

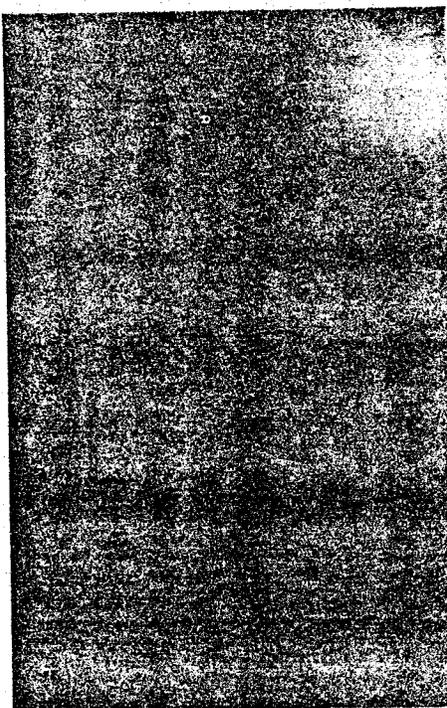
di Angelo Borroni
Bruno Mazza
Giuseppe Nano

C'è del nuovo nel cloro-soda (I)

I tradizionali processi a mercurio e a diaframma hanno raggiunto nelle moderne unità produttive di grande potenza i limiti tecnicamente possibili. Con il nuovo processo a membrana si possono perseguire obiettivi più avanzati: la realizzazione di unità produttive piccole e flessibili, e tuttavia economicamente valide, una ulteriore sensibile riduzione dei consumi energetici, l'eliminazione dei rischi ambientali interni ed esterni.

Come è ben noto, nella pratica industriale il cloro e la soda caustica sono ottenuti simultaneamente per elettrolisi del cloruro di sodio, nel rapporto stechiometrico di 1,13 t di soda per ogni tonnellata di cloro. L'elettrolisi è tradizionalmente 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.

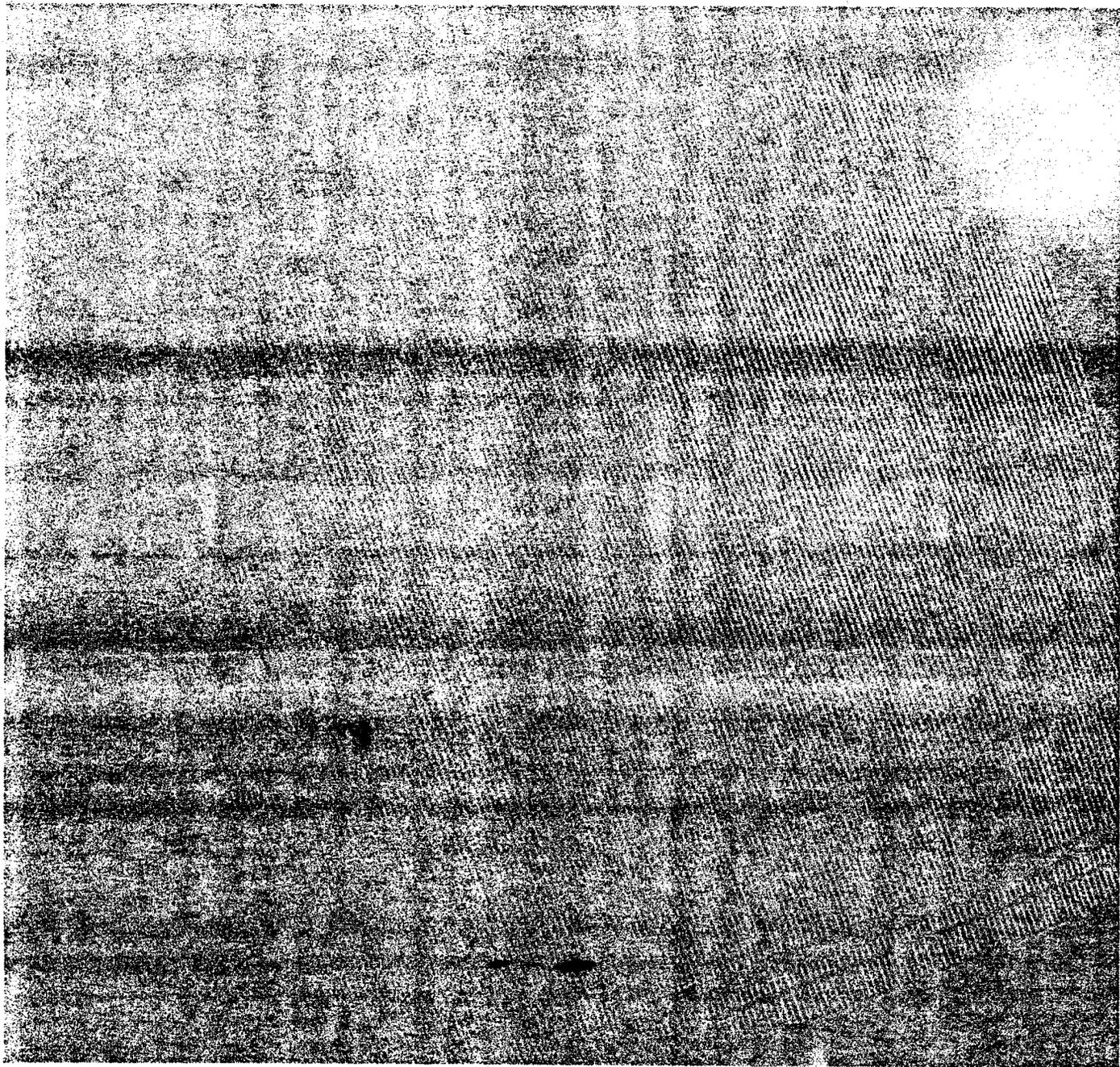
Nel corso degli anni '70, soprattutto per ragioni ecologiche, si è verificato uno spostamento dal proces-



so a mercurio verso quello a diaframma. A titolo di esempio sono riportate in Tab. 1, 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. E' peraltro 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, la cui utilizzazione come materia per l'elettrolisi, invece del sale solido, 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 (vedi Fig. 1).

La capacità di produzione mondiale



Anodo DSA[®] per celle a mercurio. DSA significa Dimensionally Stable Anode (in quanto non subisce alcuna variazione dimensionale durante l'impiego). Messi a punto dalla De Nora, gli anodi DSA 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%. I vantaggi che si ottengono con gli anodi

DSA, rispetto a quelli di grafite, si possono ricondurre, brevemente, ai seguenti effetti finali: riduzione dei costi di investimento e di funzionamento per unità di prodotto, riduzione del consumo specifico di energia elettrica (dell'ordine del 15÷20%), aumento della purezza del cloro prodotto.

C'è del nuovo nel cloro-soda

di cloro nel 1978 era di 36 milioni di t/a. In Italia la capacità produttiva di cloro alla fine degli anni '70 era di circa 1,4 milioni di t/a, pressochè tutta coperta dal processo a mercurio: i principali impianti sono elencati in Tab. 2 (a fronte di questa capacità produttiva, la produzione italiana di cloro è stata nel 1980 di appena 830.000 t dopo aver raggiunto gli 1,1 milioni di t nel 1973 ed ancora superato il milione di t nel 1974, 1976 e 1977).

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 ricoperta di amianto, le quali attraversano trasversalmente il cassone elencati in Tab. 2 (a fronte di sone, 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).

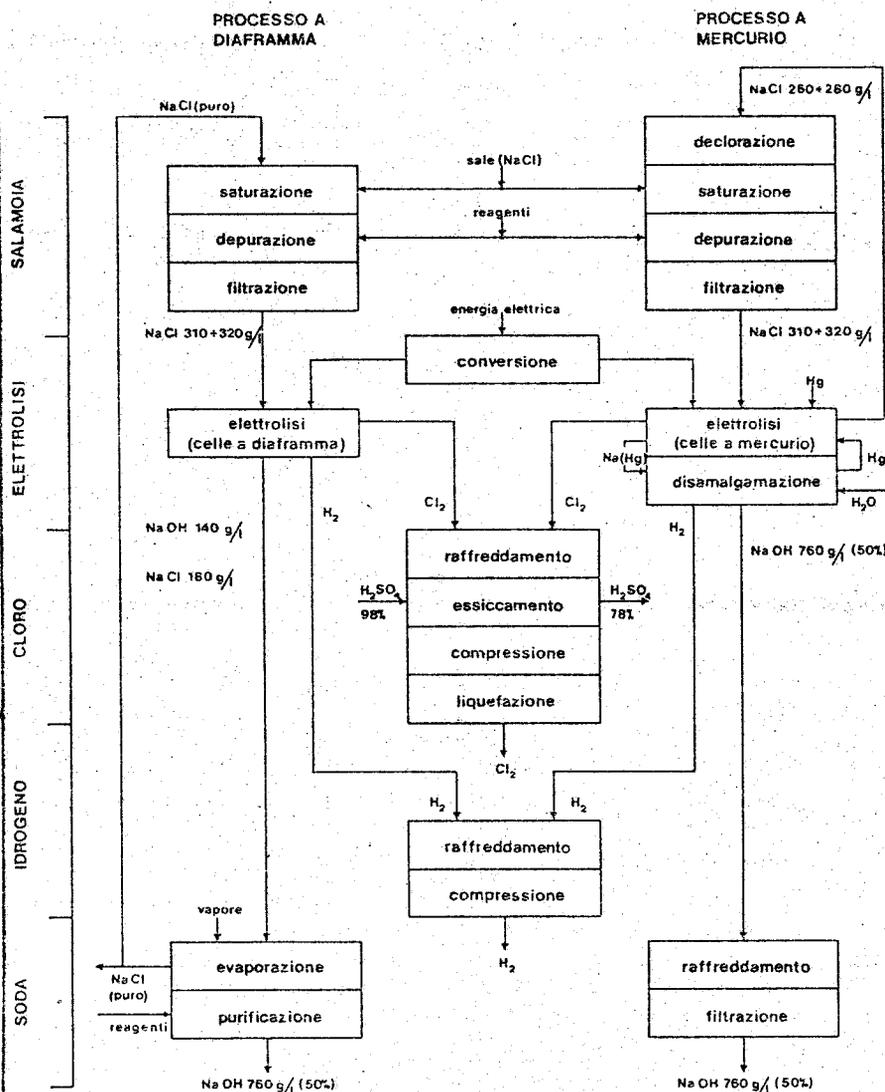
Tra una camera catodica e l'altra sono inseriti, saldati al rivestimento di titanio del fondo, gli anodi di titanio attivato DSA^R, pure a struttura aperta (rete, oppure lamiera stirata o forata), sui quali avviene la scarica del cloro. Il fondo è collegato con le barre positive. Il coperchio della cella, 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. 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 ac-

ciaio con diaframma di amianto) da un lato e di una parte anodica (lamiera stirata in titanio attivato) dal lato opposto, con elettrodi fatti a « dita » in modo da incastrarsi gli uni negli altri (Fig. 4a) (e quindi avere una grande superficie in piccolo spazio). Lo scomparto anodico di ciascuna cella elementare è collegato all'alimentazione della sala-

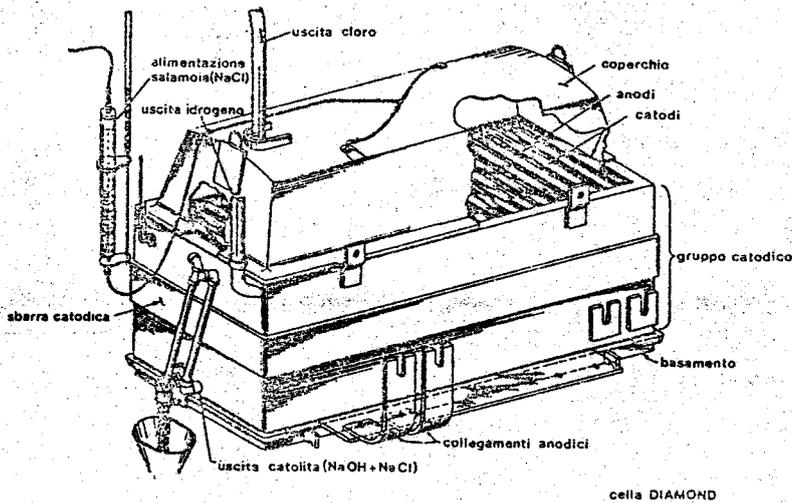
Fig. 1 - Schemi comparativi del processo a diaframma e del processo a mercurio per la produzione di cloro e soda.



Le principali differenze sono sintetizzabili nei seguenti punti:

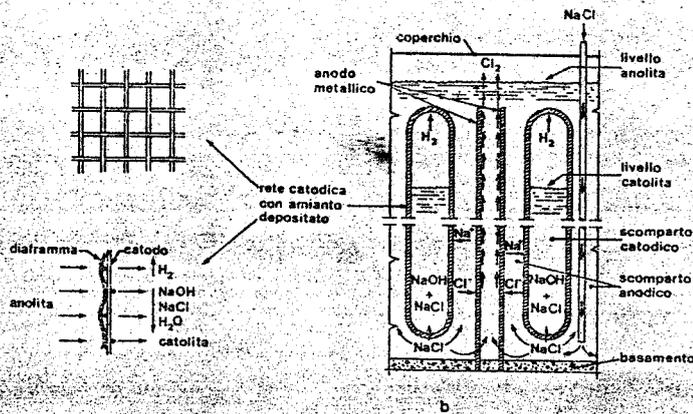
- il processo a diaframma produce soda caustica diluita e impura di cloruro sodico, mentre il processo a mercurio produce soda caustica pura e concentrata;
- il processo a diaframma richiede un minor consumo specifico di energia elettrica (vedi Tab. 3 e 4), ma richiede un consumo aggiuntivo di vapore per la concentrazione della soda;
- il processo a diaframma presenta rischio da amianto nella preparazione dei diaframmi; il processo a mercurio presenta rischio da mercurio interessante sia l'ambiente di lavoro che l'ambiente esterno.

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

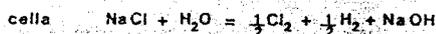
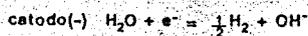
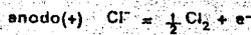


cella DIAMOND

a



b



moia 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. I principali dati di funzionamento delle celle a diaframma monopolari e bipolari sono riportati in Tab. 3.

Celle a mercurio

Lo schema di funzionamento delle celle a mercurio è illustrato in 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 piano e non deve assolutamente presentare dislivelli che pregiudichino la sua perfetta copertura da parte del film di mercurio, pena la possibilità di esplosioni per scarica di idrogeno sull'acciaio catodico non coperto (cloro e idrogeno formano miscela esplosiva se il tenore di idrogeno supera il limite del 6% in volume) e comunque la possibilità di squilibri di corrente. Affacciati alla superficie catodica formata dal film di mercurio, ad una distanza di 2,5 - 3 mm che deve essere uguale in ogni punto della superficie stessa, stanno gli anodi di titanio attivato DSA^R costituiti da una struttura portacorrente saldata su un piano formato da rete stirata oppure da tondini posti a breve distanza l'uno dall'altro. (La superficie catodica può arrivare fino ad una estensione di 36 mq nelle celle di massima capacità di 450.000 A costruite dalla De Nora. 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, 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 se-

C'è del nuovo nel cloro-soda

zioni con altrettanti telai porta-anodi motorizzati, i quali possono essere sollevati, abbassati o inclinati dal comando automatico secondo necessità).

Il cloro che si sviluppa agli anodi 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 amalgama fluisce in una torre di disamalgamazione a riempimento di grafite opportunamente trattata (torre altrimenti detta disamalgatore, decompositore o riduttore), 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.

I principali dati di funzionamento delle celle a mercurio sono riportati in Tab. 4.

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 (tale eliminazione 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). 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. La depurazione è effettuata mediante aggiunta di reagenti chimici quali carbonato di sodio per precipitare il calcio e soda caustica per precipitare il ferro e il magnesio; spesso è necessario aggiungere anche un sale di bario

Tab. 1 - Variazioni negli anni '70 in alcuni paesi delle aliquote di capacità produttiva di cloro coperte dal processo a diaframma e da quello a mercurio

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

(*) Nel 1977 tali aliquote divengono: 65% per il processo a diaframma e 35% per quello a mercurio. Il « piano di conversione » messo in atto in Giappone dopo i ben noti casi di inquinamento industriale da mercurio di Minamata e Niigata (casi peraltro non riferentisi ad impianti cloro-soda ma ad altri tipi di industrie chimiche) con oltre un centinaio di morti e quasi un migliaio di intossicati, avrebbe dovuto portare alla scomparsa del processo a mercurio entro gli anni '70. In effetti il termine è slittato più volte e il piano dovrebbe essere portato a compimento per la fine del 1984, con un crescente utilizzo del nuovo processo a membrana.

Tab. 2 - Principali impianti cloro-soda in Italia alla fine degli anni '70 (*)

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 Cloroderivati	Tavazzano (Mi)	35.000	
Liquichimica	Ferrandina (Mt)	30.000	P, 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).

(**) P = nell'ambito di uno stabilimento petrolchimico; CVM = con annessa produzione di cloruro di vinile.

Tab. 3 - Tipici dati di funzionamento di moderne celle a diaframma

	Cella monopolare	Cella bipolare
Corrente (kA)	150	72
Densità di corrente (kA/m ²)	2,3	2
Tensione di cella (*) (V)	3,5	3,2
Rendimento di corrente (%)	96	96 ÷ 97
Consumo specifico di energia elettrica (**) (kWh/t di cloro)	2750	2550
Consumo specifico di amianto (g/t di cloro)	100	< 10

(*) Elementare nel caso di cella bipolare.

(**) In corrente continua.

Principali ditte costruttrici di celle a diaframma: De Nora/PPG Industries (Italia/USA), Diamond Shamrock e Hooker Chem. (USA), Dow Chem. (USA, solo per propri impianti), Solvay (Belgio, Idem).

(carbonato o cloruro) per precipitare i solfati (le impurezze citate 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 partecipazione entro lo strato alcalino del diaframma porta ad un suo rapido intasamento; nel secondo caso sono dannosi sia i metalli alcalino-terrosi che il ferro, 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 reat-

tivi, oltre agli insolubili introdotti col sale (i filtri sono poi controllati, in genere con salamoia).

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 concentrato in controcorrente (l'umidità deve essere eliminata perchè altrimenti sarebbe causa di corrosione degli apparecchi a valle). Segue infine

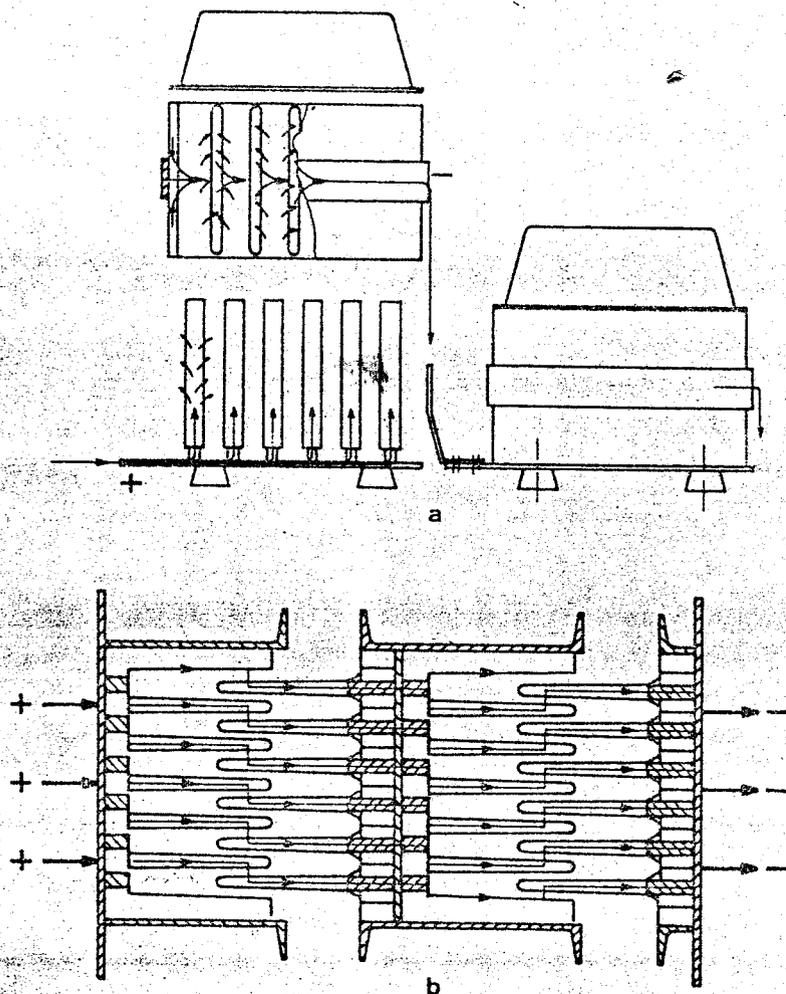
una sezione di compressione ed eventualmente di liquefazione del cloro essiccato, ad es. compressione a 2÷3 atm e raffreddamento tra -10 e -20 °C con fluido refrigerante freon 22 (la liquefazione del cloro, oltre che per il trasporto per la vendita a terzi, può essere necessaria anche nell'ambito di 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).

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 NaOH: 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 disamalgamatore, tuttavia quando esce essa deve essere filtrata, dopo raffreddamento, per separare sia il polverino di grafite (dovuto al continuo sgretolamento del riempimento del disamalgamatore), sia il mercurio metallico trascinati. Come filtri si usano candele porose di grafite o meglio filtri del tipo « precoat », cioè con la superficie filtrante costituita da un tessuto sintetico con sopra un opportuno deposito coadiuvante che viene rimosso e rin-

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).



C'è del nuovo nel cloro-soda

novato dopo ogni ciclo di filtrazione. Il mercurio trattenuto nel materiale filtrante può essere rimosso sia per controlavaggio che per distillazione.

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 (che poi è in genere un 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). Tali processi possono consistere in un trattamento con salamoia clorata che viene poi riciclata nelle celle (il mercurio metallico è così trasformato in calomelano, ma l'idrogeno resta contaminato da cloro), oppure, meglio ancora, in un adsorbimento su speciale carbone attivo che viene poi inviato al forno di distillazione.

Trattamento scarichi

Nel caso del processo a diaframma i fanghi provenienti dal decantatore e dai filtri della salamoia sono ispessiti e filtrati; la salamoia di recupero è riciclata al decantatore. Nel caso del processo a mercurio i fanghi provenienti dal decantatore e dai filtri della salamoia sono filtrati, eventualmente previo trattamento con ipoclorito sodico 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 carbonato di calcio e gli idrossidi di magnesio e di ferro, tutti costituenti dei fanghi, sono solubili in acido). Il pannello recuperato dal filtro è inviato alla discarica controllata, mentre il liquido filtrato è inviato all'impianto

Tab. 4 - Tipici dati di funzionamento di moderne celle a mercurio

Corrente (kA)	50 ÷ 300
Densità di corrente (kA/m ²)	10 ÷ 12,5
Tensione di cella (V)	4 ÷ 4,2
Rendimento di corrente (%)	96,5 ÷ 97
Consumo specifico di energia elettrica (*) (kWh/t di cloro)	3100 ÷ 3300
Consumo specifico di mercurio (g/t di cloro)	10 fino a 1 ÷ 2

(*) In corrente continua.

Principali ditte costruttrici di celle a mercurio: De Nora (Italia), Hoechst/Uhde, Krebskosmo e Krebs/BASF (Germania, RF), Olin Mathieson (USA), Kureha (Giappone), Nippon Soda (Giappone, solo per propri impianti), Pechiney (Francia, idem), Solvay (Belgio, idem), ICI (Gran Bretagna, idem).

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

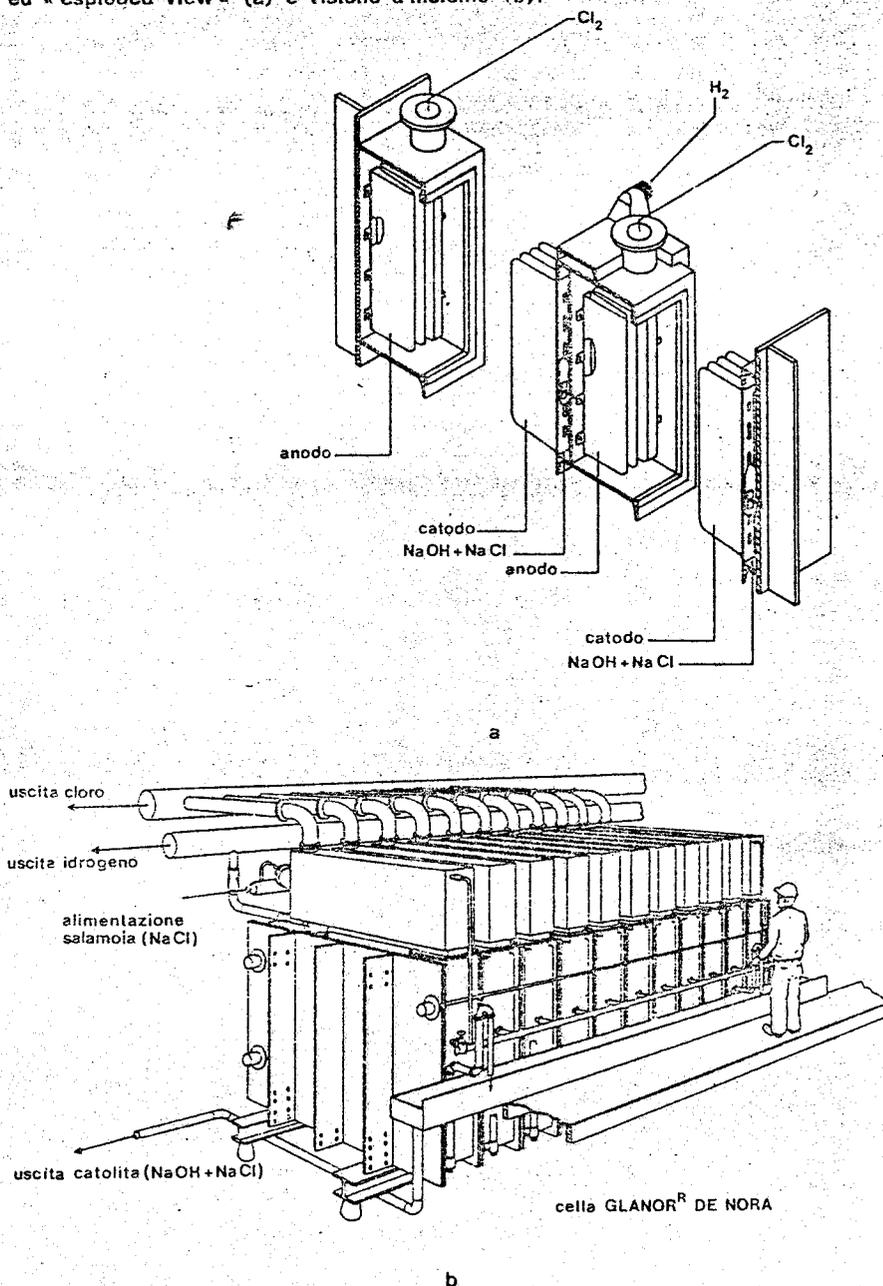
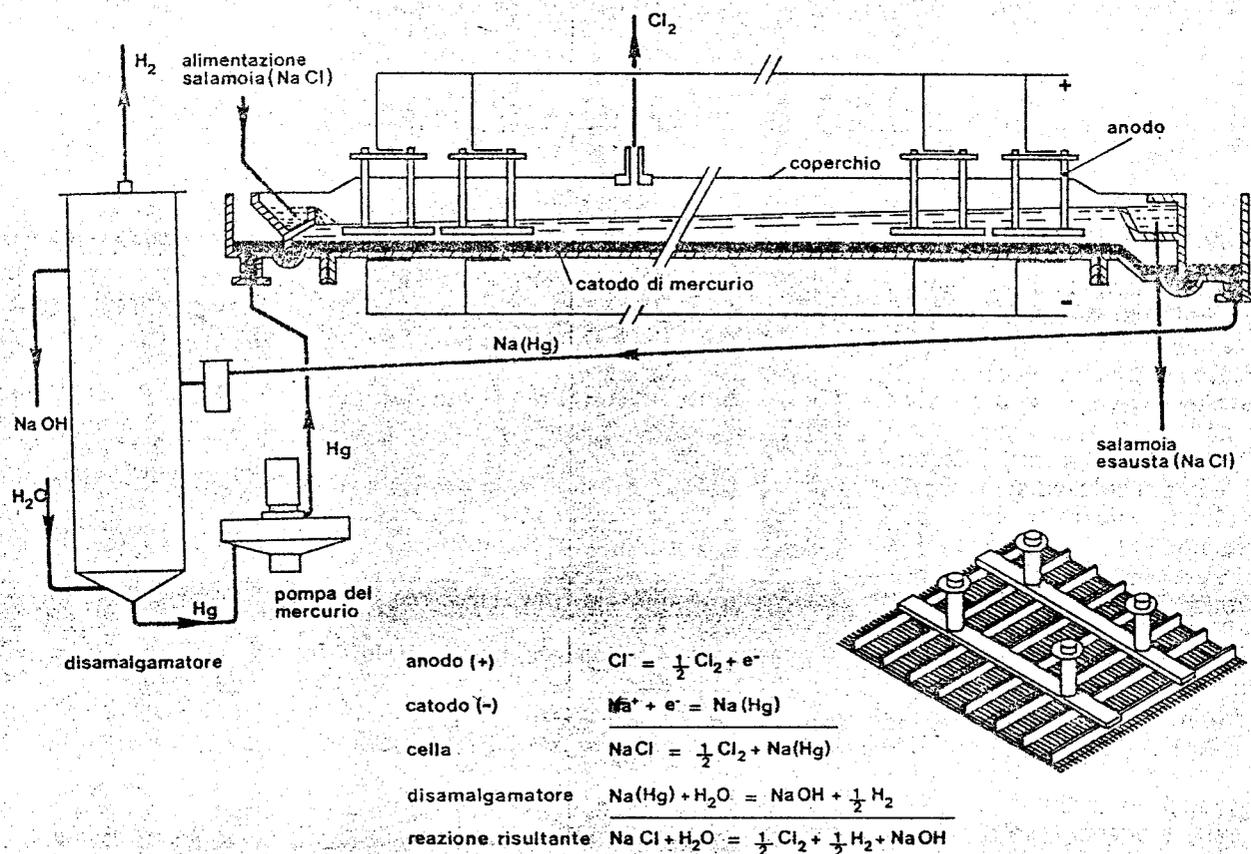


Fig. 5 - Cella a catodo di mercurio con disamalgamatore e schema di funzionamento. Nel particolare: l'anodo.



di demercurizzazione degli scarichi liquidi. In linea generale è possibile da un lato ridurre la concentrazione di mercurio nei fanghi da trattare non spingendo a fondo la decolorazione 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 anziché grezzo (in questo tipo di provvedimenti 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). Sempre nel caso del processo a mercurio, gli scarichi liquidi (spurgli salamoia, acque lavaggio testate celle, acque lavaggio filtri salamoia e soda, acque lavaggio celle ed altre apparecchiature, acque lavaggio pavimentazione e piani di lavoro in sala celle, acque trattamento fanghi) sono sottoposti a trattamento di demercurizzazione, che può essere essenzialmente di tre tipi:

— precipitazione del mercurio come solfuro mediante aggiunta di solfuro di sodio o di tiourea, e filtrazione su filtri del tipo « precoat » (oppure altro trattamento di separazione del precipitato, ad es. chiariflocculazione);

— ossidazione del mercurio a forma ionica mediante addizione di cloro, e suo assorbimento su particolari tipi di resine a scambio ionico;

— riduzione del mercurio a metallo mediante aggiunta di idrazina idrata o di sodio boroidruro, 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 arricchimento 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.

La seconda parte dell'articolo, con

la descrizione dei problemi ambientali e dei nuovi sviluppi delle celle a membrana sarà pubblicata in un prossimo numero di TC.

Chi è... Angelo Borroni

Nato a Bergamo il 9-8-1951. Laureato in ingegneria chimica al Politecnico di Milano nel 1976. Ricercatore presso il Dipartimento di Chimica-fisica applicata del Politecnico di Milano.

Chi è... Bruno Mazza

Nato a Torino il 27-10-1936. Laureato in ingegneria industriale al Politecnico di Milano nel 1961. Assistente dal 1962 e professore incaricato dal 1964 al Politecnico di Milano (Istituto di Chimica-fisica, Elettrochimica e Metallurgia, ora Dipartimento di Chimica-fisica applicata).

Chi è... Giuseppe Nano

Nato a Omegna (No) il 6-7-1948. Laureato in ingegneria chimica al Politecnico di Milano nel 1976. Ricercatore presso il Dipartimento di Chimica-fisica applicata del Politecnico di Milano.