



I VANTAGGI DEL PROCESSO A MEMBRANA

C'è del nuovo nel cloro-soda

di Angelo Borroni, Bruno Mazza, Giuseppe Nano

I nuovi sviluppi dei processi a membrana per la produzione di cloro-soda consentono notevoli vantaggi energetici, una maggiore semplicità di impianti, una notevole riduzione dei rischi ecologici.

La nuova tecnologia consente quindi unità produttive piccole eppure economicamente valide.

Dopo avere esaminato, in un precedente articolo (TC 5 1982) i tradizionali processi produttivi del cloro-soda (mercurio e diaframma) esaminiamo ora i problemi ambientali e le possibilità di sviluppo offerte dai nuovi processi a membrana.

Ambiente di lavoro

In tabella è riportato un elenco delle sostanze in gioco nelle varie fasi del processo produttivo (a diaframma o a mercurio), con l'indicazione del tipo di pericolosità. Per una quantificazione del rischio è

necessario conoscere anche le caratteristiche fisico-chimiche delle sostanze nelle condizioni di impiego, ma soprattutto non si può prescindere da una conoscenza approfondita degli impianti (tipo, età, stato di manutenzione, grado di meccanizzazione, strumentazione e automazione, ecc.) e dell'organizzazione del lavoro intorno ad essi (posizioni di lavoro, mansioni, operazioni svolte per tempo e frequenza, tipo di contatto con le diverse sostanze e relativa frequenza, ecc.).

Principali sostanze in gioco nelle varie fasi del processo cloro-soda, a diaframma o a mercurio

Fase	Sostanza	Diafr.	Merc.	Tipo di pericolosità
Trattamento salamoia	Cloruro di sodio	x	x	—
	Cloro		x	Soffocante, irritante
	Carbonato di sodio	x	x	—
	Soda caustica	x	x	Irritante
	Carbonato di bario	x	x	Tossico
	Cloruro di bario	x	x	Tossico
Elettrolisi	Acido cloridrico	x	x	Irritante
	Cloro	x	x	Soffocante, irritante
	Soda caustica	x	x	Irritante
	Idrogeno	x	x	Esplosivo con aria e cloro, infiammabile
	Amianto (silicato idrato di magnesio)	x		Cancerogeno, fibrogeno
	Mercurio		x	Tossico
Trattamento cloro	Cloro	x	x	Soffocante, irritante
	Acido solforico	x	x	Irritante
	Freon 22 (CHF ₂ Cl)	x	x	Tossico
	Freon 11 (CFCl ₃)	x	x	Tossico
	Ipcloirito di sodio	x	x	Irritante
Trattamento soda	Soda caustica	x	x	Irritante
	Mercurio		x	Tossico
	Grafite		x	Polvere tossica
Trattamento idrogeno	Idrogeno	x	x	Esplosivo con aria e cloro, infiammabile
	Mercurio		x	Tossico
	Carbone attivo		x	Tossico, irritante (per impurezze)
Trattamento scarichi	Solfuro di sodio		x	Irritante, infiammabile, a contatto con acidi libera gas tossici
	Tiourea (CS(NH ₂) ₂)		x	Cancerogena, tossica
	Idrazina idrata (N ₂ H ₄ · H ₂ O)		x	Cancerogena, irritante, tossica, vapori esplosivi
	Sodio boroidruro (NaBH ₄)		x	Infiammabile, tossico
	Mercurio		x	Tossico
	Cloro		x	Soffocante, irritante

Un confronto schematico tra i due processi a diaframma e a mercurio mostra che i problemi più grossi (a prescindere da quelli connessi alla comune presenza di cloro) derivano nell'un caso dall'impiego di amianto e nell'altro da quello di mercurio.

Altri fattori di rischio nella produzione di cloro-soda possono essere costituiti dal microclima (le celle e i disamalgamatori, rispettivamente funzionanti sui 70÷80 e sui 110÷120 °C, costituiscono fonti di dispersione di calore per convezione e irraggiamento), dal rumore (sorgenti: ventole, compressori, pompe, ecc.) e dai 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).

Vi è infine da considerare anche il pericolo di eventuali esplosioni (idrogeno e aria nei disamalgamatori, specie durante le manutenzioni se non sono messe in atto idonee procedure di bonifica; idrogeno e cloro nei liquefattori, ecc.).

Nel seguito vengono sommariamente esaminati i provvedimenti di prevenzione tecnica oggi adottati nei confronti dei rischi chimici specifici: cloro, amianto, mercurio.

Cloro

Un'analisi anche sommaria delle

Tipici dati di funzionamento di celle a membrana		
	Cella bipolare	Celle SPE mono- o bipolari
Corrente (kA)	10,8	25÷200 (mono-); 10 (bipolare)
Densità di corrente (kA/m ²)	4	2,7÷3
Tensione di cella (*) (V)	3,75	3,1÷3,2
Rendimento di corrente (%)	93	94
Consumo specifico di energia elettrica (**) (kWh/t di cloro)	3000	2500

(*) Elementare nel caso di cella bipolare.
 (**) In corrente continua.
 Principali ditte costruttrici di celle a membrana: De Nora (Italia), Asahi Chem., Asahi Glass e Tokuyama Soda (Giappone), Diamond Shamrock, Hooker Chem. e Allied Chem. (USA), Krebskosmo (Germania, RF), ICI (Gran Bretagna).
 Principali ditte produttrici di membrane: Du Pont (Nafion), Asahi Chem., Asahi Glass (Flemion) Tokuyama Soda (Neosepta).

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

Prima dell'apertura delle celle per manutenzione devono essere mes-

za, oppure fermare l'impianto secondo la procedura standard (occorre all'incirca un quarto d'ora). Pertanto l'aspirazione sulla linea dell'ipoclorito deve essere in grado di assicurare la giusta depressione anche in caso di collegamento con tutte le celle; inoltre deve essere garantita la possibilità di aspirazione 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.

Dati comparativi dei consumi energetici nella produzione di cloro-soda con i diversi processi					
Processo	Diaframma (celle monopolari)	Diaframma (celle bipolari)	Mercurio	Membrana (celle mono- e bipolari)	Membrana SPE (celle mono- e bipolari)
Consumo specifico di energia elettrica (*) (kWh/t di cloro)	3000÷3400	2900÷3200	3400÷3800	3000÷3600	2800
Consumo specifico di vapore (**) (t/t di cloro)	3÷3,5	3÷3,5	—	0,7÷0,8	0,7÷0,8

(*) Compresi i servizi ausiliari dell'impianto, indicativamente pari a 300 kWh/t di cloro.
 (**) Per la concentrazione della soda fino al 50%.

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, tubazioni, raccordi, guarnizioni, ecc.), la messa in marcia di un impianto, le operazioni di manutenzione, i contenitori per cloro liquido (tipi, regola-

se in atto idonee procedure di bonifica (lavaggio con aria e con acqua).

Un ultimo aspetto da sottolineare è che l'impianto di produzione 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 qualsiasi emergenza a valle, la produzione di cloro dell'impianto di elettrolisi a funzionamento forzato, fintanto che non sia possibile ripristinare le condizioni di esercizio antecedenti all'emergen-

Amianto

Nelle celle a diaframma le operazioni di manutenzione più importanti sono il cambio degli anodi (all'incirca ogni 6÷7 anni) e la periodica sostituzione (indicativamente una volta all'anno) del diaframma di amianto che ricopre la gabbia catodica.

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 so-

segue →

C'è del nuovo nel cloro-soda

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).

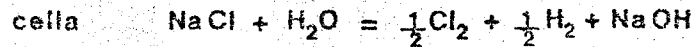
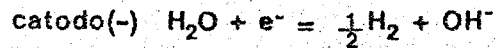
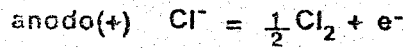
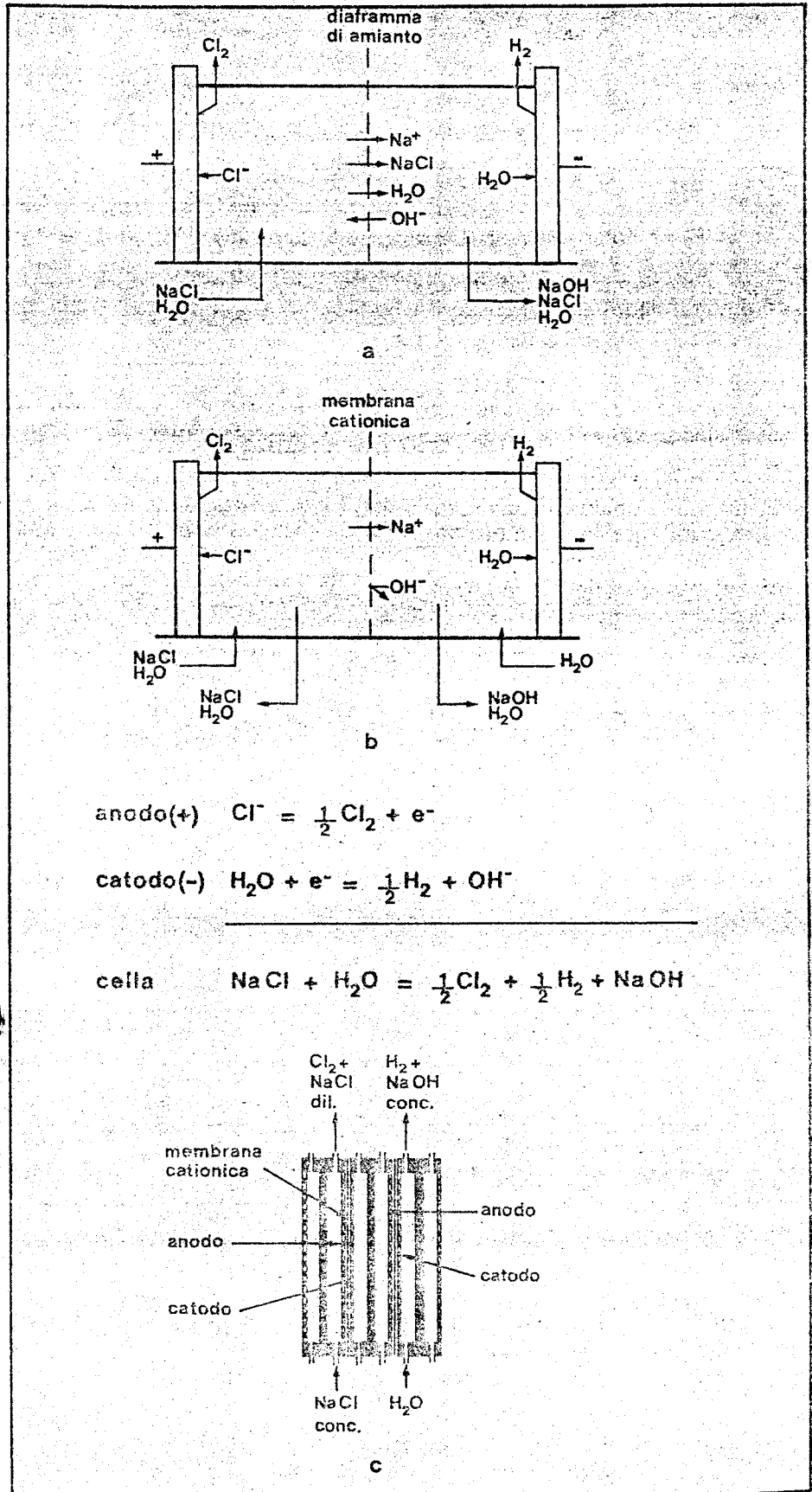
sospensione di fibre di amianto nella soluzione catodica prodotta dalle stesse celle a diaframma: applicando il vuoto al catodo si fa in modo che la sospensione così succhiata depositi uniformemente le fibre di amianto sulla rete catodica.

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, consentendo così che l'operatore si trovi in un locale diverso da quello in cui si ha possibilità di diffusione delle fibre. In caso contrario devono essere utilizzati opportuni indumenti di protezione individuale.

Mercurio

Nella maggior parte degli impianti a mercurio (non considerando nè quelli recentissimi nè quelli molto vecchi) le fonti di inquinamento da mercurio dell'aria ambiente in sala celle sono legate anzitutto alle emissioni dalle testate entrata e uscita celle e dai disamalgamatori, oltre che alle perdite da pompe, flange, 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 bacinelle del mercurio vanno poste sotto aspirazione.

Sono quindi da considerare le operazioni di manutenzione e di pulizia che comportano l'apertura delle celle e dei disamalgamatori. Nonostante che nelle testate entra-



ta e uscita celle il mercurio e l'amalgama vengono continuamente lavati con acqua circolante in circuiti chiusi indipendenti, a causa dell'azione di svariati fattori di

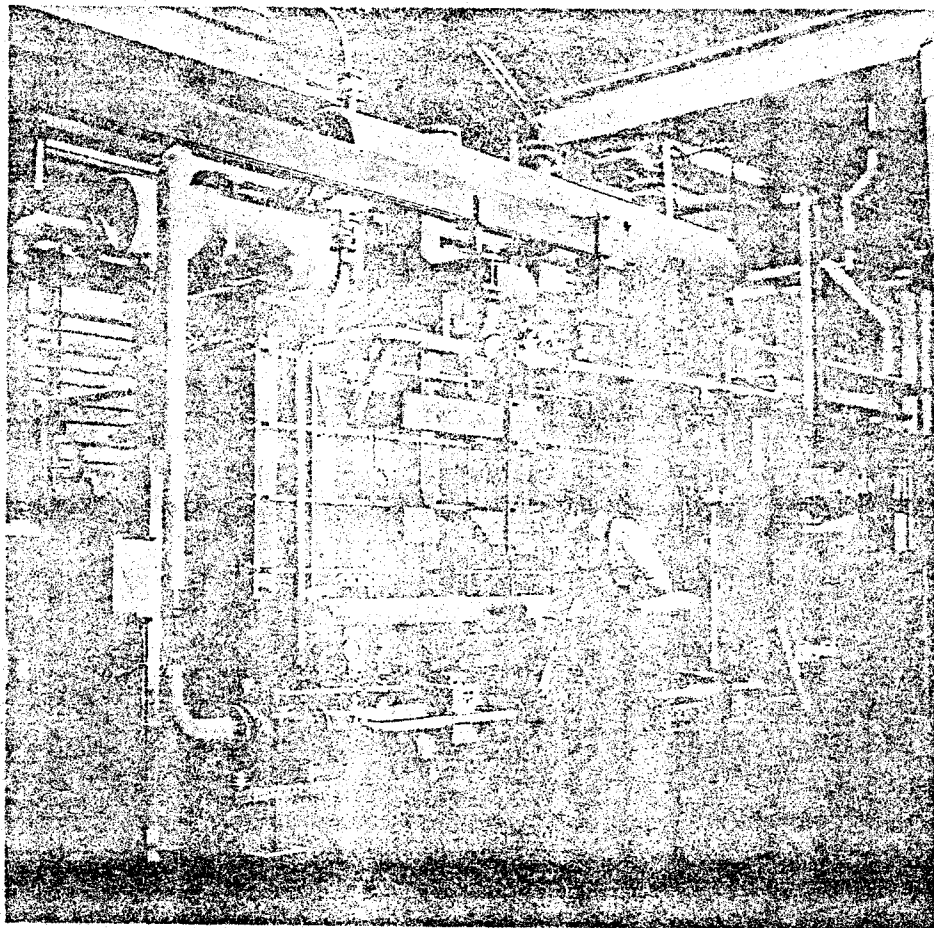
sporco (impurezze contenute nella salamoia o nell'acqua di lavaggio delle testate, lenta erosione della superficie di acciaio in contatto con l'amalgama, presenza

di polverino di grafite quando gli anodi sono di grafite, difettosa conduzione del processo, ecc.) si ha nel tempo formazione e 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 con svuotamento e apertura della cella per la sua pulizia (la periodicità può variare da qualche mese fino a oltre un anno).

Alle pulizie a cella aperta previo svuotamento si possono anche intercalare lavaggi della cella senza dover procedere alla sua apertura: tali lavaggi sono effettuati disinserendo elettricamente la cella ma lasciando che la salamoia continui a circolare, mentre si interrompe e si ripristina il flusso del mercurio 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 minor impiego di manodopera. 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 uscita, dove trascina i burri di mercurio. La pulizia della cella con un siffatto metodo può essere effettuata da es. con cadenza mensile.

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 (si osservi che durante le pulizie e le manutenzioni a cella aperta, il fondo in acciaio della cella funziona da conduttore di cortocircuito per l'esclusione elettrica della cella stessa, per cui permane caldo anche dopo la fermata).

Dai burri raccolti nella pulizia delle celle viene recuperato il mercurio contenuto per distillazione, in genere previo lavaggio con acido cloridrico, poi inviato all'impianto di demercurizzazione degli scarichi liquidi.



Cella SPE bipolare De Nora.

Altre operazioni di manutenzione che comportano l'apertura delle celle sono la revisione o il cambio anodi (gli anodi DSA sono sostituiti all'incirca ogni 2÷3 anni). Anche queste operazioni 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: in tal caso i pacchi anodici sono trasportati all'estremità della sala celle mediante carroponte e calati nel sottosala su un apposito carrello che provvede poi al trasporto in officina.

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. In quest'ultimo caso l'attrezzatura necessaria comprende: un carrello (mobile nel sottosala) dotato di serbatoio e pompe di circolazione per lo scarico del mercurio e della soluzione di soda dal disamalgamatore da revisionare e la loro

successiva ricarica in quello di ricambio; un carrello per il trasporto del disamalgamatore dal sottosala in officina e viceversa; ed infine un'apposita attrezzatura in officina per la revisione dei disamalgamatori (bonifica con circolazione d'acqua, apertura e smontaggio, ribaltamento cestelli, lavaggio riempimento di grafite, vagliatura, cambio riempimento, montaggio e chiusura).

Il mercurio che cade sul pavimento della sala celle 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. In alternativa si possono avere aspiratori mobili su carrello. (Si osservi anche che se il pavimento non è impermeabile, liscio, inclinato verso canaletti collettori, e, naturalmente, integro, il mercurio vi può penetrare in modo irricuperabile).

Tutti i flussi d'aria aspirati ad es. dalle testate entrata e uscita cel-

segue →

C'è del nuovo nel cloro-soda

le, dalle eventuali bacinelle del mercurio, dalle diverse cappe mobili o fisse usate per i lavori di manutenzione sia in sala celle che nell'officina, 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.

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 Na^+ (figura). Le membrane utilizzate sono costituite da polimeri perfluorurati contenenti, quali siti di scambio per i cationi, gruppi solfonici (membrane tipo Nafion[®]) o gruppi carbossilici (membrane tipo Flemion[®] e Neosepta[®]).

Tali polimeri presentano infatti le caratteristiche di stabilità chimica richieste dalle condizioni di lavoro della membrana (da un lato Cl_2 e ClO^- e dall'altro 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.

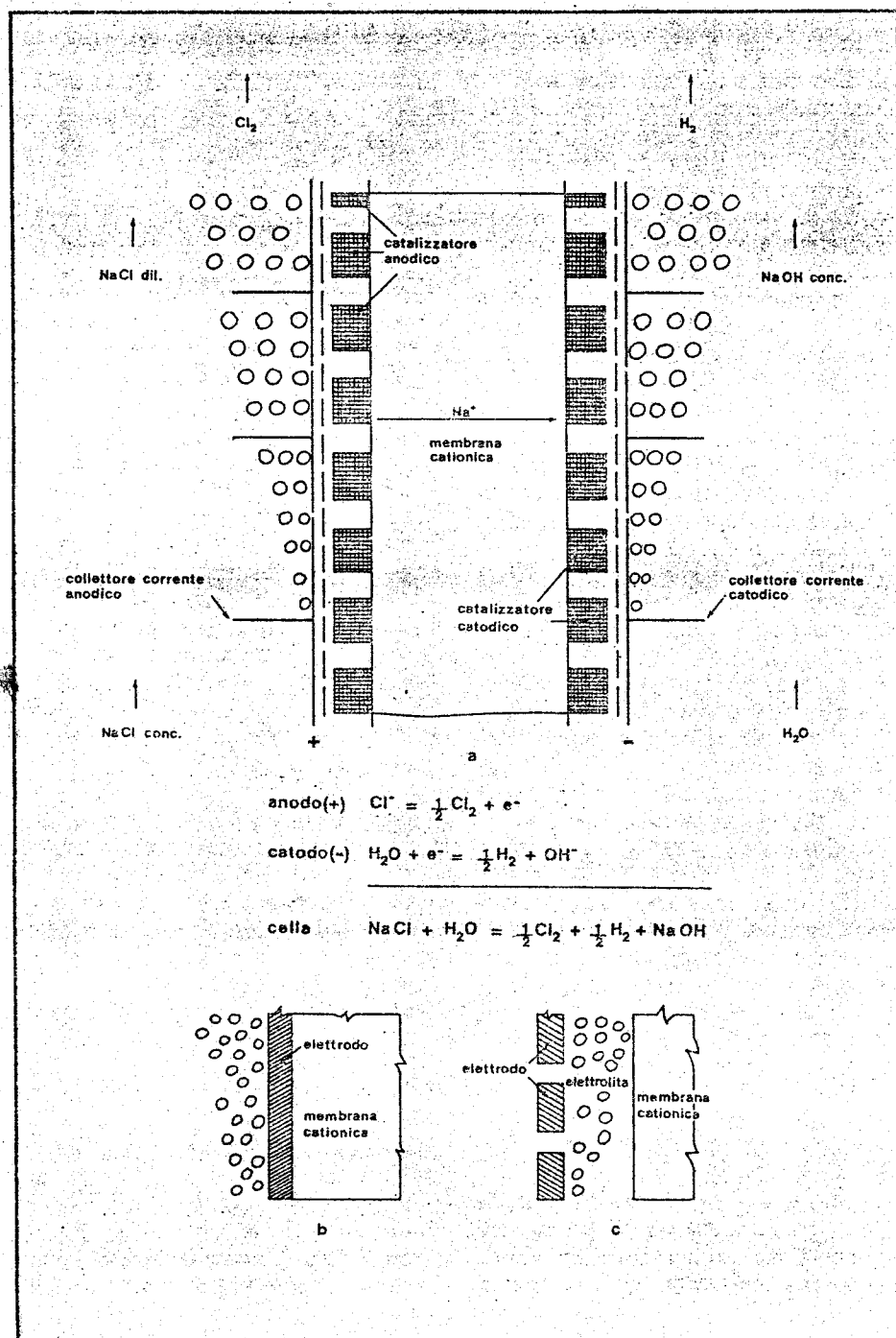
Impianti con celle a membrana sono già stati realizzati o sono in corso di realizzazione anche su scala industriale (vedi dati di funzionamento in tabella). Normalmente le celle raggruppano parecchi elettrodi bipolari in serie, con configurazione tipo filtro-pressa (ma la medesima configurazione può essere ottenuta anche raggruppando elettrodi unipolari operanti elettrica-

mente in parallelo, con possibilità di maggiori amperaggi). Ciascun elettrodo bipolare (modulare) risulta al solito di una parte anodica in titanio attivato da un lato e di una parte catodica in acciaio dal lato opposto. Anodo e catodo sono entrambi a struttura aperta (rete, lamiera stirata o forata). Tra un elemento bipolare e l'altro è interposta la membrana (figura).

La vita economica di una membrana, in relazione ai valori delle sue proprietà di trasporto (selettività rispetto agli ioni Na^+ e conducibilità elettrica), valori che tendono a diminuire nel tempo, è attualmente dell'ordine di $18 \div 24$ 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, per via chimica oppure utilizzando resine a scambio ionico per la rimozione la più completa possibile degli ioni calcio, magnesio, ferro, alluminio, che sono i più dannosi (a parte questo trattamento addizionale, il ciclo della salamoia è simile a quello che si ha negli impianti con celle a mercurio e consta dei seguenti passaggi: separazione

Schema di funzionamento di una cella a membrana SPE (a). Confronto con la cella a membrana convenzionale (b, c).



cloro, dechlorazione, saturazione, depurazione).

Con il processo a membrana, si ottiene direttamente in cella una soluzione di soda al 20÷30% (e oltre) con meno di 50 ppm di sale (anche sulla linea del catolita, dopo la separazione dell'idrogeno, si ha un parziale riciclo in cella, previa diluizione con acqua). 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 (tabella).

Il consumo specifico di energia elettrica col processo a membrana risulta intermedio tra quello relativo al processo a diaframma e quello relativo al processo a mercurio (tabella). Peraltro le celle a membrana sembrano meglio sopportare, rispetto a quelle a diaframma, variazioni del carico elettrico.

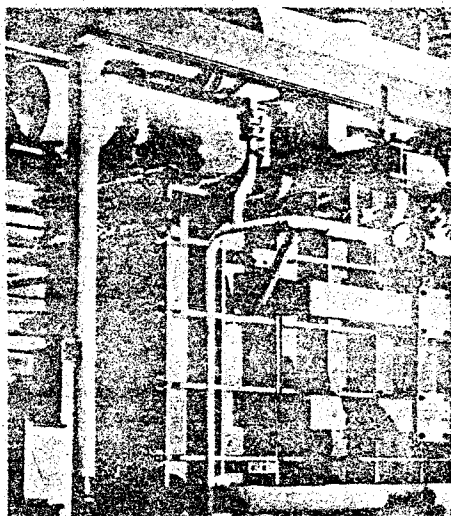
Un tipo di celle a membrana ancora diverso da quello in precedenza schematicamente descritto è stato messo a punto dalla De Nora sotto il nome di cella SPE (Solid Polymer Electrolyte).

La filosofia di questa nuova tecnologia è quella di utilizzare la membrana selettivamente permeabile agli ioni Na^+ come « solo elettrolita » (solido) della cella, depositando i materiali elettrodi (catalizzatori) direttamente sulle due facce della membrana stessa (figura). 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 (figura). 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 (vedi dati di funzionamento in tabella).

La concentrazione della soda in cella raggiunge il 30÷35%, con meno di 40 ppm di sale. Notevole il risparmio energetico che deriva dalla particolare configurazione della cella: il consumo specifico di energia elettrica è il più basso rispetto a tutti i tipi di cella visti in tabella).
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 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.

Il processo a membrana potrà consentire la realizzazione di unità produttive piccole e tuttavia economicamente valide. Non sembra quindi azzardato ipotizzare una inversione di tendenza nella struttura produttiva del settore cloro-soda rispetto alla linea consolidata dagli anni '60 facente perno sull'accentramento



della produzione in unità di grande potenza, dove è economicamente sostenibile un maggior controllo e una maggiore automazione del processo al fine di operare nelle condizioni tecnicamente più spinte. Un parziale decentramento della produzione in piccole unità situate in prossimità dei luoghi di consumo potrà consentire di far fronte ai sempre più elevati costi di trasporto e soprattutto di ridurre i rischi connessi al trasporto su strada o rotaia di prodotti chimici pericolosi.

Bibliografia (vedi anche articolo precedente su TC 5 1982)

Aspetti economici:

- (1) Ferrara, R., « La localizzazione degli impianti dell'industria chimica »; Cassa di Risparmio delle Province Lombarde, Servizio Studi e Statistica; Milano, (1975), Serie quaderni, n. 11.
- (2) DAFSA, « L'industrie chimique electrolytique du chlore et de la soude dans le monde »; DAFSA; Paris, (1976).

Processo a diaframma e processo a mercurio:

- (3) Gallone, P., « Trattato di ingegneria elettrochimica »; Tamburini, Milano (1973), pag. 283, 323, 369.
- (4) Bockris, J. O'M.; Conway, B.E.; Yeager, E.; White, R.E., « Comprehensive Treatise of Electrochemistry »; Plenum Press; New York, (1981), Vol. 2, pag. 105.
- (5) Spaziante, P.M., « Proceedings of the Oronzio De Nora Symposium: Chlorine Technology », Venezia, Maggio 1979, Oronzio De Nora Impianti Elettrochimici S.p.A., Milano, pag. 3.
- (6) Traini, C., Ibidem, pag. 53.
- (7) Oliva, G., Ibidem, pag. 279.
- (8) De Nora, V., Chem. Ing. Tech., 47 (4), 125 (1975).
- (9) De Nora, V., Ibidem, 47 (4), 141 (1975).
- (10) Hass, K.; Schmittinger, P., Electrochimica Acta, 21 (12), 1115 (1976).
- (11) Leitz, F.B.; Harka, C.J., J. Electrochem. Soc., 125 (1), 5C (1978).
- (12) Gardiner, W.C., Ibidem, 125 (1), 22C (1978).
- (13) Dotson, R.L., Chem. Eng., 85 (16), 106 (1978).

Rischi ambientali esterni ed interni e loro prevenzione:

- (14) INRS, « Le chlore »; INRS; Paris, (1970).
- (15) OCDE, « Le mercure et l'environnement »; OCDE; Paris, (1974).
- (16) Sax, N.I., « Dangerous Properties of Industrial Materials »; Van Nostrand Reinhold; New York, (1975).
- (17) Bosio, R.; Prina E.A., « Proceedings of the Oronzio De Nora Symposium: Chlorine Technology », Venezia, Maggio 1979, Oronzio De Nora Impianti Elettrochimici S.p.A., Milano, pag. 293.
- (18) Guglielmi, G., Ibidem, pag. 347.
- (19) Mazza, B., La Chimica e l'Industria, 59 (8), 572 (1977).

Processo a membrana:

- (20) La Conti, A.B., « Proceedings of the Oronzio De Nora Symposium: Chlorine Technology », Venezia, Maggio 1979, Oronzio De Nora Impianti Elettrochimici SpA, Milano, pag. 94.
- (21) Coker, T.G., Ibidem, pag. 128.
- (22) Seko, M., Ibidem, pag. 141.
- (23) Thomas, V.H., Ibidem, pag. 167.
- (24) Watkins, J.M., Jr.; Maloney D.E., Ibidem, pag. 180.
- (25) Nidola, A., « The Electrochemical Society 1980 Spring Meeting », St. Louis (USA), Maggio 1980.
- (26) Nidola, A., « Proceedings 31st Meeting of the International Society of Electrochemistry », Venezia, Settembre 1980, Istituto di Polarografia ed Elettrochimica Preparativa del CNR, Padova, Vol. 2, pag. 932.
- (27) Iammartino, N.R., Chem. Eng., 83 (13), 86 (1976).
- (28) Chem. Eng. News, 56 (12), 20 (1978).
- (29) Hermana, E.; Infanzon L.A.S.; Cervello, J.; Baile, M.; Nogueira, E.D., J. Applied Electrochem., 9 (6), 757 (1979).
- (30) Savage, P.R., Chem. Eng., 86 (24), 63 (1979).
- (31) Woodard, K.E., Jr.; Rudd, E.J., J. Electrochem. Soc., 127 (7), 251 C (1980).
- (32) Rudd, E.J.; Darlington, W.B., Ibidem, 128 (7), 258 C (1981).
- (33) Simmrock, K.H.; Griesenbeck, E.; Jörissen, J.; Rodermund, R., Chem. Ing. Tech., 53 (1), 10 (1981).
- (34) Longhi, P., La Chimica e l'Industria, 63 (11), 728 (1981).