro gas che, prima di essere inviato agli utenti, deve essere essiccato;
- c) compressione ed (eventuale) liquefazione del cloro : il cloro gas prodotto, dopo essiccato, viene compresso ed inviato agli utenti, oppure liquefatto e inviato a stoccaggio;
- d) Concentrazione soda : è la zona in cui la soda proveniente dall'elettrolisi, viene portata al grado di concentrazione richiesto dal mercato o infustato.

Esaminiamo più in dettaglio le varie zone:

##### 4.1.1. Zona preparazione e depurazione salamoia

La salamoia è una soluzione acquosa di sale marino; viene preparata immettendo il sale marino nella salamoia esausta proveniente dalle celle di elettrolisi. La salamoia proveniente dalle celle di elettrolisi, prima di poter essere riutilizzata, deve essere depurata dal cloro in essa contenuto; tale depurazione avviene dapprima in un decloratore sotto vuoto (2 D11), dove si immette la salamoia esausta previa acidificazione con acido cloridrico, e poi in due decloratori ad aria (2T1 A/B). Dalla testa del decloratore a vuoto e dei decloratori ad aria si ha sviluppo di cloro: il cloro proveniente dal decloratore a vuoto si unisce a quello proveniente dalle celle di elettrolisi e viene inviato all'essiccamento; il cloro dei decloratori ad aria, fortemente diluito dall'aria insufflata, viene inviata al sistema di preparazione dell'ipoclorito, di cui parleremo più avanti.

La salamoia esausta, così depurata, può essere alimentata ai

saturatori (2D1 A/B/C) insieme al sale marino.

Il sale marino arriva ai saturatori mediante elevatori a tazze e nastri trasportatori, e, dai saturatori passa in reattori uniti di agitatore, (2D2 A/B/C) per essere depurata; tale depurazione consiste in:

- a) abbattimento del calcio, dei solfati e del magnesio che precipitano come carbonato di calcio, solfato di bario e idrato di magnesio;
- b) decantazione dei precipitati e dei solidi trascinati;
- c) filtrazione dei solidi residui.

La prima operazione viene effettuata immettendo nello stesso saturatore dei reagenti opportuni (carbonato di bario, di sodio e soda) che danno luogo ai precipitati indicati al punto a); l'obiettivo di cui al punto b) viene ottenuto nel decantatore DORR (2 Kl A/B); la filtrazione dei solidi residui avviene in una batteria di quattro filtri a teli e filtri a sabbia - (252 A + D e 51 A + G) -

La salamoia depurata, e quindi a valle dei filtri, arriva ad un serbatoio polmone (2D6); viene prelevata dal serbatoio polmone, raffreddata in uno scambiatore ad acqua, acidificata con acido cloridrico e inviata al serbatoio in quota (2D7) che, sotto battente costante ottenuto in costante traboccamento il troppo pieno del serbatoio stesso, alimenta le celle di elettrolisi.

#### 4.1.2. Zona elettrolisi ed essiccamento cloro

L'elettrolisi della soluzione di cloruro sodico (salamoia) avviene in apposite celle elettrolitiche alimentate da corrente elettrica continua (in serie) e da salamoia depurata (in parallelo).

Il passaggio della corrente elettrica determina l'elettrolisi della salamoia, conseguente sviluppo di cloro allo stato gassoso che viene aspirato dalla parte alta della cella, e di sodio metallico, formando un amalgama; in uscita dalla cella l'amalgama arriva al disamalgamatore costituito da una colonnina con riempimento di graniglia di grafite. Al disamalgamatore perviene anche

acqua demineralizzata che incontra, in controcorrente l'amalgama, e dà luogo a formazione di una soluzione di soda caustica, mercurio disamalgamato, e idrogeno.

Il mercurio disamalgamato ricicla in cella; la soda soluzione, previa filtrazione in appositi filtri a candele ceramiche, viene inviato a stoccaggio (59 A/B); l'idrogeno viene raffreddato in scambiatori ad acqua per condensare i vapori di mercurio (e quindi recuperare il mercurio), inviato in un gasometro dal quale viene prelevato per gli usi di stabilimento.

Il cloro gas, che fuoriesce dalla sommità delle singole celle, viene convogliato in un unico collettore ed inviato al lavaggio ed essiccamento, prima di essere compresso per le utenze.

Il lavaggio viene effettuato in due torri con riempimento di anelli Raschig (4T1 A/B), disposte in parallelo con acqua demineralizzata in riciclo continuo con interposto raffreddamento in uno scambiatore ad acqua; alle colonne di lavaggio arriva sia il cloro proveniente dalle celle di elettrolisi, sia il cloro proveniente dalla dechlorazione sotto vuoto della salamoia esausta (2D11).

L'essiccamento avviene in due torri, disposte in serie, con riempimento di anelli Raschig, mediante circolazione di acido solforico concentrato; anche l'acido solforico ricicla in continuazione alla sommità delle torri di essiccamento, dopo essere stato raffreddato in uno scambiatore ad acqua, e viene sostituito con acido solforico fresco quando il suo titolo scende all'80%.

#### 4.1.3. Zona compressione e liquefazione cloro

Il cloro gas, proveniente dall'essiccamento, viene dapprima filtrato in un filtro a candele di fibra vetrosa, allo scopo di trattenere le goccioline di acido solforico inevitabilmente trascinate; poi viene compresso a circa 3 atme in un compressore centrifugo a quattro stadi (C 457) ed inviato all'utilizzo.

In alcuni casi, può essere necessario stoccare del cloro, il quale, a tal fine, deve essere prima liquefatto; la liquefazione del cloro può ottenersi in un ciclo frigorifero a Freon (222 A/B) e lo stoccaggio avviene in serbatoi orizzontali (sigari) per alimentare, eventualmente, l'impianto di carico bombole.

Gli sfiati dell'elettrolisi, della compressione e liquefazione, ed il cloro proveniente dalla dechlorazione ad aria della salamoia esausta, vengono convogliati ad una torre con riempimento di anelli Raschig in P.V.C., dove il cloro viene assorbito da una soluzione di soda al 20%, con formazione di tipo clorito di sodio ( $\text{NaClO}$ ), mentre i gas inerti, non assorbiti dalla torre, vengono sfiati all'atmosfera.

L'impianto di trattamento degli sfiati, opportunamente dimensionato, ha anche una importantissima funzione di sicurezza; serve, infatti, per l'abbattimento rapido di quantità anche consistenti di cloro, nei casi in cui lo richiedano particolari situazioni di emergenza.

Immaginiamo, infatti, una improvvisa fermata dei compressori, oppure una repentina caduta dei prelievi da parte degli utenti, o ancora, una improvvisa mancanza di energia elettrica; in tutti questi casi, è pur vero che si ha lo sganciamento automatico dell'energia elettrica che alimenta le celle (con conseguente interruzione del processo elettrolitico); ma è altrettanto vero che tutto il cloro gas ancora contenuto nella parte alta delle celle e nelle tubazioni di convogliamento (generalmente di grosso diametro e notevole sviluppo lineare) deve trovare sfogo da qualche parte. A tale funzione assolve egregiamente l'impianto di ipoclorito, purchè opportunamente dimensionato, e fornito di tutti gli automatismi atti a garantirne l'affidabilità e la rapidità di intervento.

La soluzione di soda al 48+56%, proveniente dai disamalgamatori e inviata ai serbatoi di stoccaggio (S9 A/B), in parte viene esitata tal quale a mezzo autobotti o navi; la parte restante viene concentrata fino al 99% circa, per ottenere soda fusa, venduta in fusti o soda in scaglie.

#### 4.1.4. Zona concentrazione soda

Come già detto, la soda diluita (48+56%) viene inviata ai serbatoi di stoccaggio (S9 A/B) da dove può essere prelevata per essere venduta tal quale o inviata alla concentrazione.

La soluzione sodica viene prima preriscaldata in uno scambia-



tore a condensa, quindi perviene ad un primo preconcentratore (tipo "Kaestner"), riscaldato con vapore a 12 ate, dove avviene la prima concentrazione fino a circa il 77% alla pressione residua di circa 130 mmHg. L'uscita del primo preconcentratore alimenta un secondo preconcentratore uguale al precedente, ma riscaldato con vapore a 30 ate, che innalza il titolo della soda all'84%, alla pressione residua di circa 300 mmHg; il vuoto nei preconcentratori viene mantenuto da una pompa a vuoto attraverso due guardie idrauliche opportunamente dimensionate.

L'ulteriore innalzamento del titolo della soda si ottiene in una serie di tre concentratori sottovuoto, che portano il titolo della soda a 93,97 e 99%; i concentratori sono riscaldati mediante circolazione di Dowtherm A (portato in temperatura in apposito forno) in un serpentino di "semitubi" saldati ai fondi bombati dei concentratori stessi. Il vuoto (pressione residua circa 410 mmHg) viene mantenuto da una pompa a vuoto attraverso guardie idrauliche (una per ciascun concentratore) opportunamente dimensionate.

La soda fusa (titolo 99%), scaricata dall'ultimo concentratore arriva a un serbatoio di stoccaggio, anch'esso riscaldato a Dowtherm, che alimenta due linee di infustazione (per la produzione di soda fusa in fusti) ed una scagliatrice a tamburo (per la produzione di soda in scaglie).

#### 4.2.0. Impianto con celle a diaframma

Facendo riferimento allo schema I-2b allegato, possiamo distinguere le seguenti zone:

- a) preparazione e depurazione salamoia;
- b) elettrolisi, essiccamento e compressione cloro;
- c) abbattimento sfiati (impianto ipoclorito);
- d) depurazione e concentrazione soda soluzione (processo Escher-Wyss).

Esaminiamo più in dettaglio le varie zone.

#### 4.2.1. Preparazione e depurazione salamoia

Nell'impianto celle a diaframma il circuito della salamoia è a ciclo aperto, in quanto tutta la salamoia alimentata alle celle esce, dopo l'elettrolisi in una parte del cloruro sodico disciolto per produrre cloro, sotto forma di catolita (soluzione di  $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ ), che successivamente viene trattato nella sezione concentrazione soda per il recupero del sale e produzione di soda diluita al 50% circa. Il circuito salamoia comprende le seguenti fasi: preparazione, depurazione, decantazione, filtrazione e alimentazione alle celle.

La preparazione della salamoia avviene, in continuo, in quattro dissolutori in parallelo (TK 251 A+D) alimentati dall'alto inviando il sale a mezzo appositi nastri trasportatori e dal basso acqua calda; insieme all'acqua viene inviata ai dissolutori anche la salamoia formata nella sezione di concentrazione e contenente sale puro recuperato.

La salamoia così ottenuta arriva, per sfioro, ai miscelatori (D 252 A/B) per essere depurata dai sali di calcio e magnesio disciolti, provenienti dal sale marino. La salamoia, miscelata ai depuratori (catolita e carbonato di sodio), viene inviata al decantatore (SD 253) tipo Dorr per la separazione dei precipitati (carbonato di calcio e idrossido di magnesio), dal quale, per sfioro, passa ai filtri e quindi ad un serbatoio polmone (TK 256). I fanghi provenienti dal decantatore e dai filtri vengono inviati ad apposito impianto ecologico, costituiti da un decantatore/ispessitore e da una batteria di filtri a vuoto rotativi; la salamoia, recuperata dallo sfioro dell'impianto ecologico viene riciclata al sedimentatore.

La salamoia stoccata nel serbatoio (TK 256), prima di essere inviata in cella, viene acidificata con una soluzione di acido cloridrico per portare il pH al valore ottimale per un buon andamento dell'elettrolisi; la salamoia acidificata viene riscaldata in uno scambiatore e inviata al serbatoio in quota D257 che per caduta, alimenta le celle sotto battente costante.

#### 4.2.2. Elettrolisi, essiccamento e compressione cloro

L'elettrolisi avviene in celle elettrolitiche a diaframma, alimentate da corrente continua (in serie) e da salamoia (in parallelo). Ciascuna cella di elettrolisi è essenzialmente costituita di tre parti:

- a) base porta-anodi;
- b) involucro catodico;
- c) coperchio.

La base porta-anodi è costituita da una piastra di rame ricoperta di gomma, sulla quale sono fissati gli anodi in doppia griglia di titanio. L'involucro catodico è costituito da un parallelepipedo senza basi, cui fanno capo, estendendosi da una faccia all'altra nel senso della lunghezza i catodi a doppia rete di acciaio (intercalati agli anodi) sui quali è depositato uno strato uniforme di fibra d'amianto (diaframma); tutto questo involucro, che costituisce la gabbia catodica, poggia a tenuta sulla piastra porta anodi.

Il coperchio viene fissato sull'involucro catodico.

Le celle si dispongono normalmente su file parallele e vengono alimentate in serie dalla corrente elettrica continua.

Il cloro gas, che si sviluppa all'anodo, viene estratto dalla sommità delle celle, saturo d'acqua, e convogliato tramite collettore unico al lavaggio ed essiccamento; l'idrogeno, saturo di vapore d'acqua, viene convogliato come combustibile, previa condensazione del vapore d'acqua, lavaggio ed essiccamento; il catolita, scaricato attraverso un troppo pieno a sifone ad altezza regolabile, viene inviato all'impianto di concentrazione soda.

Il cloro proveniente dalle celle, prima di essere inviato alla utilizzazione, deve essere essiccato; a tal fine viene, inizialmente, raffreddato in uno scambiatore, con conseguente condensazione di gran parte del vapore d'acqua; quindi subisce un'immersione in linea di acqua fresca, ed infine passa nel filtro ( FL 451 ) che provvede ad eliminare eventuali gocce di salamoia trascinata dalla corrente gassosa. Il condensato dello scambiatore, l'acqua di lavaggio, e quella trattenuta dal filtro, previo de-

gasaggio del cloro mediante riscaldamento in uno scambiatore a vapore, si raccolgono in un separatore di fase; da questo, il cloro gas ritorna al filtro (FL 451), mentre la fase acquosa viene scaricata mediante troppo pieno a sifone.

Dal filtro (FL 451) il cloro gas viene fatto passare in due torri di essiccamento in serie (T452 A/B), con riempimento di anelli Raschig, dove viene essiccato mediante lavaggio in controcorrente con acido solforico concentrato; l'acido solforico ricicla in continuo alla sommità delle torri, nelle quali si inserisce un reintegro costante di acido solforico fresco, con conseguente scarico, per troppo pieno dal fondo della seconda torre, di una portata equivalente di acido solforico all'80% che affluisce in un serbatoio (D 454). Qui, periodicamente, viene dechlorato mediante insufflaggio di aria, per poi essere inviato a stoccaggio come acido solforico diluito; l'aria impiegata per la dechlorazione viene inviata all'impianto di ipoclorito per l'abbattimento del cloro contenuto.

Il cloro secco viene filtrato in filtri a candela di fibra vetrosa (FL 452 A/B) per trattenere le gocce di acido solforico trascinate dalla corrente gassosa, compresso mediante un compressore centrifugo a quattro stadi (C 457) e inviato agli utenti.

#### 4.2.3. Zona abbattimento sfiati cloro

Gli sfiati provenienti dalla dechlorazione dell'acido solforico, o dalle celle in caso di emergenza, vengono convogliati ad una torre (T851) con riempimento di anelli Raschig, dove dall'alto circola in continuazione una soluzione di NaOH al 20%; il cloro viene trattenuto dalla soluzione come ipoclorito di sodio (NaClO), mentre gli inerti non assorbiti vengono sfiati da un ventilatore.

#### 4.2.4. Zona concentrazione soda soluzione

Il catolita prodotto nelle celle di elettrolisi a diaframma (NaOH circa 11% e NaCl circa 17%) viene trattato nell'impianto

ESCHER-WYSS per elevarne il titolo in soda e, contemporaneamente separarne, per cristallizzazione, il cloruro di sodio in esso contenuto; le apparecchiature fondamentali sono pertanto costituite da una serie di concentratori a multiplo effetto, di sedimentatori e di centrifughe.

Il catolita viene alimentato all'evaporatore (CD 662), munito di scambiatore verticale esterno, dove avviene una prima evaporazione sfruttando i vapori di uscita (fumane) del CD661 alimentato con vapore vivo; il catolita, con concentrazione di 14%+15%, passa al secondo concentratore (CD663) dove viene ulteriormente concentrato sfruttando le fumane provenienti dal primo concentratore (CD 662). Gli evaporatori CD 662 e CD 663 lavorano sotto vuoto per permettere l'evaporazione dell'acqua a temperatura più bassa. Nell'evaporatore CD 663 si ha l'innalzamento del titolo della soda (25%) e la cristallizzazione di gran parte del cloruro sodico, che viene estratto sotto forma di "slurry" (NaOH al 25% + NaCl in sospensione) ed inviato al sedimentatore (SD 671).

Nel sedimentatore SD 671 avviene la separazione della soda dei cristalli di cloruro sodico; quest'ultimo per gravità, arriva alla centrifugazione (CTR 671 A/B) e quindi al dissolvente D 672, dove viene disciolto con acqua per produrre salamoia che viene inviata, unita alla salamoia da sale marino, alla depurazione dopo passaggio nella vasca (D 676).

Dal sedimentatore SD 671, la soluzione decantata, per sfioro, passa nel serbatoio D 671 unendosi a quella recuperata dalle centrifughe.

La soluzione sodica del D 671 (salvo una parte esigua, utilizzata per ridisciogliere, nella vasca D 686, cloruro sodico separato in fasi successive) costituisce l'alimentazione di un terzo concentratore (CD 661) con scambiatore scaldato con vapore a 12 At e preriscaldato che utilizza le condense di questo. In questo terzo concentratore, per effetto dell'ulteriore concentrazione della soluzione, si ha la cristallizzazione di altro cloruro sodico e di solfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); questi sali confluiscono, dal fondo del CD 661, alla vasca D 673. Lo "slurry" del D 673 viene alimentato ad un sedimentatore (SD 673), dall'alto del qua

le, per traboccamento, la soluzione povera di sale cristallizza to ricicla nella vasca D 673, mentre dal fondo si alimenta una centrifuga (CTR 673) che separa la soluzione dai cristalli di cloruro sodico e solfato sodico; questi ultimi vengono scaricati nella vasca D 675, mentre la soluzione sodica ritorna al D 673.

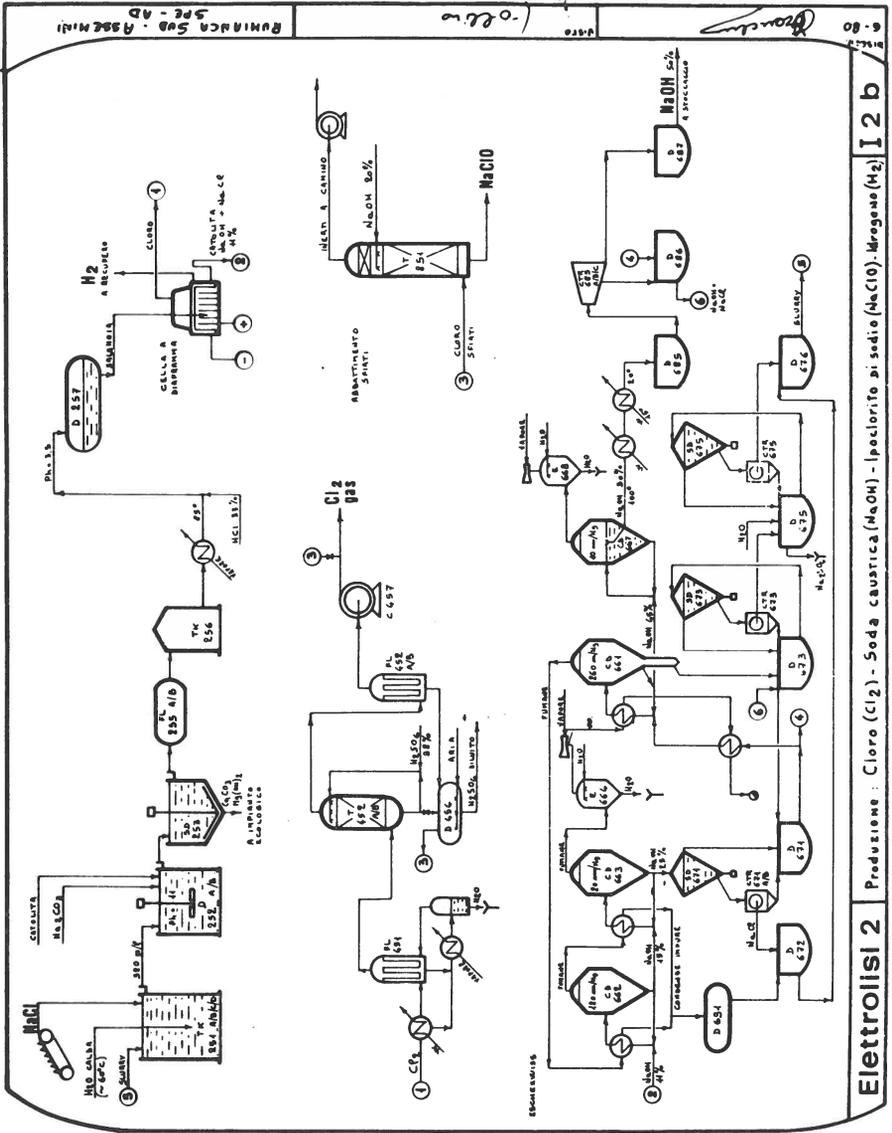
L'insieme della vasca D 675, del sedimentatore SD 675 e della centrifuga CTR 675 costituiscono l'impianto di desolfatazione (eliminazione del solfato sodico), che viene tenuto in marcia solo quando il tenore di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nella salamoia in ciclo lo giustifica. Se l'impianto di desolfatazione rimane fermo, i cristalli scaricati dalla centrifuga CTR 673 vengono inviati direttamente nella vasca D 676, dalla quale si alimenta la preparazione della salamoia.

La soluzione sodica concentrata al 45% nel CD 661 viene inviata ad un concentratore sotto vuoto (CD 667) detto "flash" e si concentra fino al 50%; per traboccamento continuo dal CD 667 viene inviata ad un circuito di raffreddamento che ha lo scopo di cristallizzare il sale ancora disciolto. Il circuito di raffreddamento è costituito da una batteria di quattro refrigeranti in serie, i primi due ad acqua di torre e i successivi ad acqua sottoraffreddata in apposito circuito frigorifero.

La soluzione raffreddata si raccoglie nella vasca D 685, e quindi inviata a tre centrifughe (CTR 685 A/B/C), dove avviene la separazione della soluzione limpida di NaOH al 50%, dallo "slurry" del cosiddetto sale triplo ( $5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NaCl} \cdot 4\text{NaOH}$ ). La soluzione sodica, attraverso la vasca D 687, viene inviata a stoccaggio, il sale triplo viene scaricato dalle centrifughe (nella vasca D 686, dove il cloruro sodico viene riportato in soluzione con soluzione sodica impura proveniente dal D 671, e inviato nella vasca D 673.

#### 5.0.0. SOSTANZE IMPIEGATE. CENNI SULLA LORO PERICOLOSITA'

In Tab. 5 è riportato un elenco delle sostanze in gioco nelle varie fasi del processo produttivo, con l'indicazione di alcune caratteristiche chimico-fisiche e del tipo di pericolosità.



6-80

**Elettrolisi 2** Produzione : Cloro ( $Cl_2$ ) - Soda caustica ( $NaOH$ ) - Ipoclorito di sodio ( $NaClO$ ) - Mergame ( $H_2$ ) I 2 b

TAB. 5 - Principali sostanze impiegate

Sostanza	Formula chimica	Temperatura fusione(°C)	Temperatura ebollizione al atm(°C)	Pericolosità	
Materie prime	Cloruro di sodio	NaCl	804	1490	
Prodotti finiti	Cloro	Cl <sub>2</sub>	-101	-34,5	Irritante, tossico
	Soda caustica	NaOH	318	1390	Irritante
	Idrogeno	H <sub>2</sub>	- 259	-252	Infiammabile, forma miscele esplosive con cloro e aria
	Ipoclorito di sodio	NaClO	in soluzione acquosa		-----
Altre sostanze in gioco	Mercurio	Hg	-38,85	357,33	Tossico
	Composti di mercurio	-	-	-	Tossici
	Titanio	Ti	1730	>3000	---
	Grafite	C	-	-	Polvere tossica
	Ebanite	-	-	-	---
	Amianto	-	-	-	Fibrogeno, cancerogeno
	PVC	(-H <sub>2</sub> CCHCl-)n	-	-	-
	Acido cloridrico	HCl	-111	83,1	Irritante, tossico
	Carbonato di sodio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	---
	Carbonato di bario	BaCO <sub>3</sub>	-	-	Tossico
	Cloruro di bario	BaCl <sub>2</sub>	960	-	Tossico
	Acido solforico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,4	315+338	Irritante
	Difluoroclorometano Freon 22	CHF <sub>2</sub> Cl	-160	-40,8	---
	Solfuro	Na <sub>2</sub> S	920	-	Irritante, infiammabile, a contatto con acidi libera gas tossici
	Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	180+182	-	cancerogena
	Idrazina	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	-51,7	119,4	Tossica, irritante cancerogena, vapori esplosivi
	Sodio boroidruro	NaBH <sub>4</sub>	-	-	Infiammabile
	Carboni attivi e precoat	-	-	-	---

## 6.0.0. RISCHI E PROVVEDIMENTI DI PREVENZIONE TECNICA

### 6.1.0. Mercurio

Nella maggior parte degli impianti a mercurio (non considerando né quelli recentissimi né quelli molto vecchi) le fonti di inquinamento da mercurio dell'aria ambiente in sala celle sono legate prevalentemente alle emissioni dalle testate entrata e uscita delle celle e dai disamalgamatori, oltre che alle perdite da pompe, flangie ecc. Sono inoltre da considerare le operazioni di manutenzione di pulizia che comportano l'apertura delle celle e dei disamalgamatori, ed infine il recupero del mercurio dai canaletti collettori, ecc.

I possibili rimedi comportano celle di costruzione completamente chiusa in tutte le loro parti (comprese le testate entrata e uscita), uscite soda dai disamalgamatori a tenuta stagna, pompe del mercurio di tipo chiuso) nonché particolari accorgimenti sul circuito del mercurio come l'uso di rondelle e giunti elastici per evitare sgocciolamenti alle giunzioni imbullonate, ecc.

Inoltre le testate entrata e uscita celle e le eventuali baccinelle del mercurio vanno poste sotto aspirazione.

La frequenza delle aperture delle celle per la pulizia dei burru di mercurio può essere ridotta aumentando la pendenza dei fondi fino a limiti ottimali. Alla pulizia a cella aperta previo svuotamento si possono anche intercalare lavaggi della cella senza dover procedere alla sua apertura: tali lavaggi sono effettuati inserendo elettricamente la cella ma lasciando che la salamoia continui a circolare, mentre si interrompe e si ripristina il flusso fermando e riattaccando la pompa. Recentemente è stato anche messo a punto un dispositivo meccanico, manovrabile dall'esterno della cella, che consente di effettuare comunque la pulizia della cella senza doverla aprire (previa esclusione elettrica della cella stessa e suo parziale svuotamento), con minori tempi di fermata e minore impiego di manodopera (°).

---

(°) *Brevetto Montedison. Vedi Proceedings of the Oronzio De Nora Symposium: Chlorine Technology, Venezia, Maggio 1979, p.293.*

continua pagina seguente

D'altra parte opportuni accorgimenti sono stati introdotti anche per migliorare le condizioni di effettuazione della pulizia a cella aperta, per la quale gli operatori devono comunque essere forniti di protezioni personali: in particolare la pulizia può essere eseguita sotto battente d'acqua e la successiva prova di scorrimento del mercurio essere effettuata con la cella coperta da un sottile foglio trasparente di polietilene (°°).

Altre operazioni di manutenzione quali la revisione o il cambio anodi possono essere effettuate sotto cappe aspirate su appositi piani di lavoro all'estremità della sala celle o, meglio ancora, in una officina appositamente attrezzata per il montaggio e smontaggio di pacchi anodici (°°°).

Anche l'apertura del disamalgamatore per manutenzione (sostituzione del riempimento di grafite indicativamente ogni 3+4 anni) può essere effettuata sotto apposite cappe, oppure ancora non essere effettuata in sala celle ma in una officina appositamente attrezzata, previa sostituzione dell'intero disamalgamatore con uno di ricambio.

---

nota (°) della pagina precedente

*Si tratta in sostanza di una specie di rastrello in titanio che in posizione di riposo è piazzato entro la cella dalla parte della testata entrata e che per la pulizia del fondo viene spinto dall'esterno, agendo su due aste (manici) allungabili, fino alla testata d'uscita, dove trascina i burri di mercurio. La pulizia della cella con un siffatto metodo può essere effettuata ad es. con cadenza mensile. Il metodo è già applicato presso l'impianto di Porto Marghera.*

*(°°) Si osservi che durante le pulizie e le manutenzioni a cella aperta, il fondo (in acciaio) della cella funziona da conduttore di corto circuito per l'esclusione elettrica della cella stessa, per cui rimane caldo anche dopo la fermata.*

*(°°°) In tal caso i pacchi anodici sono trasportati all'estremità della sala celle mediante carro ponte e calati nel sottosala su un apposito carrello che provvede poi al trasporto in officina.*

Il mercurio che cade sul pavimento della sala sia durante la manutenzione che durante l'esercizio normale delle celle (perdite nelle manipolazioni, sgocciolamenti, ecc.) deve subito essere raccolto in modo da evitare la sua evaporazione nell'aria ambiente. A tale scopo gli impianti più moderni possono disporre di un sistema centralizzato di aspirazione fornito di diverse manichette piazzate nei punti più opportuni per recuperare il mercurio dal pavimento (°).

Tutti i flussi d'aria aspirati ad es. dalle testate entrata e uscita celle, dalle eventuali bacinelle del mercurio, dalle diverse cappe mobili e fisse usate per i lavori di manutenzione, sia in sala celle che nell'officina di riparazione, dall'eventuale sistema centralizzato di aspirazione disposto in sala celle per il recupero del mercurio dal pavimento, ecc. vanno soggetti a processo di demercurizzazione (ad es. tramite adsorbimento su carbone attivo).

#### 6.2.0. Cloro

Una analisi anche sommaria delle possibili fonti di emissione di cloro in un impianto dove il cloro è prodotto, manipolato, stoccato riguarderebbe una casistica troppo ampia per essere condensata in queste brevi note. D'altra parte già esistono pubblicazioni specialistiche che trattano, vuoi in forma schematica (°°) vuoi con taglio più approfondito (°°°) i problemi connessi con i materiali, apparecchi e accessori (pompe e compressori, tuba=

---

(°) *Se il pavimento non è opportuno (impermeabile, liscio, inclinato verso canaletti collettori, e, naturalmente, integro), il mercurio vi può penetrare in modo irrecuperabile.*

(°°) *Cloro, Manuale pratico di sicurezza, Centro Informazioni cloro e suoi derivati, Milano, 1974.*

(°°°) *Le Chlore, Institute National de Recherche e de Sécurité (I.N.R.S.), Paris, 1970.*

zioni, raccordi, guarnizioni, ecc.), la messa in marcia di im=  
pianto, le operazioni di manutenzione, i contenitori per cloro  
liquido (tipi, regolamentazione, riempimento e svuotamento, ecc.),  
l'eventualità di fughe di cloro, gli apparecchi e i materiali di  
protezione, le misure di sicurezza e le istruzioni per il soccor=  
so.

Per quanto concerne in particolare l'elettrolisi con celle mer=  
curio si può ricordare che fughe possono verificarsi in seguito o  
a disfunzioni dell'impianto (ad es. quando le celle, normalmente  
in leggera depressione, vanno in pressione; oppure quando corto  
circuiti locali interni danneggiano la copertura di gomma)(°).

Prima dell'apertura delle celle per manutenzione devono esse=  
re messe in atto idonee procedure di bonifica (lavaggio con aria  
e con acqua).

Un ultimo aspetto da sottolineare è che l'impianto di produ=  
zione di ipoclorito sodico (per assorbimento del cloro (°°) in  
soluzione di soda caustica), deve comunque costituire una sorta  
di valvola di sicurezza in grado di assorbire per intero, per qual=  
siasi emergenza a valle, la produzione di cloro dell'impianto di  
elettrolisi a funzionamento forzato, fintanto che non sia possi=  
bile ripristinare le condizioni di esercizio antecedenti all' e=  
mergenza, oppure fermare l'impianto secondo la procedura standard  
(occorre all'incirca un quarto d'ora). Pertanto l'aspirazione sul=  
la linea dell'ipoclorito deve essere in grado di assicurare la  
giusta depressione anche in caso di collegamento con tutte le cel=  
le, inoltre deve essere garantita la possibilità di aspirazione e  
anche nel caso di interruzione generale dell'energia elettrica,  
ad es. mediante un eiettore a vapore di sicurezza ad intervento  
automatico, oppure, più frequentemente, usufruendo di una rete di  
energia elettrica di emergenza collegata a generatori diesel.

---

(°) Negli impianti più vecchi fuoriuscite di cloro si hanno an=  
che durante le manovre manuali di spostamento dei tubi (a foggia  
di archi) di uscita dalle celle o per collegamenti all'impianto  
ipoclorito (di emergenza, per manutenzioni, ecc.), o peggio anco=  
ra per cambi di destinazione del cloro a diversi utilizzatori.

(°°) Di solito proveniente dagli incondensabili della liquefazio=  
ne cloro, ("scappamento") e dal degasaggio di serbatoi, cisterne,  
ecc.

### 6.3.0. Rischio derivante dall'impiego dell'amianto

Come si è visto, l'amianto è necessario per formare il diaframma nelle celle DIAMOND. Quando la cella va in manutenzione, viene aperta, smontata, lavata per asportare l'amianto esausto ed, infine, è necessario ricostruire il diaframma di amianto. Tutto ciò comporta la necessità di manipolare l'asbesto, sulla cui pericolosità è superfluo soffermarci.

Tra le varie fasi di preparazione del diaframma, quella più pericolosa è senza dubbio la fase di pesatura, dosaggio e trasferimento dell'amianto nella vasca di umidificazione; un provvedimento di prevenzione è quello di realizzare le fasi di lavorazione indicate con manipolatori telecomandati, per intenderci sul tipo dei sistemi usati per le sostanze radioattive, consentendo così che l'operatore si trovi in un locale diverso da quello in cui avviene l'apertura dei sacchi e la possibilità di diffusione nell'ambiente delle fibre tossiche.

Un secondo tipo di provvedimento, che richiede tolleranza dell'operatore, è quello di scegliere opportuni indumenti di protezione individuale.

### 6.4.0. Microclima (=)

Il calore disperso (per convezione e irraggiamento) dalle celle e dai disamalgamatori (rispettivamente funzionanti sui 70:80 e sui 110:120°C) può determinare nella sala elettrolisi condizioni microclimatiche che durante il periodo estivo sono al limite dell'accettabilità già per lavoro continuativo leggero (ad es. attività di normale sorveglianza) e addirittura non sono più compatibili con lavoro continuato per tutte le attività che comportano sforzo fisico (montaggi e smontaggi, manutenzioni, pulizie, ecc.) (°).

---

(=) vedi anche prevenzione: Parte speciale

(°) *Un provvedimento semplice e utile per diminuire il calore disperso può essere quello di avvolgere i disamalgamatori con sottili fogli riflettenti.*

La situazione generale microclimatica in sala celle viene comunque a dipendere oltre che dalle condizioni meteorologiche esterne e quindi dall'ubicazione dell'impianto, dalle caratteristiche costruttive della sala celle (sala chiusa o senza pareti laterali, disposizione relativa e rapporto tra le superfici di entrata e di uscita dell'aria, rapporto tra vuoti e pieni nel grigliato di separazione tra sopra - e sottosala (°), ecc.), dalle caratteristiche costruttive generali dell'impianto (ad es. la posizione ove sono installati i disamalgamatori: a centro sala oppure verso l'esterno (°°)), ecc.

L'efficacia della aereazione naturale della sala celle non sembra essere molto accresciuta dall'adozione di sistemi ad estrazione statici che sfruttano anche un effetto aggiuntivo di aspirazione creato dal vento, effetto in generale secondario rispetto al tiraggio indotto dal calore disperso dalle celle e dai disamalgamatori. In alcuni casi la situazione può migliorare ricorrendo alla ventilazione artificiale mediante estrattori meccanici assiali di grande sezione e basso numero di giri, montati su adatti ammortizzatori e collocati su torrette sufficientemente alte poste sul tetto della sala (°°°)

#### 6.5.0. Altri rischi specifici

- Rumore (sorgenti: ventole, compressori, pompe, ecc.).
- Campi magnetici (l'ampereaggio delle celle può raggiungere i 500.000 A per quelle a mercurio e i 150.000 A per quelle a diaframma).

---

(°) Soprattutto è importante la variazione di tale rapporto passando dalle zone perimetrali (dove sono situate le entrate d'aria) al centro della sala in modo che l'aria possa arrivare uniformemente anche al centro della sala o comunque alle zone più lontane dalle entrate d'aria.

(°°) L'installazione dei disamalgamatori può essere prevista anche fuori dalla sala celle, come realizzato in alcuni impianti recenti (in Italia: l'impianto di Brindisi).

(°°°) Le specificazioni e gli accorgimenti indicati sono volti a minimizzare l'inconveniente che potrebbe derivare dalla adozione di questa soluzione, consistente nella elevata rumorosità.

- Amianto (celle a diaframma, vedi 2.1.0).
- Esplosioni (idrogeno e aria nei disamalgamatori, specie durante le manutenzioni se non sono messe in atto idonee procedure di bonifica; idrogeno e cloro nei liquefatori).

#### 7.0.0. ORGANIZZAZIONE DEL LAVORO. BREVE DESCRIZIONE DELLE MANSIONI (°)

L'organizzazione del lavoro, per quanto concerne le mansioni, dipende molto dal grado di meccanizzazione, strumentazione e automatizzazione degli impianti, per cui può variare anche notevolmente a seconda dell'età, capacità produttiva, grado di integrazione, ecc. degli impianti stessi.

A titolo puramente indicativo si riporta qui di seguito un elenco schematico delle mansioni relativamente a moderni impianti a mercurio equipaggiati con anodi DSA<sup>(R)</sup>, inseriti in centri petrolchimici.

Sorveglianti sala celle. Controllano l'andamento del processo di elettrolisi rilevando alcuni parametri di funzionamento (temperature, densità, portate, ecc.) ed effettuando dei controlli analitici (concentrazione di sodio nella amalgama, tenore di idrogeno nel cloro, ecc.). Trascorrono in sala celle gran parte del turno di lavoro. Posizioni lavorative tipiche: alle testate celle.

Addetti revisione celle e disamalgamatori. Eseguono principalmente le seguenti operazioni: pulizia delle celle (rimozione dei burri dal fondo), sostituzione degli anodi, sostituzione e riparazione dei coperchi, pulizia dei disamalgamatori, sostituzione del riempimento di grafite dei disamalgamatori, ecc.

---

(°) Per questo paragrafo 7.0.0. e il precedente 6.0.0. vedi anche: B.Mazza, "Nocività nell'industria chimica: impianti elettrochimici per la produzione di cloro-soda con celle a catodo di mercurio", *La Chimica e l'Industria* 59,572 (1977); B.Mazza, "Impianti elettrochimici per la produzione di cloro-soda", *Atti del seminario: "Nocività nell'industria chimica" organizzato dalla Società Chimica Italiana (Sezione piemontese) e dall'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Torino a Torino, marzo - aprile 1976*, Libreria Editrice Universitaria Levrotto e Bella, Torino, 1978, pag.97.

Trascorrono in sala celle una parte rilevante del turno di lavoro, a meno ch  non esista un'officina appositamente attrezzata per le revisioni (vedi 6.1.0.).

Addetti recupero mercurio. Eseguono lavaggi con acqua del pavimento della sala celle o di superfici varie delle strutture e delle apparecchiature sulle quali pu  depositarsi del mercurio. Provvedono al recupero del mercurio metallico dai pozzetti e dai cunicoli di raccolta e da chiusure idrauliche, usando attrezzature varie (mestoli, secchi, palette, ecc.). Trascorrono in sala celle una buona parte del turno di lavoro.

Assistenti. Coordinano il lavoro degli operai nella conduzione dell'impianto, trascorrendo anche un certo tempo anche in sala celle.

Addetti circuito salamoia. Hanno il compito della conduzione del circuito salamoia nelle sue varie sezioni. Operano sempre all'esterno della sala celle.

Addetti trattamento cloro. Si occupano del raffreddamento, essiccamento, compressione, liquefazione, stoccaggio e spedizione del cloro. Operano sempre all'esterno della sala celle.

Addetti stoccaggio soda. Si occupano della filtrazione soda e della movimentazione della soda e dell'ipoclorito di sodio. Operano sempre all'esterno della sala celle.

Quadristi. Verificano i vari quadri di controllo dell'impianto, eseguono operazioni a distanza, registrazioni, ecc. Operano sempre all'esterno della sala celle.

## A P P E N D I C E

### "L'USO DEL CALCOLATORE PER UNA CORRETTA CONDUZIONE DEL PROCESSO A CATODO DI MERCURIO"

#### PREMESSA

Sebbene su scala mondiale (per motivi sia energetici che ecologici) le celle a diaframma stanno lentamente soppiantando le tradizionali celle a catodo di mercurio, in Italia circa il 90% della produzione di cloro è ancora ottenuta con quest'ultimo processo.

La tecnologia con celle a mercurio, d'altra parte, è molto più delicata e complessa, ed è per questa ragione che gli impianti a conduzione più moderna prevedono numerosi automatismi al fine di garantire un più alto grado di sicurezza, un più elevato rendimento produttivo.

Il parametro di conduzione più importante in questo tipo di processo risulta essere la distanza anodo-catodo. Pertanto, l'abbinamento di un CALCOLATORE ELETTRONICO per la regolazione automatica della corrente e della tensione applicata ad ogni singola cella si rivela quanto mai utile e necessario per "pilotare" il processo stesso, evitando il più possibile i frequenti rischi di pericolosi corto-circuiti.

## CONFIGURAZIONE DEL SISTEMA (°)

- 1) E' costituito da due Unità Centrali T/1600 della TELEMECANIQUE con 24 K voci di memoria, intercambiabili nel controllo del processo.  
Delle due Unità, una è in funzione e l'altra in "Stand-by", con commutazione automatica in caso di fuori servizio dell'Unità "Master".
- 2) La rilevazione dei dati (circa 1500 punti analogici di misura) è eseguita tramite Unità Periferiche denominate C/16 (una per cella), che, dietro richiesta del Sistema Centrale, forniscono se realizzate e convertite digitalizzate, le misure dei dati suddetti.
- 3) il Sistema è completato dalle seguenti Unità:
  - due teletype per "colloquio" con l'operatore
  - due unità video per la visualizzazione delle varie grandezze che interessano ogni singola cella
  - due stampanti parallele del tipo TALLY per la stampa dei fogli di marcia, dei segnali d'allarme, della situazione delle celle, ecc.
  - due pulsantiere per l'azionamento semiautomatico dei motori=ni di regolazione distanza anodo-catodo e di altre funzioni
  - un lettore veloce di banda perforata
  - un perforato veloce di banda.

---

(°) Come cristallizzato presso lo Stabilimento A.

## FUNZIONI SVOLTE

La funzione fondamentale del calcolatore è la regolazione automatica della tensione applicata ad ogni cella, nonché della corrente di elettrolisi.

In breve, i suoi compiti peculiari sono:

- Controllo della distanza anodo-catodo ed allineamento automatico della distanza stessa al fine di ottimizzare il rendimento della cella evitando le dispersioni di corrente per effetto chimico (condizione di minima distanza) (°).
- Rilevazione e visualizzazione tramite video della corrente e della tensione di ogni singola cella.

La rilevazione dei dati è effettuata con una scansione completa ogni due secondi.

A richiesta, è possibile avere anche la stampa dei dati. Con questa elevata frequenza di scansione è possibile individuare e segnalare con tempestività le varie anomalie di funzionamento, quali fenomeni di cavitazione, di 'corto', etc.

- Calcolo e segnalazione correnti e tensioni in allarme. Si ha la corrente di allarme quando si supera di un'aliquota percentuale prefissata la corrente media della cella; si ha la tensione di allarme quando essa è inferiore ad un certo valore minimo, definito cella per cella, (tale tensione si può considerare come tensione di incipiente corto-circuito).

In caso di superamento del valore di allarme, viene azionato il sollevamento del pacco anodico interessato alla segnalazione di allarme (°°).

- Stampa foglio di marcia con calcolo degli specifici e situazioni singole celle (indicazione di inserimento o non inserimento della tensione media etc.).

---

(°) E' importante soprattutto in caso di fondo cella non perfettamente levigato con rischio di scarica di idrogeno e con rischio di corto circuiti per squilibri di corrente.

(°°) Dal punto di vista della sicurezza esiste un'ulteriore protezione realizzata con logica cablata indipendente dal calcolatore con la funzione di mandare tutte le celle in blocco in caso di corto circuito.